

# Chemisches Zentralblatt.

1930 Band I,

Nr. 16.

16. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Alfred Stock und Hans Ramser**, *Epidiaskop für Vorlesungsversuche*. Es wird ein gemeinsam mit der Firma ZEISS konstruiertes Epidiaskop beschrieben, das für die Projektion von Vorlesungsvers. besonders geeignet ist. An einer Reihe von Beispielen wird die Verwendbarkeit im Unterricht dargelegt. (Ztschr. angew. Chem. 42. 1165—69. 28/12. 1929. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) **KLEMM.**

**Hans H. Wolff**, *Packungseffekte in den Atomkernen*. Auf Grund der neuen ASTONschen At.-Gew.-Bestst. werden die Anteile, welche die Protonen u. Elektronen zu den Packungseffekten der Atomkerne liefern, gesondert berechnet. Es ergibt sich für die Elektronen im Mittel ein negativer Anteil von der Größe  $-0,0031$  (Einheit = M. eines H-Atoms). Die Anteile der Protonen sind etwa von der Größe  $0,010$  u. scheinen mit zunehmendem At.-Gew. etwas abzunehmen. (Physikal. Ztschr. 30. 812—15. 15/11. 1929. Dresden, Vortrag auf d. V. Dtsch. Physikertag in Prag.) **LESZYNSKI.**

**Karl Lichtenecker**, *Mischkörpertheorie als Wahrscheinlichkeitsproblem*. (Vgl. C. 1927. I. 1417.) Die für sogen. „gleichberechtigte“ Mischkörper, insbesondere mit molekularem Aufbau, hergeleitete logarithm. Mischungsgleichung wird ergänzt durch eine Mischungsfunktion für nicht gleichberechtigte Mischungen, die alle möglichen Aggregattypen vom Grenzfall der Serienschaltung bis zu dem der Reihenschaltung umfaßt. Die auf Grund einer statist. Auffassung der Mischkörpererg. gewonnene Mischungsfunktion entspricht — im Gegensatz zu der nach LORENZ-LORENTZ bzw. CLAUDIUS-MOSOTTI — dem von WIENER (Abh. d. Leipziger Akad. 32 [1912]. 509) aufgestellten Proportionalitätspostulat, sowie der vom Vf. aufgestellten Invarianz-Eig. bei der Inversion, u. geht für Mischungen, die zwischen den beiden Grenzfällen der Serien- u. Reihenschaltung ihrer elementaren Bausteine in der Mitte liegen, asymptot. in die logarithm. Mischungsfunktion für „gleichberechtigte“ Aggregate über. (Physikal. Ztschr. 30. 805—09. 15/11. 1929. Prag-Reichenberg.) **LESZYNSKI.**

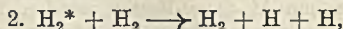
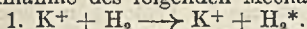
**Donald Stabler Villars**, *Die Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen, bei denen Hydroxyl mitwirkt*. Als Dissoziationswärme des OH hatte Vf. kürzlich 138 kcal. gefunden (vgl. C. 1929. II. 2543). Da der von BONHOEFFER u. REICHARDT (C. 1929. I. 1552) benutzte Wert um 14 kcal. kleiner ist, wurden einige Gleichgewichte, bei denen OH eine Rolle spielt, neu berechnet. Dazu werden zunächst die Entropien von  $O_2$ ,  $H_2$  u. OH als Funktion der Temp. z. T. neu berechnet u. dann tabellar. die Gleichgewichtskonstanten folgender Gasrkk. gegeben: 1.  $2 OH = H_2 + O_2$ , 2.  $2 H_2O = 2 H_2 + O_2$ , 3.  $2 H_2O = H_2 + 2 OH$ , 4.  $2 OH = H_2O_2$ . (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 705—09. Sept. 1929. Univ. of Illinois.) **KLEMM.**

**H. C. Ramsperger und R. C. Tolman**, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickstoffpentoxid bei sehr niedrigen Drucken*. Die Vf. hatten früher (vgl. C. 1930. I. 162) gezeigt, daß bei Drucken zwischen 2 u. 0,2 mm die Zers.-Geschwindigkeit von  $N_2O_5$  die gleiche ist wie bei höheren Drucken; dabei war durch Verwendung eines 45 l großen Gefäßes u. andere Maßnahmen dafür Sorge getragen, daß der Einfluß der Wand möglichst klein blieb. Diese Vers. wurden jetzt auch für niedrigere Drucke fortgesetzt; zur Druckmessung benutzte man ein „Kapazitätsmanometer“ in einer Form, die der von OLSON u. HIRST (C. 1929. II. 2076) angegebenen sehr ähnlich ist. In einer ersten Vers.-Reihe wurden Anfangsdrucke zwischen 0,047 u. 0,00565 mm benutzt; die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten fielen dabei mit abnehmendem Anfangsdruck, blieben aber innerhalb einer Meßreihe konstant; das Verhältnis  $K_{gem.} / K$  bei hohem Druck fiel in dem genannten Druckintervall von 0,95 auf 0,6—0,7. — In einer zweiten Reihe wurde durch die Einführung von Röhrchen aus Weichglas das Verhältnis Oberfläche: Vol. von  $0,14 \text{ cm}^{-1}$  auf  $0,73 \text{ cm}^{-1}$  vergrößert. Dies bewirkte: 1. daß die Konstanten innerhalb eines Vers. mit fortschreitender Rk. stark abfielen u. daß 2. das eben genannte Verhältnis  $> 1$  wurde. — Das Ergebnis gestattet, einen

Teil der widersprechenden Literaturangaben zu erklären. Der Abfall der Rk.-Geschwindigkeit mit fallendem Druck ist *qualitativ* im Einklang mit Theorien von RICE u. RAMSPERGER sowie von KASSEL, wonach die Rk.-Geschwindigkeit kleiner werden sollte, wenn die Drucke so klein werden, daß die Moll. nicht mehr schnell genug aktiviert werden können; quantitativ sollte allerdings dieser Effekt schon bei viel höheren Drucken eintreten. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 16. 6—13. Jan. 1930. California Inst. of Techn.)

KLEMM.

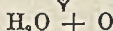
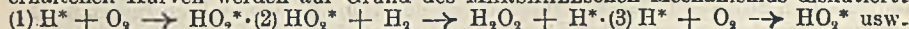
**A. Leipunsky und A. Schechter**, *Dissoziation durch Stoß positiver Ionen*. Es wird experimentell die Existenz einer Aktivierung durch Stoß schnell bewegter Teilchen nachgewiesen. Beim Zusammenstoß positiver Alkalimetallionen (*K*, *Na*, *Li*) mit  $H_2$ -Moll. dissoziieren die  $H_2$ -Moll., wenn die Ionen eine genügend große Energie haben. Die Alkaliionen aus einer KUNSMAN-Anode wirken auf trockenen  $H_2$  bei der Temp. der fl. Luft u. bei einem Druck von  $10^{-6}$  mm Hg ein. Der beim Stoß gebildete atomare H wird durch den „clean up“-Effekt meßbar (Verminderung des Druckes infolge Absorption des atomaren H durch die Gefäßwände). Die für die Dissoziation notwendigen Energien sind für  $K^+$  260 V,  $Na^+$  160 V u.  $Li^+$  80 Volt. Diese hohen Werte führen zur Annahme des folgenden Mechanismus:



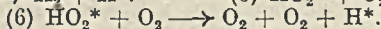
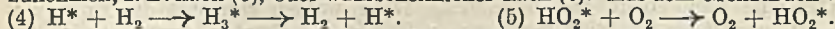
d. h. primär wird das  $H_2$ -Mol. angeregt, u. die Dissoziation kommt erst als sekundärer Prozeß zustande; entweder dissoziieren die angeregten Moll. selbst, oder sie stoßen mit n.  $H_2$ -Moll. zusammen, u. rufen deren Dissoziation hervor. Das Resultat, daß auch bei Atomstößen die Moll. nur angeregt werden, bringt für die chem. Kinetik große Schwierigkeiten. (Ztschr. Physik 59. 857—63. 29/1. 1930. Leningrad, Staatl. Phys.-Techn. Röntgeninst.)

LESZYNSKI.

**D. Alexejew und D. Awanessow**, *Über die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff*. Die Erklärung für das Aufhören der Fortpflanzung einer Explosionswelle in Gasgemischen bei bestimmten Temp. u. Drucken liegt in ihrer *Kettennatur*. Die Erscheinung erlaubt die Berechnung der maximalen Zeitdauer, während der ein angeregtes Atom seine Energie noch behält. Vff. untersuchen die Vereinigung des  $O_2$  u.  $H_2$  in der Rk.-Welle an der unteren Grenze der Explosivität. Die experimentell erhaltenen Kurven werden auf Grund des MARSHALLSchen Mechanismus diskutiert:



Da die Geschwindigkeit des  $HO_2^*$  bei derselben Temp. etwa sechsmal kleiner ist als die des  $H^*$ , kann nur der letztere für die Ausbreitung der Welle von ausschlaggebender Bedeutung sein. Der Grenzdruck für die Ausbreitung der Welle ist durch den Abstand der  $O_2$ -Moll. bestimmt. Eine Rk. (4.) kann, wenn sie überhaupt stattfindet, nur von untergeordneter Bedeutung sein. Es ist eine akt. Rolle des  $O_2$  anzunehmen, z. B. nach (5), oder wahrscheinlicher nach (6). Aus dem Grenzdruck wird die



maximale Entfernung der  $O_2$ -Moll., durch deren Überschreitung die Ausbreitung der Welle verhindert wird, ermittelt, u. aus dieser Grenze wird die wahrscheinliche Existenzdauer eines  $H^*$ -Atoms zu etwa  $10^{-9}$  sec berechnet. (Ztschr. Physik 59. 864—71. 29/1. 1930. Taschkent, Lab. f. physikal. Chemie d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Nicholas A. Milas**, *Untersuchungen über Autoxydationsreaktionen*. I. *Oxydation von Anethol usw.* (Vgl. C. 1929. II. 2144.) Vf. beschreibt einen verbesserten App. (Zeichnung) zur Best. der Geschwindigkeit der O-Absorption bei Autoxydationsrkk. Es ist dabei starkes Rühren vorgesehen, um der in hochpolymerisierten Fll. anscheinend bestehenden Tendenz zu begegnen, einen hauptsächlich aus polymerisierten Moll. bestehenden Oberflächenfilm zu bilden, der die Viscosität der Oberflächenschicht erhöht u. dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit des  $O_2$  verringert. Zur Entfernung der bei der Autoxydation von Verbb. wie Styrol oder Anethol sich bildenden gasförmigen Aldehyde, die nach den Vers.-Ergebnissen wohl einen ausgesprochen hemmenden Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit haben, wird nach einem intermittierenden Verf. gearbeitet, bei dem während eines bestimmten Zeitintervalls Messungen gemacht wurden, worauf eine bestimmte Zeit lang  $O_2$  mit einer Geschwindigkeit von meist 1—2 Blasen pro Sek. durch den App. perlt, worauf der Prozeß wiederholt wird usw. — In 2 Kurven ist die Geschwindigkeit der O-Absorption von *Isoeugenol*, Kp.<sub>25</sub> 109 bis 110°, u. *Isosafrol*, Kp.<sub>2</sub> 90—92°, bei 110° gegeben. — Bei den Verss. mit *Anethol*,

Kp.<sub>2</sub> 79,5—80,2°, für dessen Aufbewahrung infolge seiner Licht- u. Sauerstoffempfindlichkeit besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, bei 110° wurde auf Reproduzierbarkeit großer Wert gelegt. Die Verss. erstreckten sich immer über je 20 Stdn. Wie bei Styrol (C. 1929. I. 646) zeigte sich auch bei Anethol, daß Anthracen eine selektive inhibitor. Wrkg. auf die Oxydation ausübt. Es schien innerhalb der Vers.-Ergebnisse die maximale O-Absorptionsgeschwindigkeit von Anethol gleich der Summe der maximalen Absorptionen von Anisaldehyd u. Anethol + Anthracen zu sein. Die Trennung der Oxydationsprodd. des Anethols, von denen Anisaldehyd, Anissäure, Acetaldehyd u. Essigsäure in ihren gegenseitigen Mengenverhältnissen festgestellt wurden, zeigte, daß Anthracen die Oxydation von Anisaldehyd selektiv hemmt, während es sich induktiv zu Anthrachinon oxydiert. Nach der Gleichung des Vf. (C. 1929. II. 3100) wurden die Hemmungskonstanten folgender untersuchter Inhibitoren ermittelt: *Hydrochinon, Benzochinon, Anthracen, Anthrachinon, Phenanthren, Phenanthrenchinon, Carbazol u. Anisaldehyd*. Für diese Inhibitoren sind die O-Absorptionskurven gegeben wie auch für den Verstärker *Benzopersäure*. Zur Erklärung des raschen Abfalls der O-Absorptionsgeschwindigkeit, lange bevor eine merkliche Menge der betreffenden Verb. oxydiert ist, wird angenommen, daß eine schnelle Polymerisation während der Anfangsstadien der Anetholoxydation dessen akt. Konz. verringert. — Ein Inhibitor von Autoxydationsrkk. braucht nach den Verss. nicht notwendig ein gutes Reduziermittel oder eine leicht oxydierbare Substanz zu sein. So ist z. B. Anthrachinon, das sich während der Oxydation des Anethols nicht oxydiert, ein viel besserer Inhibitor dieser Oxydation als Anthracen, das induktiv zu Anthrachinon oxydiert wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 739—53. Febr. 1930. Cambridge A, Mass. Inst. of Techn.)

BEHRLE.

G. Friedel, *Bemerkungen bezüglich der Mitteilungen von E. Alexander und K. Herrmann und von Wo. Ostwald über die mesomorphen Zustände*. (Vgl. ALEXANDER u. HERRMANN, C. 1929. II. 250. 1930. I. 934; OSTWALD, C. 1930. I. 933.) Es ist nicht zutreffend, daß die fließenden Krystalle (nach LEHMANN) der smekt. Phase (nach FRIEDEL) u. die fl. Krystalle (nach LEHMANN) der nemat. Phase (nach FRIEDEL) entsprechen. Vf. gibt die Beziehungen zwischen den beiden diskutierten Nomenklaturen in der folgenden Form wieder:

LEHMANN: Fließende Krystalle

Flüssige Krystalle

FRIEDEL: Smekt. Zustand Cholester. Zustand Eigentlicher nemat. Zustand

Nemat. Zustand

Auch von OSTWALD (l. c.) wurde der cholester. Zustand nicht berücksichtigt. Ferner wendet sich Vf. gegen die Einbeziehung der ZOCHERSchen Taktosole in die mesomorphen Systeme. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 72. 416—18. Nov. 1929. Straßburg.)

LESZYNSKI.

A. G. Nasini, *Die Viscosität von Dämpfen*. Teil II. *Beziehungen zwischen den kritischen Konstanten und der Viscosität von Gasen*. (I. vgl. C. 1930. I. 1424.) Im Anschluß an die 1. Mitt. (l. c.) knüpft Vf. an die Beziehungen an, welche KAMERLINGH ONNES zwischen den Viscositäten u. krit. Konst. von Fl. aufgestellt hat, u. versucht ähnliche Zusammenhänge zwischen diesen Eigg. bei Gasen abzuleiten. Es werden — im Anschluß an die kinet. Formulierung für die Viscosität von Gasen — die Beziehungen aufgestellt: 1.  $(\eta_c - m^{1/2})/T_c^{1/2} \cdot \rho_c^{2/3} = C$  ( $\eta$  = Viscosität bei krit. Temp.,  $m$  = Mol.-Gew. in g,  $T$  = absol. Temp.,  $\rho$  = krit. D.); ähnlich läßt sich die Gleichung ableiten:

2.  $\eta_c \sqrt{T_c/M^3 p_c^2} = \text{const.}$  ( $T_c$  = krit. Temp.,  $M$  = Mol.-Gew.,  $p_c$  = krit. Druck). Vf. prüft diese Beziehungen für verschiedene Gase ( $He, H_2, N_2, CO, Ar, O_2, CH_4, C_2H_4, X, CO_2, NH_3, Cl_2, Isopentan, Athylacetat, Bzl., Br_2, Essigsäure, H_2O$ ), indem die Werte der gemäß 1. u. 2. errechenbaren Konstanten tabellar. zusammengestellt werden; sie sind befriedigend konstant. Es wird noch kurz die empir. Gesetzmäßigkeit  $\eta_c^2/A = \text{const.}$  ( $A$  = At.-Gew.) von RANKINE kurz diskutiert; sie würde, falls sie sich im weiteren Umfang bestätigt, zur Gesetzmäßigkeit führen:  $\eta_c^2/M = (T_c \rho_c^{2/3}/M^{1/2}) \cdot C^2 = \text{const.}$  Eine tabellar. Zusammenstellung zeigt, daß  $\eta_c^2/M$  nur für die Halogene annähernd gleiche Werte zeigt. (Philos. Magazine [7] 8. 601—04. Nov. 1929. Florenz, Univ.) FRKG.

G. Tammann und E. Jenckel, *Über die Dichte von Krystallen nach ihrem Erkalten unter erhöhtem Druck*. Vff. zeigen, daß, wenn auch die D. beim Erstarren in Glasform mit dem Druck wächst, bei denselben Stoffen im kristallisierten Zustande die D. dieselbe bleibt, gleichgültig, ob die Krystallisation beim Druck von

1 kg/qcm vor sich ging, oder ob nach dem Erhitzen auf 10 bis 30° unterhalb des Schmelzpunktes eine Drucksteigerung um 5700 kg/qcm vorgenommen wurde, darauf die Krystalle abgekühlt u. entlastet wurden. Dieser Nachweis ist für *Phenolphthalein* u. *Salicin* durchgeführt. Nach älteren Angaben (vgl. MOHR, Ztschr. analyt. Chem. 7 [1868]. 293) soll die D. von Feldspaten durch Erhitzen abnehmen; Vf. konnten diese Angaben nicht bestätigen. Die Feldspate, an denen die älteren Bestst. ausgeführt wurden, sind partiell geschmolzen gewesen u. glasig erstarrt, wodurch eine starke D.-Abnahme bedingt ist. Auch bei den Feldspaten, bei denen die Krystallisation u. auch chem. Umsetzungen so langsam erfolgen, ist die D. eine eindeutige Funktion des Druckes u. der Temp., sie unterscheiden sich also in dieser Beziehung von den leichtschmelzbaren Stoffen nicht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 186. 141—44. 23/1. 1930. Göttingen, Univ.)

WRESCHNER.

**Th. Sabalitschka** und **K. Zimmermann**, *Einfluß des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metall-Träger-Katalysatoren*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. I. 2387.) Es sollte geprüft werden, wie weit Trägersubstanzen die katalyt. Wirksamkeit von Pd-Katalysatoren verändern. Zu diesem Zwecke wurde a) auf BaSO<sub>4</sub> u. Blutkohle durch Red. von Pd-Verbb., die auf diesen Stoffen niedergeschlagen waren, Pd in fein verteilter Form aufgetragen u. b) akt. Pd-Suspensionen mit den genannten Stoffen sowie mit Zuckerkohle versetzt, so daß keine innige Verb. stattfand. Die Systeme b setzten die Aktivität, gemessen an der Hydrierung von Fumarsäure, stets herab. Bei den Systemen a erfolgte mit steigendem Verhältnis Trägersubstanz: Katalysator zunächst eine Erhöhung der Aktivität bis zu einem Optimalwert, dann sank sie wieder, event. bis unter den Wert für den trägerfreien Katalysator. Es muß also für prakt. Zwecke stets dieser optimale Wert aufgesucht werden. Durch Adsorption der zu hydrierenden Substanz durch die Trägersubstanz ist diese Abnahme der Aktivität, wie eine zweite Vers.-Reihe zeigte, nicht ausreichend zu erklären. Sie dürfte in einer Adsorption zwischen den akt. Metallzentren u. den Trägern oder in einer sonstwie bedingten Überdeckung oder Blockierung der akt. Zentren (vgl. FRANKENBURGER, C. 1929. II. 251) ihre Ursache haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 375—80. 5/2. 1930. Berlin, Univ.)

KLEMM.

**Fritz Sigmund**, *Über die katalytische Wirkung von „Platinmohr“ und „Platin-oxyd“ bei der Hydrierung*. Vf. untersucht vergleichend die katalyt. Wirksamkeit von Platinmohr u. Platindioxyd (hergestellt nach ADAMS u. SHRINER, C. 1924. I. 281) bei der Kernhydrierung fettsäure. Aldehyde in Form ihrer Acetale; er schließt dabei an frühere Verss. über die Hydrierungsgeschwindigkeiten von Phenylacetaldehyddimethylacetal in Ggw. von Pt-Mohr an (C. 1928. II. 984). Bei der Behandlung des durch Schmelzen von Pt-Chlorwasserstoffsäure mit NaNO<sub>3</sub> gewonnenen PtO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> bei gewöhnlichem Druck wird ein dem O-Geh. des Oxyds entsprechender Betrag von H<sub>2</sub> aufgenommen, so daß ein, absorbiertes O<sub>2</sub> oder chem. gebundenes O<sub>2</sub> enthaltendes, fein verteiltes Pt-Metall entsteht. Vf. hydrieren mit derart behandelten Katalysatoren Phenylacetaldehyddipropylacetal in Äthylalkoh., mit Eisessig versetzter Lsg. zur entsprechenden Hexahydroverb., ferner das Zimtaldehyddiäthylacetal in erster Stufe zum Hydrozimaldehyddiäthylacetal, in zweiter zum Hexahydro-Hydrozimaldehyddiäthylacetal. Hierbei ist die Hydrierungsgeschwindigkeit in Ggw. des aus PtO<sub>2</sub> gewonnenen Katalysators etwa die dreifache gegenüber derjenigen in Ggw. von Pt-Mohr. Eine Hydrierung von Benzaldehyddiäthylacetal zeigte, daß hier im Gegensatz zu obigen Rkk. die Acetalisierung die Aldehydgruppe — wohl infolge unmittelbarer Lage am Bzl.-Kern — nicht vor Red. schützt. Als Prod. erhält Vf. dementsprechend Hexahydrotoluol u. anscheinend ein Gemisch aus Hexahydrobenzyl-äthyläther u. Hexahydrobenzylalkohol. (Monatsh. Chem. 53/54. 607—19. Okt. 1929. Wien, Univ., Analyt. Lab.)

FRANKENBURGER.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**G. W. Kellner**, *Die Kausalität in der Quantenmechanik*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 827.) (Ztschr. Physik 59. 820—35. 29/1. 1930. Berlin, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)

LESZYNSKI.

**John Q. Stewart**, *Unbestimmtheitsprinzipien im Zusammenhang mit K und e*. Im Anschluß an frühere Betrachtungen über „äquivalente“ Dimensionen (C. 1929. II. 2160) hält Vf. es für möglich, Gleichungen oder Definitionen der Mechanik in solche der Wärme oder Elektrizität zu „transformieren“ bzw. umgekehrt. So soll das mechan. Moment dem elektr. Feld u. der Entropie pro Volumeneinheit entsprechen,

ferner Geschwindigkeit dem Prod. aus Potential u. Fläche sowie Temp. u. Vol. „äquivalent“ sein. Entsprechend sind die Naturkonstanten  $K$ ,  $e$  u.  $h$  symbol. äquivalent. Entsprechend der Unbestimmtheitsgleichung  $\Delta p \cdot \Delta q > h$  ( $\Delta p$  = Unbestimmtheit des Moments,  $\Delta q$  die der Koordinate) sollen entsprechende Unbestimmtheitsprinzipien auch für  $e$  u.  $K$  gelten. Vf. zieht hieraus einige Schlüsse für experimentelle Aufgaben opt. Natur. (Physical Rev. [2] 34. 1289—90. 1/11. 1929. Princeton, Univ.) FKBB.

**A. M. Mosharrafa**, *Wellenmechanik und die dualistische Auffassung von Materie und Strahlung*. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 126. 35—40. 2/12. 1929. Cairo, Egyptian Univ.) LESZYNSKI.

**R. C. Majumdar und D. S. Kothari**, *Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes*. (Ztschr. Physik 60. 250—54. 14/2. 1930. Allahabad, Univ. Physic. Lab.) LESZYNSKI.

**K. C. Kar und K. K. Mukherjee**, *Verallgemeinerte Statistik und Diracs neue Quantenmechanik*. (Vgl. C. 1929. II. 1764.) Es wird ein Zusammenhang zwischen der verallgemeinerten Statistik u. der DIRACSchen Quantenmechanik hergestellt, u. es wird das ein- u. dreidimensionale KEPLER-Problem nach der Theorie der Vff. gel. (Ztschr. Physik 60. 243—49. 14/2. 1930. Calcutta, Presidency Coll., Physic. Lab.) LESZ.

**Stjepan Mohorovičić**, *Ein Beitrag zur Materiewellen- und Quantentheorie*. (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 3. 141—68. 1929. Zagreb.) LESZYNSKI.

**H. Kallmann und F. London**, *Zur Quantenmechanik der Energieübertragung*. (Vgl. C. 1929. I. 3063.) Die von FRENKEL (C. 1930. I. 936) vorgenommene Anwendung der BORNSchen Stoßformel auf Stöße zweiter Art führt zu sinnwidrigen Ergebnissen (Wirkungsquerschnitt von etwa  $10^{-10}$  qcm bei n. Temp., d. h. Nichtexistenz von Gasen unter n. Verhältnissen u. a.). Der Grund für das Versagen der ersten Näherung der BORNSchen Stoßtheorie für das Problem der Resonanzerscheinungen bei Stößen liegt darin, daß die erste Näherung nur dann ein befriedigendes Resultat liefern kann, wenn die Wechselwrg. zwischen den betrachteten Systemen während genügend kurzer Zeit stattfindet — eine Bedingung, die im vorliegenden Falle nicht erfüllt ist. Die von den Vff. benutzte Näherung, die von vornherein die Tatsache des Energieaustausches mit berücksichtigt, entspricht gleichsam dem Grenzfall unendlich träger Atommassen; die Näherung erscheint sinngemäß, da — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Elektronenstoß — die Rückwrg. auf die Translationsgeschwindigkeit der Atome bei genügend guter Resonanz klein ist. Es muß noch gezeigt werden, wie weit dies Vorgehen bei Berücksichtigung der Wellennatur der Atomkerne berechtigt ist. Die Behandlung des Problems durch FRENKEL bedeutet einen Rückschritt, da bei der Energieübertragung gerade das Wesentlichste, die Tatsache des „Energieaustausches“, vernachlässigt wird. (Ztschr. Physik 60. 417—19. 19/2. 1930. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

**Friedrich Knauer**, *Über die Möglichkeit, das magnetische Moment des freien Elektrons nachzuweisen*. Nach einer von MOTT (C. 1929. II. 524) mitgeteilten Überlegung von BOHR sollte ein Nachweis des magnet. Moments des freien Elektrons mit Hilfe von Elektronenstrahlen nicht möglich sein, da (bei Voraussetzung eines inhomogenen Magnetfeldes) entweder LORENTZ-Kraft, oder Beugung der DE BROGLIE-Wellen — je nach der Vers.-Anordnung — die vom magnet. Moment herrührenden Erscheinungen außerordentlich stark verwischen müssen. Die Beweisführung verliert aber ihre Gültigkeit, wenn neben dem Magnetfeld gleichzeitig ein elektr. Feld wirkt, welches die LORENTZ-Kraft aufhebt. Es wird eine derartige Anordnung angegeben, u. es wird gezeigt, daß die Messung mit dieser Anordnung prinzipiell möglich ist. (Ztschr. Physik 59. 807—11. 29/1. 1930. Hamburg, Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) LESZYNSKI.

**H. Greinacher**, *Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron*. Das Massenverhältnis von Proton u. Elektron wird auf dem von FÜRTH (C. 1929. II. 2634. 1930. I. 1091) angegebenen Wege unter Annahme einer anderen Elektronenstruktur berechnet. (Ztschr. Physik 60. 285—91. 19/2. 1930. Bern, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZ.

**Stéphanie Maracineanu**, *Die Wirkung der Sonnenstrahlung auf die Phänomene der Radioaktivität und der Elementumwandlung*. (Vgl. C. 1928. II. 125.) Nach einer Wiederholung der früheren Ergebnisse werden folgende neue Beobachtungen angegeben. Die Analyse des Bleies vom Dach der Pariser Sternwarte ergab auf der der Sonne zugewandten Seite deutlich die Linie 2536 des Hg stärker als auf der anderen Seite. Außerdem wurden auf der Sonnenseite die Linien des He 5076, 4026 u. 3887 festgestellt, welche auf der anderen Seite vollkommen fehlen. Die Bleilinie 2428,8, welche sehr

nahe der Goldlinie 2428,0 liegt, ist auf der Sonnenseite doppelt ausgebildet, während auf der anderen Seite nur eine einfache Linie zu erhalten ist u. zwar stimmt die Doppelinie an Intensität mit dem Spektrum eines Bleies mit 0,001% Gold überein. Weiterhin gelang es der Verfasserin, bei starken Vergrößerungen an einer Stelle winzige Hg-Kügelchen zu beobachten. (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 12. Nr. 6. 5—9. 1929.)  
ENSZLIN.

**Victor K. La Mer**, *Eine Gemeinschaftstagung über Molekülkonstitution. Zur Einführung.* Kurzer histor. Überblick über die bisherigen Fortschritte der Kenntnisse über Molekularkonst. (DALTON, AVOGADRO, CANNIZZARO, LE BEL u. VAN'T HOFF, WERNER); neuerer Aufschwung durch die moderne Physik (Röntgenspektroskopie, Messung der elektr. Molekularmomente durch Best. der DE., opt. Spektroskopie von Atomen u. Moll.). Vf. verweist auf die anlässlich der Tagung zu diesen letzteren drei Methoden gehörenden Vorträge u. kennzeichnet kurz deren Inhalt: LANGMUIR, Rückschlüsse auf die Konst. von Fl. u. festen Substanzen aus Oberflächenspannungsmessungen u. Beobachtungen über das Verh. von Oberflächenfilms. Näheres zur Orientierung u. Doformierung der Moll. infolge der Molekularfelder bringen SMYTH u. WILLIAMS. Röntgenspektroskop. Unters. der Konst. der Ultramarine (JAEGER), analoge Unters. von Fl. (Analyse der „amorphen Ringe“, STEWART), elektropolarer Charakter von Substituenten organ. Radikale (SMYTH u. WILLIAMS), Bedeutung der Bandenspektren für die Chemie (MULLIKEN). Hinweis auf den mehr mathemat. Charakter dieser neueren Forschungsrichtung. (Chem. Reviews 6. 445—50. Dez. 1929. New York City, Columbia Univ.)  
FRANKENBURGER.

**A. Smits**, *Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs.* III. (II. vgl. C. 1930: I. 1427.) Vf. setzt die Behandlung des Gleichgewichtes zwischen o- u. p-Wasserstoff nach seiner Theorie der allotropen Zustände fort. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 1118—23. 1929. Amsterdam, Univ., Lab. für allgemeine u. anorgan. Chemie.)  
LORENZ.

**J. Kudar**, *Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente.* II. (I. vgl. C. 1929. I. 1785.) Auf Grund der von FOWLER u. WILSON (C. 1929. II. 2530) festgestellten theoret. Notwendigkeit eines Resonanzphänomens wird der physikal. Sinn der komplexen Eigenwerte diskutiert. Dabei erhält die NERNSTSCHE Hypothese eine präzisierete quantenmechan. Begründung: fliegt ein  $\alpha$ -Teilchen einem Kern entgegen mit einer Geschwindigkeit, die einem nicht besetzten positiven Eigenwert des Kernes entspricht, so wird das  $\alpha$ -Teilchen ohne Widerstand (also keine Reflexion!) im Kern aufgenommen. (Ztschr. Physik 60. 292—357. 19/2. 1930. Berlin.)  
LESZYNSKI.

**G. I. Pokrowski**, *Über das Herausschleudern von  $\alpha$ -Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung.* Experimentelle u. theoret. Unters. der Wrkg. von  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen auf Ra-Kerne. Es ergibt sich, daß unter bestimmten Bedingungen  $\alpha$ -Teilchen aus dem Kern durch die Wrkg. der Strahlen herausgeschleudert werden können. Im experimentellen Teil diente als radioakt. Präparat eine ZnS-Schicht, der Ra-Salze zugemischt waren. Unter der Einw. der  $\gamma$ -Strahlen eines stärkeren Ra-Präparats ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Strahlen durch Pb absorbiert) konnte eine Vermehrung der Szintillationen festgestellt werden. Da auch zahlenmäßig die Ausbeute in Übereinstimmung mit der Theorie steht, ist nicht anzunehmen, daß die Beobachtungen durch unbekannte Fehlerquellen vorgetäuscht sind. (Ztschr. Physik 59. 427—32. 9/1. 1930. Moskau, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)  
LESZYNSKI.

**E. Guth und Th. Sexl**, *Zur Unschärfe der Energie der primären  $\beta$ - und induzierten H-Teilchen.* Die  $\beta$ -Energie der Kerne ist unabhängig von der  $\alpha$ -Energie, wenn der Energiesatz nicht verletzt ist. Von den atomaren Verhältnissen her würde man vermuten, daß eine primäre Unschärfe  $\Delta E$  der Energie der Kerne mit der Lebensdauer  $\tau = \Delta t$  nach der HEISENBERGSchen Unschärferelation  $\Delta E = \Delta t = h$  zusammenhängt, was bei allen radioakt. Elementen zu un diskutabel kleinen  $\Delta E$ -Werten führen würde. Nun liefern aber bekanntlich die Quantenbedingungen für geeignete Kerndimensionen  $\Delta q$  größenordnungsmäßig die Packungseffekte für  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw. H-Teilchen. Somit kann  $(\Delta q)_{\max}$  als eine zur beobachteten  $\Delta E$  annähernd reziproke Größe angesetzt werden. Die Anwendung dieser Betrachtungen auf den  $\alpha$ -,  $\beta$ - u. H-Zerfall macht es plausibel, daß der spontane  $\alpha$ -Zerfall mit konstanter, dagegen der induzierte H-Zerfall mit inkonstanter Energie eintritt. (Naturwiss. 18. 183—84. 21/2. 1930. Wien, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.)  
LESZYNSKI.

**G. Elsen**, *Das Aktiniumproblem*. (Vgl. C. 1928. II. 1427.) Zusammenfassung des Standes des Aktiniumproblems unter besonderer Berücksichtigung der durch die Isolierung des Pa (v. GROSSE, C. 1928. II. 1196) geschaffenen Lage. Die Ansicht, daß durch die At.-Gew.-Best. des Pa das Ac-Problem gelöst sei, ist unzutreffend, da die Isotopentheorie unabhängig von diesem Verb.-Gewicht ist. Die letzten Unterss. über das At.-Gew. des Urankomplexes weisen stark auf die Existenz eines U-Isotopen mit höherem At.-Gew. als U I hin u. die Abstammung der Ac-Reihe aus diesem Isotop ist wahrscheinlich. Es weisen alle bekannten Tatsachen auf die Abstammung aus dem U hin. — Aus den theoret. Betrachtungen des Vf. sind folgende Punkte bemerkenswert. Die primäre Ursache einer Abzweigung kann gefunden werden in der Wrkg. der emittierten Strahlung auf die sich zerlegenden Atome. Als vollkommene Konsequenz der Isotopentheorie ist jede Abzweigung in den drei radioakt. Familien aus der nicht vollkommenen Identität der betreffenden Atome zu erklären. Die Hypothese, daß die U-Isotope AcU u. U im Anfang der geolog. Geschichte der Erde vollständig gemengt waren u. damals überall in konstantem Verhältnis vorkamen, kann ersetzt werden durch die Voraussetzung, daß zwischen dem AcU u. U ein genet. Zusammenhang besteht. Ein veränderliches Verb.-Gewicht kann hervorgerufen werden durch eine Säkulartransformation von Isotopen ineinander. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 304—20. 8/5. 1929. Delft, Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

**J. A. C. Teegan**, *Elektronenbeugung und Hochfrequenzstrahlung*. Mathemat. Ausführungen zur wellenmechan. Deutung der extrem kurzwelligen kosm. Höhenstrahlung, die als eine Art von  $\gamma$ -Strahlung betrachtet wird. Hinweis auf die Möglichkeit der Entstehung dieser Strahlung durch Bldg. von Atomen oder gegenseitige Vernichtung von Protonen u. Elektronen. Vf. zeigt, daß sich zwischen der „wahren“ Wellenlänge einer derartigen elektromagnet. Strahlung u. der entsprechenden, wellenmechan. einem äußerst raschen Elektron zuzuordnenden Wellenlänge einer DE BROGLIESchen Materiewelle nicht unterscheiden läßt. Auch der Absorptionskoeffizient wäre für beide Energiearten fast identisch. (Philos. Magazine [7] 8. 664—67. Nov. 1929. Rangoon, Univ.) FRANKENBURGER.

**R. Seeliger**, *Zur Theorie der Lichtemission von Kanalstrahlen*. Es wird die Bedeutung der Stöße zweiter Art für die Anregung der Lichtemission von u. durch Kanalstrahlen diskutiert. Die Beobachtung von WILSAR, daß Hg-Dampf sehr intensiv von jeglichen Kanalstrahlen zur Emission seines ruhenden Systems angeregt wird, während er andererseits die beweglichen Teilchen der Kanalstrahlen anderer Gase gar nicht oder nur in sehr geringem Maße zur Emission veranlassen kann, ist bei Annahme von Stößen zweiter Art ungezwungen zu erklären, da Hg durch besonders niedrige Anregungsspannung ausgezeichnet ist u. der Hg-Dampf im Beobachtungsraum zum größten Teil aus n. Atomen besteht, während die Kanalstrahlenteilchen der anderen Gase sich in merklicher Menge in angeregten Zuständen befinden. (Naturwiss. 18. 155. 14/2. 1930. Greifswald.) LESZYNSKI.

**F. Knauer und O. Stern**, *Bemerkung zu der Arbeit von H. Mayer: Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinussgesetzes der Molekularstrahlen*. Die von MAYER (C. 1930. I. 170) gegen die Ergebnisse der Vff. (C. 1927. I. 630) erhobenen Einwände werden zurückgewiesen. Bei den Verss. von MAYER konnte die von den Vff. angenommene „Wolke“, die zu den Zusammenstößen außerhalb des Ofens führen soll, nicht in merklichem Maße auftreten: Auch war eine solche Wolke, falls sie aufgetreten wäre, mit der Vers.-Methodik MAYERs nur sehr schwer, unter Umständen gar nicht nachweisbar. (Ztschr. Physik 60. 414—16. 19/2. 1930. Hamburg, Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) LESZYNSKI.

**Gerhard Herzberg**, *Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle*. 1. Einleitung. Vf. gibt eine Übersicht über die neuere Entw. der Theorie zweiatomiger Moleküle: Zuerst wurde ihre spektrale Analogie zu den isoelektronigen Atomen (z. B. die von CN u. Al, usw.) bemerkt; daraus entstand die „atomähnliche“ Bezeichnung der Molekülterme. Später ergab sich, daß diese Analogie nicht erschöpfend ist; ein Molekül hat viel mehr Elektronenterme, als das Atom, welches durch vollständige Vereinigung der beiden Kerne entsteht. Man betrachtete nunmehr vorwiegend die Zuordnung der Molekülterme zu den Termen der beiden getrennten Atome; diese Zuordnung erwies sich aber ebenfalls als nicht eindeutig. Die Annahme, daß der Grundzustand eines Atommoleküls stets aus den Grundzuständen getrennter Atome (wie der des Ionenmoleküls aus den Grundzuständen der Ionen) entsteht, erwies sich durch Arbeiten des Vf. (C. 1928. II. 848; auch HEITLER u. HERZBERG, C. 1929. I. 1658) als nicht allgemein gültig;

z. B. entsteht der Grundzustand des CN aus einem normalen N u. einem angeregten C. Gruppentheoret. Arbeiten, insbesondere die von WIGNER u. WITMER haben inzwischen wenigstens die Anzahl der Molekülterme festgelegt, die aus einer gegebenen Kombination von Atomtermen entstehen können; diese Anzahl kann durch Addition der Komponenten  $n_1$  der Bahnimpulse  $l_1$  u.  $l_2$  der beiden Atome in der Kernverbindungsrichtung, sowie durch entsprechende Addition der Drallmomente  $s_1$  u.  $s_2$  bestimmt werden, die Summe  $i$  der beiden  $m_i$  ergibt den Termtypus ( $\Sigma, \Pi \dots$ -Terme), die Summe  $s$  der Drallmomente die Multiplizität ( $^3\Pi, ^2\Delta \dots$ -Terme). Es bleibt jetzt die wesentlich Frage zu untersuchen, welche relativ energet. Lagen die einzelnen nach der Theorie zu erwartenden Terme besitzen müssen, u. welche von ihnen stabile Molekülformen (d. h. Potentialkurven mit einem Minimum bei einer endlichen Kernentfernung) ergeben. Die bekannte Rechnung von HEITLER u. LONDON ergab im Falle zweier normaler H-Atome, daß von den beiden durch ihre Kombination entstehenden Terme derjenige tiefer liegt, der einer kleineren Multiplizität (d. h. der Bldg. eines neuen „Elektronenpaars“) entspricht; auch allgemein sollten nach LONDON von den Molekültermen gleichen Typus ( $\Sigma, \Pi \dots$ ), die aus gleichen Atomtermen entstanden sind, die am tiefsten liegen, bei denen möglichst viel neue Paare entstehen, d. h. Terme kleinster Multiplizität. Über die Reihenfolge der Terme gleicher Multiplizität, aber von verschiedenem Typus, sagt aber die Theorie nichts aus, u. auch nichts über die Reihenfolge der Terme, die aus verschiedenen Atomzuständen entstehen. MULLIKEN u. HUND haben versucht, die Reihenfolge sämtlicher Molekülterme auf eine von der Zuordnung zu den Atomtermen ganz unabhängige Weise zu bestimmen, indem sie den einzelnen Elektronen im Molekül eigene Quantenzahlen zuschrieben, u. dann untersuchten, welche Terme beim allmählichen Aufbau des Moleküls durch Einfangen einzelner Elektronen entstehen; die Reihenfolge des Einfangens sollte durch ein „Aufbauprinzip für Moleküle“ festgelegt werden, das dem BOHRschen Atom-Aufbauprinzip analog ist. MULLIKEN suchte dieses Prinzip der Erfahrung zu entnehmen, HUND für verschiedene Spezialfälle (weite u. nahe Kerne) theoret. zu begründen. Die Quantenzahlen, durch die die einzelnen Elektronen in Molekül gekennzeichnet werden, sind dabei: Haupt- u. Nebenquantenzahl  $m_r$  u.  $l_r$  des  $r$ -ten Elektrons im „vereinigten“ Atom ( $l_r$  durch Buchstaben  $s, p \dots$  in üblicher Weise ersetzt), u. die Projektion  $m_{l_r}$  von  $l_r$  auf die Kernverbindungsrichtung (durch die Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta \dots$  ersetzt).

2. *Eigene Hypothese des Vf.* Vf. geht von einem Aufbauprinzip aus, welches von dem HUNDSchen etwas verschieden ist; die Abänderungen sind so gewählt, daß die experimentellen Daten besser wiedergegeben werden. Folgende Tabelle gibt die Aufbauprinzip für verschiedene Kernentfernungen:

Kerne:	1 s <sup>2</sup>		2 s <sup>2</sup>		2 p <sup>6</sup>		3 s <sup>2</sup>		3 p <sup>6</sup>		4 s <sup>2</sup>		3 d <sup>10</sup>	
a) vereinigt	1 s <sup>2</sup>		2 s <sup>2</sup>		2 p <sup>6</sup>		3 s <sup>2</sup>		3 p <sup>6</sup>		4 s <sup>2</sup>		3 d <sup>10</sup>	
b) nah	1 s <sup>2</sup>	2 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	2 p <sup>6</sup>	3 s <sup>2</sup>	3 p <sup>6</sup>	3 p <sup>6</sup>	4 s <sup>2</sup>	3 d <sup>10</sup>	3 d <sup>10</sup>	3 d <sup>10</sup>	3 d <sup>10</sup>	3 d <sup>10</sup>	3 d <sup>10</sup>
c) } mittelweit	1 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	2 s <sup>2</sup>	3 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	3 p <sup>6</sup>	3 d <sup>10</sup>	4 s <sup>2</sup>	4 p <sup>6</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>
d) }	1 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	2 s <sup>2</sup>	3 s <sup>2</sup>	3 p <sup>6</sup>	2 p <sup>6</sup>	3 d <sup>10</sup>	4 p <sup>6</sup>	4 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>	5 s <sup>2</sup>
e) weit	1 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	2 s <sup>2</sup>	3 p <sup>6</sup>	3 s <sup>2</sup>	2 p <sup>6</sup>	4 p <sup>6</sup>	3 d <sup>10</sup>	4 s <sup>2</sup>	5 p <sup>6</sup>	4 s <sup>2</sup>	5 p <sup>6</sup>	5 p <sup>6</sup>	5 p <sup>6</sup>
f) getrennt	1 s <sup>2</sup> + 1 s <sup>2</sup>		2 s <sup>2</sup> + 2 s <sup>2</sup>		2 p <sup>6</sup> + 2 p <sup>6</sup>		2 p <sup>6</sup> + 2 p <sup>6</sup>		3 s <sup>2</sup> + 3 s <sup>2</sup>		3 s <sup>2</sup> + 3 s <sup>2</sup>		3 s <sup>2</sup> + 3 s <sup>2</sup>	

Durch Pfeile ist die Änderung der energet. Reihenfolge der einzelnen Elektronengruppen mit wechselnder Kernannäherung angedeutet. Um die Zuordnung der Terme, die einer bestimmten Elektronenkonfiguration im Mol. entsprechen, zu den Termen der getrennten Atome durchführen zu können, nimmt Vf. eine Zuordnungsregel an, nach der sämtliche Quantenzahlen der einzelnen Elektronen bei Veränderung des Kernabstands u. schließlich auch beim Übergang zu den getrennten Kernen unverändert bleiben müssen; diese Annahme bildet eine Erweiterung der „ $m_{l_r}$ -Erhaltungsregel“



von MULLIKEN. Die HUNDSche Regel, nach der Terme von gleichem Typus (z. B. zwei  ${}^2\Sigma$ -Terme) sich bei keiner Kernentfernung überschneiden dürfen, gilt theoret. nur für unendlich langsame „adiabat. Änderung“ des Kernabstands; bei der prakt. Zuordnung nach dem FRANCKschen Schwingungsquanten-Konvergenzverf. versagt sie, denn hier ergibt die Erfahrung einwandfrei solche Überschneidungen: so dissoziiert beim CN der  ${}^2\Sigma$ -Grundzustand in  $C^{(6S)} + N^{(4S)}$ , u. der erste angeregte  ${}^2\Sigma$ -Zustand in die energet. tiefere Kombination  $C^{(3P)} + N^{(4S)}$ . Die Zuordnungsregel des Vf. soll aber gerade für den experimentell ausführbaren Vorgang der Dissoziation durch wachsende Schwingung gelten.

Die Zuordnung der Elektronenkonfigurationen bei verschiedener Kernentfernung  $b$  bis  $e$  zueinander wird also nach Vf. einfach durch die Pfeile in der Fig. bestimmt. Zu bestimmen bleibt noch die Zuordnung beim Übergang von  $e$  zu  $f$ . Wenn die beiden zusammenzufügenden Atome nur abgeschlossene Elektronengruppen haben, ist die Zuordnung nach energet. Überlegungen eindeutig durch die vertikalen Trennungslinien in der Fig. gegeben. Bei „unabgeschlossenen“ Atomen bleibt zunächst eine Willkür bestehen, die auch durch die Anwendung der  $m_l$ -Erhaltungsregel nicht ganz behoben wird; wenn man z. B. zwei  $N^{(4S)}$ -Atome (Elektronenkonfiguration  $1s\sigma^2, 2s\sigma^2, 2p\sigma, 2p\pi$ ) zusammenführt, so kann man die vier  $2p$ -Elektronen in verschiedener Weise auf die im Fall  $e$  sich bietenden Gruppen  $3s\sigma^2, 2p\pi^4, 4p\sigma^2$  u.  $3d\pi^4$  verteilen. Bei dem Übergang von  $e$  nach  $f$  nimmt Vf. die Gültigkeit der HUNDSchen Regel an, wonach die tieferen Mol.-Terme auch aus tieferen Atomtermen entstehen. Auf diese Weise hat also Vf. a) Grundsätze zur Best. der relativen Lage der einzelnen Mol.-Terme bei gegebener Kernentfernung u. b) Grundsätze für die Zuordnung der Terme bei verschiedener Kernentfernung zueinander u. zu den Termen der getrennten Atome aufgestellt, die nun an der Erfahrung geprüft werden können.

3. *Stabile Terme und Bindungsfestigkeiten.* Vf. betrachtet zunächst die Folgerungen, die sich aus seiner Hypothese in bezug auf die Auswahl von stabilen Mol.-Termen ergeben. Es wird dabei angenommen, daß für Moll. mit weniger als 4 Elektronen die stabilen Zustände den Fall b) entsprechen, bei solchen mit 4—20 Elektronen dem Fall  $c$ , bei über 20 Elektronen —  $d$  usw. Bei der Entstehung des Moleküls aus getrennten Atomen wirken nach Vf. diejenigen Elektronen günstig, die sich nach den Pfeilen in der Fig. nicht nach rechts verschieben, während die Elektronen, die bei der Annäherung der Kerne in solcher Weise in höhere Elektronengruppen „hinausgedrängt“ werden, umgekehrt, verbindungs-hemmend wirken. Diese Auffassung ergibt bei weiten Kernen übereinstimmende Ergebnisse mit der HEITLER-LONDONSchen Theorie u. gibt befriedigendere Resultat, als die Kriterien der Bindungsfestigkeit von HUND u. von MULLIKEN („Elektronenpromotion“), die auf dem Verhältnis der Terme getrennter Atome zu denen des vereinigten Atoms ( $a$ ) fußen. Wenn bei Annäherung zweier Atome ein Teil der Elektronen ( $n$ ) „bindend“, ein anderer Teil ( $m$ ) „abstoßend“ wirkt, so definiert Vf. die Wertigkeit der resultierenden Bindung als  $(n-m)/2$ . Auf diese Weise erhält er für die O-O-Bindung in  $O_2$  Zweiwertigkeit (trotz des  ${}^3\Sigma$ -Grundzustandes, woraus nach LONDON die Einwertigkeit der Bindung folgt), für CO ergibt sich (wie für  $N_2$ ) dreifache Bindung.

4. *Beispiele.* Vf. wendet im Schlußabschnitt seine Hypothesen ausführlich auf die Moll.  $H_2, He_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2$  u.  $Ne_2$ ; sowie auf die unsymm. Moll.  $N_2^+, CN, CO^+, BO, NO, O_2^+, NO^+$  u. CO an; die Ableitung ist allerdings nur für den symm. Fall gedacht, doch ist zu erwarten, daß bei ungleichen Partnern die Abweichungen von den Voraussagen der Theorie erst bei größerem Unterschied der Kerne bedeutend werden. Die Ergebnisse werden, soweit es sich um empir. bekannte Moll. handelt, in einer Tabelle zusammengestellt, die die Termwerte, Termarten, Elektronenkonfigurationen, Mol.-Konstanten, Dissoziationsenergien u. Dissoziationsprod. der Moll.  $Li_2, Be_2, BeO, BeF, B_2, CO, CO^+, C_2, CN, N_2^+, N_2, NO, O_2^+, O_2$  u.  $F_2$  enthalten. (Auch für  $BeO$  u.  $BeF$  im Dampfzustand liegt nach Vf. Atom- u. keine Ionenbindung vor.) (Ztschr. Physik 57. 601—30. 3/10. 1929. Göttingen.) E. RABINOWITSCH.

H. Beutler und E. Rabinowitsch, *Zum Nachweis der Energieanreicherung in Elementarprozessen.* BEUTLER u. JOSEPHY (C. 1929. II. 133) haben bei der Chemilumineszenz u. bei der Fluoreszenz von Quecksilber eine verstärkte Anregung von Linien beobachtet, deren Ausgangsterme etwa der doppelten Energie der metastabilen  $2^3P_0$ -Atome des Hg entsprechen, u. diese Anregung auf „Energieanreicherungs-vorgänge“ zurückgeführt, die darin bestehen, daß beim Zusammenstoß von metastabilen Atomen die gesamte Energie auf das eine von ihnen übergeht ( $Hg^* + Hg^* \rightarrow$

Hg\*\* + Hg). Der Nachweis dieses Prozesses wird von den Vff. in zwei Punkten verbessert. 1. Es wird die verstärkte Anregung des Terms  $3^1S_0$  (9,17 V) beobachtet, der in bester energet. „Resonanz“ mit zwei metastabilen Hg-Atomen ( $2 \times 4,64 = 9,28$  V) steht (während früher nur die verstärkte Anregung der etwas unterhalb  $3^1S$  liegenden Terme  $3^3D$  nachgewiesen werden konnte). Die selektive Anregung des  $3^1S$ -Terms äußert sich in der Verstärkung der Linie 2857 Å ( $3^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$ ). 2. Diese selektive Anregung wird in gleicher Weise durch  $N_2$  wie auch durch  $H_2O$ -Zusatz zum Quecksilberdampf in einem Resonanzgefäß hervorgerufen. Bei dem früher allein benutzten  $N_2$  konnte diese Anregung auch mit der Rekombinationsenergie von N-Atomen (9,1 V nach den neuesten Bestst.) in Zusammenhang gebracht werden; die Tatsache, daß auch W.-Dampf die gleiche Wrkg. hat, zeigt, daß es offenbar nur auf die Erzeugung von metastabilen  $2^3P_0$ -Hg-Atomen ankommt, die durch  $N_2$  wie auch durch  $H_2O$  aus den durch Absorption der Linie 2537 Å entstandenen  $2^3P_1$ -Atomen gebildet werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 6. 233—39. Dez. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) E. RAB.

**Franz Rother und Willi M. Cohn**, *Über das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums im Blauen und Ultravioletten an Metalloberflächen*. Das zuerst von LILIENTHALD (Physikal. Ztschr. 20 [1919]. 280) an einer Röntgenröhre beobachtete graublauere Brennflecklicht war bisher nur an den von Elektronen getroffenen Stellen der Anode beobachtet worden. Vff. zeigen nun, daß bei geeigneter Anordnung eine ähnliche Leuchterscheinung die ganze Anode mit beträchtlicher Helligkeit überziehen kann. Die Erscheinung wurde nur an Th festgestellt. Red. des Th im Hochvakuum — wonach das Th rein silberweiß wird — ist ohne Einfluß auf den Effekt. Die spektrograph. Unters. ergibt ein vollkommen kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum bei 450 m  $\mu$ ; das kurzwellige Ende konnte auch mittels eines Quarzspektrographen nicht erfaßt werden. Bei Anregung der Temp.-Strahlung des Th bleibt die beschriebene Leuchterscheinung ohne feststellbare Intensitätsabnahme erhalten. — Es wird auf einen möglichen Zusammenhang der kontinuierlichen Strahlung mit astrophysikal. Fragen hingewiesen. (Naturwiss. 18. 155—56. 14/2. 1930. Berlin, Inst. f. Strahlenforsch. d. Univ.) LESZYNSKI.

**H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer**, *Über die Erzeugung sehr hoher elektrischer Felder zur Beobachtung des Starkeffektes*. Es wird eine Anordnung zur Unters. des Starkeffektes bei sehr hohen Feldstärken (über  $10^6$  V/cm) beschrieben, bei der Feld- u. Kanalstrahlrichtung senkrecht zueinander stehen. Für die Feldbacken erwies Al sich als gut geeignet, durch den Betrieb der Röhre tritt eine Selbstreinigung der Elektroden ein, so daß die Funkenübergänge immer seltener werden. Ni erwies sich als etwas ungünstiger. — Bei den jetzt erreichten Feldern trat der Starkeffekt III. Ordnung gut nachweisbar in Erscheinung. Die langwelligen Komponenten von  $H_\gamma$  sind bei diesen Feldstärken gegenüber den kurzwelligen außerordentlich geschwächt. Bei Hg waren die Aufspaltungskomponenten nicht mehr nachweisbar. (Naturwiss. 18. 132—33. 7/2. 1930. Prag, Physikal. Inst. d. Dtsch. Univ.) LESZYNSKI.

**H. Bethe**, *Zur Theorie des Zeemaneffekts an den Salzen der seltenen Erden*. Die vom Vf. (C. 1930. I. 5) entwickelte Quantenmechanik der Atome im Krystall wird auf den Zeemaneffekt der Spektren der Salze der seltenen Erden angewandt. Es ergibt sich in vollkommener qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von BECQUEREL (C. 1930. I. 650), die Aufspaltung jeder Linie in ein magnet. Dublett von sehr großem Abstand u. häufig anomaler Polarisation, ohne daß, wie bei BECQUEREL, besondere Annahmen über die Aufspaltungsfaktoren gemacht werden müssen. (Ztschr. Physik 60. 218—33. 14/2. 1930. München, Inst. f. theoret. Physik.) LESZYNSKI.

**V. Ambarzumian**, *Über die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre*. Mathemat. Theorie der quantitativen Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre, durch die die bisher zwischen Theorie u. Beobachtung bestehenden Diskrepanzen im wesentlichen aufgeklärt werden. (Ztschr. Physik 60. 255—68. 14/2. 1930. Pulkowo.) LESZ.

**R. M. Badger und R. Mecke**, *Die atmosphärische Sauerstoffbande 17600 (A-Gruppe)*. Vff. messen die (bis jetzt nur im Sonnenspektrum untersuchte) „A-“ Bandengruppe des  $O_2$  im Luftabsorptionsspektrum (14 m Lichtweg) unter Benutzung einer W-Punktlampe als Lichtquelle aus. Die Aufnahme geschieht auf Neocyaninplatten, mit Hilfe eines 6,4-Meter-Konkavgitters. Die neuen, genauen Meßdaten bestätigen die von MULLIKEN (C. 1928. II. 2703) gegebene Deutung der atmosphär.  $O_2$ -Banden als einer  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ -Interkombination. (Ztschr. Physik 60. 59—68. 10/2. 1930. Bonn, Univ., Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

**Wolfram Kerris**, *Ausmessung des Funkenspektrums des Jods*. Vf. beobachtet das J-Linienspektrum in einer mit  $\text{AlJ}_3$  beschickten Geissleröhre (mit Al-Elektroden), mit Hilfe eines großen ROWLAND-Gitters (6,4 m). Die Ergebnisse werden in einer Tabelle zusammengestellt, die etwa 650 Linien (2562—7468 Å) enthält; zum Vergleich werden auch Messungen von WOOD u. KIMURA (Astrophysical Journ. **46** [1917]. 181), KONEN u. EXNER u. HASCHEK angeführt. In einer zweiten Tabelle werden die Angaben dieser u. anderer Forscher zusammengestellt, die die Linien des Bogenspektrums auszusondern versucht haben; eine dritte Tabelle enthält Linien, bei denen Feinstrukturkomponenten beobachtet wurden. (Ztschr. Physik **60**. 20—42. 10/2. 1930. Bonn, Univ., Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

**Louis A. Turner** und **E. W. Samson**, *Dissoziation des Stickstoffs durch Elektronenstoß*. (Vgl. C. **1930**. I. 2216.) Schon referiert nach einem Vortrag (C. **1930**. I. 1589).

Außer der Deutung  $\text{N}_2 \xrightarrow{\text{Stoß}} \text{N} + \text{N}^*$  für das Auftreten der N-Atomlinien wird jetzt auch folgende Deutung diskutiert: a)  $\text{N}_2 \xrightarrow[23 \text{ Volt}]{\text{Stoß}} (\text{N}_2^+)^*$ , b)  $(\text{N}_2^+)^* \xrightarrow[2. \text{ Art}]{\text{Stoß}} \text{N}^+ + \text{N}$ , c) Rekombination  $\text{N}^+ + \text{Elektron}$ . (Physical Rev. [2]. **34**. 743—46. 1/9. 1929. Princeton, Univ., PALMER Phys. Lab.) E. RABINOWITSCH.

**W. R. van Wijk**, *Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs*. Zusammenfassung der C. **1928**. II. 1651. **1930**. I. 1896 referierten Arbeiten. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **32**. 1243—47. 1929. Utrecht, Physikal. Inst. d. Univ.) E. RABINOWITSCH.

**Werner Scheib**, *Über das Spektrum des Bormonoxys*. Eine sehr ausführliche Neuausmessung der BO-Spektrums, wie dieses in einem mit fester Borsäure beschickten Kohlebogen erscheint. Mit Hilfe des 6,4-m-ROWLAND-Gitters werden die Banden (0,4), (0,3), (0,2), (0,1) des sog. „ $\alpha$ “-Systems bis zum 50—60. Gliede ausgemessen; jede Bande besteht aus 8 Zweigen. Die von verschiedenen Forschern angegebene Rotationsanalyse wird bestätigt. Es handelt sich um einen Übergang  ${}^2\Pi_1 \rightarrow {}^2\Sigma$ , mit einer  ${}^2\Pi$ -Aufspaltung von 123,45 (0,1)- bis 123,00  $\text{cm}^{-1}$  (0,4-Bande). Die neuen genaueren Werte der Molekülkonstanten sind:

	Trägheitsmoment	Kernabstand		Trägheitsmoment	Kernabstand
${}^2\Sigma$ (1) . . . . .	$15,685 \cdot 10^{-40}$	1,213 Å	${}^2\Sigma$ (4) . . . . .	$16,161 \cdot 10^{-40}$	1,231 Å
(2) . . . . .	15,847	1,219	${}^2\Pi_1$ (0) . . . . .	19,405	1,349
(3) . . . . .	16,002	1,225	${}^2\Pi_2$ (0) . . . . .	19,894	1,366.

(Ztschr. Physik **60**. 74—108. 10/2. 1930. Bonn, Univ., Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

**H. Presentin**, *Sekundärnormalen im Bereiche des Eisenbogenspektrums 23600 bis 3000*. Bericht über die Vers., im Gebiet 3000—3600 Å mit Hilfe eines Fe-PFUND-Bogens, eines Konkavgitters u. eines Interferometers gute Interferenzen zu erzielen, um die in diesem Gebiet noch nicht genau genug festgelegten Fe-Normalen 2. Ordnung zu verbessern. Als vorläufige Meßergebnisse werden die Wellenlängen von 13 Fe-Linien (3068—3554 Å) angegeben: Die Differenzen gegenüber den früheren Interferometermessungen von ST. JOHN u. BABCOCK, BURNS, FABRY u. BUISSON betragen 0,001 bis 0,004 Å. (Ztschr. Physik **60**. 125—36. 10/2. 1930. Bonn, Univ., Phys. Inst.) E. RAB.

**P. H. Brodersen**, *Über die Intensitätsverteilung in Linien von Beugungsspektren unter besonderer Berücksichtigung der Linien des Eisens*. Unters. zur Frage der Justierung von Beugungsgittern, insbesondere im Hinblick auf die Genauigkeit der Angabe von Liniennormalen (speziell der Fe-Normalen 2. Ordnung). (Ztschr. Physik **60**. 43—58. 10/2. 1930. Bonn, Univ., Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

**B. Kirschstein**, *Über Anregung von Quecksilber durch Stoß langsamer Natriumionen*. Die Anregung der Linie 2537 des Hg durch Stoß von Na-Ionen konnte bis zu 35 V herab nachgewiesen werden. Die quantitative Best. der Stoßausbeute ergibt, daß bei 50 V von  $10^6$  Stößen einer zur Anregung führt. (Ztschr. Physik **60**. 184—95. 14/2. 1930. Göttingen, II. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Adolfo T. Williams**, *Eigenschaften der Quecksilberlinie 1849,57 ( $1^1S_0 - 2^1P_1$ )*. Die Resonanzlinie 1850 Å des Hg kann im Funken, bei Benutzung eines Fulgurators mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg., sowie im Bogen zwischen C-Elektroden, die mit Hg-Salzen imprägniert sind, nur in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre nachgewiesen werden. Bei fortschreitender Verminderung der Hg-Konz. verschwindet die Linie 1850 viel früher, als 2537 u. 1942. Die Linie 1850 ist also nur „theoret.“ die „letzte Linie“ des Hg, als

welche sie z. B. in den International Critical Tables 5. 323 angegeben wird. (Nature 124. 985—86. 28/12. 1929. Univ. de La Plata, Inst. de Fisica.) E. RABINOWITSCH.

**S. Mrozowski**, *Zur Deutung der Träger der Quecksilberbanden*. Es werden Ergänzungen zu der (C. 1929. II. 2151) vorgeschlagenen Zuordnung der Hg-Banden gegeben, u. es wird zu zeigen versucht, daß den Atomanregungen keine primäre, aber trotzdem eine wichtige Rolle bei der Bandenanregung zukommt. (Ztschr. Physik 60. 410—13. 19/2. 1930. Warschau, Inst. d. Experimentalphysik d. Univ.) LESZYNSKI.

**W. H. Crew** und **W. N. Thornton**, *Banden des kontinuierlichen Quecksilberspektrums*. Vff. beschreiben die Änderungen des Intensitätsverhältnisses zwischen den kontinuierlichen Hg-Banden (3300 u. 4500 Å) u. den Hg-Linien im Spektrum einer mit Wechselstrom betriebenen Hg-Bogenlampe, bei der Veränderung der Schaltungen (Einschalten von hohen Widerständen, Kapazitäten usw.). Sie folgern aus diesen Verss., daß kleine Stromdichte die Hauptbedingung für das intensive Auftreten der Banden darstellt. In der Diskussion der Ergebnisse suchen die Vff. nachzuweisen, daß diese im Einklang stehen mit der von CREW u. DAWSON (C. 1929. I. 18) vorgeschlagenen Hypothese, wonach die beiden Banden als Rekombinationsspektren der Mol.-Ionen Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> gedeutet werden. Die Bande 4500 Å soll dadurch entstehen, daß Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> ein Elektron einfängt, u. ein angeregtes Hg<sub>2</sub> bildet, das aus einem n. Hg u. einem Hg im Zustand 2<sup>3</sup>S<sub>1</sub> (Seriengrenze 4590 Å) entsteht; bei der Emission der 3300 Å-Bande soll analog ein Hg<sub>2</sub>-Mol. mit einem Hg-Atom im 2<sup>1</sup>P<sub>1</sub>-Zustand (Seriengrenze 3320 Å) entstehen. (Journ. opt. Soc. America 19. 358—66. Dez. 1929. Annapolis, U. S., Naval Acad., Postgraduate School.) E. RABINOWITSCH.

**A. G. Shenstone** und **H. A. Blair**, *Eine Methode für die magnetische Analyse eines Spektrums mittels unaufgelöster Zeeman-Linien und ihre Anwendung auf Ag II*. Spektroskop.-mathemat. Arbeit. Darst. einer Methode zur Best. der LANDESCHEN g-Werte aus unaufgelösten ZEEMAN-Linien. Anwendung derselben auf das Spektrum von Ag II u. Diskussion der Fälle, in denen die gemessenen Werte von den theoret. abweichen; hierbei erweisen sich die g-Werte als nützlicher wie die Intensitäten zur Identifizierung der Spektralterme. (Philos. Magazine [7] 8. 765—71. Nov. 1929. Princeton Univ., N. J.) FRANKENBURGER.

**R. Hilsch** und **R. W. Pohl**, *Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet*. (Vgl. C. 1929. II. 2644.) Die Absorptionsspektren von LiJ, NaJ, KJ, RbJ, CsJ, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, KCl, RbCl u. CsCl werden bis 160 mμ mit lichtelektr. Photometrie an dünnen Kristallschichten gemessen. Alle Jodide u. Bromide zeigen unter sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung im Bau ihres Absorptionsspektrums. Eine Ausnahme bildet CsJ, welches (ebenso wie der CsJ-Phosphor) einen Absorptionsstreifen (λ<sub>max</sub> = 206 mμ) mehr als die übrigen Jodide besitzt. Die erste Stufe des NaCl liegt außerhalb des Meßbereiches, die drei untersuchten Chloride lassen deutlich die erste Stufe erkennen. Außer dem Einfluß des gemeinsamen Anions ist bei den Jodiden der Einfluß des Gittertyps deutlich erkennbar. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Elementarprozessen bereitet noch erhebliche Schwierigkeiten. — Die Arbeit enthält die Beschreibung eines Doppelmonochromators, der mit direkter lichtelektr. Photometrie die Messung der Absorptionsspektren bis zu 160 mμ gestattet. (Ztschr. Physik 59. 812—19. 29/1. 1930. Göttingen, I. Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

**Werner Koch**, *Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt*. (Vgl. C. 1930. I. 943.) Best. der Zahl der Dispersionselektronen sowohl aus Höhe u. Halbwertsbreite der Absorptionsbande, wie auch aus dem Verlauf der anomalen Dispersion. In Tl-haltigen KCl-Phosphoren muß der überwiegende Teil der Tl-Ionen als Ersatz einzelner K-Ionen eingebaut sein, u. nicht etwa in Form kolloidaler Anhäufungen. Man findet nämlich erstens einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem chem. ermittelten Fremdionengeh. u. der nach der klass. Dispersionstheorie berechneten Zahl der Dispersionselektronen, u. zweitens ergibt sich die Zahl der Dispersionselektronen von der gleichen Größenordnung wie die der Tl-Ionen. In Pb-haltigen KCl-Phosphoren ist der Einbau des Pb in Form einzelner Ionen nur als Grenzfall zu verwirklichen. (Ztschr. Physik 59. 378—85. 9/1. 1930. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**E. Rütten**, *Die ultrarote Durchlässigkeit von dünnen kathodischen Schichten und organischen Substanzen unterhalb 3 μ*. Es wurde die ultrarote Durchlässigkeit der folgenden Substanzen im Gebiet von 0,8—2,7 μ untersucht u. ihre Eignung für Filter diskutiert: Kathod. Schichten von Se, Te, Kohle, Ag u. Au, sowie Gelatine, Cellophan,

*Asphalt* u. die Farbstoffe *Parafuchsin* (salzsaures *Pararosanilin*,  $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4 H_2O$ ), *Brillantgrün* ( $C_{27}H_{22}N_2SO_4H$ ), *Krystallviolett* ( $C_{25}H_{30}N_3 + 9 H_2O$ ), *Auramin O* ( $C_{17}H_{22}N_3Cl$ ), *Aurantia* ( $C_{12}H_8O_{12}N_8$ ), *Chrysoidin* ( $C_{12}H_{13}N_4Cl$ ), *Alizarincyaningrün K* ( $C_{28}H_{20}O_6N_2 \cdot S_2Na_2$ ) u. *Nigrosin*. Die kathod. Schichten haben filtertechn. keine Vorzüge, die groß genug wären, um die Nachteile (schlechte Reproduzierbarkeit, Empfindlichkeit der Schicht usw.) in Kauf zu nehmen. Die Unters. der Farbstoffe ergab, daß bei den bei Lsgg. möglichen Konz. die starke sichtbare Absorption einer sehr großen Durchlässigkeit im Ultrarot weicht. Die Verwendung stärkerer Konz., z. B. durch Anwendung farbübersätt. Gelatine, führt nicht zum Ziele, weil dann im Ultraroten die Durchlässigkeitskurve trüber Medien erhalten wird. Filtertechn. sind diese Stoffe zur Abtrennung von Teilen des sichtbaren Spektrums vom Ultraroten von Bedeutung. Es wird ein Nigrosinfilter angegeben, welches bis  $1,1 \mu$  prakt. undurchlässig ist, von  $2,0-2,6 \mu$  eine Durchlässigkeit von über 80% hat. (Ztschr. Physik 60. 1-12. 10/2. 1930. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**Th. Dreisch und E. Rütten**, *Ultrarote Absorption und Struktur sehr dünner kathodischer Metallschichten*. Die bei der Kathodenzerstäubung entstehenden sehr dünnen *Au*- u. *Ag*-Schichten, deren Färbung von der dünner Schichten des reinen Metalls abweicht, zeigen im kurzwelligen Ultrarot den für kolloidale Substanzen charakterist. Verlauf. Von einer gewissen Schichtdicke an schlägt der Verlauf in den für reine Metalle charakterist. um. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der von FALKENHAGEN (GEHRCKES Handbuch der physikal. Optik [Leipzig 1927] 1. 795) gegebenen Theorie. (Ztschr. Physik 60. 69-73. 10/2. 1930. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**F. Boryschanskaja und Gr. Landsberg**, *Kombinationsstreuung in Absorption und Fraunhofersche Linien*. Es ist zu erwarten, daß die bisher nur im Emissionsspektrum beobachtete Kombinationsstreuung auch in Absorption zu beobachten ist. Es gelingt den Vfl., sie bei der Streuung in *Quarz* nachzuweisen. Es wird angenommen, daß die Erscheinung zur Deutung der schwächsten FRAUNHOFERSchen Linien herangezogen werden kann. (Naturwiss. 18. 183. 21/2. 1930. Moskau.)

LESZYNSKI.

**L. S. Ornstein und J. Rekveld**, *Intensitätsmessungen im Ramaneffekt und das Verteilungsgesetz von Maxwell-Boltzmann*. Ausführlichere Wiedergabe der bereits C. 1929. II. 2646 referierten Arbeit. (Physical Rev. [2] 34. 720-25. 1/9. 1929. Utrecht.) LESZ.

**A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch**, *Studien zum Ramaneffekt*. IV. *Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate)*. (III. vgl. C. 1930. I. 2219.) Die Arbeit bringt die Ergebnisse der Ramanunters. an folgenden Substanzen: *Benzol* (neue Aufnahme), *Benzylalkohol*, *Dimethylanilin*, *Äthylbenzol*, *Benzonitril*, *Benzylchlorid*, *Benzophenon*, *Acetophenon* (neue Aufnahme) u. *Acetaldehyd*. *Benzol* wurde nach besonders sorgfältiger Reinigung mehrfach aufgenommen um die von den Autoren schon früher angegebene Frequenz bei  $2945 \text{ cm}^{-1}$  sicherzustellen. Die Sicherheit dieser Linie wird eingehend diskutiert u. im theoret. Teil eine von der früheren Deutung verschiedene Erklärung versucht, die das Auftreten dieser Linie auf die Äußerung einer „Symmetrieschwingung“ im reinen unsubstituierten *Benzol* zurückführt. — Bei der Wiederholung der Aufnahme an *Acetophenon* werden zwei neue Frequenzen mit  $161$  u.  $388 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. In der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß zur Deutung der Ramanspektren mehratomiger Moleküle die Theorie der Koppelschwingungen heranzuziehen sei; deren Folgerungen werden für den einfachsten Fall dreier schwingender Massen diskutiert u. die Begriffe „innere“ u. „äußere“ Schwingung auf dieser Grundlage abgeleitet. Der Sonderfall der „Symmetrieschwingung“ wird behandelt und auf den Fall des *Benzols* angewendet. Praktische Beispiele für „innere“ u. „äußere“ Schwingungen werden angegeben u. führen zu befriedigender Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung. Betreffend die Methodik wird darauf hingewiesen, daß das Herabsetzen der Spaltbreite unter einen bestimmten, von der streuenden Substanz abhängigen Wert keine Erhöhung der Linienschärfe, sondern nur eine starke Intensitätseinbuße der Linien verursacht. (Monatsh. Chem. 53/54. 282-98. Okt. 1929. Techn. Hochsch. Graz.)

DADIEU.

**A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch**, *Studien zum Ramaneffekt*. V. *Das Ramanspektrum organischer Substanzen (C=O- und C=C-Doppelbindung; Halogenderivate)*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Ramanspektrum folgender Substanzen wird aufgenommen u. in Tabellenform wiedergegeben: *Äthylalkohol*, *Äthyläther*, *Propionaldehyd*, *Formamid*, *Acetamid*, *Cyanessigsäures Äthyl*, *Ammoniumacetat* (in W.), *N-Acetat* (in W.), *Chloroform*, *Bromoform*, *Methylenchlorid*, *Butylchlorid* (tertiär), *Hexa-*

chloräthan (in A. u. Ä.), Tetrachloräthan, Tetrabromäthan, Dichloräthan, Dibromäthan, Äthylchlorid, Äthylbromid, Propylchlorid, Propylbromid, Tetrachloräthylen, Trichloräthylen, Dichloräthylen, Allylchlorid, Allylbromid u. Allylsensöl. Der konstitutive Einfluß auf die Ramanfrequenz der C-H-Bindung wird an ca. 50 Substanzen kontrolliert u. den folgenden Bindungstypen die in Klammer beigefügten Frequenzmittelwerte ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) zugeordnet:  $-\text{CH}_2-$  (1440);  $-\text{CH}_3$  (2865, 2969);  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{X}$  [ $\text{X} = \text{C}, \text{O}$  oder Halogen] (2967);  $\text{X}_3\text{CH}$  (3000);  $\text{C}=\text{CH}_2$  (3016);  $\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (3050);  $\text{X}-\text{CH}=\text{C}$  (3080); die Schwingung der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung führt zu Frequenzwerten zwischen 1570 u. 1650. Da diese Frequenz nahe zusammenfällt mit der beständigsten aller Benzollinien (1590) u. die CH-Frequenz für die Allylgruppe nahe denselben Wert hat wie im Benzol, so spricht dieser Befund sehr zugunsten der Kekuléformel. (Monatsh. Chem. 55. 58—85. Jan. Graz, Techn. Hochschule.) DADIEU.

**J. Eisenbrand**, Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten fluoreszierender Stoffe durch quantitative Fluorescenzmessungen. Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Fluorescenzintensität u. Konz. des fluoreszierenden Stoffes. Der analyt. Auswertung dieser Abhängigkeit war bisher das Auftreten eines Fluorescenzmaximums hinderlich, d. h. es konnte einer bestimmten Fluorescenzintensität keine eindeutige Konz. zugeordnet werden. Vf. zeigt, daß in den meisten Fällen diese Maxima keine echten Fluorescenzmaxima, sondern Absorptionsmaxima sind. Diese können eliminiert werden, wenn man nur bei genügend geringer Schichtdicke arbeitet. Echte Fluorescenzmaxima sind zwar auch vorhanden, liegen aber bei Konz., die weit höher als die hier zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten angewandten liegen. Es wird eine genaue Beschreibung der Apparatur gegeben. Wesentlich ist die Ausblendung einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht (0,5 mm), so dünn, daß in ihr bei hinreichend verd. Lsg. ein Abfall der Intensität nicht beobachtet wird. Außerdem wird auf den vordersten Teil des Troges eingestellt, um prakt. bei der Schichtdicke  $o$  zu arbeiten, u. die erwähnten Absorptionsstörungen auszuschalten. Eingestrahlt wird die durch Filter isolierte Linie 3660 Å. Senkrecht zur Einstrahlung wird das Fluorescenzlicht durch einen Colorimeterkopf beobachtet, u. durch Graukeil auf gleiche Helligkeit gebracht. Für Chininsulfatlsgg. bei der Konz. von  $3,4 \cdot 10^{-3}$  stimmen die beobachteten Werte gut mit der Rechnung überein. Als Anwendung der Methode werden die DE. des Chinins, Methoxychinolins u.  $\beta$ -Naphthols in guter Übereinstimmung mit elektrometr. gemessenen oder berechneten Werten bestimmt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 144. 441—62. Nov. 1929. Berlin.) J. LANGE.

**Werner Kuhn** und **E. Knopf**, Photochemische Erzeugung optisch-aktiver Stoffe. In Fortsetzung der C. 1929. I. 2512 ref. Unterss. wird gefunden, daß namentlich sehr schwachen Absorptionsbanden einfacher Stoffe eine sehr starke opt.-akt. Wirksamkeit zukommt. Ein besonders schönes Beispiel liefert  $\alpha$ -Azidopropionsäure dimethylamid,  $(\text{CH}_3\text{HCN}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2)$ , dessen schwache Absorptionsbande ( $f \approx 10^{-2}$ ) bei 2900 Å eine starke Drehungsanomalie in den benachbarten Spektralgebieten erzeugt. Vorläufige Messungen zeigen, daß der relative Unterschied der Absorptionskoeffizienten für rechts u. links zirkuläres Licht in diesem Spektralbereich etwa 2—3% beträgt. Andererseits ergab eine photochem. Vorunters. am akt. Material, daß bei Einstrahlung von Licht des angegebenen Spektralbereiches eine  $\text{N}_2$ -Entw. einsetzt, entsprechend ein Mol.  $\text{N}_2$  pro  $h\nu$ . Die gleichzeitige Bestrahlung der rac. Substanz in Hexanlsg. mit rechts- u. linkszirkularem Licht bis zu einem Umsetzungsgrad von 40% ergab nach Entfernung des Lösungsm. Drehungen von +0,78 bzw.  $-1,04^\circ$ , das ist das zwanzigfache des früheren Ergebnisses. (Naturwiss. 18. 183. 21/2. 1930. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) LESZ.

**Oliver R. Wulf**, Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff. Nach der Theorie der photochem. Rk. von TOLMAN (Statistical Mechanics with Applications to Physics a. Chem. 1927) hängt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Mol., das die zur Rk. notwendige Energie aufgenommen hat, nun auch wirklich reagiert, nur sehr wenig von der Temp. ab. Danach sollten bei binären Moll. Temp.-Koeff. der Absorption u. der Rk. prakt. gleich sein. Es wird am Beispiel der Chlorknallgasrk. gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Benutzt werden die Messungen der Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von PADOA u. BUTRONI (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 25 [1916]. II. 215). Ferner wird mit ROLLEFSON (C. 1929. I. 2272) angenommen, daß der photochem. Elementarprozeß die Dissoziation des  $\text{Cl}_2$ -Mol. ist. Im Gebiete von  $\sim 5000$  Å stimmen die für die Rk.-Geschwindigkeit beobachteten u. die für die Absorption berechneten Temp.-Koeff., die etwa bei 1,5 liegen, sehr gut überein. Mit kürzerer Wellenlänge fällt der Temp.-Koeff.; im Ultra-

violetten sollte er 1,0 sein; der wirklich gefundene, 1,17, ist offenbar der der Kettenrk. — Zu bedenken ist noch, daß die höheren Schwingungszustände oft zwei Maxima haben, von denen das zweite oft sehr nahe — ein wenig nach dem Violetten hin verschoben — bei dem des Grundzustandes liegt. Infolgedessen wird der Temp.-Koeff. der Lichtabsorption nach dem Ultravioletten hin zunächst fallen, bis man zu der nahezu temperaturunabhängigen des Grundzustandes kommt, u. dann wieder steigen, wenn man die zweiten Maxima hoher Zustände erreicht. (Proceed. National Acad. Sciences., Washington 16. 27—32. Jan. 1930. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.)

KLEMM.

**Wilhelm Schröter**, *Beiträge zur Kenntnis der Photolyse einiger Diazverbindungen*. Ausführliche Wiedergabe der Unters., über deren Ergebnisse auszugsweise bereits von EGGERT (C. 1928. II. 1978) berichtet wurde. Nachzutragen ist: Zur Messung der Quantenausbeute  $\varphi$  wurde außer der  $N_2$ -Methode (l. c.) auch eine Ausbleichmethode (Messungen mit der Thermosäule) ausgearbeitet. Bei  $\lambda = 436 m\mu$  ergab sich nach der Ausbleichmethode für die Diazoverb. des 2,1-aminonaphthol-4-sulfonsauren Na (I) der Wert  $\varphi = 0,40 \pm 0,06$ , für die Diazoverb. des p-Aminodiphenylaminsulfats (II) der Wert  $\varphi = 0,52 \pm 0,05$ . Nach der  $N_2$ -Methode ergab sich in wss. Lagg. für I  $\varphi = 0,35 \pm 0,03$ , für II  $\varphi = 0,20 \pm 0,02$ . Durch Säurezusatz ändert sich  $\varphi$  für I nur unbedeutend, steigt dagegen für II auf den Wert 0,35. Alkali drückt  $\varphi$  bei I auf den Wert 0,15; II wird durch Alkali gefällt. Bei Verwendung von A. oder Methylalkohol steigt bei beiden Substanzen  $\varphi$  auf 0,5—0,6. — Nach der  $N_2$ -Methode werden die Quantenausbeuten bei der Photolyse der Diazobenzolsulfonsäure u. ihres Na-Salzes zu  $\varphi = 0,07—0,1$  bestimmt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 1—29. März 1930. Rehbrücke.) LESZ.

**N. R. Campbell**, *Lichtelektrische Schwellenwerte der Alkalimetalle*. Vf. knüpft an die Beobachtung von H. E. IVES u. A. R. OLPIN an (C. 1929 II. 2537), daß die lichtelektr. Schwellenwerte dünner Alkalimetallschichten mit den Resonanzpotentialen ihrer neutralen Atome ident. sind; diese Ansicht ist theoret. mit den Ansichten von SOMMERFELD u. FOWLER über die Natur des metall. Zustandes schwer verträglich. Vf. weist nach, daß die genannten Ergebnisse nicht allgemeingültig sind; vielmehr hängen die lichtelektr. Schwellenwerte dünner Alkalimetallschichten von der Natur ihrer Unterlage ab: für gasfreies Pt u. Ag, vielleicht für alle gasfreien metall. Unterlagen, gilt die Beobachtung von IVES u. OLPIN, nicht aber für Schichten auf Au, deren lichtelektr. Schwellenwert nach der Seite längerer Wellen hin verschoben ist. Ganz sicher gilt dies für Schichten auf oxydierten Unterlagen, z. B. Kalium auf Kupferoxyd u. Caesium auf Silberoxyd. (Philos. Magazine [7] 8. 667—68. Nov. 1929. Wembley, Res. Lab. Gen. Electr. Co.)

FRANKENBURGER.

**R. Fleischer** und **H. Teichmann**, *Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums*. Es wird der Einfluß von NO auf die lichtelektr. Empfindlichkeit, die langwellige lichtelektr. Grenze u. das selektive Maximum des K untersucht. Nach einer Einw. des NO von 15 Min. ist die maximale spektrale Empfindlichkeit auf den 15. Teil gesunken; ein selektives Maximum ist bei 334  $m\mu$  angedeutet (vor der Behandlung bei 407  $m\mu$ ); die langwellige Grenze ist so weit nach kurzen Wellen verschoben, daß sich bei 436  $m\mu$  gerade noch ein Effekt messen läßt. Wenn die mit NO beladene K-Schicht 24 Stdn. lang im Hochvakuum bleibt, erfährt die Empfindlichkeit eine außerordentliche Steigerung im Ultraviolett. Das Maximum findet sich bei 365  $m\mu$ , die langwellige Grenze ist ins Ultrarot gewandert. Bei der Empfindlichkeitssteigerung spielt vermutlich die reduzierende Wrkg. des NO eine Rolle. Die beschriebenen Verss. erscheinen geeignet, als Grundlage für die Konstruktion stark ultraviolett empfindlicher K-Zellen zu dienen. (Ztschr. Physik 60. 317—19. 19/2. 1930. Dresden, Physikal. Inst. d. Sachs. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Irving Langmuir**, *Kräfte in der Nähe von Moleküloberflächen*. Hinweis auf Dipolstruktur mancher Moll. u. die sehr unsymm. Ladungsverteilung vieler Moll., die zu ihrer Orientierung an Fl.-Oberflächen u. im adsorbierten Zustand führt. Vf. geht sodann näher auf die Abstoßungskräfte zwischen Moll. ein (Berechnung von BORN u. LANDÉ aus der Kompressibilität von Ionengittern, DEBYES dynam. Betrachtungen über Störung der Elektronenbahnen eines Mol. durch ein benachbartes) u. verweist auf die Wichtigkeit des PAULI-Prinzips für die Kenntnis der Elektronenanordnung in den äußeren Atomsphären u. damit deren Oberflächenkräfte. Die Unvollkommenheit der bisherigen Kenntnisse in dieser Richtung läßt es als bestes er-

scheinen, die Moll. vorläufig noch als starre, d. h. äußerst schwer deformierbare Gebilde anzusehen. Für die *Anziehungskräfte* zwischen Moll., Atomen u. Ionen genügen in erster Annäherung die einfachen elektrostat. Gesetze. Es werden die quantitativen Ansätze für die gegenseitigen Anziehungskräfte von *Ionen*, *polaren Moll.* (= Dipolen) u. *nichtpolaren Moll.* (= Quadrupolen, Octopolen usw.) gegeben. Es lassen sich drei Wrkgg. der elektr. Molekularkräfte unterscheiden, u. zwar 1. *Ansammlung* (z. B. negative Ionen um ein positives), 2. *Orientierung* (Richtung von Dipolen), 3. *Deformation* (elektr. Verzerrung genäherter Moll.: Schaffung einer Polarisation). (Chem. Reviews 6. 451—79. Dez. 1929. Schenectady, New York, Res. Lab., Gen. Electr. Comp.)

FRANKENBURGER.

**Otto Werner**, *Über eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments.* (Vgl. C. 1929. II. 1509.) Es wird auf die erstmalig von HÖJENDAHL (Studies of Dipole Moment, Kopenhagen 1928) gemachte Unterscheidung zwischen starren u. biegsamen Dipolen hingewiesen. Momentmessungen an biegsamen Dipolen ergeben nur Mittelwerte, da es sich um ein Gleichgewicht mehrerer möglicher Formen handelt. Es wird angenommen, daß eine Veränderung der Temp. eine Veränderung des Gleichgewichtes bewirkt. Es werden Dipolmessungen an *Benzonitril* als Beispiel eines „starren“ Dipols, u. an *Hydrochinondiäthyläther* als Beispiel eines „biegsamen“ Dipols mitgeteilt. Die bei 3 Temp. (20, 40 u. 60°) durchgeführten Messungen zeigen bei Benzonitril Konstanz des Moments, bei Hydrochinondiäthyläther eine Zunahme des Moments um 16%. Damit erscheint der Beweis erbracht, daß in bestimmten Fällen ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Dipolen besteht, das bei Temp.-Änderungen eine Verschiebung erleidet. Dieser Befund ist von Bedeutung für das *Pentaerythrit*problem. Wenn man annimmt, daß bei Pentaerythrit u. seinen Derivv. die CH<sub>2</sub>-Gruppen um das Zentral-C-Atom tetraedr. angeordnet sind, daß die weiteren durch die O-Brücken damit verbundenen Substituenten theoret. unendlich viele Lagen einnehmen können, die zur Ausbildung eines Dipolmoments Anlaß geben können, so hat man auch beim Pentaerythrit einen Vertreter der unstarren Dipole vor sich. Es kann demnach bei Temp.-Änderung eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 393—400. 1929. London, Univ. Coll.)

LESZYNSKI.

**O. Werner**, *Über das Dipolmoment der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile.* Nach einer Beschreibung einer verbesserten Resonanzmethode, die vornehmlich durch Verwendung eines Piezoquarzkrystals als Frequenzstabilisator gekennzeichnet ist, werden die Resultate der Dipolmomentmessungen an *HCN*, *Acetonitril*, *Propionitril*, *Butyronitril* u. *Benzonitril* mitgeteilt. Für HCN werden die DE. zu  $3,4 \pm 2$  ( $t = -40^\circ$ ) u. die D. zu  $d_{-40^\circ} = 0,925 \pm 5$  neu bestimmt. Eine vergleichende Diskussion der Ergebnisse läßt erkennen, daß in den Nitrilen der Dipol sich mehr über die ganze Molekel erstreckt, während in den Alkoholen u. Aminen der Dipol einseitig in der OH- bzw. in der NH<sub>2</sub>-Gruppe lokalisiert ist. Die Folge davon ist, daß bei den Nitrilen ein gewisser Zusammenhang zwischen Polarisation u. Mol.-Vol. vorhanden ist, bei den Alkoholen dagegen nicht. Bei den Nitrilen erreicht das Moment erst bei C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CN einen Grenzwert. Es wird auf den Parallelismus im opt. u. elektr. Verh. der CN- bzw. der OH-Gruppe hingewiesen. Die Momentmessungen legen aufs Neue die Wahrscheinlichkeit der Nitrilbindung der HCN nahe. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 371—92. 1929. London, Univ. Coll.)

LESZYNSKI.

**K. A. Mac Kinnon**, *Über den Ursprung der elektrodenlosen Entladung.* Vf. führt die Annahmen über das Zustandekommen elektrodenloser Entladungen an: 1. große Wechsellpotentiale zwischen den Enden einer von Hochfrequenzströmen durchflossenen Spule, 2. elektromagnet. Induktion, 3. elektrostat. Kräfte im Umkreis der Stromleiter. Vf. weist nach, daß die als Beleg für Annahme 2 von J. J. THOMSON (C. 1928. I. 470) studierte *Ringentladung* stets elektromagnet. Natur ist, während die von den Verfechtern der Annahme 3 (TOWNSEND u. DONALDSON, C. 1928. I. 1744) herangezogene, über einen weiteren Druckbereich hin stabile *Glimmentladung* elektrostat. Charakter besitzt. Vf. führt sowohl mit gedämpften als mit ungedämpften Schwingungskreisen, die mit Funken oder Röhren erregt sind, Verss. aus. Als Entladungsrohre werden mit J<sub>2</sub>- oder Hg-Dampf gefüllte zylindr. Gefäße benützt; bestimmte Farbumschläge der Entladung sind charakterist. für gewisse Potentialabfälle in diesen Röhren. Der Gasdruck wird mit Temp.-Bädern reguliert. Über die Beweisführung für die oben erwähnten Schlüsse vgl. Originalabhandlung. (Philos. Magazine [7] 8. 605—16. Nov. 1929. Kingston, Canada, Univ.)

FRANKENBURGER.

**A. Güntherschulze**, *Glimmentladung an Hohlkathoden.* (Vgl. C. 1930. I. 1749.)



Besteht die Kathode einer Glimmentladung aus einander zugekehrten Teilen, so verstärken sich die Stromstärken der Glimmentladungen an den einander zugekehrten Kathodenteilen bei geeignetem Abstand u. Gasdruck gegenseitig bis zu sehr hohen Beträgen. Die Unters. der Ersoheinung an  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  im Gebiete des n. u. anomalen Kathodenfalles in Abhängigkeit von Gasdruck u. Teilkathodenabstand ergibt, daß der Verstärkungsfaktor mit abnehmendem Gasdruck u. zunehmendem Kathodenfall schnell ansteigt. Bei 10 mm Teilkathodenabstand wächst er in Ne schon bei 2900 Kathodenfall über jedes Maß, bei He wurden Stromverstärkungen auf das Mehrhundertfache, bei  $O_2$  u.  $N_2$  bis auf das Vierzigfache beobachtet. Ar verhielt sich unregelmäßig. Die Fallraumdicken nahmen entsprechend auf sehr kleine Beträge von weniger als einer gaskinet. Elektronenweglänge ab. Bei geringen Gasdrucken sind zwei Entladungen stabil, erstens die bisher beschriebene Glimmentladung u. zweitens eine typ. abweichende Entladung ohne scharfe opt. Fallraumgrenzen bei relativ hohen Kathodenfällen u. geringen Stromdichten. Die zweite Form läßt sich durch Nähern einer TESLA-Elektrode in die erste überführen. (Ztschr. techn. Physik 11. 49—54. 1930. Röntgenlab. d. Osram-Ges.) LESZYNSKI.

**E. Lübeck**, *Über Temperaturmessungen in Quecksilberdampfentladungen*. Vf. bestätigt experimentell die LANGMUIRSche Sondentheorie für große Sonden. In Entladungsröhren von 12 cm Weite u. 50 cm Länge wurden mit einer Zylindersonde von 10 cm Höhe u. 10 cm Durchmesser nach der Methode von LANGMUIR die Elektronentemp. in Hg-Dampf in Abhängigkeit vom Dampfdruck gemessen. Die Logarithmen von Elektronentemp. u. Dampfdruck stehen in linearem Zusammenhang. Ferner wurde mit Hilfe von kleinen Sonden in Form von eingeschmolzenen Thermoelementen die Hg-Dampftemp. quer u. längs zur Entladungsbahn gemessen. Die Umgebung von Kathode u. Anode treten als Punkte hoher Temp. hervor; bei 13 A Bogenstrom wurde bis  $450^\circ$  gemessen. Die Thermolemente wurden gleichzeitig benutzt zur Best. der Elektronentemp. u. der Potentialverteilung. Die Elektronentemp. liegen zwischen  $7000$  u.  $45000^\circ$  absol. u. sind auf mehrere Elektronengruppen verteilt. Der Kathodenfall kann von der Größenordnung 5—6 V sein, der Anodenfall liegt abhängig vom Hg-Dampfdruck zwischen 2—6 V. Spektrograph. Messungen zeigen den Einfluß von Elektronen verschiedener Geschwindigkeit hinsichtlich der Verteilung der spektralen Energie. Bei Kühlung der Röhre vermehrt sich die Zahl der Linien; man hat höhere Elektronentemp. u. somit vermehrte Anregungsbedingungen. (Ztschr. techn. Physik 10. 598—603. 1929. Berlin-Siemensstadt, Forschungsab. d. Siemenskonzerns.) DÜSING.

**K. E. Dorsch** und **H. Kallmann**, *Über die Ionisierung von Dicyan durch langsame Elektronen*. Nach der Methode der positiven Ionenstrahlanalyse (vgl. KALLMANN u. ROSEN, C. 1929. II. 3108) werden die Ionisationsvorgänge in  $(CN)_2$  untersucht. Die Verss. werden im strömenden Gase ausgeführt. Es werden die Ionen  $(CN)_2^+$ ,  $C_2^+$ ,  $CN^+$  u.  $C^+$  festgestellt. Die gemessenen Spannungen sind:  $C_2N_2 \rightarrow C_2N_2^+$ : 13,50 V;  $C_2N_2 \rightarrow CN^+ + CN^+$ : 18 V;  $C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$ : 17 V;  $C_2N_2 \rightarrow C^+ + C + N_2$ : 22,5 Volt. Den Vorgängen:  $C_2N_2 \rightarrow C_2 + N_2^+$  u.  $C_2N_2 \rightarrow C_2 + N + N^+$  entsprechende Spannungen wurden nicht beobachtet. Es wird vermutet, daß die beobachteten Spannungen etwa 1—2 V zu hoch liegen. Unter der Annahme, daß das beobachtete Auftreten der  $C_2^+$ -Ionen bei 17 V wirklich auf dem Elementarprozeß  $C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$  u. nicht auf dem Prozeß  $C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + 2N$  beruht, ergeben sich für die Ionisierungsspannungen von CN bzw.  $C_2$  Werte von etwa 14 bzw. 12 Volt.  $N_2^+$ -Ionen wurden nur bei starker Belastung des Glühfadens beobachtet, was auf eine Zerfallsrk. an diesem hinweist. Beim schwachen Glühen sind auch bei höheren Spannungen die  $N_2^+$ -Ionen nur spurenweise gefunden worden. Die Intensitäten der einzelnen Ionenarten sind von der Spannung u. vom Druck abhängig. Die Abhängigkeit von der Spannung ist durch den ungleichen Verlauf der Intensitätsspannungskurve bedingt, die Druckabhängigkeit läßt sich durch Umladungsvorgänge deuten. Bei 50 V Elektronenbeschleunigung u. kleinen Drucken sind die Intensitätsverhältnisse der Ionen:  $C^+ : C_2^+ : CN^+ : C_2N_2^+ = 1,5 : 1 : 2 : 12$ . (Ztschr. Physik 60. 376—78. 19/2. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) LESZ.

**W. O. Schumann**, *Über Durchschlag und Raumladung*. (Vorläufige Mitt.) Raumladungen spielen beim Durchschlag eine maßgebende Rolle. Die damit berechnete Durchschlagsspannung liegt sehr nahe der ohne Raumladung berechneten. (Ztschr. techn. Physik 11. 58—59. 1930. München.) LESZYNSKI.

**F. Ehrenhaft** und **E. Wasser**, *Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über das Widerstandsgesetz unter Berücksichtigung metallischer Teilchen hoher*

*Dichte in Gasen.* (Vgl. C. 1926. II. 1613; vgl. auch die folgenden Ref.) Übersicht über den Stand der Unterss. an kleinen Teilchen mittlerer u. hoher D. nach der Evakuierungsmethode. Da das STOKES-CUNNINGHAMsche Gesetz nur im Gebiet  $l/a \ll 1$  streng gilt, während die Messungen im Gebiet  $l/a \sim 1$  ausgeführt wurden, wurden die Daten für diejenigen Teilchen, für die eine genügende Anzahl von Meßpunkten vorliegt, nach dem KNUDSEN-WEBERSchen Gesetze ausgewertet. Die nach dem exponentiellen Gesetze ausgewerteten Größen liegen durchweg unterhalb der nach dem linearen Gesetze erhaltenen. Auch nach dem exponentiellen Gesetze erreichen die Ladungswerte den Elektronenwert nur bei den Öltröpfchen, während Se, Au u. Pt Ladungen zeigen, welche bis zur Hälfte des Elektronenwertes individuell gemessen werden können. Da aber auch die exponentiellen Werte nicht widerspruchsfrei sind, ergibt sich die Notwendigkeit, das Widerstandsgesetz der Teilchen bei Vermeidung jeder Extrapolation ihrer ( $u-l$ )-Kurven auf  $l=0$  zu überprüfen. (Ztschr. Physik 59. 727—30. 29/1. 1930. Wien, III. physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Hans Feiner**, *Auswertung von Messungsergebnissen an Öltröpfchen der Radiengrößen  $3,4 \cdot 10^{-5}$  cm bis  $11,4 \cdot 10^{-5}$  cm nach der Ehrenhaftschen Methode und deren Fehlerbestimmung.* Auswertung der Meßergebnisse von MATTAUCH (Ztschr. Physik 32 [1925]. 439; vgl. auch C. 1925. I. 1053) an 27 Ölprobekörpern der Größenordnung  $3,4 \cdot 10^{-5}$  bis  $11,4 \cdot 10^{-5}$  cm. Anpassung der Daten an das lineare Widerstandsgesetz von STOKES-CUNNINGHAM u. an das exponentielle Widerstandsgesetz von KNUDSEN-WEBER (vgl. vorst. Ref.). Fehlerermittlung nach der Ausgleichsrechnung. Man hat es mit Ladungen zu tun, die sich einheitlich um die des Elektrons bewegen. Die Angleichung an die exponentielle Funktion weist einen größeren Genauigkeitsgrad auf, als die an das lineare Gesetz. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Fehlerbest. von Messungen an Se-Probekörpern der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $3,3 \cdot 10^{-5}$  cm führt zu dem Ergebnis, daß die Ölwerte zufolge ihrer größeren Radien einen etwas größeren Sicherheitsgrad besitzen. (Ztschr. Physik 59. 731—53. 29/1. 1930. Wien, III. physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Michael Slopkovitzer**, *Über die Bestimmung des Widerstandsgesetzes kleiner Goldkugeln von der Größenordnung 1 bis  $2 \cdot 10^{-5}$  cm in Gasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Unters. von Au-Teilchen nach der Evakuierungsmethode im EHRENHAFtschen Kondensator. Zur Erzeugung der Au-Teilchen wurde die Zerstäubungsmethode angewandt. Es wird ein für diese Teilchen gültiges Widerstandsgesetz ermittelt, die  $A^2 \sigma$ -Werte weisen n. Werte auf, so daß auf die Kugelgestalt der Teilchen u. auf eine n. D. geschlossen wird. Die elektr. Ladungen zeigen (unter der Voraussetzung, daß die Extrapolation des Widerstandsgesetzes für Radien  $< 3 \cdot 10^{-5}$  erlaubt ist [vgl. vorst. Ref.]) Unterschreitungen des Elementarquantums u. erreichen einen höchsten Wert von  $3,96 \cdot 10^{-10}$  elst. Einheiten u. einen tiefsten von  $1,04 \cdot 10^{-10}$  elst. Einheiten. (Ztschr. Physik 59. 754—70. 29/1. 1930. Wien, III. physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**S. Viertel**, *Bestimmung des Widerstandsgesetzes an submikroskopischen Platinprobekörpern der Größenordnung  $10^{-5}$  cm.* Unters. von Pt-Teilchen der Radiengrößen  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $3 \cdot 10^{-5}$  cm nach der Evakuierungsmethode im EHRENHAFtschen Kondensator. Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen an Pt lassen sich bei entsprechender Vers.-Anordnung im elektr. Flammenofen leicht Pt-Probekörper erzeugen, die sämtlichen Bedingungen des Widerstandsgesetzes entsprechen, u. deswegen als regulär zu bezeichnen sind. Bezüglich der Auswertung der Messungen vgl. drittvorst. Ref. (EHRENHAFt u. WASSER). Es ergeben sich wesentliche Unterschreitungen der Elementarladung, bei linearem Ausgleich bis auf  $1,99 \cdot 10^{-10}$  elast. Einheiten, bei exponentiellem Ausgleich bis auf  $2,99 \cdot 10^{-10}$  elst. Einheiten. Da die nach den Methoden der Ausgleichsrechnung ermittelten Werte für  $A^2 \sigma$ ,  $e/A$  u.  $A$  von 29 Probekörpern mit 134 gemessenen Punkten stammen, also dem größten bisher ausgewerteten statist. Material, können sie als charakterist. nicht nur für dieses Element, sondern auch allgemein für Probekörper dieser Größenordnung gelten. Diese Werte sind:  $A^2 \sigma = 20,261 \pm 0,533$ ;  $e/A = (3,056 \pm 0,121) \cdot 10^{-10}$  elst. Einheiten;  $A = 0,980 \pm 0,013$ . (Ztschr. Physik 59. 771—806. 29/1. 1930. Wien, III. physikal. Inst. d. Univ.) LESZ.

**W. Meissner**, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VI. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Titan.* (V. vgl. C. 1930. I. 802.) Widerstandsmessungen an einem aus der Gasphase abgeschiedenem Ti-Einkristall von etwa 33 mm Länge u. 2 mm Durchmesser mit einem Geh. von etwa  $0,2\%$  Zr,  $0,03\%$  Pb u. eventuell etwas Fe im Temp.-Gebiet von  $1,26$ — $273,2^\circ$  absol. Der Widerstandsabfall wird bis auf weniger als  $1\%$  des Restwiderstandes, der bei  $4^\circ$  absol. vorhanden ist, verfolgt; wirkliche Supra-

leitfähigkeit ist noch nicht erreicht. Der Restwiderstand (bei 4° absol.) beträgt etwa noch 20% des Wertes bei 0° u. ist möglicherweise auf die Verunreinigungen zurückzuführen. Während der Einkrystall unterhalb 0° einen positiven Temp.-Koeffizienten aufwies, zeigte eine Probe von geschm. Ti mit etwa 1% Fe, 0,1% V, sowie Oxyden u. Carbiden bei 75 bzw. 20° absol. einen um 10 bzw. 12% größeren Widerstand als bei 0°, allerdings im Temp.-Gebiet des fl. He einen um 10% kleineren Widerstand, sowie einen merklichen Widerstandsabfall mit sinkender Temp.: Vf. hat bei V u. einigen anderen Metallen bei 1,1° absol. Andeutungen eines starken Widerstandsabfalles festgestellt. Es erscheint zur Zeit nicht ausgeschlossen, daß noch viel mehr Metalle supraleitend werden, wenn man nur die Temp. hinreichend weitgehend erniedrigt. (Ztschr. Physik 60. 181—83. 14/2. 1930. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst.)

LESZYNSKI.

**H. Margenau**, *Zur Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken*. Durch eine Verbesserung der früher (C. 1929. II. 1899) gegebenen Formel wird die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung zerstört. Die nunmehr bestehenden Unstimmigkeiten sind angesichts der Deutung, die man auf Grund der Wellenmechanik dem Begriff der freien Weglänge geben muß, nicht überraschend. (Ztschr. Physik 60. 234—36. 14/2. 1930. Zur Zeit München.)

LESZYNSKI.

**John Warren Williams** und **Hans Falkenhagen**, *Die interionische Attraktions-theorie der elektrischen Leitfähigkeit*. Vff. geben einen Überblick über den Stand der Theorie, wie sie von DEBYE-HÜCKEL u. DEBYE-FALKENHAGEN (C. 1928. I. 2237) entwickelt wurde. Es werden die Begriffe Dicke u. Relaxationszeit der Ionenwolke dargelegt, u. gezeigt, in welcher Weise von ihnen das Verh. eines Elektrolyten unter dem Einfluß eines äußeren Feldes abhängig ist. Die Trägheit der Ionenwolke äußert sich darin, daß sie nach Entfernung des „hervorgehobenen Ions“ eine gewisse Zeit, „die Relaxationszeit“, gebraucht, um zu verschwinden. Wird das Ion durch ein äußeres Feld bewegt, so wird die Ionenwolke infolgedessen unsymm., u. übt dadurch eine bremsende Kraft, „die Relaxationskraft“, auf das Ion aus, u. verringert so seine Beweglichkeit. Einen weiteren Hemmungsfaktor bildet die „elektrophoret. Kraft“, die daher rührt, daß die einzelnen Ionen der Wolke, da entgegengesetzt geladen, dem hervorgehobenen Ion entgegenwandern. Vff. geben auf Grund dieser Vorstellungen in großen Zügen die Berechnungen wieder, die zur theoret. Darst. des KOHLRAUSCH-Gesetzes führen, u. diskutieren die Dispersion der Leitfähigkeit, die aus der Theorie von Gesetzmäßigkeiten folgt. (Chem. Reviews 6. 317—45. Sept. 1929. Leipzig, Physikal. Inst.)

J. LANGE.

**Herschel Hunt** und **H. T. Briscoe**, *Faktoren, die die elektrolytische Dissoziation bestimmen*. Vff. zeigen in elementarer Darst. die Zusammenhänge auf zwischen Ionisationskräften u. DE. des Lösungsm., u. zwischen dem mehr oder weniger symm. Bau eines Moleküls u. seinem Dipolmoment. Auf Grund dieser Vorstellungen wird an Hand von einigen organ. Beispielen eine qualitative Darst. der Gesetzmäßigkeiten gegeben, die für den Vorgang der elektrolyt. Dissoziation maßgebend sind. (Journ. chem. Education 6. 1716—25. Okt. 1929. Bronnington [Ind.], Indiana Univ.)

J. LANGE.

**E. Lange** und **J. Meixner**, *Zur Individualität der integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte*. Vff. geben eine kurze zusammenfassende Darst. der bisherigen Näherungsberechnungen der Verdünnungswärmen. Aus der DEBYE-HÜCKELschen Differentialgleichung erhält man in der sogenannten zweiten Näherung für das Potential des hervorgehobenen Ions  $\psi_i = \epsilon z_i / D a_i \cdot 1 / (1 + \kappa a_i)$ , wobei bedeuten:  $\epsilon$  = die Elementarladung,  $z_i$  die Wertigkeit des betrachteten Ions,  $D$  die DE. des Lösungsm.,  $1/\kappa$  die „Dicke“ der Ionenwolke,  $a_i$  den scheinbaren Radius des Ions. Aus diesem Potential lassen sich auf Grund bekannter thermodynam. Sätze die Verdünnungswärmen in zweiter Näherung berechnen. Für die erste Näherung wird  $a_i = 0$  gesetzt, d. h. für  $\lim_{\kappa \rightarrow 0}$  wird der Teil des Potentials, der von der Ionenwolke herrührt:  $1 / (1 + \kappa a_i)$ , vernachlässigt. In diesem Falle ergibt sich dabei der einfache Ausdruck:

$$V_c = -1/n \sum_{j=1}^s \frac{N n_j z_j^2 \epsilon^2}{2 D} \cdot \kappa (1 + T/D \cdot d D/d T),$$

wobei  $V_c$  die integrale Verdünnungswärme u.  $n$  die Zahl der Ionenmoleküle im ccm bedeutet. Vff. diskutieren die Frage, ob sich die experimentell gefundenen Abweichungen von der ersten Näherung durch die Anwendung der zweiten Näherung (d. h. also mit Hilfe der bisherigen physikal. Annahmen, nur durch genauere mathemat. Auswertung der ursprünglichen DEBYE-HÜCKELschen Gleichung) erfassen lassen; etwa wie das

GRONWALL, LA MER u. SANDVED (C. 1928. II. 1305) für die Aktivitätskoeffizienten getan haben. Es ergibt sich in der Rechnung für  $V_c$  formell dieselbe Beziehung, wie bei DEBYE u. HÜCKEL, jedoch verwendet man für das Potential nunmehr einen verwickelteren Ausdruck. Der Vergleich der errechneten Absolutwerte mit dem experimentellen Material der Vff. (vgl. C. 1929. I. 2729) u. mit noch unveröffentlichten Messungen von MONHEIM u. STREECK ist schwierig wegen der Unsicherheit von  $a_i$  u. von  $d D/d T$ . Der Charakter der neu errechneten Kurven wird durch die Erfahrung im allgemeinen bestätigt. Als Ionenradien  $a$  ergeben sich Zahlen zwischen  $1 \text{ u. } 10 \text{ \AA}$ . Die (im System der ersten Näherung unverständlichen) positiven Abweichungen vom Grundgesetz folgen jetzt zwanglos aus der Rechnung. Gemessen wurden die Verdünnungswärmen sämtlicher Alkalichloride u. K-Halogenide. (Physikal. Ztschr. 30. 670—78. 15/10. 1929. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Phys.-Chem. Abteil.)

J. LANGE.

H. H. Chalmakjian, *Die Wasserstoffionenkonzentration vom thermodynamischen und elektrochemischen Standpunkt*. Es wird eine elementare Ableitung der NERNSTschen Formel:  $E = RT/nF \ln c_1/c_2$  gegeben. Außerdem werden die grundlegenden Methoden zur Messung von E.K. dargestellt, wobei Vff. auf das Wesen der Chinchidronelektrode eingehen. (Journ. chem. Education 6. 1659—67. Okt. 1929. Boston, Tufts College. Medical School.)

J. LANGE.

A. E. Brodsky, *Über den Potentialsprung: Metall—Lösung*. Das Elektrodenpotential  $\Pi_0$  wird entsprechend der Gleichung:  $\Pi_0 = \Pi_0^0 + \Delta$  in zwei Summanden zerlegt.  $\Pi_0^0$  entspricht der von den Eigg. der Lsg. unabhängigen u. nur vom Elektrodenmaterial abhängigen Abspaltungsarbeit der Ionen aus dem Inneren der Elektrode;  $\Delta$  entspricht der von beiden Systemen abhängigen Austrittsarbeit aus der Elektrode in die Lsg. Eine frühere Berechnung des Vfs. (C. 1926. II. 542) führte für  $\Delta$  zu dem Ergebnis:  $\Delta = e z_i/2 D a_i$ , wobei  $z_i$  die Wertigkeit des Ions der  $i$ -ten Sorte,  $2 a_i$  die Dicke der Doppelschicht (gleichgesetzt dem Ionendurchmesser), u.  $D$  die DE. des Lösungsm. bedeutet. Durch Berechnung des chem. thermodynam. u. elektr. Potentials der Ionen nach den DEBYE-HÜCKELschen Gedankengängen wird eine genaue Diskussion u. formelle Bestätigung der obigen Zerlegung gegeben, sowie der obige Ausdruck für den zweiten Summanden theoret. bestätigt. Es ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen  $\Pi_0$  u.  $1/D$  in Übereinstimmung mit der Arbeit des Vfs. (l. c.), jedoch in Widerspruch mit KOCH (C. 1928. II. 328). Vf. schließt, daß sowohl die Eigenkonz. des Ions  $i$ -ter Sorte, wie auch die Gesamtionenkonz. nicht nur einen Einfluß auf dessen Aktivität, sondern auch auf seinen Radius, u. damit auf die Lösungstension  $\Pi_0$  ausüben, u. sieht dies durch die Erfahrung bestätigt. (Physikal. Ztschr. 30. 665—69. 15/10. 1929. Dnepropetrowsk, U. S. S. R.)

J. LANGE.

V. Nejedlý, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil II. *Einfluß der Temperatur*. (I. vgl. C. 1929. II. 1136.) Die Temp.-Koeffizienten der Zers.-Spannungen von verd. Lsgg. von  $PbCl_2$ ,  $TlCl$ ,  $InCl_3$ ,  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MnCl_2$  u.  $HCl$  wurden bestimmt zwischen  $18 \text{ u. } 100^\circ$ . — Der Temp.-Koeffizient der Überspannung des Wasserstoffs an der Tropfkathode ist bemerkenswert hoch ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ V/Grad}$ ), größer als alle anderen bestimmten Temp.-Koeffizienten. Allgemein zeigt sich, daß die Abscheidung des Wasserstoffs an Kathoden mit großer Überspannung wesentlich anderen Charakter hat als an solchen, die reversible Abscheidung gestatten. Das scheint mit der Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit zusammenzuhängen, die sich bekanntlich bei  $10^\circ \text{ Temp.}$ -Erhöhung auf das 2—3-fache steigert. — Die Diffusionsströme u. die Maxima auf den Stromspannungskurven treten stärker hervor bei höheren Temp.;  $CdCl_2$  zeigt das Maximum in geringstem Maße. Durch starke Konz. indifferenten Elektrolyte lassen sich die Maxima unterdrücken. — Bei andauerndem Erhitzen werden die Lsgg. verdünnter, wahrscheinlich durch Adsorption an der Glaswand. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 319—33. Juni 1929. Prag, Charles Univ. Physikochem. Inst.)

SKALIKS.

I. Pines, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil III. *Die Abscheidung des Cadmiums aus Cyanidlösungen*. (II. vgl. vorst. Ref.)  $Cd$  schlägt sich an der Hg-Tropfkathode vollständig u. reversibel aus O-freien Lsgg. seines Doppelcyanids mit K nieder, wie groß auch der Überschuß an KCN sei (Abscheidungspotential des Cd aus einer in Cd-Ionen molaren Lsg.  $-0,451 \text{ V}$ ). Aus den Änderungen des Abscheidungspotentials mit der Konz. wurden die Dissoziation des komplexen Cyanids u. die Konz. der in den Cyanidlsgg. existierenden freien einfachen

[Cd<sup>2+</sup>] mittels der NERNSTschen Formel berechnet. Die Konstante ergab sich zu  $n = 3$ , daher sind in ziemlich verd. Lsgg. hauptsächlich komplexe Anionen  $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$  gebildet, die Komplexkonstante ist  $8 \cdot 10^{18}$ . (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 387—91. Juli 1929. Prag, CHARLES Univ. Physikochem. Inst.) BLOCH.

**I. Pines**, *Polarographische Studien mit der Quecksilbertropfkathode*. IV. Die Abscheidung von Zink aus Cyanidlösungen. (III. vgl. vorst. Ref.) Zn scheidet sich aus solchen Lsgg. aus, wenn der Cyanidgeh. das Verhältnis  $4 \text{ KCN}/\text{ZnCy}_2$  nicht übertrifft. Mit keinem oder geringem Cyanidgeh. erfolgt Zn-Abscheidung bei  $-1,03 \text{ V}$  aus  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen, bei  $1,23 \text{ V}$  aus  $(\text{ZnCy}_4)^{2-}$ -Ionen u. bei  $-1,4 \text{ V}$  aus  $(\text{ZnCy}_5)^{3-}$ -Ionen. Die Konstante der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Ionenarten wurde bestimmt u. der Einfluß der Temp. u. der  $\text{H}_2$ -Entw. auf die Zn-Abscheidung besprochen. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 429—42. Aug. 1929. Prag, CHARLES-UNIV.) HANDEL.

**K. Kačirková**, *Polarographische Studien mit der Quecksilber-Tropfkathode*. V. Die Elektrodreduktion von Arsenitrioxyd in sauren Lösungen. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die polarograph. aufgenommenen Stromspannungskurven zeigen 4 getrennte Anstiegsgebiete u. 2 Maxima. Der erste Anstieg entspricht der Red. zu As, der zweite der Bldg. von Arsin. Die dritte Steigung kommt durch Adsorption der positiv geladenen Dissoziationsprodd. der arsenigen Säure zustande, während die vierte von der H-Entw. her stammt, die die H-Ionen der starken Säure erzeugen. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 477—92. Sept. 1929. Prag, CHARLES-UNIV.) HANDEL.

**J. Rasch**, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. VI. Einfluß von Fettsäuren auf das durch atmosphärischen Sauerstoff verursachte Strommaximum. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. nimmt polarograph. Strom-Spannungskurven mit der Hg-Tropfkathode auf von W., 0,001-n. KCl, 0,01-n. HCl u. 0,01-n. KOH-Lsgg., denen Lsgg. von Fettsäuren (vgl. unten) zugesetzt sind. Ein Maximum der Kurve wird erreicht bei einer Ionenkonz. in der Größenordnung  $0,5 \cdot 10^{-3}$ -n., ebenso wie bei starken Elektrolyten. Das Maximum wird unterdrückt durch die undissoziierten Moll. u. zwar um so mehr, je höher das Mol.-Gew. der Fettsäure ist. Die Anionen der niederen Fettsäuren scheinen nach den Verss. in alkal. Lsg. das Maximum nicht zu beeinflussen, wohl aber sehr stark die Anionen der Palmitin- u. Stearinsäure. Wenn die Unterdrückung des Maximums als Maßstab für die Adsorption an der kathod. Hg-Fläche genommen wird, werden aus 0,5-n. Ameisensäure, (Essigsäure unsicher), 0,24-n. Propionsäure, 0,06-n. Buttersäure (n.), 0,016-n. Valeriansäure (n.), 0,03-n. Isovaleriansäure u.  $<10^{-5}$ -n. Palmitin- oder Stearinsäure gleiche Mengen adsorbiert. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 560—70. Okt. 1929. Prag, Karls-Univ., Physikal-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Walther Gerlach**, *Magnetische Widerstandsänderung und spontane Magnetisierung*. Auf Grund von Messungen an Ni (+0,6% Mn) wird festgestellt, daß bei Temp. nahe unterhalb des CURIE-Punktes ein longitudinales magnet. Feld eine Abnahme des Widerstandes bewirkt. Dies wird auf die Zunahme der „wahren“ Magnetisierung zurückgeführt. (Ztschr. Physik 59. 847—49. 29/1. 1930. München, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**Richard Gans**, *Über den Diamagnetismus ferromagnetischer Medien*. Die Anschauungen von WILHELM WEBER (1847) von dem Unterschied zwischen Para- (bzw. Ferro-)Magnetismus u. Diamagnetismus gelten — abgesehen von der Veränderung der Ausdrucksweise — im wesentlichen noch heute. Ein magnet. genügend gesätt. Ferromagnetikum müßte bei Steigerung des Feldes sein diamagnet. Verh. offenbaren, da prakt. bereits parallel stehende molekulare Stromkreise nicht weiter gerichtet werden können. Dies konnte in von Ernst Czerlinsky ausgeführten Verss. an Permalloy (KRUPP) u. Mu-Metall (AEG.) verifiziert werden. Bei äußeren Feldern von etwa 8000 Gauß überwiegt bei einer kleinen Feldänderung der Einfluß der LARMOR-Präzession über die Orientierung der vorhandenen magnet. Momente, das Material ist diamagnet., während es unterhalb der angegebenen Feldstärke ferromagnet. ist. (Naturwiss. 18. 184—85. 21/2. 1930. Königsberg, II. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

**L. F. Bates**, *Die magnetischen Eigenschaften einiger Manganverbindungen*. Vf. untersucht die magnet. Eig. eines Manganphosphids u. Manganarsenids ( $\text{MnP}$  u.  $\text{MnAs}$ ) oberhalb ihrer krit. magnet. Punkte, wo beide Substanzen stark paramagnet. sind. Beim Arsenid ist die Suszeptibilität im Bereich von  $90$ — $130^\circ$  prakt. konstant, wonach das WEISSsche Gesetz gilt. Vf. diskutiert die Natur der von dieser Substanz gezeigten Temp.-Hysteresis u. erklärt sie mit der Ggw. schwach gebundener Arsenik-

teilchen. Für das Phosphid gilt angenähert das WEISSsche Gesetz. (Philos. Magazine [7] 8. 714—32. Nov. 1929. London, Univ.) FRANKENBURGER.

**N. v. Raschevsky**, *Über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse und die dadurch hervorgerufenen Hystereserscheinungen.* (Vgl. C. 1930. I. 477.) Diskussion der früher (C. 1919. II. 1138) gegebenen Differentialgleichung für die Veränderung eines sich nicht im Gleichgewicht befindenden thermodynam. Systems. Wegen der endlichen „Einstellungszeit“ des Gleichgewichtes folgt jedes System den Veränderungen der äußeren Bedingungen mit einer Verzögerung. Dadurch entstehen bei großen „Einstellungszeiten“ Nachwirkungs- u. Hystereseeffekte. Hieraus ergibt sich, daß eine äußere Einw. eine Schwelle überschritten haben muß, damit das System von einem Gleichgewichtszustand in den nächsten übergeht. Nach Überschreitung der Schwelle muß auch die äußere Einw. noch eine gewisse Zeit andauern, um einen irreversiblen Effekt zu bewirken. (Ztschr. Physik 60. 237—42. 14/2. 1930. East Pittsburgh, Pa., Res. Dep. WESTINGHOUSE El. & Mfg. Co.) LESZYNSKI.

**James A. Beattie**, *Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten.* IV. Eine Gleichung, die das Volumen als explizite Funktion von Druck und Temperatur ausdrückt. (III. vgl. C. 1929. I. 853.) Während in den bisher gegebenen Gleichungen  $v$  als Funktion von  $V$  u.  $T$  gegeben wurde, wird jetzt  $V = f(p, T)$  gesetzt; man erhält  $V = n \cdot RT/p + n\beta/R \cdot T + n\gamma \cdot p/R^2 \cdot T^2 + n\delta \cdot p^2/R^3 \cdot T^3$ . Die Bedeutung von  $\beta$ ,  $\gamma$  u.  $\delta$  entspricht den früheren Ausdrücken. Wertet man die vorhandenen Kompressibilitätsmessungen aus, indem man die schon früher bestimmten Werte für  $\beta$ ,  $\gamma$  u.  $\delta$  einsetzt, so erhält man für die Messungen, die hoch über der krit. Temp. liegen, gute Werte; bei Messungen unterhalb der krit. Temp. dagegen sind die Abweichungen ziemlich groß, z. B.  $\text{CO}_2$  4,5%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  12,4%. Es ist daher besser, die Koeffizienten aus den Kompressibilitätsmessungen auszurechnen. — Die Gleichung kann auch — ähnlich wie die  $p$ -Gleichungen — für Gemische benutzt werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 16. 14—19. Jan. 1930. Massachusetts, Inst. of Techn.) KLEMM.

**Koloman Széll**, *Über die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase.* Es wird die Schwankung der Rotationsenergie mehratomiger Gase bei hoher Temp. berechnet. Im ersten Teil der Arbeit wird die auf die einzelnen Rotationskoordinaten bezügliche Rotationsenergieschwankung aus der BOLTZMANN-GIBBSschen Gleichung bestimmt. Im zweiten Teil wird die auf die einzelnen Moll. bezügliche Schwankung der Rotationsenergie aus der Verteilungsfunktion der Moll. mit Hilfe der quantenmäßig möglichen Energiewerte der Moll. berechnet. Die erhaltenen Gleichungen sind ident. mit den aus dem BOLTZMANNschen Prinzip gefolgerten. (Ztschr. Physik 60. 210—17. 14/2. 1930. Klausenburg.) LESZYNSKI.

**A. Zmaczynski und A. Bonhoure**, *Über die Siedetemperatur des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.* Zwei Ebullioskope nach SWIETOSLAWSKI mit Widerstandsthermometern sind mit einem großen Rezipienten verbunden, dessen Druck mittels Barometer u. W.-Manometer bestimmt wird. Genauigkeit der Temp.-Best. 0,001 bis 0,002°, Meßbereich 683—832 mm Hg.  $\Theta = 57,2587 + 0,0793 722 \cdot p - 35,5273 \cdot 10^{-6} \cdot p^2 + 6,6950 \cdot 10^{-9} \cdot p^3$  ( $p = \text{mm Hg}$ ). Die Zahlen liegen zwischen denen von CHAPPUIS u. von HOLBORN u. HENNING, aber ersteren näher. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 1069—70. 9/12. 1929.) W. A. ROTH.

**F. Bourion und E. Rouyer**, *Ebullioskopische Untersuchung der molekularen Gleichgewichte des Resorcins in Calciumchloridlösungen.* (Vgl. C. 1929. II. 397.) Die Konz. des Resorcins wird zwischen 0,50 u. 2,00, die des  $\text{CaCl}_2$  zwischen 0,25 u. 0,6125 molekularnormal variiert. Die ebullioskop. Konstante wächst mit der  $\text{CaCl}_2$ -Konz. u. ist etwa so groß wie in einer entsprechenden  $\text{NaCl}$ -Lsg. Die Gleichgewichtskonstanten sind für die bisher untersuchten Chloridlsgg. ziemlich gleich, nur in  $\text{LiCl}$ -Lsgg. ist die Konstante  $K_3$  ( $\text{Resorcin}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ Resorcin}$ ) auffallend klein. Aus der Erhöhung der ebullioskop. Konstanten wird auf starke Ionenhydratation geschlossen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 1081—82. 9/12. 1929.) W. A. ROTH.

**F. Bourion und Ch. Tuttle**, *Kryoskopische Bestimmung der molekularen Gleichgewichte des Resorcins in wäßrigen Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid.* (Vgl. C. 1929. II. 840.) Weit ausführlicher als C. 1929. II. 397. Mehr Einzeldaten, die Schlußfolgerungen eingehender motiviert, mehr Einzelheiten der Berechnungen. Man kann für Lsgg. als Lösungsm. kryoskop. u. ebullioskop. Konstanten berechnen, sie sind aber bei Salzlsgg. größer als in W., weil die Salze W. mit Beschlag belegen (bei 0° stärker als bei 100°). Zwischen dem Verh. einer Neutralsalzlsg. als kryoskop.

Lösungsm. u. anderen Eig., namentlich der Ionenaktivität besteht ein Parallelismus. (Journ. Chim. physique 26. 291—311. 25/6. Nancy, Fac. des Sciences.) W. A. ROTH.

R. Deaglio und M. C. Montù, *Die spezifische Wärme des Ricinusöls*. Ein früher bestimmter Wert (WACHSMUTH 1893) ist unbrauchbar. Vff. messen elektr. in einem WEINHOLD-Becher u. finden bei 50° 0,50<sub>5</sub>, bei 70° 0,52<sub>6</sub>. (Ztschr. techn. Physik 10. 460—61. 1929. Turin, R. Scuola Ingegn.) W. A. ROTH.

Jules Lemoine et Auguste Blanc, *Traité de physique générale et expérimentale d'après le cours du Conservatoire national des arts et métiers*. Vol. I. Mécanique-Chaleur. Paris: Léon Eyrolles 1930. (862 S.) 8°.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Rafael Garriga, *Die Erscheinungen der Oberflächenspannung und ihre praktische Bedeutung*. Kurze Übersicht. (Afinidad 9. 49—50. Juli 1929.) WILLSTAEDT.

J. Eisenbrand, *Über eine neue Deutung der Elektrocapillarkurven von Thalliumamalgamen*. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von einem angelegten äußeren Felde wird bei Tl-Amalgam u. reinem Hg untersucht. Vf. zeigt, daß die Kurven von Amalgamen verschiedener Zus. sich alle in einem Punkt schneiden müssen, sofern das Amalgam sich nur aus zwei Teilchensorten zusammensetzt. Die experimentell erhaltenen Kurven werden mit den theoret. berechneten verglichen. Die Berechnung beruht auf der Annahme, daß sich die Elektrocapillarität, wie auch die Lichtabsorption u. Ähnliches einer Mischung additiv aus denen der Komponenten zusammensetzt. Beobachtung u. Erfahrung stimmen im allgemeinen innerhalb der Meßfehler überein. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 144. 463—75. Nov. 1929.) J. LANGE.

O. Schrenk, *Die Strömungsverhältnisse in Flüssigkeiten mit größerer Viscosität*. Fortsetzung zu C. 1930. I. 1447. (Kunstseide 12. 47—51. Febr. 1930.) SÜVERN.

Reinhold Fürth, *Über die Messung der Viscosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung*. Es wird vorgeschlagen, die vom Vf. angegebene sehr einfache Methode der „doppelseitigen mittleren Erstpassagezeiten“ zur Messung der Brownschen Bewegung von Einzelteilchen (Ann. Physik [4] 53 [1917]. 177) dazu zu benutzen, um die Viscosität äußerst kleiner Fl.-Mengen zu bestimmen. Die Theorie der Präzision dieser Methode wird entwickelt. (Ztschr. Physik 60. 313—16. 19/2. 1930. Prag.) LESZYNSKI.

Harold S. Davis und Reuben Schuler, *Die relativen Absorptionsgeschwindigkeiten der gasförmigen Olefine in Schwefelsäure bei 25°*. In einem speziellen App. (Abbildung) wurde die Geschwindigkeit der Absorption von Äthylen, Propylen, Buten-1, Buten-2, Isobutylen, Trimethyläthylen u. Isopropyläthylen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° unter konstantem Vol. gemessen, indem die Änderung des Gasdrucks mit der Zeit verfolgt wurde. Die gegen die Absorptionsperioden aufgetragenen Logarithmen der Olefindrucke bilden gerade Linien, d. h. die in der Einheitszeit absorbierte Gasmenge war dem Partialdruck des Olefins proportional. Bei Rotation des Rk.-Gefäßes war die Zunahme in der Absorption der an der Glaswand neugebildeten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Oberfläche weitgehend proportional. Zur Vergleichbarkeit der Absorptionsgeschwindigkeiten von Fällen, bei denen verschieden große Säureoberflächen dem Olefin ausgesetzt oder verschiedene Gasvoll. benutzt waren, wurde es für zweckmäßig erachtet, spezif. Absorptionskoeffizienten (C) zu errechnen. Bei konstantem Druck stellen sie die von 1 qcm Säureoberfläche in 1 Sek. absorbierten cem Gas dar. Bei der Absorption von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde C nicht stark beeinflußt von der Geschwindigkeit der Erneuerung der Säureoberfläche oder von der Stärke der durch Rotation verursachten Bewegung. Einen starken Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit hatte eine 9-fache Vergrößerung des Säurevol., woraus zu schließen ist, daß die Rk. zwischen der Säure u. den Olefinen sich ganz in einem sehr dünnen Film an der Oberfläche der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abspielt. Die Gase erreichten niemals die Hauptmenge der Fl. Es ist daher ratsam, Vorsicht zu üben beim Ziehen von Schlüssen in bezug auf die Rk.-Geschwindigkeiten von Gasen aus deren Absorptionsgeschwindigkeiten in Fl., in denen sie wl. sind. — Vff. besprechen zum Schluß die Fehlerquellen in den Olefinabsorptionsverss. von MICHAEL u. BRUNEL (Amer. Chem. Journ. 41 [1909]. 118, vgl. a. C. 1928. II. 2638) u. von DOBRJANSKI (C. 1926. I. 2291). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 721—38. Febr. 1930. Cambridge, Mass. Inst. of Techn.) BEHRLE.

E. Heymann und E. Boye, *Adsorption aus Lösungen und Polarität des Lösungsmittels*. Zur Unters. der Beziehungen zwischen der Adsorption in Lsgg. u. der Polarität

der Moll. des Lösungsm. bestimmen Vff. die Adsorption verschiedener Stoffe an weitgehend gereinigter Kohle in zahlreichen Lösungsmm. Bei einer Reihe von Stoffen (Fettsäuren, Benzoesäure, in manchen Fällen auch Jod) sank — wie zu erwarten — die Adsorbierbarkeit mit steigendem Dipolmoment des Lösungsm. In anderen Fällen (insbesondere bei Aminen) versagte diese Regelmäßigkeit vollkommen. Die Gründe hierfür liegen einerseits darin, daß die Polarität der Lösungsmittelmoll. nicht nur die Adsorption, sondern auch den Molekularzustand des gel. Stoffes beeinflusst, andererseits darin, daß nicht nur das permanente Moment, sondern auch das an der Grenzfläche des Adsorbens induzierte Moment (Deformationspolarisation) eine Rolle spielt. Übersichtlicher liegen die Verhältnisse, wenn man ein u. denselben Stoff in variablen Gemischen zweier Lösungsmm. auflöst u. die Adsorption an Kohle untersucht. In diesem Falle tritt die gesuchte Beziehung deutlich in Erscheinung. (Naturwiss. 18. 157. 14/2. 1930. Frankfurt a. M., Inst. f. Physik. Chemie d. Univ.) LESZYNSKI.

## B. Anorganische Chemie.

**P. Harteck**, *Methode zur Reindarstellung von Stickstoff*. Bei den üblichen Methoden der Reinigung von  $N_2$ -Gas sind die letzten Reste Sauerstoff u. Stickoxyd schwer zu entfernen. Vff. geht daher von reinem (verflüssigten) Ammoniak aus u. zers. dieses an einem auf 1000° erhitzten Ni-Katalysator in  $N_2 + H_2$ . Nachdem die geringen Mengen von unzersetztem  $NH_3$  mit fl. Luft ausgefroren sind, wird aus dem verbleibenden Gasgemisch fester Stickstoff ausgefroren u. so vom Wasserstoff getrennt. Zum Ausfrieren des Stickstoffs diente fl. Luft unter vermindertem Druck (Ölpumpe). Zum Entfernen des vom festen  $N_2$  festgehaltenen  $H_2$  genügt es, 10% des festen  $N_2$  absieden zu lassen. Das erhaltene Gas enthält sicher keine größeren Verunreinigungen als 0,0015% Argon oder 0,0010%  $O_2$  oder 0,0005% einer Substanz mit geringem Sättigungsdruck. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 427—29. 5/2. 1930. Berlin-Gdahlern, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) KLEMM.

**Ernst Berl** und **H. H. Saenger**, *Über das System  $N_2O_5$ - $HNO_3$* . Vff. zeigen, daß sich durch Auflösen von kristallisiertem  $N_2O_5$  in 100%ig.  $HNO_3$  höchstkonz. Säuren herstellen lassen, die kaum durch  $N_2O_4$  verunreinigt sind. Die Löslichkeit hat bei 90% Gesamt- $N_2O_5$  — nahezu entsprechend einem Verhältnis von  $N_2O_5$ -4  $HNO_3$  (89,96% Gesamt- $N_2O_5$ ) — ihre Grenze erreicht. Von diesen Säuren bestimmen Vff. neben der chem. Zus. das spezif. Gew., die elektr. Leitfähigkeit, den Dampfdruck, Kp., F., die Lsg.-Wärme, spezif. Wärme u. das Verh. gegen *Schmiedeeisen*, *Gußeisen* u. *V2A-Stahl*. Die untersuchten Werkstoffe kommen, da sie Zerfall der Säure in Nitrosäure begünstigen u. dabei selbst korrodieren, für Aufbewahrung kaum in Frage, am ehesten noch Gußeisen mit Gußhaut. Das spezif. Gew. von  $N_2O_5$  wurde bei 0° mit 2,05 festgestellt. (Monatsh. Chem. 53/54. 1036—56. Okt. 1929.) FRBG.

**I. Newton Kugelmass**, *Bestimmung der tertiären Dissoziationskonstante der Phosphorsäure*. Unters. der Hydrolyse von  $Na_3PO_4$ - u.  $K_3PO_4$ -Lsgg. ergibt die tertiäre Dissoziationskonstante der  $H_3PO_4$  zu  $1,02 \times 10^{-12}$  bei 20° u.  $1,48 \times 10^{-12}$  bei 38°. Der aus Daten über die elektrometr. Titration der  $H_3PO_4$  u. aus Formeln von VAN SLYKE berechnete Wert beträgt  $0,97 \times 10^{-12}$ , anscheinend bei Zimmertemp. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 129—31. Nov. 1928. New York, The 5th Avenue Hospital, Departm. of Pediatric Res.) KRÜGER.

**H. Gall** und **J. Schüppen**, *Über die Valenzgrenze bei Phosphorcyaniden und Phosphorhodaniden*.  $P(CN)_3$  gewinnt man am besten aus  $AgCN$  u.  $PCl_3$  im Einschlußrohr. Es hydrolysiert zu  $P(OH)_3$  u.  $HCN$ , daneben entstehen — je nach den Vers.-Bedingungen wechselnde — geringe Mengen Phosphorwasserstoff. —  $P(CN)_5$  ist aus  $PCl_5$  u.  $AgCN$  nicht zu erhalten; es bildet sich dabei nur  $P(CN)_3$  u.  $(CN)_2$ ; dagegen ließ sich  $P(CN)_5$  aus  $P(CN)_3$  u. fl.  $(CN)_2$  im geschlossenen Rohr synthetisieren; es hat bei  $-39,5^\circ$  einen Dissoziationsdruck von 12,3—12,5 mm, ist also recht unbeständig. — Analog wie  $P(CN)_3$  läßt sich auch  $P(SCN)_3$  gewinnen als farblose, ölige Fl., die auch bei Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit — namentlich am Licht — sich bald unter Abscheidung fester Rk.-Prodd. zersetzt, die in der Hauptsache aus polymerem Rhodan bestehen. F.  $\sim -4^\circ$ . Das Mol.-Gew. in Bzl. war n. Die Hydrolyse verläuft n., aber außerordentlich langsam. Die Synthese von  $P(SCN)_5$  gelang nicht. — In der Reihe F, Cl, Br, CN, J, SCN liegt also die Grenze der Beständigkeit der Phosphorpentahalogenide beim  $P(CN)_5$ , das eben noch beständig ist. Es wird dies auf die räumlichen Verhältnisse zurückgeführt. Nimmt man ein Nullpunktsvol. des P von 11,5 cem an,



so lassen sich um eine Kugel von diesem Vol. bei vollständiger Bedeckung 5 Kugeln von dem Maximalvol. 32,5 ccm herumlagern; das Rhodan hat ein Vol. von 35 ccm, überschreitet demnach diese Grenze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 482—87. 5/2. 1930. München, Techn. Hochschule.)

KLEMM.

**Ernst Jänecke**, *Über das reziproke Salzpaar  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und seine wäßrigen Lösungen.* Nach Verss. gemeinsam mit **Klippel**. Es wurde ein vollständiges Löslichkeitsbild des genannten Salzpaars gegeben. Dazu wurden zunächst von dem Grenzsystem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Isothermen bei 0° u. 50° aufgenommen (über 25 u. 30° vgl. **WESTON**, C. **1923**. III. 726); Bodenkörper ist stets ein Mischkristall. Neu untersucht wurde ferner das System  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei 0, 25 u. 50°; Bodenkörper sind  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KNO}_3$ . — Die Unters. der gesätt. Lsgg. die aus 3 oder 4 Salzen hergestellt waren, erfolgte so, daß man zu genau bekannten Mengen soviel abgemessenes W. gab, bis alles bis auf einen geringen Rest gel. war. Die Zus. des Restes wurde dann ermittelt. So erhielt man ein vollständiges Bild von den Kryohydraten bis 50°. Besonders bemerkenswert ist das Auftreten von Mischkristallen zwischen dem bekannten Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. einem Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Das letztere ist frei von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht herstellbar, sondern immer metastabil. — Schließlich werden die für 25° gewonnenen Ergebnisse eingehend diskutiert. (Ztschr. angew. Chem. **42**. 1169—72. 28/12. 1929. Oppau, I. G. Farbenind.)

KLEMM.

**Gerhart Jander und Franz Busch**, *Über die Gewinnung von Rubidium- und Caesiumpräparaten aus dem Carnallit.* II. (I. vgl. C. **1929**. I. 2398.) Durch fraktionierte Fällung mit A. in der Hitze läßt sich  $\text{RbCl}$  u.  $\text{CsCl}$  bis zu einem Verhältnis von 3:2 oder 1:1, je nach dem ursprünglichen Mengenverhältnis, trennen. Aus dem Filtrat läßt sich das  $\text{CsCl}$  mit  $\text{SbCl}_3$  fällen. Der Nd. wird im  $\text{HCl}$ -Strom unter Erwärmen zers., wobei  $\text{CsCl}$  als Rückstand hinterbleibt. Die Flüchtigkeit von  $\text{RbCl}$  beträgt bei 1-std. Versuchsdauer in einem  $\text{HCl}$ -Strom von 5—8 Blasen pro Sekunde bei 400° 0,0%, bei 470° 0,1%. — Für  $\text{CsCl}$  lauten die entsprechenden Werte bei 450° 0,3%, bei 510° 16%. — Bei Aufarbeitung eines aus künstlichem Carnallit nach dem früher beschriebenen Verf. gewonnenen Silicomolybdatnd. ergaben sich aus insgesamt 16 g Alkalichloridgemisch bei Fällung mit A. in 3 Fraktionen, die 30%<sub>ig</sub>, 67%<sub>ig</sub> u. 80%<sub>ig</sub> in bezug auf  $\text{RbCl}$  waren, insgesamt 7,31 g  $\text{RbCl}$  neben 5,31 g  $\text{KCl}$ . Diese Fraktionen waren frei von Cs. — Das Filtrat ergab, mit  $\text{SbCl}_3$  gefällt, 45 mg  $\text{CsCl}$ , das sich im Spektroskop als prakt. frei von  $\text{Rb}$  u.  $\text{K}$  erwies. — Daraus ergibt sich, daß von dem zu etwa 0,02% im natürlichen Carnallit vorhandenen  $\text{RbCl}$  nur 0,8%  $\text{CsCl}$  ist. — Es wird eine verbesserte Vorschrift für die Darst. einer sauren Natriumsilicomolybdatlsg. angegeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **187**. 165—76. 27/2. 1930. Göttingen, Anorgan. Abt. d. allgem. chem. Univ.-Lab.)

GRASSHOFF.

**G. Jantsch**, *Thermischer Abbau von seltenen Erd(III)halogeniden.* (Vgl. C. **1930**. I. 186.) Bei 0,01 mm Hg beginnt  $\text{SmJ}_3$  bei 560° J abzuspalten; der Abbau zu reinem  $\text{SmJ}_2$  ist bei 750° vollzogen. Der Abbau des  $\text{SmBr}_3$  beginnt bei etwa 860°. Die Ergebnisse zeigen, daß die Auffassung der Dihalogenide der seltenen Erden als Subhalogenide vom Typus der Subhalogenide des Ag (**PRANDTL**) unzutreffend ist. (Naturwiss. **18**. 155. 14/2. 1930. Graz.)

LESZYNSKI.

**J. H. de Boer und J. D. Fast**, *Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide.* II. Näheres über Zirkonium. (I. vgl. C. **1926**. II. 725.) Die Red. von  $\text{ZrCl}_4$  durch Behandlung von  $\text{ZrO}_2$  im Strom von  $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$  erhalten, mit Na bei 850° unter Luftausschluß, ergibt ein teilweise zusammengesetztes Rohzirkon. Bei Verarbeitung nach dem früher mitgeteilten Verf. (vgl. C. **1926**. II. 725) erhält man ein sehr duktiles Metall von hohem Glanz. Die Red. von  $\text{ZrO}_2$  mit Ca + Na oder Mg + Na unter denselben Bedingungen bei 1300° liefert, wenn für vollständige Abwesenheit von Si, Al, Fe gesorgt ist, Zr mit denselben Eigg. Durch Red. von  $\text{ZrO}_2$  mit Na +  $\text{BaCl}_2$  wie oben bei 1300° erhält man ein äußerst feines Metallpulver, welches auch nach der Weiterverarbeitung nach dem Jodidverf. kein reines, duktiles Zr ergibt. Bei Red. von  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  nach dieser Methode erhält man dagegen in sehr guter Ausbeute reines, sehr duktiles Zr. Es wird eine einfache Apparatur angegeben, die es gestattet, das Rohmetall vor der Rk. mit Jod zu entgasen, u. das reine Metall fraktioniert in verschiedenen Reinheitsgraden an verschiedenen Wolframseelen anwachsen zu lassen. — Vers., Zr direkt aus  $\text{AlCl}_3 + \text{ZrCl}_4$  darzustellen, schlugen fehl. — Spezif. Gewicht des Zr  $6,52 \pm 0,01$ ; Temp.-Koeffizient des elektr. Widerstandes zwischen 0° u. 100°  $0,428 \cdot 10^{-2}$  bis  $0,438 \cdot 10^{-2}$ . (Ztschr. anorgan. allg.

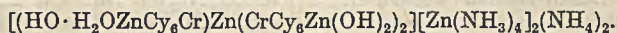
Chem. 187. 177—89. 27/2. 1930. Eindhoven, Naturkundig Lab. der N. V. PHILIPS Gloeilampenfabrieken.) GRASSHOFF.

J. H. de Boer und J. D. Fast, *Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide*. III. *Hafnium*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von  $\text{HfCl}_3$ , analog  $\text{ZrCl}_3$ , durch Chlorierung der Oxyde, geht ziemlich schwer vor sich. Dabei tritt Anreicherung des etwa als Verunreinigung vorhandenen Zr im Rk.-Prod. ein. Hochprozentiges Rohhafnium wurde erhalten aus Hafniumoxyd mit guter Ausbeute nach den verschiedenen, beim Zr angegebenen Verff. Um reines Hf zu erhalten, wurde Hafniumoxyd mit  $\text{Ca} + \text{Na}$  reduziert, u. das Rohmetall über das Jodid weiter gereinigt. — Das erhaltene Metall wurde mit  $\text{Cl}_2$  in  $\text{HfCl}_4$  überführt, u. dieses wieder mit Na reduziert. Dieses zweite Rohmetall wurde wieder über das Jodid in bekannter Weise gereinigt. Es wurde ein sehr duktiles, hochglänzendes Metall erhalten. Spezif. Gewicht 13,30; elektr. Widerstand bei  $0^\circ$   $0,30 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ; Temp.-Koeffizient der elektr. Leitfähigkeit  $439 \cdot 10^{-5}$ . Bei höheren Temp. wurde abnormales Verh. des elektr. Widerstandes gefunden. Der Temp.-Koeffizient des elektr. Widerstandes zwischen  $0$ — $100^\circ$  für einige Hf-Zr-Legierungen wird angegeben. — Der A-Wert der RICHARDSONSchen Formel der Elektronenemission liegt für Hf u. Zr anormal hoch. Atomvolumen von Hf 13,42; F.  $2500^\circ$  absol. — Eine Tabelle der physikal. Konstanten von Zr u. Hf. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 187. 193—208. 27/2. 1930. Eindhoven, Naturk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) GRASSHOFF.

J. H. de Boer und J. Broos, *Die Reindarstellung der Hafniumsalze*. Bis zu einer Konz. von 60% Hafniumphosphat neben 40% Zirkonphosphat wird nach der Flußsäure-Boraxmethode angereichert. Aus der flußsauren Lsg. dieser Phosphate werden die Hydroxyde mit NaOH gefällt u. fluor- phosphor- u. borsäurefrei gewaschen. Nach Lösen in HCl wird wieder als Phosphat gefällt u. nach der Schwefelsäuremethode fraktioniert getrennt, bis die ziemlich ungenaue Röntgenanalyse 100% Hafniumphosphat anzeigt. Dieses Hafniumphosphat wird nochmals mit HF u. KOH in Hydroxyd überführt, mit HCl u.  $\text{NH}_3$  umgefällt u. in bekannter Weise von  $\text{SiO}_2$  getrennt. Aus dem Filtrat erhält man weiße Krystalle von  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , die durch Glühen in Oxyd übergeführt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 187. 190—92. 27/2. 1930. Eindhoven, Naturk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) GRASSHOFF.

Hans Reihlen und Friedrich Kraut, *Über komplexe Cyanide*. IV. *Schwermetallverbindungen der Chrom-(III)-cyanwasserstoffsäure*. (III. vgl. C. 1930. I. 1754.) Die Cr(III)-cyanwasserstoffsäure verhält sich in neutraler u. ammoniakal. Lsg. durchaus analog den entsprechenden  $\text{Fe}^{+++}$ - u.  $\text{Co}^{+++}$ -Verbb., nur daß die entstehenden mehrkernigen Komplexe bei den Cr-Verbb. viel unbeständiger sind. Das Berlinerblau u. die swl. Fällungen der Hexacyanosenen mit Schwermetallen gehören zu der Klasse der mehrkernigen Komplexe. Der zweikernige Komplex, der z. B. aus  $\text{FeCy}_6$  u. einem Schwermetallion entsteht, ist je nach der Wertigkeit des reagierenden Metalls zweibas. [ $\text{Fe}^{++}\text{Cy}_6\text{Zn}$ ] $\text{K}_2$ , einbas. ( $\text{Fe}^{++}\text{Cy}_6\text{Cd}$ )K, oder ein Nichtelektrolyt ( $\text{Fe}^{++}\text{Cy}_6\text{Fe}^{++}$ ). Diese Komplexe werden als Individualgruppen bezeichnet. Läßt man auf  $\text{Fe}^{++}$ - bzw.  $\text{Fe}^{+++}$ -Cyanalkalium Zn- bzw. Cd-Salz in der Wärme einwirken, so erhält man nicht [ $\text{Fe}^{++}\text{Cy}_6\text{Zn}$ ] $\text{Zn}$  bzw. [ $\text{Fe}^{++}\text{Cy}_6\text{Cd}$ ] $\text{Cd}$ , was eintreffen müßte, wenn ein einfacher Ersatz des Alkalis durch Schwermetallionen stattgefunden hätte, sondern man erhält alkalihaltige Körper, welche (unter der Annahme, daß auch hier das Alkali ionogen gebunden wird) formuliert werden als  $\text{K}_2[(\text{ZnCy}_6\text{Fe}^{++})_2\text{Zn}]$  bzw.  $\text{K}[(\text{CdCy}_6\text{Fe}^{++})_2\text{Cd}]$ . Der neue Komplex ist also durch symm. Anlagerung von 2 bzw. 3 Individualgruppen an Zn bzw. Cd entstanden. Daß die Anlagerung u. nicht die Salzbdg. das Wesentliche ist, erhellt z. B. aus der Tatsache, daß bas.  $\text{Fe}^{+++}$ -Rhodanid mit ( $\text{Fe}^{+++}\text{Cy}_6\text{Fe}^{+++}$ ), welches als Nichtelektrolyt keine Salze bilden kann, wohl das Anlagerungsprod. [ $(\text{Fe}^{+++}\text{Cy}_6\text{Fe}^{+++})_2\text{Fe} \leftarrow \overset{\text{O}}{\text{SCN}} \right] + 30 \text{H}_2\text{O}$  lieferte. Auch bildet sich die unl. Verb. ( $\text{Fe}^{+++}\text{Cy}_6\text{Fe}^{+++}$ ) aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  u.  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  sehr viel langsamer, als dieses der Fall sein dürfte, wenn es ein Salz wäre. Der Beweis für den Bau der Komplexe im Sinne obiger Formeln erfolgt durch den Abbau der Cd-, Zn-, Co-, Ni-, Cu-Verbb. mit Ammoniak, wobei angenommen wird, daß in einem Ammoniakat die Zahl der ionogen gebundenen ammoniakatbildenden Schwermetallatome gleich oder kleiner ist als der Quotient aus der Zahl der angelagerten Ammoniakmoll. u. der Koordinationszahl des Schwermetallatoms. Da (bei reichlichem Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  $\text{NH}_4\text{OH} + [(\text{CrCy}_6)_2\text{Cd}_3 + \text{aq}]$  die Verb.  $(\text{CrCy}_6)_2\text{Cd}_3 + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ergibt u. die Koordinationszahl des Cd

hierbei 6 ist, so ist hier höchstens ein Cd ionogen gebunden, u. die einfachste Formulierung der erhaltenen Verb. ist  $[\text{CrCy}_6\text{Cd}]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die entsprechende Hexammincellverb. enthält 12  $\text{H}_2\text{O}$ . Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gehen beide über in das wasserfreie Tetramminsalz von der Formel  $[\text{CrCy}_6\text{Ni}]_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]$ . Während bei den  $\text{Fe}^{+++}$ - u.  $\text{Co}^{+++}$ -Cyan-Cd-Verbb. die Steigerung der  $(\text{NH}_4)^+$ - u.  $(\text{OH})^-$ -Ionenkonz. keine Steigerung der Ammoniakaufnahme bewirkte, erhält man dadurch bei den Cr-Cyaniden das Tetrammin- u. Hexammin-Cd-Salz  $[\text{CrCy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$ . Das abweichende Verh. der Cr-Verbb. beruht auf einer viel geringeren Beständigkeit der Individualgruppe. Die Spaltung:  $[\text{Cr}(\text{Cy}_6)_2][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3 = (\text{CrCy}_6\text{Cd})_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] + 8 \text{NH}_3$  geht sehr leicht vor sich. Läßt man Cd-Salz auf  $[\text{CrCy}_6]\text{K}_3$  einwirken, so erhält man  $(\text{CrCy}_6)_3\text{Cd}_7(\text{OH})_5 + 12 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Da nur 12  $\text{NH}_3$  aufgenommen werden, können von den 7 Cd-Atomen nur 3 als  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]$  gebunden sein; 3 Cr- u. 4 Cd-Atome bilden das Anion, welches also die Zus. hat:  $[\text{Cr}_3\text{Cy}_{18}\text{Cd}_4(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$ , woraus sich die Formel mit 6 bas. Anion ergibt:  $[(\text{OH})_2\text{CdCy}_6\text{Cr}_2\text{Cd}(\text{CrCy}_6\text{CdOH}_2\text{OH})][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3$ . Ist die Cd-Konz. geringer, so erhält man die Verb.  $[(\text{HO})_2\text{CdCy}_6\text{Cr}_3\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{NH}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Daß dieses so sein muß, wird durch Aufstellung der entsprechenden Rk-Formeln verständlich gemacht. — Löst man „gewöhnliches“ Zn-Cr-Cyanid in verd. Ammoniak u. entfernt den überschüssigen Ammoniak über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man das entsprechende Salz des sechsbas. Anions, indem das Cd durch Zn ersetzt ist, wobei das Anion 3 Cr- u. 4 Zn-Atome enthält:



In nichtammoniakal. Lsgg. entstehen Verbb., die Vff. als:  $[(\text{CdCy}_6\text{Cr}_3\text{Cd})\text{K} + 19 \text{H}_2\text{O}$  u.  $[(\text{CdCy}_6\text{Cr}_3\text{Cd})_2\text{Cd} + aq$  formulieren. Aus den Unterss. folgt, daß auch in der neutralen Lsg. 4 Cd- usw. Atome an 3 CrCy-Gruppen nichtionogen gebunden sind. Diese Verhältnisse wurden bisher nicht erkannt, weil bei der Vereinigung von Hexacyano- u. Schwermetallsalz der stabile siebenkernige Komplex nicht sofort eintritt, sondern erst bei längerem Erhitzen. — Die Vers.-Methoden sowie die Darst.-Bedingungen u. Analysendaten einer Reihe von Salzen werden angegeben. Aus  $\text{Fe}^{+++}$ -Cyanatrium- u.  $\text{Fe}^{+++}$ -Rhodanid entsteht sofort das tiefblauschwarze unl. Pulver  $\text{Fe}_5\text{C}_{13}\text{N}_{13}\text{OS} + 30 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von  $\text{CrO}_3$  in Eisessig, Versetzen der Lsg. mit Alkohol, Eindampfen usw. u. schließlich Hinzufügen von KCN erhält man bei Innethaltung gewisser Bedingungen nach Eindampfen u. Krystallisieren das blaßgelbe Salz  $\text{CrK}_3\text{C}_6\text{N}_6$ . In schwach ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von viel Ammonsalz,  $\text{CrCy}_6$ - u. Cd-Ionen (für die Reindarst. gelten besondere Vorschriften) gewinnt man das gelb krystallisierende  $\text{Cr}_2\text{Cd}_3\text{C}_{12}\text{N}_{18}\text{H}_{18} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bei Ggw. von weniger Ammonsalz sind die Bodenkörper ammoniakreicher. Für ein so gewonnenes Prod. ergeben die Analysen:  $7 [\text{CrCy}_6\text{Cd}]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6] + [\text{CrCy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . In blaugrünen Krystallen scheidet sich die aus  $\text{K}_3\text{CrCy}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  u.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  gewonnene Verb. aus  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{Cr}_{12}\text{N}_{18}\text{H}_{18} + 12 \text{H}_2\text{O}$ , welche beim Trocknen übergeht in das Tetramminsalz  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{Cr}_{12}\text{N}_{18}\text{H}_{12}$ . Aus  $\text{K}_3\text{CrCy}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  u.  $\text{CdSO}_4$ -Lsgg. scheiden sich bei geeigneter Behandlung u. Abkühlung auf  $0^\circ$  die großen hellgelben Prismen von  $\text{Cr}_2\text{Cd}_3\text{C}_{12}\text{N}_{24}\text{H}_{36} + \text{H}_2\text{O}$  aus. Bei  $0^\circ$  krystallisiert in langen Prismen auch das Gemisch  $3 [\text{CrCy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_3 + [\text{CrCy}_6]_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Trocknen erhält man das Tetrammin-Cd-Salz  $\text{Cr}_6\text{Cd}_{12}\text{C}_{48}\text{N}_{108}\text{H}_{102} + 8 \text{H}_2\text{O}$ . Als blaßgelbes Pulver entsteht im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dem Cd-Tetrammin oder Hexamminsalz die  $\text{Cr}^{+++}$ -Cyanwasserstoffsäure  $\text{Cr}_2\text{Cd}_3\text{C}_{12}\text{N}_{10}\text{H}_{12}$ . Ausführlicher wird die Verb.  $\text{Cr}_3\text{Cd}_7\text{C}_{18}\text{N}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_8 + 3 \text{H}_2\text{O}$  behandelt. Gelbkrystallin ist der zweifellos einheitliche Körper  $\text{Cr}_3\text{Cd}_6\text{C}_{18}\text{N}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Trocknen im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsiccator erhält man den analyt. folgendermaßen zu formulierenden Körper  $[(\text{HO})_2\text{CdCy}_6\text{Cr}_3\text{Cd}][\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{1,3}(\text{NH}_4)_{4,1}\text{K}_{0,3} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{K}_3\text{CrCy}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ -Lsgg. entsteht nach Trocknen das gelbliche ll. Salz  $\text{Cr}_3\text{Zn}_6\text{C}_{18}\text{N}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_6$ . Mikrokrystallin ist der nach 1 Stde. auf dem Wasserbad entstehende gelbliche Nd. von  $\text{Cr}_3\text{Cd}_4\text{KC}_{18}\text{N}_{18} + 19 \text{H}_2\text{O}$ , während nach 5-std. Erhitzen das Gemisch  $2 [\text{Cr}_3\text{Cd}_4\text{Cy}_{17}\text{OH}]\text{K} + [\text{Cr}_3\text{Cd}_4\text{Cy}_{17}\text{H}_2\text{O}] + 55 \text{H}_2\text{O}$  entsteht. Aus  $\text{K}_3\text{CrCy}_6$  u. überschüssigem  $\text{CdSO}_4$  u. langem Schütteln usw. bildet sich  $\text{Cr}_6\text{Cd}_9\text{C}_{36}\text{N}_{36} + 73 \text{H}_2\text{O}$ , wobei der Austausch von K gegen Cd sehr langsam vor sich geht. (LIEBIGS Ann. 478. 219—34. 1/3. 1930.)

GURIAN.

G. Schikorr, Über die beim Rostvorgang auftretenden Eisenoxyde und -hydroxyde. (Vgl. C. 1929. I. 800. 1554.) Es werden die Eigg. u. Bildungsbedingungen der verschiedenen Eisenoxyde u. -hydroxyde u. ihrer verschiedenen Modifikationen besprochen. Im Rost wird sehr häufig  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  gefunden, gelegentlich auch  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . Die all-

gemeinen Bildungsbedingungen sind nicht bekannt.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  liegt bestimmt nie vor. Das schwarze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entsteht im Rost durch Red. von Ferrihydroxyd zu Ferrohydroxyd u. weiterer Rk. mit Ferrihydroxyd. Das weiße Ferrohydroxyd entsteht durch Anlegen einer äußeren EK., eventuell auch durch Restströme. — Wasserfreies, rotes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bildet sich beim Rostvorgang nur bei Temp. über  $70^\circ$ . Das schokoladenbraune, amorphe  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  konnte nur in einem Falle beobachtet werden. Zahlreiche Literaturhinweise. (Korrosion u. Metallschutz 5. Beiheft 23—25. 1929. Berlin-Dahlem, Abt. f. anorgan. Chemie d. staatl. Material-Prüfungsamtes.) GRASSHOFF.

**W. Hieber**, *Zur Charakterisierung der Eisencarbonyl- und ihrer Derivate.* (Vgl. C. 1929. I. 2029.) Beim Abbau u. gleichzeitiger Substitution des CO des Eisenpentacarbonyls erhält man mit  $\text{NH}_3$  oder Äthylendiamin unter dem „aktivierenden“ Einfluß von Pyridin *Diamintricarbonyleisen*,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$ , bzw. das *Dieisendiäthylendiamin-pentacarbonyl*,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$ . Die Einw. von Pyridin allein führt zu dem sehr  $\text{O}_2$ -empfindlichen *Dieisentripyridin-tetracarbonyl*,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ . Besonders große Rk.-Fähigkeit besitzt das polymere Eisentetracarbonyl. An das bei analogen Rkk. aus demselben sich bildende  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  können sich nicht nur Pyridin u. Amine, sondern auch Alkohole, Ketone, Aldehyde usw. anlagern. Die Verb.  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  gibt mit W. ein ätherl. Hydrat,  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit Pyridin  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{Pyr}$ . Alle diese Verbb. zeichnen sich durch eine intensive rote Farbe, ihre Löslichkeit in organ. Lösungsm. u.  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit aus. Durch Säuren werden die Tricarbonylverbb. zersetzt, zum Teil unter Bldg. von amorphen polychinonartigen Substanzen. Dadurch ist auch eine Erklärung gegeben für die Rk. von Alkoholat mit Eisenpentacarbonyl, bei der stets das Tetracarbonyl entsteht. — Die substituierten Eisencarbonyle stellen einen neuen Verbindungstyp dar, in dem sich das Metallatom in rein koordinativer Bindung befindet. Sie zeigen charakterist. Rkk. u. eignen sich deshalb gut für Modellverss. (Naturwiss. 18. 33—34. 10/1. 1930. Heidelberg, Univ.) KLEVER.

**Marcel Guillot**, *Überführung von Polonium in Chlorpoloniat durch Ammoniumchlorplumbat.* (Vgl. C. 1930. I. 1755.) Wird eine Suspension von  $\text{PtCl}_2$  in konz. HCl in der Kälte mit  $\text{Cl}_2$  gesätt., so erhält man eine gelbe Lsg. von  $\text{H}_2[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ , die einen Überschuß von  $\text{Cl}_2$  u. einen sehr großen Überschuß von HCl enthält. Bei Zusatz eines Tropfens konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. bilden sich sofort sehr feine, gelbe Krystalle (kub. Oktaeder) von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ , die in konz. HCl unl., in verd. HCl ll. sind. Waren anfänglich die Chloride von Pb u. Po vorhanden, so reißen die sich bildenden Krystalle einen Teil des Po mit; der Vorgang verläuft so, als ob zuerst  $\text{H}_2(\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)$  u. dann ein dem Pb-Salz isomorphes  $(\text{NH}_4)_2[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  gebildet würde, wobei dem Po die Valenz 4 u. die Koordinationszahl 6 zuzuschreiben ist. Doch ist es noch nicht sicher, ob dieses Po-Salz unabhängig existieren kann; mit anderen als Pb-Salzen konnten entsprechende Ergebnisse nicht erhalten werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 590—92. 3/3. 1930.) WRESCHNER.

**James E. Harris**, *Die physikalischen Konstanten des Bleis.* Alle bisher veröffentlichten Angaben über die einzelnen Konstanten sind zusammengestellt worden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 17. 282—87. Febr. 1930. New York, Bell Telephone Laboratories.) WILKE.

**W. N. Ipatjew, G. A. Rasuwajew und I. F. Bogdanow**, *Einwirkung von Wasserstoff auf metallorganische Verbindungen unter hohem Druck. I. Mitt. Einwirkung des Wasserstoffs auf metallorganische Bleiverbindungen vom Typus  $\text{PbR}_4$ .* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 335—42. 5/2. 1930. Leningrad.) KLEMM.

**Robert Schwarz und Peter W. Schenk**, *Beiträge zur Chemie des Germaniums. 2. Mitt. Germanium-Stickstoff-Verbindungen.* (I. vgl. C. 1929. II. 3116.)  $\text{GeCl}_4$  bildet mit fl.  $\text{NH}_3$  nicht Ammoniakate, sondern es wird vollständig ammoniolysiert.  $\text{Ge}(\text{NH}_2)_4$  konnte nicht gefaßt werden; man erhält nach dem Extrahieren des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mittels fl.  $\text{NH}_3$  *Germaniumdiimid*, weißes, amorphes Pulver, das sehr wasserempfindlich ist. In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geht das Diimid unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe in  $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}_2$  über, das Vff. in Analogie zum Silicium als *Germanam* bezeichnen. Oberhalb  $300^\circ$  geht dieses in *Nitrid*  $\text{Ge}_2\text{N}_4$  über; dabei bildet sich aber auch schon etwas Metall. Die Spaltung des Nitrids in Metall u.  $\text{N}_2$  ist bei  $1400^\circ$  beendet. — Die genannten Germaniumverbb. unterscheiden sich von den entsprechenden Si-Verbb. durch ihre geringere Beständigkeit. — Beim  $\text{SnCl}_4$  wurden reine Sn-N-Verbb. nicht erhalten, die Prodd. waren stets Cl-haltig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 296—300. 5/2. 1930. Frankfurt a. M., Univ.) KLEMM.

Gerhart Jander, Dietrich Mojert und Theodor Aden, *Über amphotere Oxidhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen*. VIII. Mitt. *Über Wolframate, Isopoly- und Heteropoly-Wolframsäure*. (VII. vgl. C. 1929. I. 1555.) Es wird die Aggregation der einfachen Wolframsäure zur Hexawolframsäure untersucht, sowie die — je nach Art u. Menge der sonst noch vorhandenen Säuren — weiter stattfindende Aggregation zu noch höher molekularen Substanzen von der Beschaffenheit der Diparawolframsäure-Arsensäure oder Triparawolframsäure-Diarsensäure. Damit wird ein Rk.-Verlauf untersucht, der vom molekularen Verteilungszustand ( $H_2WO_4 = 250$ ) über faßbare u. definierte Zwischenglieder ( $H_6[W_6O_{21}] = 1400$ ) beinahe bis zum kolloidalen Verteilungszustand führt ( $H_8[As_2(W_2O_7)_2] = 4400$ ). — Die Vers.-Methodik (analyt. Unters., Diffusionsvers., absorptionsspektrograph. Unters.) entspricht der der vorhergehenden Arbeiten (vgl. l. c.). — Die in der Literatur beschriebenen Parawolframate u. die Parawolframsäure erweisen sich als ident. mit den Hexawolframat- bzw. der Hexawolframsäure. Natriumpara- bzw. -hexawolframat wird dargestellt u. eingehend untersucht. Der einfache molekulare Rest  $WO_4$  geht bei  $[H^-]$ -Erhöhung ohne Zwischenglieder in den ( $W_6O_{21}$ )-Rest über. Die Bldg. der Heteropolywolframsäuren vollzieht, sich in der Weise, daß zunächst parallel der  $[H^-]$ -Erhöhung die  $WO_4$ -Reste sich zu denen der Parawolframsäure umlagern u. aggregieren, u. erst die fertigen Parawolframsäuren mit der Arsensäure, Phosphorsäure, Borsäure usw. reagieren. Es ist z. B. die Säure  $H_7[As(W_2O_7)_2]$  eine Diparawolframsäure-Arsensäure u. die bisher als  $H_7[P(W_2O_7)_2]$  aq. formulierte Säure eine Diparawolframsäure-Phosphorsäure. Bei einer zweiten großen Gruppe von Heteropolysäureverb. sind nicht 12 sondern nur 6 Reste der Wolframsäure mit der sogenannten „Stammsäure“ zusammengetreten. Hierher gehören z. B. die Perjod- u. Tellurwolframsäure  $H_2[J(WO_4)_2]$  aq. u.  $H_8[Tc(WO_4)_2]$  aq. Diese würden dann aufzufassen sein als Parawolframsäure-Perjodsäure bzw. Parawolframsäure-Tellursäure. Da sich die *Heteropoly-Molybdänsäureverb.* ganz analog den entsprechenden W-Verb. verhalten, wären die hier entwickelten Anschauungen auch auf diese Verb.-Klasse zu übertragen. — Auf Grund gelegentlicher Beobachtungen an den vielfach als Wolframsäureaquate aufgefaßten u. als  $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_2]$  aq. formulierten Metawolframat- nehmen Vf. an, daß die Metawolframsäure ein weiteres Polymeres der Para- bzw. Hexawolframsäure, vielleicht eine Diparawolframsäure ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 129—49. 1929. Göttingen, Anorgan. Abt. d. allg. chem. Univ.-Lab.) LESZYNSKI.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Schwarz, *Färbe- und Ätzversuche an Magnesit und Dolomit*. Ältere Färbe- u. Ätzmethoden werden nachgeprüft. Als neues kombiniertes Ätzfärbemittel wird eine  $1/10$ -n. HCl mit 1 g Alizarinsulfosaurem-Na im 1 empfohlen. Magnesit wird dabei schwach hellviolett gefärbt, Marmor u. Kalkspat nehmen einen tief dunkelvioletten Überzug an, während sich Dolomitkristalle ebenfalls violett färben, jedoch bedeutend schwächer als Calcite. Eine Best. der Dolomitsubstanz in 2 Magnesiten erwies die Brauchbarkeit dieser Färbemethode. Ebenso lassen sich bei den Ätzmitteln  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $FeCl_3$  u.  $AgNO_3$ , welche die Mineralien Pistomesit, Magnesit, Siderit, Ankerit, Dolomit u. Calcit in der angegebenen Reihenfolge ätzen u. färben, Unterschiede erkennen. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 78. 25—28. 15/2. 1930.) ENSZLIN.

Dan Giuşcă, *Über einige Mineralien Transilvaniens*. Krystallograph. Beschreibung des Baryts von Baja Sprie, des Baryts u. Flußspats von Kapnic u. des Augits von Călimani. (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 12. Nr. 6. 10—17. 1929. Bukarest, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

D. F. Hewett und Olaf N. Rove, *Vorkommen und Beziehungen des Alabandin*. Beschreibung des Auftretens von Alabandin in den einzelnen Lagerstätten u. der Paragenesis desselben. (Economic Geology 25. 36—56. Jan./Febr. 1930. Washington, U. S. Geol. Survey.) ENSZLIN.

F. Corin, *Beitrag zum Studium der Chloritoide*. Die Chloritoide wurden nach der Methode von FEDOROW untersucht. Die häufigste Zwillingbildung ist eine solche der Parallelemitropie. Die Chloritoide haben monokline Symmetrie bis auf 2 Fälle aus den Ardennen, welche reich an Mn sind. Dieses Mineral, der *Ottrelit* hat triklinen Aufbau u. auch geringeren Pleochroismus als die anderen Chloritoide. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 15. 928—31. 1929.) ENSZLIN.

Egon Harbich, *Über einen chromhaltigen Smaragd aus Südserbien*. Bei Veles

in der Nähe von Üsküb befinden sich im Serpentin große Chromeisensteinlager, welche weißen Magnesit u. smaragdgrüne Adern von Smaragdit enthalten. Der feinfaserige Smaragdit hat die D. 3,022, ist opt. negativ mit einem mittleren Brechungsexponenten von 1,612. Zus.: 49,74 SiO<sub>2</sub>, 0,40 TiO<sub>2</sub>, 8,70 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,30 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,07 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,44 MgO, 13,32 CaO, 0,04 MnO, 1,20 Na<sub>2</sub>O u. 1,52 H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (Mineral. petrograph. Mitt. Abt. B der Zeitschr. Kristallogr. etc. N. F. 40. 191—92. 1929. Wien, Mineralog. Inst.) ENSZL.

**J. Adam Watson**, *Schottlands Mineralreichtum — einst und jetzt*. Beschreibung der Bodenschätze Schottlands unter Hervorhebung der Vorräte an abbauwürdigen Eisenerzen, welche 90 Millionen Tonnen betragen sollen. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 88—92. 14/2. 1930.) ENSZLIN.

**Hermann Reisch**, *Die Bodenschätze Südafrikas und der heutige Stand ihrer Verwertung*. Vortrag über die geolog. Verbreitung u. den Abbau der Metallagerstätten Südafrikas. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 78. 28—44. 15/2. 1930.) ENSZLIN.

**E. Clar**, *Über die Blei-Zinklagerstätte St. Veit bei Imst (Nordtirol)*. Die Blei-Zinklagerstätte St. Veit ist metasomat. Ursprungs u. zwar sind die Netzerze (Blende) Ausfüllungen von Hohlräumen. Die Erzlgg. sind in den stark zerklüfteten Muschelkalk eingedrungen u. haben die Klüfte erfüllt u. den Kalk teilweise verdrängt. (Jahrb. geol. Bundesanstalt 79. 333—56. Nov. 1929.) ENSZLIN.

**W. S. Trofimow**, *Molybdänvorkommen in Gutaj*. Das Erz besteht aus mit Quarzadern kombinierten Molybdänit. (Mineral. Rohstoffe u. Nichteisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyrje i Zwetnyje Metally] 4. 1122—30. 1929.) SCHÖNFELD.

**E. Dittler**, *Neue Beryllaufschlüsse in der Masullschlucht Südtirol*. Die Beryllaufschlüsse bei Videgg bei Meran sind rein weiß, derb u. haben eine Mächtigkeit von 4 m. Begleitminerale sind Quarz u. Muskovit. Härte über 7. Zus.: 66,55 SiO<sub>2</sub>, 18,82 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,47 BeO, Spur FeO u. CaO, kein MgO, 1,04 Na<sub>2</sub>O, 0,14 K<sub>2</sub>O u. 0,11 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. D.<sup>18</sup> 2,703. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. N. F. 40. 188—89. 1929.) ENSZLIN.

**Olof Berggren**, *Moncorvo, Portugals größtes Eisenerzvorkommen*. Beschreibung der Lagerstätte (Kartenskizzen u. Profilzeichnungen) nebst Angaben über Zus. (Durchschnitt 40% Fe, 20—25% SiO<sub>2</sub> u. 0,3—0,4% P) u. Mächtigkeit. (Teknisk Tidskr. 60. Bergvetenskap. 9—11. 8/2. 1930.) E. MAYER.

**J. B. Scrivenor**, *Laterit*. (Malayan agricult. Journ. 17. 454—59. Dez. 1929. — C. 1930. I. 1757.) ENSZLIN.

**W. Radoslawoff**, *Geologische Untersuchung des Perniker Braunkohlenbeckens in Bulgarien*. Die Bldg. u. geolog. Lagerung der Braunkohle wird besprochen. Der gesamte Kohlenvorrat wird auf 800 Millionen Tonnen geschätzt. Die Kohle selbst hat die Härte 2½—3, ist sehr spröde u. hat die D. 1,15—1,35. Die Zus. ist: 12,07 Feuchtigkeit, 19,97 Asche, 55,07 minderwertiger Koks, 35,15 Reinkohlenstoff, 32,90 flüchtige Bestandteile, 1,63 Schwefel, 1,27 flüchtiger Schwefel, 68,05 brennbare Substanz. Sie ist arm an Bitumen u. Wasserstoff (3,71%). Der Heizwert ist verhältnismäßig hoch. Er beträgt für Durchschnittsförderkohle 4770 Cal. (oberer) bzw. 4500 Cal. (unterer). Separierte Kohle hat den oberen Heizwert 5800 Cal. Die Kohle ist beim Lagern an der Luft selbstentzündlich. (Braunkohle 29. 116—20. 136—41. 8/2. 1930. Pernik.) ENSZLIN.

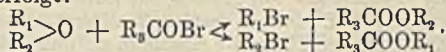
**D. Marotta** und **C. Sica**, *Zusammensetzung und Klassifizierung der italienischen Mineralwässer*. Vff. geben eine Einteilung der italien. Mineralwässer (mit Analysen) nach folgendem Schema: 1. Trinkwässer: wenig mineral., mittlmineral. u. mineral. (Rückstand bei 180° < 0,2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, 0,2—1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> u. > 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), bei letzteren: Salz-, S-, Fe-As-, Bicarbonat- u. Sulfatquellen. 2. Badewässer: k. (< 20°), hypothermale (20—30°), thermale (30—40°) u. hyperthermale (> 40°) Quellen, auch diese werden nach der Zus. eingeteilt. (Annali Chim. appl. 19. 529—60. Dez. 1929. Rom, Chem. Lab. f. öffentl. Gesundheitswesen.) R. K. MÜLLER.

[russ.] **A. E. Fersman**, *Apatit-Nephelin-Problem der Chibiner Tundren*. Leningrad: Wissenschaftlicher Chemisch-technischer Verlag 1929. (96 S.) Rbl. 2.—.

## D. Organische Chemie.

**F. Beresowskaja**, *Elektronennatur der Isomerenumwandlungen*. II. (Scient. Magazine chem. Catheder Katerynoslaw [russ.: Naukowi Spiski Katerinoslawskoi Naukowo-Doslidschoj Katedrichemij] 1926. 121—42. — C. 1927. I. 2634.) ANDRUSSOW.

**Ragnar Lydén**, *Untersuchungen über die Sauerstoffaffinität von Kohlenwasserstoffradikalen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1928. II. 2133.) Beim Erhitzen von Äthern mit Säurehalogeniden im geschlossenen Rohr erhält man halogenierte KW-stoffe u. Säureester. Aus dem Rk.-Verlauf bei gemischten Äthern kann man Rückschlüsse auf die relative Bindungsfestigkeit an O ziehen, wenn die Ätherspaltung nach beiden möglichen Formeln erfolgt:



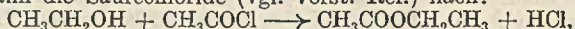
Es gibt aber Fälle, wo die gemischten Äther ausschließlich nach einer der beiden Gleichungen reagieren, trotzdem unter bestimmten Bedingungen beide KW-stoffe vom O abspaltbar sind. Das ist z. B. bei den Benzylalkyläthern der Fall. Für diesen Fall gibt Vf. eine neue Methodik an, nämlich die Umsetzung zweier einfacher Äther mit Acetyl bromid im molaren Verhältnis 1:1:1. Es konkurrieren dann die Ätherkomponenten im reagierenden System u. der Äther, dessen KW-stoffreste das größte Rk.-Vermögen (also die kleinste Affinität zum O) haben, unterliegt in überwiegender Menge der Spaltung. Vf. ordnet auf Grund der Ergebnisse der Ätherspaltung die KW-stoffreste in folgenden drei Reihen: I.  $C_6H_5 \cdot CH_2$ -,  $C_2H_5$ -,  $n-C_4H_7$ -,  $n-C_4H_9$ -,  $iso-C_5H_{11}$ -,  $C_6H_5$ -. II.  $C_2H_5$ -,  $n-C_6H_{13}$ -,  $iso-C_5H_{11}$ -. III.  $(C_6H_5)_3C$ -,  $C_2H_5$ - u. höhere Alkyle,  $C_6H_5$ -. Substituierte KW-stoffreste:  $CH_2Br \cdot CH_2$ -,  $p-Br \cdot C_6H_4$ -,  $p-O_2N \cdot C_6H_4$ -.

**Versuche. Äthyl-n-hexyläther-Acetyl bromid.** 14,6 g des genannten Äthers u. 15,2 g Acetyl bromid wurden 15 Stdn. im Rohr auf 180° erhitzt. Das Rk.-Prod. wurde durch Dest. in zwei Fraktionen (Kp. bis 100° u. Kp. 100—170°) getrennt. In jeder Fraktion wurde durch Behandeln mit W. u. nachfolgendes Titrieren mit 0,3-n. KOH das unveränderte Acetyl bromid, Ermittlung des Br-Geh. nach CARIUS u. Abzug der dem gefundenen Acetyl bromid entsprechenden Br-Menge das gebildete Alkyl bromid bestimmt. Das gefundene molare Verhältnis Äthyl bromid: n-Hexyl bromid war 1:0,619. Die relative Bindungsfestigkeit an Sauerstoff ist für  $C_2H_5$ :- $n-C_6H_{13}$ - = 1:1,616. — **Äthyläther-Dibenzyläther-Acetyl bromid.** (Bearbeitet von Antti Auterinen.) 13,7 g Dibenzyläther, 5 g Äthyläther, 8,5 g Acetyl bromid. 8 Stdn. auf 150°. Fraktionen: Kp. bis 100° u. Kp. 100 bis 210°. Molares Verhältnis des gespaltenen Äthyläthers zum gespaltenen Benzyläther 1:9,75, also relative Bindungsfestigkeit an O für Äthyl: Benzyl = 1:0,102. —  **$\beta$ -Bromäthylphenyläther-Äthyläther-Acetyl bromid.** Während der  $\beta$ -Bromäthylphenyläther für sich allein von Acetyl bromid zu Äthyl bromid u. Phenylacetat aufgespalten wird, wird er bei Ggw. von Äthyläther nicht in analyt. nachweisbarer Menge verändert. — **p-Bromphenetol-Äthyläther-Acetyl bromid.** 7,07 g Äthyläther, 19,2 g p-Bromphenetol u. 11,75 g Acetyl bromid werden 12 Stdn. auf 175° erhitzt (Bombenrohr). Die bis 110° sd. Fraktion des Rk.-Prod. wurde weiter untersucht. Durch Versetzen eines Teils mit W. u. Titrieren, Halogenbest. nach CARIUS in einem andern Teil u. Best. der zur völligen Verseifung nötigen Laugmenge in einem dritten Teil konnten die Anteile an unverändertem Acetyl bromid, gebildetem Äthyl bromid u. Äthylacetat berechnet werden. Äthyl bromid wird sowohl bei der Spaltung des Äthyläthers als auch bei der des p-Bromphenetols gebildet, Äthylacetat dagegen nur bei der Spaltung des Äthyläthers. Das molare Verhältnis der gefundenen Mengen Äthyl bromid u. Äthylacetat war 1,58:1. Da nun der Äthyläther bei der Spaltung äquimolekulare Mengen Äthyl bromid u. -acetat liefert, so ist 0,58 das Rk.-Vermögen des p-Bromphenetols, bezogen auf Äthyläther = 1. — **Äthyläther-p-Nitrophenetol-Acetyl bromid.** 8,7 g Äthyläther, 19,6 g p-Nitrophenetol u. 14,45 g Acetyl bromid. 12 Stdn. auf 170°. Die Best. der entstandenen Rk.-Prodd. erfolgte wie beim vorhergehenden Vers. Rk.-Vermögen des p-Nitrophenetols 0,2 (bezogen auf Äthyläther 1). Die Einführung der Nitrogruppe in p-Stellung setzt also das Rk.-Vermögen bedeutend herab. (Finska Kemistsamfundets Medd. 38. 19—46. 1929. Helsingfors, Univ., Chem. Lab.) WILLSTAEDT.

**H. W. Underwood jr.** und **R. L. Wakeman**, *Die Katalyse in der organischen Chemie. I. Reaktionen von Äthern mit Säurechloriden, Säuren und Anhydriden.* Mit Hilfe von W.-freiem  $ZnCl_2$  als Katalysator konnten Vff. zahlreiche aliph. u. arom. Säurechloride mit reinem Ä. zur Rk. bringen, u. so in die entsprechenden Äthylester überführen. Der Ä. kann auch durch Isopropyl- u. n-Butyl- oder Isoamyläther ersetzt werden. Dagegen reagieren Benzolsulfonyl- u. p-Toluolsulfonylchlorid u. die Cl-Atome in Benzylchlorid, o-Nitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol u. Pikrylchlorid nicht in der geschilderten Weise. Diphenyläther u. Anisol geben mit Säurechloriden in Ggw. von  $ZnCl_2$  Ketone. — Zahlreiche aliph. u. arom. Säuren u. Säurechloride konnten

auch durch Ä. in Ggw. von trockenem Bromwasserstoff verestert werden. Diese Rk. war indessen nicht zu erzielen bei Stearinsäure, Pikrinsäure, p-Toluolsulfosäure u. 2,4,6-Trinitrobenzoesäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 387—91. Jan. 1930. Cambridge, Massachusett-Inst.)  
A. HOFFMANN.

H. W. Underwood jr. und G. C. Toone, *Die Katalyse in der organischen Chemie. II. Der Mechanismus der Reaktionen von Äthern mit Säurechloriden, Säuren und Anhydriden.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten fest, daß aliph. Äther durch die katalyt. Einw. von W.-freiem  $ZnCl_2$  in der Hitze in Alkohole u. ungesätt. KW-stoffe zerlegt werden gemäß:  $CH_3CH_2OCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_2 = CH_2$ . Der so gebildete A. verestert dann die Säurechloride (vgl. vorst. Ref.) nach:



während die Salzsäure einen Teil des A. in Alkylchlorid überführt. Anisol, Phenetol u. Diphenyläther sind gegen Zinkchlorid beständig. Bromwasserstoffsäure spaltet die aliph. Äther in Alkohole u. Alkylbromide. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 391—94. Jan. 1930. Cambridge, Massachusett-Inst.)  
A. HOFFMANN.

H. W. Underwood jr. und O. L. Baril, *Die Katalyse in der organischen Chemie. III. Die Zersetzung von Estern durch wasserfreies Zinkchlorid.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Äthylester der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. n-Buttersäure werden durch Zinkchlorid auch in der Hitze nicht zers. Dagegen ergaben nachstehende Säuren die in Klammern gesetzten Zers.-Prodd.: Benzoesäuremethylester (Benzoesäure, Benzol); Benzoesäureäthylester (Benzoesäure, Benzol, Äthylen); Phthalsäurediäthylester (Phthalsäureanhydrid, Äthylen); Salicylsäuremethylester (o-Kresol,  $CO_2$ ); Salicylsäureäthylester (Phenol, o-Äthylphenol,  $CO_2$ , Äthylen); Essigsäureisoamylester (Essigsäure, Isopropyläthylen u. Polymerisationsprodd.); n-Buttersäureisoamylester (n-Buttersäure, Isopropyläthylen u. Polymerisationsprodd.); Benzoesäureisoamylester (Benzoesäure, Isopropyläthylen u. Polymerisationsprodd.); Zimtsäureäthylester (Styrol, Distyrol, Metastyrol,  $CO_2$ , Äthylen); Malonsäurediäthylester (Essigsäureäthylester, n-Pentan,  $CO_2$ , Äthylen); Oxalsäurediäthylester (Äthylchlorid, Zinkoxalat,  $CO_2$  u. ein gesätt. KW-stoff); Bernsteinsäurediäthylester (Äthylchlorid, Zinksuccinat,  $CO_2$  u. ein gesätt. KW-stoff). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 395—97. Jan. 1930. Cambridge, Massachusett-Inst.)  
A. HOFFMANN.

Joseph Loevenich, Johannes Koch und Udo Pucknat, *Verhalten von 1,1-Bromnitrokohlenwasserstoffen. I. Verhalten von 1-Brom-1-nitro-1-butylen und 1-Brom-1-nitro-1-amylen.* Genannte Verbb. mit der Gruppierung  $-CH=CBr \cdot NO_2$  sind, da sie 2 negative Gruppen an der Doppelbindung u. an demselben C-Atom tragen, zur Anlagerung von negativen Atomen oder Gruppen kaum noch fähig. Sie nehmen zwar in der Siedehitze Br auf, aber die Rk.-Prodd. spalten schon bei geringer Temp.-Erhöhung, Br u. HBr ab u. können daher nicht rein erhalten werden. Dagegen macht die Anlagerung von positiven oder indifferenten Atomgruppen keine großen Schwierigkeiten. Z. B. addieren die Verbb. bei Einw. methylalkoh. KOH u. tiefer Temp. glatt  $CH_3OH$ , u. zwar tritt das  $OCH_3$  an das C-Atom 2, denn die Rk.-Prodd. lösen sich in Alkalien unter Salzbdg. Dagegen bilden sich bei Einw. von  $CH_3ONa$  in der Hitze Na-Salze mit der Gruppierung  $-CH(OCH_3) \cdot CNa(NO_2)_2$ . Die freien Verbb. ließen sich nicht rein erhalten. Einen ähnlichen Fall vgl. WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 902), welcher annimmt, daß zuerst Alkalibromid u. -nitrit abgespalten werden u. dann letzteres auf noch unveränderte Moll. unter Austausch des Br gegen  $NO_2$  einwirkt. Vff. konnten tatsächlich Nitrit nachweisen.  $C_2H_5ONa$  reagiert mit den Bromnitroäthylenen unter Addition von  $C_2H_5OH$ . — Die Anlagerung von  $NH_3$  u. Aminen gelingt glatt nur bei sehr tiefer Temp., wobei das  $NH_2$  bzw. der Aminrest wieder an das C-Atom 2 tritt. Die Rk.-Prodd. sind sehr unbeständig. Z. B. zerfielen die  $NH_2$ -Verbb. beim Vers., sie aus A. umzukrystallisieren, wieder in die Komponenten, u. bei längerem Aufbewahren trat Spaltung in  $NH_4Br$  u. die Nitroacetylene ein. Ihre Hydrochloride werden durch W. in  $NH_4Cl$  u. die Ausgangsverbb. gespalten. Ähnlich verhält sich die Piperidino-verb., u. noch unbeständiger ist die Amilino-verb., weil der positive Charakter desamins durch das  $C_6H_5$  geschwächt ist. — Die  $CH_3 \cdot NH_2$ - u.  $(C_2H_5)_2NH$ -Additionsprodd. bilden sich zwar, sind aber nicht faßbar, weil sie schon in der Kälte in die Aminhydrobromide u. Nitroacetylene zerfallen.

Versuche. Die Bromnitroäthylene wurden nach dem Verf. von SCHMIDT u. RUTZ (C. 1928. I. 1846. II. 2232) dargestellt. — 1-Brom-1-nitrobutanol-(2),  $C_4H_9O_3NBr$ . Na-Salz des 1-Nitrobutanols-(2) (dieses aus Propionaldehyd u. Nitromethan) in Ä. suspendieren, unter Eiskühlung u. Rühren Br eintropfen bis zur bleibenden Färbung.



Schweres, gelbliches Öl, Kp.<sub>12</sub> 111—112°. — *Acetylderiv.*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NBr. In Chlf. mit CH<sub>3</sub>·COCl 2—3 Stdn. kochen, mit gesätt. NaCl-Lsg. mehrmals durchschütteln. Gelbliches Öl, Kp.<sub>12</sub> 118°. — *1-Brom-1-nitrobuten-(1)*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr (I). Voriges in Ä. mit wasserfreier Soda 3 Stdn. kochen, mit W. durchschütteln. Dünnes, gelbgrünes Öl, Kp.<sub>12</sub> 74—75°. Geruch stechend, tränenreizend. — *1-Brom-1-nitro-2-methoxybutan*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr. I in wenig CH<sub>3</sub>OH lösen, in Kältegemisch mit 25%ig. methylalkoh. KOH versetzen, wobei ein Teil des Rk.-Prod. als K-Salz ausfällt, dieses u. das methylalkoh. Filtrat mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., Öl in Ä. aufnehmen. Kp.<sub>12</sub> 88—89°, campherartig riechend. — *Na-1,1-Dinitro-2-methoxybutan*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na. I in sehr wenig CH<sub>3</sub>OH lösen, portionsweise ohne Kühlung in CH<sub>3</sub>ONa-Lsg. eintragen. Gelbe Nadelchen aus W., auf Pt-Blech verpuffend. Wss. Lsg. gibt mit Säure ein hellgelbes, nicht destillierbares Öl. — *1-Brom-1-nitro-2-äthoxybutan*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr. In konz. absol. alkoh. Lsg. von I in Kältegemisch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. tropfen, bis der stechende Geruch verschwunden ist, mit Eiswasser verd., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern, ausäthern. Gelbliches Öl, Kp.<sub>12</sub> 98°. — *1-Brom-1-nitro-2-aminobutan*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Äth. Lsg. von I in Aceton-CO<sub>2</sub>-Gemisch mit NH<sub>3</sub>-Gas sättigen, 4—5 Stdn. verschlossen (Druckflasche) bei Raumtemp. stehen lassen, abgesaugten Nd. in viel Ä. lösen, im Vakuum verdampfen. Farbloses Pulver, ll. in Säuren. Äth. Lsg. wird auf Zusatz von methylalkoh. KOH entfärbt, da die Verb. als K-Salz in die Lauge geht. Mit FeCl<sub>3</sub> tiefrot, später grün. *Hydrochlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr, mit äth. HCl, feinkristallin. — *1-Brom-1-nitro-2-piperidinobutanhydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr. Äth. Lsg. von I unter Eiskühlung mit äth. Piperidinlsg. versetzen, nach Verschwinden des stechenden Geruches äth. HCl zugeben. Kristallin., F. 131°. Wss. Lsg. gibt mit Na-Acetat die ölige Base, deren äth. Lsg. sehr bald Piperidinhydrobromid abscheidet; Filtrat liefert das unten beschriebene 1-Nitrobutin-(1). *Hydrobromid*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus der äth. Lsg. der Base mit äth. HBr, kristallin., F. 121°. — *1-Brom-1-nitro-2-anilinobutanhydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr. Ebenso mit Anilin (Kältegemisch). Gelblicher Nd., schon nach kurzem Stehen ölig. In W. sofort Zers. Bei dem Vers. die ölige Base im Vakuum zu dest., trat explosive Zers. ein. — *1-Nitrobutin-(1)*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C : C·NO<sub>2</sub>. Alkoh. Lsg. von I mit CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>-Gas sättigen, wobei sich unter Erwärmung CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>, HBr ausscheidet, nach einigen Stdn. mit W. durchschütteln usw. Rotes, dünnes, äußerst stechend riechendes, nicht destillierbares Öl, auf Pt-Blech heftig verpuffend. Addiert in Ä. unter starker Erwärmung Br, entfärbt KMnO<sub>4</sub>-Soda. Polymerisiert sich an der Luft bald zu harziger M. — Darst. u. Eigg. der folgenden Verb. analog. — *1-Brom-1-nitropentanol-(2)*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr. Aus Na-Nitropentanol (dieses aus Butyraldehyd u. Nitromethan). Kp.<sub>13</sub> 119—120°. Ruft auf der Haut schmerzhafte Blasen hervor. — *Acetylderiv.*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NBr, Kp.<sub>13</sub> 125—126°. — *1-Brom-1-nitropenten-(1)*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr, Kp.<sub>14</sub> 97—98°, tränenreizend. — *1-Brom-1-nitro-2-methoxypentan*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr, Kp.<sub>12</sub> 102—103°. — *Na-1,1-Dinitro-2-methoxypentan*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na, gelbe Nadelchen aus W., beim Erhitzen verpuffend. Freie Verb. ist ein gelbes, dickes Öl. — *1-Brom-1-nitro-2-äthoxypentan*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr, Kp.<sub>14</sub> 115°. — *1-Brom-1-nitro-2-aminopentan*, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, farbloses Pulver, F. 74°. *Hydrochlorid*, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr, Krystalle, F. 138°. — *1-Brom-1-nitro-2-piperidinopentanolhydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr, weißes Pulver. *Hydrobromid*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Krystalle, F. 120°. — *1-Brom-1-nitro-2-anilinopentanolhydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClBr, Krystalle. — *1-Nitropentin-(1)*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·C : C·NO<sub>2</sub>. Bromnitropenten mit überschüssigem (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH in Ä. 16 Stdn. kochen, Filtrat verdampfen. Dunkelrotes, stechend riechendes Öl, bei Vakuumdest. verpuffend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 636—46. 5/3. 1930. Köln, Univ.) Lb.

Jean-Baptiste Senderens und Jean Aboulenc, *Katalytische Dehydratisierung der aliphatischen Alkohole durch die Alkalibisulfate*. Während arom. Alkohole durch die Alkalibisulfate zu Äthern u. hydroaromat. Alkohole zu KW-stoffen dehydratisiert werden (vgl. C. 1929. II. 162 u. früher), liefern *aliph. Alkohole* je nach der Temp. Äther oder KW-stoffe oder auch zugleich beide Verb. Hier ist nur NaHSO<sub>4</sub>, nicht KHSO<sub>4</sub>, wirksam. Ersteres kommt demnach der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nahe (vgl. C. 1926. I. 1132 u. früher), auch insofern, als es erst von einer bestimmten Temp. ab dehydratisierend wirkt. Während sich aber mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die nötige Temp. durch Erhöhung der Säuremenge immer erreichen läßt, ist dies mit NaHSO<sub>4</sub> nicht der Fall. Infolgedessen können die Alkohole bis C<sub>4</sub> mittels NaHSO<sub>4</sub> nicht dehydratisiert werden, weil sie einfach abdest. In den folgenden Fällen wurden den günstigsten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mengen vergleichbare NaHSO<sub>4</sub>-Mengen benutzt. — *Isoamylalkohol*. Mit 30% NaHSO<sub>4</sub> gekocht. Erhalten: *Amylene*, Kp. unter 40°, u. 35% *Isoamyläther*, Kp. 170° (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60%). — *Pentanol-(2)*. Mit 15% NaHSO<sub>4</sub> gekocht. Erhalten: *Pentene* u. 42% *sek.-Pentyläther*, Kp. 160

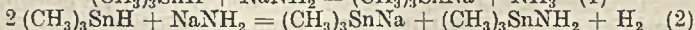
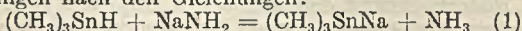
bis 162° (wie mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). — *Octanol*-(2). Mit 10%  $\text{NaHSO}_4$  auf 140—145° erhitzt. Erhalten: *Octen*, Kp. 124°, u. 37% *sek.-Octyläther*, Kp. 262—263° (etwa wie mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). — *n-Heptylalkohol*. Mit 7%  $\text{NaHSO}_4$  bei 145° erhalten: 80% *Heptyläther*, Kp. 260 bis 262°, u. nur Spuren KW-stoff. Dagegen bildet sich von 175° aufwärts nur *Heptylen*, Kp. 96—98°. — *Cetylalkohol*. Mit 7%  $\text{NaHSO}_4$  erhält man bei 145° nur *Cetyläther*, F. 55°, von 250° ab nur *Ceten*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ , Kp. 274—276°. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 150—52. 20/1. 1930.) LINDENBAUM.

**Kozo Kashima**, Über die thermische Zersetzung von aliphatischen Äthern. (Vgl. C. 1930. I. 193.) Die Verss. wurden ebenso ausgeführt wie bei den Alkoholen (I. c.), d. h. die Äther wurden über auf 200—400° erhitzten japan. sauren Ton geleitet. Untersucht wurden *Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- u. Äthylbutyläther*, ferner *Amylalkohol*. Die Hauptzers.-Prodd. sind *Olefine, Alkohole u. W.* Ferner entstehen kleine Mengen von Aldehyden, Gasen, manchmal Estern u. einer Art von Petroleum-KW-stoffen, sodann äußerst wenig C, der sich auf dem Katalysator niederschlägt. Olefine u. W. bilden sich wie folgt:  $(\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O} = 2\text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (I). Denn das molare Verhältnis Olefine: W. ist bei höheren Temp. immer 2:1, u. die Ausbeuten an Olefinen sind immer höher als die an Alkoholen. Die Alkohole entstehen sehr wahrscheinlich durch folgende Rk.:  $(\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O} = \text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 + \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (II). Äthylbutyläther liefert Äthylen, Butylen, Äthyl- u. Butylalkohol u. W., u. zwar bilden sich mehr Butylen u. Äthylalkohol als Äthylen u. Butylalkohol. Folglich ist die Bindung zwischen  $\text{C}_2\text{H}_5$  u. O schwächer als die zwischen  $\text{C}_2\text{H}_5$  u. O. — Wenn man die Äther mit W. u. dem sauren Ton im Rohr auf 200—250° erhitzt, so bilden sich die entsprechenden Alkohole, aber nur in kleinen Mengen, so daß der Rk.  $(\text{R}\cdot\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  wohl keine Bedeutung zukommt. — Je niedriger die Temp. ist, um so mehr erfolgt Zers. nach II. Oberhalb ca. 300° werden die Äther fast gänzlich nach I zers., u. die Ausbeuten an Olefinen sind gleichmäßig, nämlich 70—75%, nur beim Äthyläther etwas niedriger. Butylen u. Amylen sind Gemische der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isomeren, letztere vorherrschend, infolge Verschiebung der Doppelbindung. (Bull. chem. Soc. Japan 5. 25—42. Jan. 1930. Tokio.) LINDENBAUM.

**L. Bermejo und V. Gómez Aranda**, Beitrag zum Studium der Reaktionen von Organomagnesiumhalogeniden mit Äthylenoxyd. I. Mitt. Reaktion des Trimethylenoxyds mit Äthylmagnesiumbromid. Bei der Einw. von Äthyl-MgBr auf Trimethylenoxyd erhält man *n-Pentanol* (Ausbeute 30%) u. *Trimethylenbromhydrin* (Ausbeute 34%).

Versuche.  $\gamma$ -Chlorpropylacetat,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$ . Durch Erhitzen von 2 Moll. Trimethylenchlorid mit 1 Mol. Ag-Acetat in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler. Im Vakuum rektifizieren. Kp.<sub>22</sub> 88—90°. Ausbeute 53%. — Die Darst. von Trimethylenoxyd erfolgt dann nach den Angaben von DERICK u. BISSEL (Journ. Amer. chem. Soc. 38. [1916]. 2478). — Einw. von Äthyl-MgBr auf Trimethylenoxyd. Es werden nach der für GRIGNARDSche Rkk. üblichen Methodik umgesetzt; 0,7 g Mg, 2,5 g Äthylbromid, 3 g Trimethylenoxyd. Beim Stehen über Nacht scheidet sich ein fester Körper ab. Durch Erwärmen im W.-Bad auf 80° (1/2 Stde.) werden Ä. u. überschüssiges Trimethylenoxyd verjagt. Weitere Aufarbeitung wie üblich. Trennung der Rk.-Prodd. durch Rektifikation. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 798—800. Nov. 1929. Madrid, Zentraluniv., Lab. f. organ. Chem.) WILLSTAEDT.

**Charles A. Kraus und Arthur M. Neal**, Untersuchungen über Methylzinnätherivate. V. Einwirkung von Natriumtrimethylzinn auf Methylchlorid (IV. vgl. C. 1929. II. 1648.) Die Rk. von 2 Moll. Natriumtrimethylzinn,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$ , mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  verläuft quantitativ unter Bldg. von  $\text{NaCl}$  u. *Di-[trimethylstannyll]-methan*,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{CH}_2$ , Fl. vom Kp. 199—201°, die in Bzl. n. Mol.-Gew. zeigt. Reagiert in Bzl. oder Chlf. mit 2 Moll. Jod unter Entstehung von  $\text{CH}_2\text{J}_2$  u. *Trimethylzinnjodid*, das aus Chlf. mittels  $\text{NH}_3$  als die Komplexverb.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}\cdot\text{NH}_3$  gefällt wurde. — Die Einw. von  $\text{NaNH}_2$  auf *Trimethylstannan*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ , in fl.  $\text{NH}_3$  verläuft gleichzeitg in 2 Richtungen nach den Gleichungen:



Das Verhältnis der beiden Rkk. zueinander hängt wahrscheinlich ab von der Konz. u. dem Verteilungszustand der reagierenden Materialien. Es wurden 15,4 Moll. Trimethylstannan mit 20,8 bzw. 14,3 Moll.  $\text{NaNH}_2$  behandelt u. aus dem Mol.-Gew. des entweichenden, meist aus  $\text{H}_2$  bestehenden Gases — 28,1 bzw. 4,8 — das Vorhandensein der 2 konkurrierenden Rkk. erschlossen. Eine nach KRAUS u. SESSIONS (C. 1926. I. 344) aus Tetramethylzinn mit Na in fl.  $\text{NH}_3$  erhaltene Mischung von 11,9 Moll.

*Natriumtrimethylzinn* u. 11,9 Moll. fein verteiltem  $\text{NaNH}_2$  liefert bei Einw. von 13,3 Moll.  $\text{NH}_4\text{Br}$  ein bestimmtes Vol. an  $\text{H}_2$ , aus dem geschlossen werden konnte, daß 62% des im Laufe der Rk. gebildeten  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$  u. *Trimethylzinnamin*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNH}_2$ , umgewandelt worden waren. Infolge der schwierigen Isolierung von Trimethylzinnamin wurde seine Ggw. durch einige charakterist. Rkk. festgestellt. So wurde zur obigen  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNH}_2$  enthaltenden Rk.-Lsg. Na zugefügt, wobei nach der Gleichung  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNH}_2 + 2 \text{Na} = (\text{CH}_3)_3\text{SnNa} + \text{NaNH}_2$  sich ein fein verteilter Nd. von  $\text{NaNH}_2$  ohne gleichzeitige Gasentw. abschied. Trimethylzinnamin entstand auch neben  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$  bei der Rk. von  $\text{NaNH}_2$  mit *Trimethylzinn*,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$ , in fl.  $\text{NH}_3$ . Infolge seiner Flüchtigkeit konnte es nachgewiesen werden durch Verdampfen der  $\text{NH}_3$ -Lsg. in W., Ansäuern der wss. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  u. Verdampfen zur Trockne, wobei etwas  $\text{SnO}_2$  erhalten wurde. — Red. von Di-[trimethylstannyl]-methan mit Na in fl.  $\text{NH}_3$  führte zu Natriumtrimethylzinn u. zur Entw. von  $\text{CH}_4$ . Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Br}$  zur Rk.-Lsg. ließ  $\text{H}_2$  entweichen. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 695—701. Febr. 1930. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) BEHR.

F. O. Rice und R. E. Vollrath, *Die thermische Zersetzung von gasförmigem Aceton*. Verfolgt man die Zers.-Geschwindigkeit organ. Moll. nur durch Druckmessungen, so kann man leicht ganz fehlerhafte Schlüsse ziehen. Es wird dies am Beispiel des Acetons gezeigt. HINSELWOOD u. HUTCHINSON (C. 1926. II. 688) hatten die Geschwindigkeit der therm. Zers. von Aceton gemessen u. angenommen, daß diese gemäß  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CH}_3$  erfolgt. Nun zers. sich Aceton aber leicht in  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} + \text{CH}_4$  u. TAYLOR (Journ. physical Chem. 30 [1926]. 1433) hatte bereits darauf hingewiesen, daß die genannten Autoren vielleicht nur die Zers.-Geschwindigkeit von Ketten gemessen hätten. Vf. schlagen grundsätzlich vor, in derartigen Fällen eine analyt. Methode anzuwenden. Sie führen dies an dem genannten Beispiel durch, indem sie Acetondampf +  $\text{N}_2$  durch eine auf 588° erhitzte Röhre leiten; es fanden sich dann in den Endgasen 60 Moll. Ketten auf 100 Moll. zers. Aceton vor. Als Primärrk. ist also die Zers. von Aceton in Ketten u. Methan anzunehmen. — Die mittlere halbe Lebenszeit von Aceton bei 588° ist 2,5 Min. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 702—05. Sept. 1929. Johns Hopkins Univ.) KLEMM.

Taichiro Oyamada, *Synthesen des [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthylheptadecyl- und -nonadecylketons und des 4-Oxy-3-methoxystyrylnonadecenylketons*. NOMURA u. Mitarbeiter (C. 1925. II. 1744. 1927. II. 2186) haben gefunden, daß die Homologen des Zingerons bis zum [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-nonylketon einen beißenden Geschmack besitzen. Vf. hat 2 noch höhere Homologe, nämlich [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthylheptadecyl- u. -nonadecylketon, in der früheren Weise synthetisiert. Nur wurde die Red. der Styrylketone hier katalyt. ausgeführt, da sich Na-Amalgam als wenig wirksam erwies. Die beiden neuen Ketone besitzen weder in festem Zustand noch in alkoh. Lsg. beißenden Geschmack. — Da nach OTT u. ZIMMERMANN (C. 1922. I. 350) Ölsäurevanillylamid äußerst beißend schmeckt, während das Stearinsäurederiv. geschmacklos ist, wollte Vf. [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthylnonadecenylketon darstellen. Da jedoch die Ausbeute an 4-Oxy-3-methoxystyrylnonadecenylketon zu gering war, wurde das Ziel nicht erreicht u. nur noch die völlige Hydrierung zum obigen gesätt. Keton durchgeführt.

Versuche. *Cetylalkohol*. Walrat mit sd. alkoh. KOH (48 Stdn.) verseifen, mit 10%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. kochen, Nd. mit A. ausziehen, Extrakt verdampfen, Prod. mehrfach mit W. verschm. Aus A. oder Aceton, F. 49°. — *Cetyljodid*. 6 Teile des vorigen mit 1 Teil rotem P u. 4 Teilen J 6 Stdn. auf 100—110° erhitzen, mit W. erwärmen, ausäthern. Krystalle aus Ä.-PAe., F. 22—23°. — *Cetylacetessigester*. Acetessigester mit vorigem in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. neutral kochen, abdest., ausäthern. Vakuumdest. schwierig. — *Methylheptadecylketon*. Voriges (Rohprod.) mit 20%ig. NaOH 3 Stdn. kochen, ausäthern. Krystalle aus A., F. 54—55°. — *4-Oxy-3-methoxystyrylheptadecylketon*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ . Aus Vanillin u. vorigem mit 50%ig. KOH in A. wie früher (l. c.). Nach Reinigung mit Kohle in Ä. gelbe Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  aus Ä.-PAe., F. 71—72° (wasserfrei). — [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthylheptadecylketon,  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ . Durch Hydrierung des vorigen in Ä. + Pt (sehr langsam). Platten aus Ä.-PAe., F. 70,5—71,5°. — *Octadecylalkohol*. 1,4 Teile Na in 10 Teilen Toluol durch Erhitzen u. Schütteln emulgieren, Bad entfernen, Lsg. von 1 Teil Stearinsäureäthylester in 4 Teilen n-Butylalkohol eintropfen, Rk. durch Erhitzen beenden, nach Zusatz von W. Dampf durchblasen, Rückstand in W. emulgieren, mit  $\text{BaCl}_2$  erhitzen, Nd. mit Ä. ausziehen. Krystalle

aus Aceton, F. 58,5°. — Darst. der folgenden Verbb. wie oben. — *Octadecyljodid*, Krystalle aus A., F. 33,5—34°. — *Octadecylacetessigester*. Rohprod. zeigte F. 30—35°. — *Methylnonadecylketon*,  $C_{21}H_{42}O$ , Platten aus A., F. 61—62°. *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{45}ON_3$ , Platten aus verd. A., F. 130°. — *4-Oxy-3-methoxystyrylnonadecylketon*,  $C_{26}H_{48}O_3$ , gelbe Krystalle mit 1  $H_2O$  aus Ä., F. 79—80° (wasserfrei). — [*4-Oxy-3-methoxyphenyl*]-*äthylnonadecylketon*,  $C_{29}H_{50}O_3$ , Krystalle aus Ä.-PAe., F. 75,5—76,5°. — *Oleinalkohol*. Durch Red. von Ölsäureäthylester wie oben. Kp.<sub>4-5</sub> 175—185°. — *Oleinyljodid*,  $C_{18}H_{35}J$ . Vakuumdest. wegen Zers. unmöglich, daher Reinigung mit A. Farb- u. geruchlose Fl. — *Oleinylacetessigester*, durch Dest. vom unveränderten Jodid wegen Zers. des letzteren nicht trennbar. — *Oleinylacetone* oder *Methylnonadecenylnketon*,  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot CH_3$ , Krystalle aus Ä.-PAe., F. 28,5—29,5°. *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{45}ON_3$ , Krystalle aus verd. A., F. 106—107°. Das Keton liefert durch Hydrierung obiges Methylnonadecylketon. — *4-Oxy-3-methoxystyrylnonadecenylnketon*,  $C_{29}H_{48}O_3$ . Aus vorigem wie üblich. Nach Reinigung mit Kohle in Ä. gelbe Krystalle aus Ä.-PAe., F. 52—54°. Schmeckt nicht beißend. Liefert durch Hydrierung in Ä. + Pt obiges Keton  $C_{29}H_{50}O_3$ . (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. [1] 18. 625—37. Dez. 1929.)

LINDENBAUM.

**Kyohei Murakami**, *Synthese des Methyl-n-octylketons*. Zur Darst. dieses Ketons vgl. ASAHINA u. NAKAYAMA (C. 1926. I. 2670) u. TSURUMI (C. 1927. II. 2743). Diese Verff. sind etwas umständlich. Vf. kondensiert Ananthol mit Aceton zum Ketol,dehydriert dieses u. hydriert das ungesätt. Keton katalyt. Als Nebenprod. der Kondensation bildet sich ein wenig des doppelseitigen Ketols.

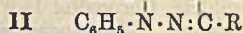
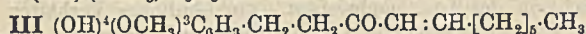
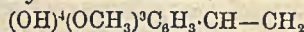
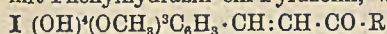
**Versuche.** *Methyl- $[\beta$ -oxyoctyl]-keton*,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Lsg. von 60 g Ananthol in 120 g Ä. unter Rühren in Gemisch von je 150 g Aceton u. 5%<sub>ig</sub> NaOH tropfen, noch 6 Stdn. bei unter 10° rühren, äth. Schicht mit verd. HCl,  $NaHCO_3$  u. W. waschen usw., mehrmals fraktionieren. Farbloses Öl, Kp.<sub>15,5</sub> 136,5—137,5°. — *Di- $[\beta$ -oxyoctyl]-keton*,  $C_{17}H_{34}O_2$ . Durch Krystallisieren des Dest.-Rückstands aus Ä.-PAe. Krystalle, F. 90—91°. — *Methyl-n-octenylnketon*,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Vorvoriges mit 0,01—0,02% J 6 Stdn. auf W.-Bad erwärmen, unter at.-Druck dest., Fraktion 210—222° in Ä. mit 2-n. NaOH u. gesätt. NaCl-Lsg. waschen usw. Farbloses Öl, Kp.<sub>15,3</sub> 101,5—102,5°. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{21}ON_3$ , Krystalle mit 1  $H_2O$  aus verd. A., F. 110—111°. — *Methyl-n-octylketon*. Durch Hydrieren des vorigen in Ä. + Pt. Kp.<sub>20,5</sub> 101,5—104,5°. *Semicarbazon*, Krystalle aus verd. A., F. 124,5—125,5°. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. [1] 18. 639—42. Dez. 1929.)

LINDENBAUM.

**Kyohei Murakami**, *Synthese von Chinolinderivaten*. Vf. hat zuerst versucht, Vanillyliden- u. Veratrylidenacetone mit Anilin zu Chinolinderiv. zu kondensieren. Das Gemisch der Komponenten wurde in A. oder W. bei Raumtemp. oder unter Erwärmen mit HCl-Gas oder konz. HCl behandelt. In einigen Fällen wurde auch noch  $H_3AsO_4$  zugesetzt. Die Rk.-Prod. wurden als  $HgCl_2$ -Doppelsalze oder als Pikrate isoliert. In allen Fällen wurden jedoch nur Spuren von Chinolinderiv. erhalten. — Sodann wurde versucht, die aus Zingeron u. aliph. Aldehyden erhältlichen  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ketone mit Anilin zu Chinolinderiv. zu kondensieren. Da die Isolierung dieser Ketone schwierig ist, wurde das Gemisch von Zingeron u. aliph. Aldehyd mit HCl-Gas oder konz. HCl behandelt, Anilin u. A. zugesetzt u. gekocht. In keinem Falle wurde das gewünschte Rk.-Prod. erhalten, denn das Zingeron trat nicht in die Rk. ein, u. es erfolgte in bekannter Weise Kondensation von 2 Moll. aliph. Aldehyd mit 1 Mol. Anilin zum betreffenden Chinolinderiv. So wurde mit Acetaldehyd *Chinaldin* erhalten, isoliert als *Pikrat*,  $C_{16}H_{12}O_7N_4$ , gelbe Nadeln, F. 190—192° (Zers.). — Mit Propionaldehyd:  *$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylchinolin*,  $C_{12}H_{13}N$ , isoliert als *Pikrat*, Ferrocyanid oder  $HgCl_2$ -Doppelsalz. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 190—192° (Zers.). Freie Base, Platten aus verd. A., F. 57—57,5°. — Mit n-Butyraldehyd:  *$\alpha$ -n-Propyl- $\beta$ -äthylchinolin*, isoliert als *Pikrat*, gelbe Krystalle aus A., F. 164—166°. Base ölig, in Kältegemisch erstarrend. *Hydrochlorid*,  $C_{14}H_{18}NCl$ , Nadeln, F. 169,5—170°. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*, Nadeln, F. 126°. *Dichromat*, gelbe Nadeln, unl. in W. — Schließlich wurden noch die reinen Ketone [*4-Oxy-3-methoxyphenyl*]-äthylheptenyl- u. -octenylnketon mit Anilin + HCl kondensiert, aber es entstanden wieder nur Spuren von Chinolinderiv., deren Isolierung nicht gelang. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. [1] 18. 643—49. Dez. 1929.) LB.

**Kyohei Murakami**, *Über die Pyrazoline aus 4-Oxy-3-methoxystyrylalkyl- und -phenylketonen und aus [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl-n- $\alpha, \beta$ -octenylnketon*. Die *4-Oxy-3-methoxystyrylalkyl-* u. *-phenylketone* I (vgl. NOMURA u. Mitarbeiter, C. 1925. II. 1744. 1746. 1927. II. 2186; ferner OYAMADA, drittvorst. Ref.) kondensieren sich als

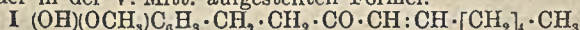
$\alpha,\beta$ -ungesätt. Ketone mit Phenylhydrazin zu den *Pyrazolinen* II (R = Alkyl oder  $C_6H_5$ ), welche sämtlich kristallisieren. Die Natur des Alkyls (prim., sek. oder tert.) beeinflusst den Übergang der Phenylhydrazine in die Pyrazoline nicht. — Auch [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl- $n-\alpha,\beta$ -octenylketon (III; vgl. NOMURA u. TSURUMI, C. 1927. I. 726) liefert mit Phenylhydrazin ein Pyrazolin, welches jedoch nicht kristallisiert erhalten wurde.



Versuche. Zur Darst. der Pyrazoline II werden die Ketone I in wenig A. oder  $CH_3OH$  gel., 3–5 Teile Eg. u. 1 Mol. Phenylhydrazin zugegeben, 30–60 Min. unter Rückfluß auf W.-Bad erhitzt, mit W. gefällt. In einigen Fällen wird der A. bzw.  $CH_3OH$  besser fortgelassen. Prüfung von II auf Reinheit: 1. Erhitzen mit Eg. bis zu 2 Stdn. darf keine Veränderung hervorrufen. 2. Mit Na-Amalgam in A. + Eg. bei 50–55° behandeln, mit NaOH alkalisieren, mit Dampf dest. (Miniaturapp. im Original abgebildet). Im Destillat darf mit Chlorkalk kein Anilin nachweisbar sein. Diese Probe auf etwa vorhandenes Phenylhydrazon ist besonders wertvoll. Die Pyrazoline geben die KNORRSche Rk., sind l. außer in W. u. PAc., u. ihre Lsgg. fluorescieren im allgemeinen. — 1-Phenyl-3-methyl-5-[4'-oxy-3'-methoxyphenyl]-pyrazolin,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 136–136,5°. — 3-Athylderiv.,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ , hellorange-farbige Krystalle aus verd. A., F. 100–101°. — 3-n-Propylderiv.,  $C_{19}H_{22}O_2N_2$ , gelblich-grüne Nadeln, F. 94,5–95°. — 3-n-Butylderiv.,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ , farblose Nadeln, F. 105,5°. — 3-n-Pentylderiv.,  $C_{21}H_{26}O_2N_2$ , hellgelbe Nadeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 81,5°. — 3-n-Hexylderiv.,  $C_{22}H_{28}O_2N_2$ , farblose Nadeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 68°. — 3-n-Octylderiv.,  $C_{24}H_{32}O_2N_2$ , Nadeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 75,5–76°. — 3-n-Heptadecylderiv.,  $C_{33}H_{50}O_2N_2$ , Nadeln aus A., F. 82,5–83,5°. — 3-Isobutylderiv.,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ , Nadeln aus verd. A., F. 132,5–133°. — 3-tert.-Butylderiv.,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ , Nadeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 101°. — 3-Phenylderiv.,  $C_{22}H_{20}O_2N_2$ , Nadeln aus verd. Aceton, F. 160 bis 161°. — Das Pyrazolin aus III war ein rötlichbraunes Öl. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [1] 18. 651–60. Dez. 1929.)

LINDENBAUM.

Hiroshi Nomura, Kenji Iwamoto und Kyohei Murakami, Die scharfen Prinzipien des Inquers. VI. Eine Farbreaktion des Shogaols und Methylgingerols. (V. vgl. C. 1929. II. 3021.) Die Identifizierung des Shogaols beruht hauptsächlich auf seinen physikal. Konstanten, da es fl. ist u. bisher keine kristallisierten Derivv. geliefert hat. Um vielleicht zu einem solchen zu gelangen, wurde zuerst versucht, synthet. [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl- $n-\alpha,\beta$ -heptenylketon (I; vgl. IV. Mitt.) mit Anilin zu einem Chinolinderiv. zu kondensieren, aber die Ausbeute war für eine weitere Unters. zu gering (vgl. vorvorst. Ref.). Sodann wurden I u. sein Isomeres, 4-Oxy-3-methoxystyryl- $n$ -heptylketon (II), mit Phenylhydrazin kondensiert. Beide lieferten ein Pyrazolin, u. zwar I ein fl., II ein kristallisiertes. Die Pyrazoline gaben die KNORRSche Farbkr. Auch aus natürlichem Shogaol wurde ein fl. Pyrazolin erhalten, womit endgültig bewiesen ist, daß es ein  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Keton ist. Da ferner die Konst. des Dihydroshogaols als [4-Oxy-3-methoxyphenyl]-äthyl- $n$ -heptylketon feststeht, so dürfte für Shogaol Formel I gesichert sein. — Auch Methylgingerol liefert ein Pyrazolin, in bestem Einklang mit der in der V. Mitt. aufgestellten Formel.



Versuche. 1-Phenyl-3-n-heptyl-5-[4'-oxy-3'-methoxyphenyl]-pyrazolin,  $C_{23}H_{30}O_2N_2$ . II mit Phenylhydrazin u. Eg. in  $CH_3OH$  1 Stde. erhitzen, mit W. fällen. Krystalle aus verd.  $CH_3OH$ , F. 78–79°. — Die ebenso aus I, natürlichem Shogaol u. Methylgingerol dargestellten Pyrazoline waren hellgelbe Öle, welche sich an der Luft allmählich braun färbten. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [1] 18. 661–64. Dez. 1929. Sendai, Univ.)

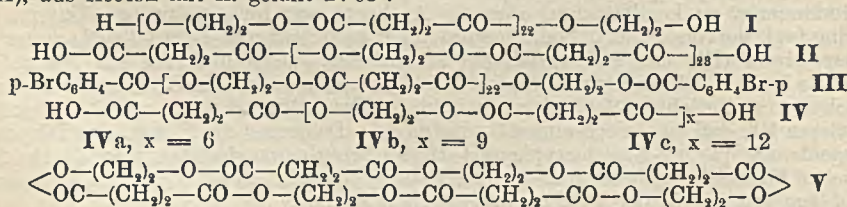
LINDENBAUM.

F. Somlo, Über die elektrolytische Reduktion einiger aromatischer Carbonsäuren. (Vgl. C. 1929. II. 163.) Es wird die kathod. Red. von aromat. Carbonsäuren an präparierten Pb-Kathoden in wss. u. wss.-alkoh. Lsgg. unter Zusatz von  $H_2SO_4$  zum Zweck des Nachweises einer Decarboxylierung, bzw. der Gewinnung von Rk.-Prod. der Kohlensäure im Zusammenhang mit dem Assimilationsproblem untersucht. Bei der kathod. Red. von Salicylsäure konnte das Auftreten von  $CO_2$  oder CO nicht nachgewiesen werden, ebensowenig eine Red. zu einen hydroaromat. Körper. Als Rk.-Prod. wurde Saligenin (o-Oxybenzylalkohol, F. 86°) erhalten. Die Red. von Phthalsäure in wss. Lsg. ergab die Bldg. von  $\Delta$ -3,5-Dihydrophthalsäure. In wss. alkoh. Lsg. tritt

außerdem noch *Δ-3,5-Dihydrophthalsäureäthylester*,  $C_6H_6(COOC_2H_5)_2$  auf. Die nähere Unters. dieser neuen Verb. ergab den F. 208—209° u. den Kp. von 261—262°. Eine Decarboxylierung bei der elektrolyt. Red. der Phthalsäure tritt nicht auf, wohl aber bei Polyphenolcarbonsäuren. Die elektrolyt. Decarboxylierung der Gallussäure beträgt mehr als das zwölfwache der gleichzeitig auftretenden Dissoziation (in Pyrogallol u.  $CO_2$ ), wobei 6,1% der in der Gallussäure vorhandenen  $CO_2$  zu CO reduziert wird. Das gebildete Pyrogallol ließ sich leicht in der Lsg. nachweisen. Ein ähnliches Verhalten zeigten *Phloroglucincarbonsäure*, *Pyrogallolcarbonsäure* u. *Hydrochinoncarbonsäure*. Die Ausbeute an CO ist am größten bei der Gallussäure, kleiner bei den andern untersuchten Polycarbonsäuren, doch darf man annehmen, daß die Ausbeuten bei letzteren im Verhältnis ihrer Unbeständigkeit wohl anwachsen würden, wenn nicht die rasche Selbstzersetzung in Polyphenol u.  $CO_2$  die Substanz der Red.-Wrkg. vorzeitig entziehen würde. (Ztschr. Elektrochem. 35. 769—80. Okt. 1929. Zürich.) KLEVER.

Edgar J. Witzemann, *Die katalytische „Kupplung“ von Mangandioxyd als Oxydationsmittel mit Phosphor- oder Schwefelsäure. Der Einfluß der Acidität auf die Oxydation von Buttersäure mit Wasserstoffperoxyd.* Buttersäure wird durch  $H_2O_2$  bei Ggw. großer Mengen  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  oder  $H_3BO_3$  nicht oxydiert; ebenso bleibt die  $H_2O_2$ -Konz. hierbei unverändert. Erst auf Zusatz von  $MnO_2$  wird die Buttersäure zu Aceton,  $CO_2$  u. Essigsäure oxydiert. Die sehr rasch verlaufende Oxydation wird vielleicht durch Einw. des  $MnO_2$  auf die  $H_2O_2$ -Verb. der Buttersäure bewirkt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 640—46. Febr. 1930. Madison, Univ. of Wisconsin.) OSTERAG.

Wallace H. Carothers und G. L. Dorough, *Untersuchungen über Polymerisation und Ringbildung. IV. Äthylensuccinate.* (III. vgl. C. 1930. I. 1614.) Der in der II. Mitt. (C. 1929. II. 1642) beschriebene *Bernsteinsäureäthylenester* (neutrales Äthylen-succinat) vom F. 102° (im Capillarrohr) hat nach der Bildungsweise u. dem Mol.-Gew. von rund 3000 bei Annahme einer offenen Kette die Struktur I u. muß die Rkk. eines Alkohols mit 2 OH-Gruppen zeigen. Nach erfolglosen Verss. mit einigen Reagenzien auf primäre Alkoholgruppen erfolgte Rk. in diesem Sinne beim mehrstd. Erhitzen mit Bernsteinsäure- u. mit p-Brombenzoesäureanhydrid auf ca. 180°. Mit Bernsteinsäureanhydrid entstand eine zweibas. Säure der Formel II, aus Aceton F. 98°, Mol.-Gew. in Äthylenchlorid rund 3110, neutrales Äquivalent 1708; es stimmen also die durch ebullioskop. u. durch chem. Messungen ermittelten Mol.-Geww. miteinander überein. Bildet mit  $NaHCO_3$  ein Na-Salz vom F. 104°. p-Brombenzoesäureanhydrid ergab das *Di-p-brombenzoylderiv. des neutralen Bernsteinsäureäthylenesters*,  $C_{176}H_{172}O_{84}Br_2$  (III), aus Aceton mit Ä. gefällt F. 93°.



In einer Reihe von Verss. wurde Glykol mit wechselnden Mengen überschüssiger Bernsteinsäure auf 180° erhitzt, bis die  $H_2O$ -Entw. aufhörte, u. dann die Badtemp. während 1—4 Stdn. auf 200—240° erhöht, um die Rk. so vollständig als möglich zu machen. Die Rückstände waren stets sauer u. enthielten bei starkem Säureüberschuß etwas unveränderte Bernsteinsäure, während in den Destillaten nur Spuren von Glykol u. Bernsteinsäure auftraten. Prodd. von hohem Mol.-Gew. wurden noch selbst bei einem Säureüberschuß von 2:1 erhalten. Mittels fraktionierter Krystallisation gelang es aus den verschiedenen Verss. Substanzen zu isolieren, die Ketten verschiedener Länge darstellten, deren jede in ihrem physikal. Verh. vollkommen homogen war. Aus der Analyse u. den Mol.-Gew.-Bestst. ergab sich, daß es sich um saure Bernsteinsäureäthylenester handelt, deren Struktur durch IV wiedergegeben wird, wobei x verschiedene Durchschnittswerte für verschiedene Fraktionen bezeichnet. Der Polymerisationsgrad schwankt von 6—23, u. Mk. haben alle Fraktionen dasselbe Aussehen. Sie sind l. in k. Chlf. u. in h. 50%ig. A. Nur die niedrigste ist gut l. in h. W., in dem die höheren nur wl. sind. Die FF. steigen mit zunehmendem Polymerisationsgrad. Alle Fraktionen gehen mit  $NaHCO_3$  in die Na-Salze über, die nur wenig höher schmelzen als die Säuren, II. sind in k. Chlf. u. w. Aceton, wl. in

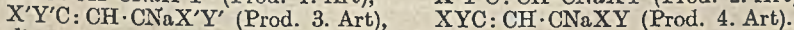
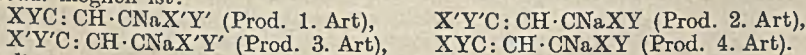
k. W., aber alle ll. in w. W. Isoliert wurden die sauren Bernsteinsäureäthylenester IVa, x = 6, F. 73°, Na-Salz F. 91°; IVb, x = 9, F. 82°, Na-Salz F. 97° u. IVc, x = 12, F. 90°, Na-Salz F. 100°.

Vff. erörtern eingehend, daß der Bernsteinsäureäthylenester direkt aus der Säure u. dem Glykol durch eine Reihe aufeinanderfolgender Rkk. entstanden sein muß. Hierfür spricht auch, daß bei der Darst. des neutralen Äthylensuccinats das Auftreten von *Bernsteinsäurebis-[\beta-oxyäthyl]-ester*,  $C_{10}H_{14}O_6 = [HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_2$ , das nie ganz rein erhalten wurde, Kp. 0,001 176—180°, nachgewiesen werden konnte. Daraus mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin das *Di-p-nitrobenzoat*,  $C_{22}H_{20}O_{12}N_2$ , Nadeln aus A., F. 90—91°, u. mit Phenylisocyanat das *Diphenylurethan*,  $C_{22}H_{24}O_8N_2$ , Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 113°. Bei langsamem Erhitzen im Vakuum ging Di- $\beta$ -oxyäthylsuccinat vollständig über in neutrales Äthylensuccinat u. Äthylenglykol, welche Rk. eine Umesterung voraussetzt. — Das Nacharbeiten der Verss. von TILTSCHJEJEV (C. 1926. I. 2667) ergab die Richtigkeit seiner Befunde über das durch Erhitzen des neutralen Bernsteinsäureäthylenesters erhaltene Isomere desselben vom F. 130°. Die analyt. Angaben u. Mol.-Gew.-Bestst. zeigten deutlich, daß dieses den *dimeren Bernsteinsäureäthylenester*,  $(C_6H_8O_4)_2$ , darstellt. Verss., diesen Ester teilweise zu verseifen, waren erfolglos, aber nichtsdestoweniger muß ihm die Formel V zugeschrieben werden. Er kann nicht im neutralen Bernsteinsäureäthylenester vorgebildet gewesen sein, da dessen kontinuierliche Extraktion mit h. absol. A., in dem V gut l. ist, keine Spur von V lieferte.

Vff. polemisieren gegen die eventuelle Erklärung der Struktur des Bernsteinsäureäthylenesters als Aggregat vieler monomerer 8-Ringe, wie sie sich nach der Assoziationstheorie der hochpolymeren Verb. ergeben müßte. Gegen die Assoziationsstheorie spricht auch, daß die beiden Polymeren Bernsteinsäure- u. Sebaccinsäureäthylenester nach dem Zusammenschmelzen wieder unverändert auseinandergetrennt werden können, während die Behandlung von Glykol mit äquivalenten Mengen Bernsteinsäure- u. Sebaccinsäure zu einem gemischten Polymeren vom F. 38—40°, Mol.-Gew. 1540, führt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 711—21. Febr. 1930. Wilmington [Delaware], Du Pont de Nemours & Co.)

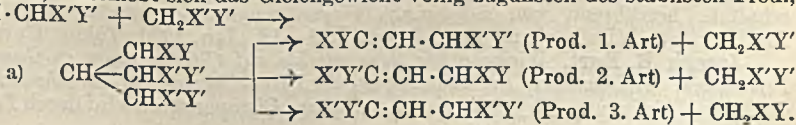
BEHRLE.

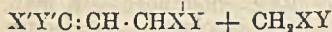
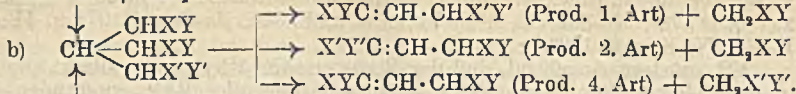
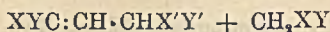
Yoshiyuki Urushibara, *Eigentümlichkeit bei der Bildung der Nitrilester der Dicarboxylglutaconsäure*. Während Vf. (C. 1929. I. 57) durch Kondensation von Äthoxymethylcyanessigsäureäthyl- bzw. -methylster mit Na-Cyanessigsäuremethyl- bzw. -äthylester in  $CH_3OH$  bzw. A. denselben Na-Dicyanlglutaconsäuremethyläthylester u. aus diesem dasselbe Semihydrat erhalten hat, beschreiben FEIST u. Mitarbeiter (C. 1927. I. 736) 2 verschiedene  $\alpha, \gamma$ -Diacetylglutaconsäuremethylster, gebildet durch Kondensation von Äthoxymethylacetessigsäuremethyl- bzw. -äthylester mit Na-Acetessigsäureäthyl- bzw. -methylster in Ä. Die Kondensationen des Vf. unterscheiden sich von den FEISTschen nur insofern, als CN die Stelle des Acetyls einnimmt. Vf. hat daraufhin die Synthesen der *Nitrilester der Dicarboxylglutaconsäure* ebenfalls in Ä. ausgeführt. Die Resultate von 8 Synthesen sind dahin zusammenzufassen, daß bei der Kondensation von  $XYC:CH \cdot OC_2H_5$  mit  $CHNaX'Y'$  die Bldg. folgender 4 Prodd. möglich ist:



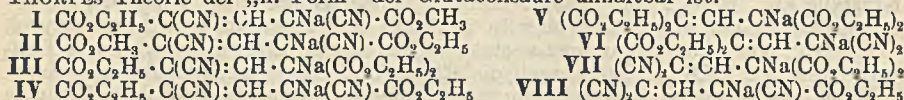
Allerdings ist es aus experimentellen Gründen nicht gelungen, bei einer der Rkk. alle 4 Prodd. zugleich zu fassen. Der Rk.-Mechanismus läßt sich in Anlehnung an die Unterss. von INGOLD u. FERREN (C. 1922. I. 854) erklären. Die früher (l. e.) gemachte Annahme, daß sich zuerst das Additionsprod.  $XYCH \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHX'Y'$  bildet, ist nicht notwendig. Vielmehr beginnt die Rk. mit der Bldg. obigen Prod. 1. Art u. verläuft dann nach Schema a). Das so gebildete  $CH_2XY$  kondensiert sich jetzt mit dem Prod. 1. oder 2. Art usw. (vgl. Schema b).

Die Menge des stabilen Prod. wird auf Kosten des weniger stabilen Prod. zunehmen. Die öftere Bldg. von V beweist, daß nicht vorzugsweise die umfangreichste Gruppe als Methylenverb. abgespalten wird. — Bei der Kondensation in A., d. h. im homogenen System, verschiebt sich das Gleichgewicht völlig zugunsten des stabilsten Prod.,





während in Ä., in dem nur die Äthoxymethylenverb. gel. ist, auch die weniger stabilen Prodd. erhalten bleiben können. — Die sicher nachgewiesene gleichzeitige Bldg. der Verbb. VI u. VII, welche sich nur durch die Lage der Doppelbindung u. daher des Na unterscheiden, aber deutlich verschiedene Eigg. besitzen, beweist von neuem, daß THORPES Theorie der „n. Form“ der Glutaconsäure unhaltbar ist.



Versuche. Die wie üblich dargestellte Na-Methylenverb. wird mit Ä. gemischt, unter Rühren allmählich die berechnete Menge der Äthoxymethylenverb. zugegeben, nach längerem Stehen der Nd. entweder durch Filtrieren oder durch Lösen in W. isoliert u. in geeigneter Weise verarbeitet. — 1. *Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester* u. *Na-Cyanessigsäuremethylester*. Das rohe Na-Deriv. lieferte ein Semihydrat von F. 193° (Gemisch), dagegen das mehrfach aus W. umkrystallisierte Na-Deriv. ein reines Semihydrat von F. 190° (aus A.), nicht ident. mit dem I. c. beschriebenen *Dicyanoglutaconsäuremethyläthylestersemihydrat*. Vf. nimmt an, daß das Rohprod. ein Gemisch der beiden isomeren *Na-Dicyanoglutaconsäuremethyläthylester* (I u. II; Prodd. 1. u. 2. Art) ist. — 2. *Äthoxymethylencyanessigsäuremethylester* u. *Na-Cyanessigsäureäthylester*. Erhalten: Reines Semihydrat von F. 196°. Das Na-Deriv. darf wohl als Prod. 1. Art, d. h. als  $\alpha$ -*Na- $\alpha,\gamma$ -Dicyanoglutaconsäure- $\gamma$ -methyl- $\alpha$ -äthylester* (II) angesehen werden. Obigem Semihydrat 190° entspricht der  $\alpha$ -*Methyl- $\gamma$ -äthylester* (I). Bei Kondensation in A. entsteht nur II. — 3. *Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester* u. *Na-Cyanessigsäureäthylester*. Das Rohprod. lieferte aus W. *Na-Dicyanoglutaconsäurediäthylester* (IV; Prod. 3. Art), identifiziert durch Überführung in das bekannte *Semihydrat* (F. 183°). Durch Ansäuern der wss. Mutterlauge erhalten: a) Noch etwas Semihydrat. b)  *$\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -carboxyglutaconsäuretriäthylester*, ölig, mit  $\text{FeCl}_3$  in A. dunkelbraun; *Na-Deriv.* (III; Prod. 2. Art), mit  $\text{FeCl}_3$  in A. violett (vgl. I. c.). c) Unreinen  $\alpha,\alpha'$ -*Dioxypyridin- $\beta,\beta'$ -dicarbonsäurediäthylester* (vgl. unten), gebildet aus vorst. Ester. — 4. *Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester* u. *Na-Malonsäurediäthylester*. Rohprod. mit verd. HCl zers. u. ausgeäthert. Wss. Lsg. lieferte etwas Semihydrat 183°, herrührend von IV (Prod. 4. Art). Aus der äth. Lsg. mittels Soda isoliert: a) Viel  $\alpha,\alpha'$ -*Dioxypyridin- $\beta,\beta'$ -dicarbonsäurediäthylester*, F. 199°, herrührend von III (Prod. 1. Art). b) Etwas *Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester*, ölig, identifiziert als in W. wl. gelbes *Na-Deriv.* (V, Prod. 3. Art). — 5. *Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester* u. *Na-Malonitril*. Das in W. schwerer l. Na-Deriv. war der schon früher (I. c. u. C. 1928. I. 320) beschriebene  $\alpha$ -*Na- $\alpha,\gamma$ -Dicyanpropylen- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäurediäthylester* (VII; Prod. 2. Art). Das leichter l. Na-Deriv. (farblose Nadeln aus wenig W.) wurde als der noch unbekannt  $\alpha$ -*Na- $\alpha,\alpha'$ -Dicyanpropylen- $\gamma,\gamma'$ -dicarbonsäurediäthylester* (VI; Prod. 1. Art) erkannt, denn es wird — gleich dem Na-Tetracyanpropylen (C. 1928. I. 320) — durch wss. HCl nicht zers. — 6. *Äthoxymethylenmalonitril* u. *Na-Malonsäurediäthylester*. Rohprod. mit verd. Säure zers. Erhalten mit etwas Öl durchsetzte Krystalle. Letztere waren  $\gamma,\gamma'$ -*Dicarbaminylpropylen- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäurediäthylester* (vgl. I. c.), herrührend von VII (Prod. 1. Art). Das Öl war V (Prod. 3. Art). — 7. *Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester* u. *Na-Malonitril*. Hier wurde erst einige Stdn. gekocht, dann 10 Tage stehen gelassen, Prod. mit verd. Säure zers. usw. In dem Krystallgemisch wurde das Semihydrat 183° nachgewiesen, herrührend von IV (Prod. 4. Art). Der andere Bestandteil war wahrscheinlich das VIII (Prod. 2. Art) entsprechende Semihydrat. — 8. *Äthoxymethylenmalonitril* u. *Na-Cyanessigsäureäthylester*. Durch Zers. des Prod. mit Säure wurde fast reines  $\alpha,\gamma,\gamma'$ -*Tricyanpropylen- $\alpha$ -carbonsäureäthylestersemihydrat* (vgl. I. c.) erhalten, herrührend von  $\alpha$ -*Na- $\alpha,\gamma,\gamma'$ -Tricyanpropylen- $\alpha$ -carbonsäureäthylester* (VIII; Prod. 1. Art). (Bull. chem. Soc. Japan 5. 1—13. Jan. 1930. Tokio, Univ.) LB.

Joseph B. Burt, *Wirkung des Sonnenlichts auf Citronensäure in Gegenwart von Ferrisalzen. Mit besonderer Berücksichtigung der Eisen-Chinin- und -Strychninlösliche und der Eisen-Chinin- und -Strychninphosphatlösliche*. Citronensäure wird durch  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  am



Sonnenlicht zu Aceton u.  $\text{CO}_2$  oxydiert, unter Red. des  $\text{Fe}^{+++}$  zu  $\text{Fe}^{++}$ . Der Endpunkt der Rk. war nicht scharf, u. wenn man die Lsg. am diffusen Tageslicht stehen läßt, so findet eine Reoxydation des  $\text{Fe}^{++}$  statt. Die Ausdehnung der Rk. ist vom Überschuß an Citronensäure abhängig, in neutraler Lsg. wirkt Sonnenlicht nicht ein; wahrscheinlich wird also nur die freie Citronensäure angegriffen. Das die photochem. Zers. hervorrufoende Licht braucht nicht reich an ultravioletten Strahlen zu sein. Die Farbänderung von Elixieren von *Fe-Chinin-* oder *Strychninphosphat* ist auf die Red. des Fe zurückzuführen, die bereits im diffusen Tageslicht vor sich gehen kann. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 650—58. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Orville E. May, Samuel M. Weisberg und Horace T. Herrick**, *Einige physikalische Konstanten der d-Gluconsäure und einiger ihrer Salze*. Folgende Salze wurden hergestellt: *Na-Salz*,  $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,3^\circ$ , Löslichkeit bei  $25^\circ$  (L) 46,1 g in 100 ccm Lsg. — *K-Salz*,  $\text{KC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,3^\circ$ ,  $L = 51$  g/100 ccm. — *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,8^\circ$ ,  $L = 30$  g/100 ccm. — *Ba-Salz*,  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,0^\circ$ ,  $L = 8,7$  g/100 ccm. — *Ca-Salz*,  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,8^\circ$ ,  $L = 3,9$  g/100 ccm. — *Mg-Salz*,  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,9^\circ$ ,  $L = 7,8$  g/100 ccm. — *Ni-Salz*,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0,5^\circ$ ,  $L = 9,7$  g/100 ccm. — *Mn-Salz*,  $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,1^\circ$ ,  $L = 16,8$  g/100 ccm. — *Zn-Salz*,  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,0^\circ$ ,  $L = 12,7$  g/100 ccm. — *Pb-Salz*,  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,2^\circ$ ,  $L = 5,1$  g/100 ccm. — Sämtliche Salze wurden über das Ba-Salz hergestellt u. durch Krystallisation aus verd. A. gereinigt. Die freie Gluconsäure zeigt  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,5^\circ \rightarrow +7,3^\circ$  (W.;  $c = 0,5$ ; Endwert nach 30 Min.) u. die Dissoziationskonstante  $K = 1,65 \cdot 10^4$ . (Journ. Washington Acad. Sciences 19. 443—47. 4/12. 1929. Washington, Bureau of Chem. and Soils.)

OHLE.

**J. Grard**, *Über den Brommalonaldehyd*. Der Brommalonaldehyd,  $\text{CHO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$  (I), kann auch durch Addition von Br an Propargylaldehydacetat dargestellt werden. Er ist in wss. Lsg. deutlich sauer infolge Bldg. der Enolfornn,  $\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{OH}$  (II), u. läßt sich mit Methylrot titrieren.  $p_{\text{H}} = \text{ca. } 2$ . H bildet gut krystallisierte u. wohldefinierte Metallsalze. Mit  $\text{CuCl}_2$  oder Cu-Acetat in sd. Lsg.: *Cu-Salz*, grüne Nadeln. Mit  $\text{ZnCO}_3$ : *Zn-Salz*, derbe weiße Krystalle. Mit frisch gefälltem  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ : grünes *Ni-Salz*. Die 3 Salze besitzen die Zus.  $(\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{O})_2 \text{Me}$ . — Die Bromtitrierung nach MEYER hat folgendes ergeben: 1. Die feste Form ist II. 2. Das Gleichgewicht stellt sich in A. bei einer bestimmten Konz. erst in 48 Stdn. ein u. enthält bei Raumtemp. ca. 24% II. 3. Mit Erhöhung der Temp. steigt der Geh. an II. — I (II) wird durch Kochen mit wss. Alkalien oder auch  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in  $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Metallbromid gespalten, durch starke Oxydationsmittel zu  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ , durch milde Oxydationsmittel zu Oxal- u. Ameisensäure oxydiert. — Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  liefert I (II) das *Na-Salz des Äthoxymalonaldehyds*,  $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{ONa}$ . Daraus mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der freie Aldehyd, F.  $135^\circ$ . — Mit  $\text{RMgBr}$  bildet I (II) den Komplex  $\text{CHO} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{OMgBr}$ , welcher mit W. den Aldehyd zurückliefert. Jedoch wurde auch wenig der Verb.  $\text{CHO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  isoliert, D.  $1,5258$ ,  $n_{\text{D}} = 1,5105$ . — Mit Urethan liefert I die Verb.  $\text{CHBr}[\text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , Krystalle aus Bzl., F.  $169$  bis  $171^\circ$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 187—89. 20/1. 1930.)

LINDENBAUM.

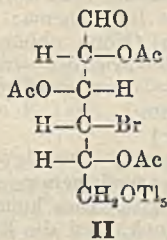
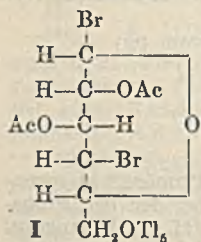
**Heinz Ohle und Vladimir Marecek**, *Vergleichende Untersuchungen über die Ringstabilität von Derivaten pyroïder und furoïder Zucker*. (I. Mitt.) (Vgl. OHLE, ERLBACH, VOGL, C. 1928. II. 2119.) Um der HBr-Eg.-Rk. in der Zuckerchemie ein möglichst großes Anwendungsgebiet zu geben, u. sie zu vergleichenden Studien über die Ringstabilität von Derivv. pyroïder u. furoïder Zucker anwenden zu können, fehlte es bisher an einem geeigneten Aufbereitungsverf., das auch bei sehr empfindlichen Bromkörpern die Isolierung der Rk.-Prodd. ohne Zers. derselben ermöglichte. Dieser Mangel konnte nunmehr beseitigt werden durch Neutralisierung des HBr mit Grignard-schem Reagens, speziell Äthyl-MgBr, welches auch die empfindlichen Bromkörper nicht angreift. Das Wesen der Methode besteht darin, daß der HBr sofort völlig gebunden wird, so daß Verschiebungen etwa vorhandener Gleichgewichte nicht stattfinden können u. daß die Rk.-Prodd. während der Neutralisation nicht gleichzeitig mit W. u. Mineralsäuren in Berührung kommen. Das Verf. wurde bisher zur Darst. folgender Glucosyl-1-bromide angewendet: *Acetobromglucose* aus *Pentacetylglucose*, Ausbeute 85—90% d. Th., *3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid- $\langle 1,5 \rangle$*  aus *3-p-Toluolsulfodiacetonglucose*, Ausbeute 75% d. Th., *3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid- $\langle 1,4 \rangle$*  aus *3-p-Toluolsulfo-5,6-diacetylmonocetonglucose*, Ausbeute 92% d. Th., *2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid- $\langle 1,4 \rangle$*  aus *Tri-p-toluol-*

sulfomonoacetonglucose, Ausbeute 94% d. Th. Dagegen konnten bei der Einw. von HBr-Eg. auf Derivv. der 6-p-Toluolsulfoglucose: 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose, 3,5-Diacetyl-6-p-toluolsulfomonoacetonglucose, 6-p-Toluolsulfodiacetonglucose u. 6-p-Toluolsulfo-1,2,3,4-tetracetyl- $\beta$ -glucose keine kristallisierten Rk.-Prodd. gefaßt werden, weil dabei Gemische verschiedener Substanzen entstehen, von denen mindestens eine Br noch in anderer Stelle enthält als am Kohlenstoff 1 des Glucosekomplexes, wie durch quantitative Best. des locker u. fest gebundenen Br erwiesen wurde. Dabei wurde berücksichtigt, daß das bei der Rk. freiwerdende Aceton unter Selbstkondensation gleichfalls HBr bindet, das vollständig als locker gebundenes Br mitbestimmt wird. Das fest gebundene Br befindet sich höchstwahrscheinlich am C-Atom 4 der Glucose u. gelangt dorthin durch Sprengung des furoiden O-Ringes. Die Menge der entstandenen 1-Bromkörper hängt im wesentlichen ab von der Rk.-Dauer, weniger von der HBr-Konz. Sie beträgt nach 24-std. Einw. des käuflichen HBr-Eg. auf 3-p-Toluolsulfodiacetonglucose ca. 18%, auf 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose 5,8%, auf 3,5-Diacetyl-6-p-toluolsulfomonoacetonglucose ca. 45%, auf 6-p-Toluolsulfodiacetonglucose ca. 26%, auf Tri-p-toluolsulfomonoacetonglucose 5,4%, auf Pentacetylglucose 0,3%, auf Triacetylmonoacetonglucose ca. 40%, auf Tribenzoylmonoacetonglucose 15% d. Th. Das Auftreten der Halochromieerscheinungen bei der Einw. von HBr-Eg. hängt zwar mit der Bldg. von Verbb. mit fest gebundenem Br zusammen, tritt aber nicht in allen Fällen auf, z. B. bei der 3-p-Toluolsulfodiacetonglucose. Vff. schließen daraus, daß primär mindestens zwei Stoffe mit fest gebundenem Br entstehen, entsprechend I u. II, von denen speziell II sich leicht weiter umwandeln kann unter Bldg. der Halochromie gebenden Stoffe. Dafür spricht, daß die Werte für locker gebundenes Br bei den Halochromie gebenden Derivv. der Monoacetonglucose mit zunehmender Verdünnung viel stärker abnehmen als die Werte für festgebundenes Br, ferner, daß die Intensität der Halochromieerscheinungen um so stärker ist, je weniger locker gebundenes Br in das Zuckermol. eintritt.

Die Umsetzung der sirupösen Bromkörpergemische aus den Derivv. der 6-p-Toluolsulfoglucose mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  liefert ein Gemisch von Methylglucosiden, aus dem das 2,3,4-Triacetyl-6-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid von HELFERICH, BREDERECK u. SCHNEIDMÜLLER (LIEBIGS Ann. 458. 115; C. 1927. II. 2541) isoliert werden konnte. Bei dem Austausch des Br gegen  $\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  läßt sich dagegen aus den Rk.-Prodd. ein Gemisch zweier 6-p-Toluolsulfotetracetylglucosiden isolieren, das durch fraktionierte Krystallisation kaum zu trennen ist u. offenbar aus den beiden ringisomeren  $\beta$ -Modifikationen der 6-p-Toluolsulfotetracetylglucose besteht. Das gleiche Acetatgemisch erhält man auch nach der Umsetzung des pyroiden Acetats der 6-p-Toluolsulfo- $\beta$ -glucose von HELFERICH mit HBr u. Austausch von Br gegen  $\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Dieses Acetatgemisch gibt andererseits nach Umsetzung mit HBr-Eg. u. Austausch des Br gegen  $\text{OCH}_3$  das 2,3,4-Triacetyl-6-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid (1,5). — Für die Umwandlung der 1-Bromkörper in die entsprechenden Acetate haben Vff. ein neues Verf. ausgearbeitet, bestehend in dem Ersatz des in Eg. wl. Ag-Acetats durch Pb-Tetracetat. Das dabei entstehende elementare Br ist unschädlich, wenn es sofort abdest. wird. Auch bei diesem Verf. wird nur das in Stellung 1 befindliche Br durch  $\text{OCO}_2\text{H}$  ersetzt. Es besitzt den Vorteil, daß die Umsetzung innerhalb 10 Min. beendet ist. Das Verf. wurde erprobt an der Umsetzung von Acetobromglucose in Pentacetylglucose, Acetodibromglucose in 1,2,3,4-Tetracetyl-6-bromglucose, 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid in 1,2,4,6-Tetracetyl-3-p-toluolsulfoglucose, 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid in 1,2,5,6-Tetracetyl-3-p-toluolsulfoglucose, 2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid in 1,2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfoglucose u. 2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl- $\alpha$ -glucosyl-1-bromid in 1,2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoylglucose. Während bei der Umsetzung der pyroiden Bromkörper in ganz überwiegender Menge die  $\beta$ -Formen der Acetate gebildet werden, treten bei den furoiden Bromkörpern die  $\alpha$ -Formen in erheblich größerem Umfange auf.

Aus diesen Unters. folgt, daß die Verbb. furoider Struktur unter dem Einfluß von HBr-Eg. in Verbb. pyroider Struktur auch dann übergehen können, wenn die OH-Gruppe 5 der Glucose mit Essigsäure verestert ist, ferner, daß auch der umgekehrte Vorgang eintreten kann, wie das Beispiel der 6-p-Toluolsulfotetracetylglucopyranose zeigt. Durch den Eintritt der p-Toluolsulfogruppe in Stellung 6 der Glucose wird also die Stabilität des pyroiden Systems in den Acetaten ganz erheblich geschwächt gegenüber der Pentacetylglucopyranose. Andererseits

wird aber auch das furoide System sehr erheblich gelockert, wie der Vergleich des Verh. der Acetonderiv. der 6-p-Toluolsulfoglucufuranose mit denjenigen der 3-p-Toluolsulfoglucufuranose zeigt. — Der gleiche Einfluß der 6-ständigen p-Toluolsulfogruppe auf die Stabilität der Lactolformen läßt sich auch an der freien 6-p-Toluolsulfoglucose nachweisen. Zwar konnten bei der Acetylierung derselben in Pyridin nur die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Modifikationen der 1,2,3,4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfoglucopyranose isoliert werden,



doch rötet die 6-p-Toluolsulfoglucose in wss. alkoh. Lsg. fuchsinschweflige Säure, was auf die Bldg. der freien Aldehydform hinweist. Bei der Titration nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL-GOEBEL gibt die 6-p-Toluolsulfo-d-glucose nach ihrer Isolierung nur einen Aldosegeh. von 88%, der beim Aufbewahren in 8 Tagen auf ca. 80% sinkt, gleichzeitig nimmt die Löslichkeit des Präparats ab. Vff. schließen daraus, daß einerseits durch die Lockerung des Ringgefüges der Übergang in Fructosederiv., andererseits die Kondensation zu Di- u. Polysacchariden erleichtert wird. Für die Erkenntnis des Bildungsmechanismus der hochmolekularen Kohlehydrate in der Natur u. für den biochem. Abbau der Zucker scheinen diese Ergebnisse von Bedeutung zu sein.

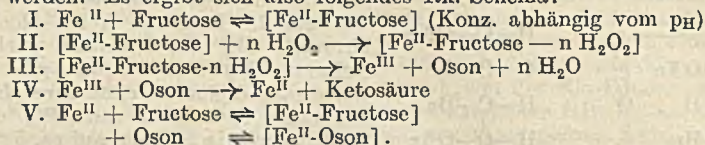
Versuche. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten vgl. Original. Neu dargestellt wurden folgende Verbb.: p-Toluolsulfosaures Salz des 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl- $\beta$ -d-glucosido-1-pyridiniumhydroxyds,  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_{13}\text{NS}_2$ , aus 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl- $\alpha$ -d-glucosyl-1-bromid mit Pyridin u. p-toluolsulfosaurem Ag bei 20°. Aus absol. A. lange Nadeln vom F. 160° u.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21.31^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,610$ ). — Dimethylphenyl- (3-p-toluolsulfo-2,4,6-triacetyl- $\beta$ -glucosido-1)-ammoniumbromid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{NBrS}$ , aus demselben Bromkörper mit Dimethylanilin bei 100° in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  seidige Nadeln vom F. 181°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19,51^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,41$ ).

— 1,2,5,6-Tetracetyl-3-p-toluolsulfo- $\beta$ -d-glucose,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}$ , aus 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl- $\alpha$ -d-glucosyl-1-bromid mit Pb-Tetracetat in sd. Eg. aus 60%ig. A. lange Prismen vom F. 96°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38,55^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,766$ ). Der aus den Mutterlaugen gewonnene Sirup zeigt  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24,44^\circ$  (Chlf.;  $c = 2,70$ ). — Gemisch der furoiden und pyroiden 6-p-Toluolsulfo-tetracetyl- $\beta$ -glucose,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}$ , aus 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose mit HBr-Eg. u. Umsetzung des Rk.-Prod. mit Pb-Tetracetat in sd. Eg. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder A. Nadeln, deren F. stark schwankt zwischen 161—162° u. 187—193° u. deren Drehung,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  zwischen +7,89 u. +9,20° liegt (Chlf.). — 1,2,3,4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- $\alpha$ -glucopyranose wurde dargestellt 1. durch Umlagerung des entsprechenden  $\beta$ -Acetats mit  $\text{SnCl}_4$  nach PACSU in Chlf., 2. aus 6-Triptyl-2,3,4-tetracetyl- $\alpha$ -methylglucosid nach HELFERICH. Beide Verf. liefern sehr schlechte Ausbeuten. — Das Gemisch der ringisomeren 6-p-Toluolsulfotetracetyl- $\beta$ -glucosen liefert bei der Einw. von  $\text{SnCl}_4$  in Chlf. nur Zers.-Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 612—36. 5/3. 1930. Berlin, Univ.)

OHLE.

A. Th. KÜCHLIN und J. BÖESEKEN, Über die Bedeutung der  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe von Kohlehydraten und Polyalkoholen für den Mechanismus der Fentonschen Reaktion. (Vgl. KÜCHLIN u. BÖESEKEN, C. 1929. I. 638; WIELAND u. FRANKE, C. 1930. I. 164.) Bei der Oxydation von Kohlehydraten durch das System  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{H}_2\text{O}_2$  spielen Komplexverbb. der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salze mit den Kohlehydraten eine ausschlaggebende Rolle. Die Existenz dieser Komplexe ist für den Fall der Fructose früher nachgewiesen worden u. läßt sich mit Hilfe des Absorptionsspektrums exakt nachweisen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß auch der Oxydation von Fructose u. Glucose zu Osonen (KÜCHLIN u. BÖESEKEN, l. c.) durch schwach saure Cu-Acetatlg. Bldg. eines instabilen Komplexes vorangeht, der in Ozon u.  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder Cu zerfällt. Die Stabilität des Komplexes nimmt mit steigender C-Zahl des Kohlehydrats zu; bei Dioxyaceton scheidet sich bei Zimmertemp. schon nach wenigen Stdn.  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus, bei Fructose beträgt die Umwandlung nach 1 Monat 30% (bei Glucose weniger). — Die Ferrokomplexe addieren  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. zwar bis 20—25 Äquivalente; dann erfolgt Bldg. von oxydiertem Kohlehydrat, während gleichzeitig  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in  $\text{Fe}^{\text{III}}$  übergeht. Der Rest der Rk. ist eine induzierte Oxydation des oxydierten Substrats. Unveränderte Fructose, die nach dem Primärstoß noch in erheblichen Mengen vorhanden ist, wird an sich durch  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{H}_2\text{O}_2$  nicht oxydiert; das nach dem Primärstoß gebildete Oson wird, wenn es ein Aldehyd ist, durch

Fe<sup>III</sup> in  $\alpha$ -Ketosäure verwandelt, wobei Fe<sup>III</sup> zu Fe<sup>II</sup> reduziert wird. Sobald Fe<sup>II</sup> vorhanden ist, entstehen wieder akt. Komplexe, allerdings in geringerer Konz., die wieder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addieren usw.; doch handelt es sich um eine Konkurrenz des Oson-Fe<sup>II</sup>-Komplexes u. des Kohlehydrat-Fe<sup>II</sup>-Komplexes, so daß die Verteilung des übriggebliebenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von der relativen Unstabilität u. den Konz. dieser beiden Komplexe abhängt. Der Oson-Fe<sup>II</sup>-Komplex wird langsamer oxydiert als der Kohlehydrat-Fe<sup>II</sup>-Komplex, demnach liefert das Oson die Fe<sup>II</sup>-Ionen, die von der noch vorhandenen Fructose verbraucht werden. Es ergibt sich also folgendes Rk.-Schema:



Rk. IV. wird durch H<sup>+</sup> verzögert, so daß bei niedrigerem pH der Primäreffekt gegenüber dem Rest der Rk. viel deutlicher hervortritt. Dies kommt bei den bei 0° ausgeführten Verss. besonders deutlich zum Ausdruck, weil die Rlkk. III. u. IV. langsam verlaufen u. der Primäreffekt nicht durch die bei 30° rasch verlaufende weitere Oxydation getrübt wird. — Verfolgung des Oxydationsverlaufs geschah durch Best. der Säurezunahme, des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauchs (mit SnCl<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub>) u. quantitative Osazonbest. in einem aliquoten Teil des Rk.-Gemisches. Die Osazone schmolzen nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Anisol bei 195°. Der N-Geh. der Osazone gestattet keine Entscheidung, ob Gluconsäure- $\alpha$ , $\beta$ -osazon C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> oder  $\alpha$ -Ketogluconsäurehydrazonhydrazid C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> vorliegt, die zweite Möglichkeit wurde aber dadurch ausgeschaltet, daß  $\alpha$ -Ketogluconsäure unter den hier angewandten Bedingungen mit Phenylhydrazin keinen Nd. gibt. Außerdem stimmt sowohl die gebildete Osazonmenge, als die Säurezunahme mit dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch überein, wenn man die Bldg. von Gluconsäure zugrundelegt. Wegen Einzelheiten der Oxydationsverss. sei auf das Original verwiesen, ebenso bzgl. der Extinktionsmessungen an *Fructose-FeCl<sub>3</sub>-Komplexen*. Die *Fructose-FeSO<sub>4</sub>-Komplexe* sind nur in ziemlich konz. Lsgg. hellgrün gefärbt. Ihre Unterss. wurden daher statt mit Extinktionsbestst. mit Hilfe der Mutarotation vorgenommen. Die Veränderungen der Rk.-Konstante deuten auf Prozesse am glucosid. C-Atom u. in dessen unmittelbarer Nähe. ZnSO<sub>4</sub> wirkt ähnlich wie FeSO<sub>4</sub>.

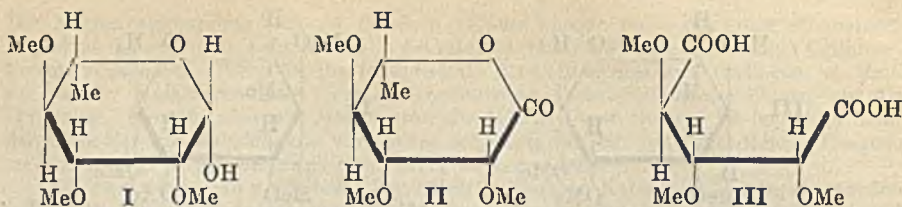
In Verss. über die Oxydation von *Glycerin* durch FeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 30° bei pH = 2,84 wurde namentlich bei geringer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. gefunden, daß nach dem Primärstoß die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. wieder etwas ansteigt, während die Reaktionsfl. sich trübt u. die Rk. nur noch sehr langsam weitergeht. Die Trübung kommt dadurch zustande, daß beim Übergang von Fe<sup>II</sup> in Fe<sup>III</sup> Säure verbraucht wird u. infolgedessen bas. Fe<sup>III</sup>-Salz ausfällt. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 32. 1218—34. Mit 1 Tafel. 1929.)

OSTERTAG.

**Venancio Deuloufen, Darstellung der l-Threose.** Vf. stellt die *l-Threose* dar durch Abbau der l-Xylose nach WOHL. — *Tetracetyl-l-xyloonsäurenitril*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N, aus l-Xyloseoxim mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, aus A. Krystalle vom F. 82°, ll. in Chlf., l. in Ä., fast unl. in W. — *l-Threosediacetamid*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. in A. mit ammoniakal. Ag-Lsg. Aus 95%<sub>ig</sub>. A., F. 165—166°, sl. in W., mäßig in h. A., unl. in Ä. Schmeckt süß. — Die *freie l-Threose* wurde daraus durch Hydrolyse mit 1/3-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° in 1/2 Stde. erhalten, aber nicht isoliert.  $[\alpha]_D^{20} = -24,6^\circ$  (W.). Red. FEHLINGSche Lsg. in der Kälte, gibt eine starke Rk. mit  $\alpha$ -Naphthol, mit Naphthoresorcin schwarzen Nd., rötlich violett l. in A. mit violetter Fluorescenz. Gibt keine Rk. mit Resorcin. *Osazon*, aus Bzl., F. 165—166°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2458—60. Nov. 1929. Buenos-Aires.)

OHLE.

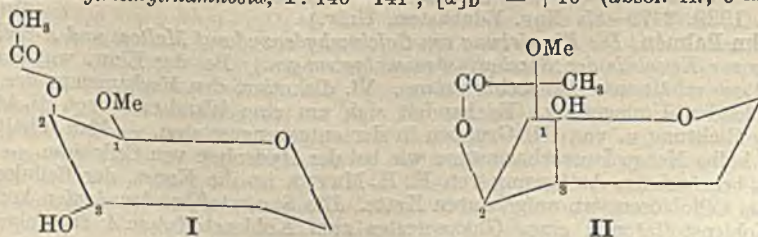
**John Avery und Edmund Langley Hirst, Die Struktur der normalen Monosaccharide.** VI. 2,3,4-Trimethylrhamnosäurelacton. (V. vgl. C. 1929. I. 1920.) Durch Oxydation der 2,3,4-Trimethyl-l-rhamnose (I) mit Bromwasser erhielten Vff. das 2,3,4-Trimethyl-l-rhamnosäurelacton (II), das bei der Oxydation l-Arabortrimethoxyglutarsäure (III) liefert, identifiziert durch ihr *Methylamid* u. *Amid*. Daraus folgt für die n. Methylrhamnoside die pyroide Struktur. — 2,3,4-Trimethyl-l-rhamnosäurelacton, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Sirup vom Kp.<sub>0,15</sub> 96°. Destillat krystallisiert. F. 40—41°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Zeigt in W. Mutarotation,  $[\alpha]_D^{18} = -130^\circ \rightarrow -78^\circ$  (c = 1,25). Geschwindigkeitskonstante der Mutarotation,  $k_1 + k_2 = 0,015$ . — 2,3,4-Trimethylrhamnosäure zeigt in W.  $[\alpha]_D^{21} = +14,5^\circ \rightarrow -79^\circ$ . Das Gleichgew.

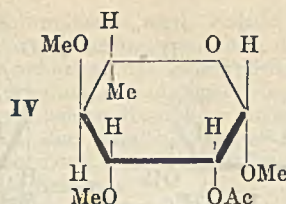
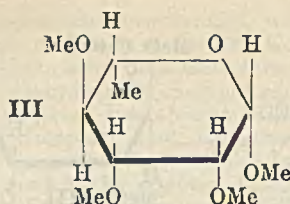


wird in 50 Stdn. erreicht. Beim Gleichgewicht sind 64% Lacton u. 36% freie Säure vorhanden. — *Phenylhydrazid* der *Trimethylrhamnonsäure*,  $C_{15}H_{24}O_5N_2$ , aus Ä. oder Bzl. lange Nadeln vom F. 177°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2466—69. Nov. Edgbaston, Univ.) OHLÉ.

**Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Ernest John Miller,**  
*Die Entwicklung einer neuen Art Stereoisomerie in der Zuckergruppe. I. Die dritte Modifikation des Triacetylmethylrhamnosids.* Vff. weisen mit Hilfe ihrer Methylierungsmethode nach, daß auch das  $\gamma$ -Triacetylmethylrhamnosid pyridonen Bau besitzt. Dieses Ergebnis läßt sich mit den bisher üblichen Zuckerformeln, die nur zwei stereoisomere Formen der Rhamnopyranose zulassen, nicht erklären. Vff. führen daher die Möglichkeit eines dritten Isomeren auf eine *Stereoisomerie des 6-Ringsystems* der Zucker zurück. Bei einem spannungslosen Zustand des 6-Ringes können die Ringatome nicht alle in einer Ebene liegen. Für jede Pyranose sind daher 8 Ringformen möglich.  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Triacetylmethylrhamnosid besitzen die gleiche Konfiguration u. unterscheiden sich nur durch den räumlichen Bau des Pyranoserings. Dadurch erklärt sich auch der Unterschied der beiden Verb. bei alkal. Verseifung. Das  $\gamma$ -Triacetylmethylrhamnosid liefert dabei ein Monoacetylmethylrhamnosid, dessen Acetylgruppe bekanntlich äußerst schwer verseifbar ist. Vff. erklären dies im Sinne einer ster. Hinderung durch die beiden Formeln I u. II. In II ist die freie Drehbarkeit der Acetylgruppe durch ihre Lagerung zwischen den Substituenten der C-Atome 1 u. 3 aufgehoben. Diese Formel entspricht dem stabilen *Monoacetylmethylrhamnosid* u. dem  $\gamma$ -Triacetylmethylrhamnosid, I dagegen dem leicht verseifbaren  $\beta$ -Triacetylmethylrhamnosid. Diese Isomerie muß bei allen Pyranosen auftreten, in denen die C-Atome 2 u. 3 die gleiche Konfiguration besitzen. — Die zur Konst.-Aufklärung erforderliche Überführung des Monoacetylmethylrhamnosids I in den *Trimethyläther des Methylrhamnosids* III gelang trotz der schweren Verseifbarkeit der Acetylgruppe durch Methylierung mit  $CH_3J$  u. „aktiviertem“  $Ag_2O$ , dargestellt durch Fällung in Ggw. von NaOH. Die daraus durch Hydrolyse gewonnene *Trimethylrhamnose* lieferte bei der Oxydation mit Bromwasser dasselbe kristallisierte *2,3,4-Trimethylrhamnonsäurelacton*, das AVERY u. HIRST (vgl. vorst. Ref.) direkt aus Rhamnose erhalten haben. Bei weiterer Oxydation mit  $HNO_3$  entsteht *1-Arabotrimethoxyglutarsäure*. — Bei der Methylierung von II mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$ , dargestellt durch Fällung mit  $Ba(OH)_2$ , entsteht der *Dimethyläther des 2-Acetyl- $\beta$ -methylrhamnosids* (IV), der sehr leicht von Mineralsäuren zu dem *3,4-Dimethyläther der Rhamnose* hydrolysiert wird. Dieser läßt sich einerseits zum *2,3,4-Trimethyläther des  $\beta$ -Methylrhamnosids* methylieren, andererseits mit Bromwasser zum *3,4-Dimethyläther des Rhamnonsäurelactons* oxydieren. Das *Amid der 3,4-Dimethylrhamnonsäure* kann nach WEERMAN abgebaut werden, woraus folgt, daß sich in  $\alpha$ -Stellung zur  $CONH_2$ -Gruppe eine freie OH-Gruppe befinden muß.

**Versuche.**  $\gamma$ -Triacetylmethylrhamnosid, aus Acetobromrhamnose mit  $CH_3OH$  in Ggw. von Chinolin, F. 83°,  $[\alpha]_D^{21} = +35^\circ$  (absol. A.;  $c = 1$ ),  $= +35^\circ$  (Chlf.;  $c = 1$ ). —  $\gamma$ -Monoacetylmethylrhamnosid, F. 140—141°,  $[\alpha]_D^{21} = +10^\circ$  (absol. A.;  $c = 1$ ). —





2-Monoacetyl-3,4-dimethylmethylrhamnosid,  $C_{11}H_{20}O_6$ ,  $Kp_{0.1} 90^\circ$ ,  $n_D^{17} = 1,4510$ . Krystallisiert in langen Nadeln vom F.  $67^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$  (W.;  $c = 1,02$ ), durchweg sll. — 3,4-Dimethylrhamnose,  $C_8H_{16}O_5$ , aus vorst. Verb. mit sd. 2%ig. HCl. Aus Ä. mit PAe. Nadeln vom F.  $91-92^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ \rightarrow +18,6^\circ$  (W.;  $c = 1,5$ ; Gleichgewicht nach 27 Min.). Extrapolierte Anfangsdrehung =  $-10^\circ$ . Gibt mit Phenylhydrazin u. p-Bromphenylhydrazin nur ölige Prodd. — 2,3,4-Trimethyl- $\beta$ -methylrhamnosid,  $C_{10}H_{20}O_6$ , aus vorst. Verb. mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  8 Stdn.  $45-50^\circ$ , lange prismat. Krystalle vom F.  $53-54^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +106^\circ$  (W.;  $c = 1,02$ ). — 2,3,4-Trimethylrhamnose, aus vorst. Verb. mit 0,5%ig. HCl bei  $95^\circ$ . Aus Chlf. Sirup,  $n_D^{17} = 1,4570$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +27$  (W.;  $c = 1$ ). — 3,4-Dimethylrhamnosäure- $\delta$ -lacton,  $C_8H_{14}O_5$ , aus Ä. + PAe. lange Nadeln vom F.  $66-68^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -153^\circ \rightarrow -119^\circ$  (W.;  $c = 1,05$ ). Drehung der 3,4-Dimethylrhamnosäure  $[\alpha]_D^{21} = -15,9^\circ \rightarrow 118,1^\circ$ . Beim Gleichgewicht enthält die Lsg. 75% Lacton. — 3,4-Dimethylrhamnosäureamid,  $C_8H_{17}O_5N$ , aus A. + PAc. Nadeln vom F.  $152-155^\circ$ , l. in W.,  $CH_3OH$ , A. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2469-79. Nov. Edgbaston, Univ.) OHLE.

N. M. Carter, Notiz über Synthese des  $\beta$ -Phenolglucosids. Die Darst. von Tetraacetyl- $\beta$ -phenolglucosid aus Acetobromglucose u. Phenol gelingt auch durch Schütteln mit  $Ag_2CO_3$  in trockenem Bzl. Ausbeute 43% der Theorie. F.  $126^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -29,8^\circ$  (Bzl.). Mit substituierten Phenolen, z. B. p-Kresol u. Eugenol, ist dagegen die Glucosidbildung unter diesen Bedingungen nicht durchführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 586. 5/3. 1930. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und John Ivor Webb, Polysaccharide. V. Glykogen. (IV. vgl. C. 1930. I. 508.) Glykogen, das durch Elektrodialyse gereinigt ist, liefert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Ggw. von  $Cl_2$  u.  $SO_2$  das gleiche Triacetat wie mit Acetanhydrid u. Pyridin. Es besitzt ganz ähnliche Eigg. wie Stärketriacetat u. liefert bei der Hydrolyse ein Glykogen zurück, das dem Ausgangsmaterial völlig gleicht. Methylalkoh. HCl führt es in quantitativer Ausbeute in Methylglucosid über. Das Triacetat läßt sich in Aceton mit Dimethylsulfat u. KOH gleichzeitig verseifen u. methylieren. Nach 5-maliger Wiederholung der Methylierung werden 90% Trimethylglykogen erhalten, das sich von der Trimethylstärke nicht unterscheidet. Bei der Hydrolyse liefert sie 76% 2,3,6-Trimethylglucose. Vff. nehmen daher an, daß Stärke u. Glykogen chem. ident. sind u. ihre Unterschiede nur kolloid-chem. Natur sind.

Versuche. Das Ausgangsmaterial hatte folgende Konstanten:  $[\alpha]_D^{20} = +192^\circ$  (W.;  $c = 0,23$ ), W.-Geh. 5%, N 0,35%, P 0,14% u. Asche 2,7%. Durch Elektrodialyse wird der Aschegeh. auf 0,37% herabgesetzt, der P jedoch nicht entfernt. Nach der Reinigung zeigt das Glykogen  $[\alpha]_D^{22} = +191,4^\circ$  (W.;  $c = 0,4$ ) u. gibt eine rote Jodrk. Glykogen-triacetat,  $C_{12}H_{16}O_8$ , amorphes Pulver, das FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. Zers. bei  $177^\circ$  ohne definierten F.,  $[\alpha]_D^{22} = +163^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,0$ ), l. in Chlf., Aceton, unl. in A.,  $CH_3OH$ , W. — Trimethylglykogen,  $C_9H_{16}O_5$ , nach Behandlung mit sd. PAe., weißes Pulver vom F.  $147^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +208^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,0$ ), l. in Chlf., Aceton, quillt auf in A. oder W., ohne sich zu lösen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2479-85. Nov. Edgbaston, Univ.) OHLE.

John Palmén, Die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Maltose und A-Cellulose. (Beitrag zur Kenntnis der Saccharinsäureumlagerungen.) Bei der Einw. von  $Ca(OH)_2$  auf Maltose erhält man Isosaccharinsäure. Vff. diskutieren den Mechanismus der dabei stattfindenden Umlagerung. Es handelt sich um eine Wanderung von H-Atomen in einer Richtung u. von OH-Gruppen in der entgegengesetzten. — Man erhält aber nur die halbe Menge Isosaccharinsäure wie bei der Hydrolyse von Cellobiose. — Nach der gut begründeten Auffassung von K. H. MEYER ist die Konst. der Cellulose die einer aus Cellobioseresten aufgebauten Kette. Die Sauerstoffbrücken laufen konstant vom Kohlenstoffatom 1 eines Glucoseresites zum Kohlenstoffatom 4 des folgenden.

Die Ketten aggregieren sich zu Bündeln. Diese werden auch bei einer schonenden Acetolyse deformiert u. aufgelöst. Die A-Cellulose wäre als Bruchstück solcher Celluloseketten anzusehen. Wenn in ihr fortlaufende 1,4-Cellobioseketten vorliegen, so muß sie bei der Kalkbehandlung dieselbe Ausbeute an Isosaccharinsäure liefern wie die Cellobiose. Sie gibt aber wie Maltose nur die Hälfte dieser Menge. Es liegt hier einer der Fälle der Saccharidchemie vor, wo es schwierig ist, ein genügend mildes Reagens zu finden, um diesen empfindlichen Stoff zu behandeln.

**Versuche.** 15 g Maltose, 3 g frisch gelöschter Kalk u. 130 ccm W. wurden 5 Tage in einer gut verschlossenen Flasche unter zeitweisem Umschütteln bei 20° aufbewahrt. Die Lsg. ist schwach rötlich gefärbt. Filtrieren. CO<sub>2</sub> in der Wärme einleiten. Filtrieren. Auf 10 ccm eindampfen. Nach einem Tage ausgeschiedene Krystalle abfiltrieren. Mutterlauge im Vakuum eindampfen. Zusammen 1,635 g Ca-Isosaccharinat. Das daraus dargestellte Chininsalz hatte den F. 192—193°. — Die A-Cellulose wurde durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid auf  $\alpha$ -Cellulose u. Verseifung des gebildeten Hexaacetats dargestellt. — *Kalkbehandlung der A-Cellulose.* 5 g feingepulverte A-Cellulose mit 45 ccm W. u. 3 g frisch gelöschtem Kalk 2 Tage in der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann im W-Bad 14 Stdn. erwärmen. Filtrieren. Eindampfen, zum Schluß im Vakuum, bis auf 5 ccm. Ca-Isosaccharinat krystallisiert aus. Ausbeute 0,575 g. Durch Ausfällen des Ca mit Oxalsäure u. Umsetzung des Filtrats mit Chininhydrat wurde das Isosaccharinat des Chinins, F. 191,5—192,5°, erhalten. (Finska Kemistsamfundets Medd. 38. 106 bis 123.)

WILLSTAEDT.

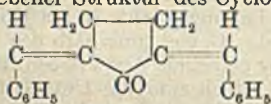
**F. H. Yorston,** *Die fraktionierte Fällung von Alkalilignin.* Lignin nach POWELL u. WHITTAKER (C. 1924. I. 2271) hergestellt, ist in reinem Aceton u. W. unl., dagegen löst es sich in wss. Aceton. Aus diesen Lsgg. wird es sowohl durch Aceton wie durch W. gefällt. Es wird nun das Lignin aus einer wss. Lsg. in Aceton (1 Tl. W. u. 4 Tle. Aceton) durch Zugabe von Aceton fraktioniert gefällt u. auf diese Weise 9 Fraktionen erhalten. Jede dieser Fraktionen ist durch ihre Löslichkeit in einem bestimmten Verhältnis W: Aceton charakterisiert. Trägt man die Fällungspunkte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine V-förmige Kurve; das Gebiet innerhalb des V gibt die Konz. wieder, bei denen die Fraktionen vollständig gel. sind. Die Viscosität der 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsgg. der einzelnen Fraktionen sind verschieden, jedoch sind die Unterschiede nicht so groß um die einzelnen Fraktionen dadurch einwandfrei zu charakterisieren. (Pulp Paper Magazine Canada 29. 264. 13/2. 1930.)

BRAUNS.

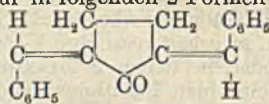
**Bernhard Neumann und Günther Manke,** *Die katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs.* Es wurde die katalyt. Oxydation des HCN untersucht u. versucht, eine Aufklärung über die chem. Zwischenstufen u. den Rk.-Mechanismus des Vorgangs zu geben. Bei den Verss. an Pt-Netzkontakten mit 6<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. HCN-Luftgemischen ergab es sich, daß eine Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit auf die Oxydation des HCN günstig wirkt, sobald Temp. von mehr als 600° verwendet werden. Bei tieferen Temp. (450°) ist die Rk.-Geschwindigkeit noch so gering, daß mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auch die Menge des unzersetzt durchgehenden Gases wächst. Die höchste Ausbeute an Stickoxyden (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) wurde bei 700° mit 91% Umsetzung erreicht. Bei geringerer Gasgeschwindigkeit geht die Rk. infolge zu langer Berührung des Kontaktes bis zur N<sub>2</sub>-Bildung weiter. Bei Variierung des %-Geh. des Gases an HCN von 2 bis 12% zeigt es sich, daß eine Steigerung des HCN-Geh. über 7<sup>o</sup>/<sub>10</sub> einen Abfall der Ausbeuten mit sich bringt. — Die Verss. mit hohen Gasgeschwindigkeiten u. reinem O<sub>2</sub> ergaben, daß bei Verwendung nur eines Pt-Netzes bei Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit die Ausbeute an Stickoxyden bis fast auf die Hälfte absinkt, während man bei Verwendung von 4 Pt-Netzen bei 700° Umsetzungen von 87,5 bis 92% erhält. Auch hier verhindert die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit die Verbrennung zu N<sub>2</sub>. — Bei Verwendung von reinem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Kontaksubstanz ergab sich ein Temp.-Optimum bei 900° mit einer Ausbeute von 85,4%. Die Umsetzung setzt hier schon bei 700° ein mit einer Ausbeute von 90,8%, während ein K<sub>2</sub>O-Zusatz zum Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Ausbeuten verschlechtert, wobei die Anteile an N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber NO<sub>2</sub> anwachsen. — CuO u. NiO begünstigen die Verbrennung bis zu N<sub>2</sub>. Die maximale Ausbeute an Stickoxyden beträgt hier nur 46, bzw. 57%. Reicht der Luftsauerstoff zum Verbrennen des HCN nicht aus oder bleibt die Rk.-Temp. unter 450°, so treten feste Oxydationsprodd. auf, die eine feste weiße bis schwach bräunliche Masse darstellen u. sich als ein Gemenge von Cyanursäure, Cyamelid, Harnstoff u. Ammoniumcyanat erweisen. — Die Hauptk. der katalyt. HCN-Oxydation läßt sich durch die Gleichung:  $2 \text{HCN} + 7 \text{O} = \text{H}_2\text{O} +$

$2 \text{NO} + 2 \text{CO}_2$  kennzeichnen. Der Verlauf der Oxydation läßt sich wie folgt darstellen. Die Blausäure tritt am Kontakt mit dem Luftsauerstoff zunächst zu Cyansäure zusammen. Bei Temp. unterhalb  $450^\circ$  polymerisiert sich die unbeständige Cyansäure zu Cyanursäure u. Cyamelid. Bei höheren Kontakttemp. setzt dann die weitere Oxydation der Cyansäure zu Oxyden des Stickstoffs, zu Wasserdampf u.  $\text{CO}_2$  ein. Sie lagert sich zunächst aus der Nitrilform in die Imidform um, dann erfolgt die Spaltung in  $\text{CO}$  u. Imid. Das  $\text{CO}$  wird am Kontakt rasch zu  $\text{CO}_2$  oxydiert, das Imid verbrennt zu Wasserdampf u. Stickoxyden oder Stickstoff, eine Polymerisation zum Triimid  $(\text{NH})_3$  erfolgt bei hohen Temp. nicht. (Ztschr. Elektrochem. **35**. 751—65. Okt. 1929. Breslau, Techn. Hochschule.) KLEVER.

**R. Cornubert**, *Mögliche Existenz mehrerer Dibenzylidencyclopentanone*. Durch Kondensation von Cyclopentanon mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von verd.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  oder  $\text{HCl}$  entsteht das bekannte *Dibenzylidencyclopentanon*, citronengelbe, verfilzte Krystalle aus A., F.  $190^\circ$ . Bei der Dest. desselben (Kp.<sub>21</sub>  $267^\circ$ ) erhielt Vf. ein durch braunes Harz verunreinigtes gelbes Prod. u. einen teerigen Rückstand. Das Destillat lieferte aus A. Krystalle von F.  $129^\circ$  u. der Zus. eines Dibenzylidencyclopentanons, heller gelb u. leichter l. als obige Verb. Bei einem l. Vers. wurde nur die neue Verb., bei anderen Verss. ein Gemisch der ursprünglichen u. neuen Verb. erhalten, trennbar durch Krystallisation aus A. — Gelegentlich früherer Unters. (C. **1930**. I. 1463) wurde durch Kondensation eines durch wenig Cyclopentanon verunreinigten  $\alpha$ -Methylcyclopentanons mit Benzaldehyd +  $\text{HCl}$  außer den l. c. beschriebenen Prodd. eine goldgelbe Substanz von F.  $192^\circ$  erhalten, deren Analysen ebenfalls annähernd auf Dibenzylidencyclopentanon stimmten. Gemisch mit obiger Verb.  $190^\circ$  zeigte F.  $165$ — $170^\circ$ . Die tiefe Färbung läßt an eine Häufung konjugierter Doppelbindungen denken. Die Substanz ist sicher ein Deriv. des Cyclopentanons, da sie aus reinem  $\alpha$ -Methylcyclopentanon nicht entsteht. Aber auch aus reinem Cyclopentanon wurde nur die Verb.  $190^\circ$  u. Harz erhalten. Dibenzylidencyclopentanon kann bei ebener Struktur des Cyclopentanrings nur in folgenden 2 Formen auftreten:



cis-Form



trans-Form

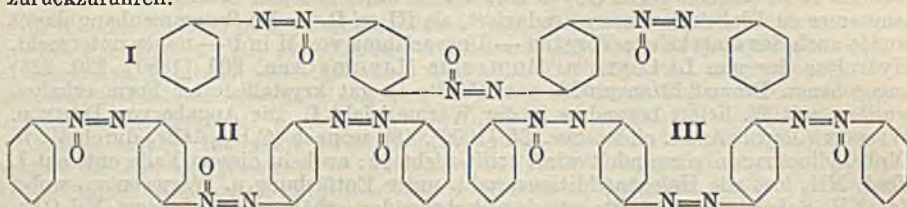
*Dibenzylcyclopentanon*. Durch Hydrierung der Verb.  $190^\circ$  mit Ni. F.  $37^\circ$ , Kp.<sub>15</sub>  $230^\circ$ . Oxim, F.  $145^\circ$ . *Semicarbazon*, F.  $156$ — $157^\circ$ . Liefert quantitativ eine *Tetrahydro-pyronverb.*, F.  $201$ — $202^\circ$ , äußerst wärmebeständig, während Dibenzylcyclohexanon mit Benzaldehyd nicht reagiert (l. c.). — Dibenzylidencyclohexanon wird durch Dest. nicht verändert. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 440—42. 17/2. 1930.) LB.

**Herbert Henry Hodgson** und **Hubert Clay**, *Die Nitrosierung des Phenols*. VII. *Resorcinmonomethyläther und m-Kresol*. (VI. vgl. C. **1929**. II. 2555.) Resorcinmonomethyläther gibt bei  $0^\circ$  nitrosiert *6-Nitroso-3-methoxyphenol* (vgl. HENRICH u. EISENACH (Journ. prakt. Chem. **70** [1904]. 332), identifiziert als *6-Nitro-3-methoxyphenol*, F.  $95^\circ$ . Das zum Vergleich dienende Präparat wurde durch Nitrierung des Resorcinmonomethyläthers gewonnen u. seine Konst. durch Überführen in *4-Nitroresorcin dimethyläther*, F.  $74^\circ$  bewiesen. Die Nitrosierung des *m-Kresols* gibt geringe Mengen *6-Nitro-3-methylphenol* (*4-Nitro-m-kresol*) u. *4-Nitroso-3-methylphenol* (*6-Nitroso-m-kresol*). Bzgl. der Erklärungen der Bevorzugung der 6- bzw. 4-Stellung bei den Nitrosierungen auf Grund der Elektronentheorie von LAPWORTH u. ROBINSON muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 2775—78 Dez. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

**D. Mc Intosh**, **Harold E. Bigelow** und **William M. Mc Nevin**, *Azobisazoxybenzol und sein Oxydationsprodukt*. Von den nach der Theorie möglichen vier Isomeren des Trisazoxybenzols hatte ANGELI (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. **22** [1913]. I. 217) bei der Oxydation von Azoxybisazoxybenzol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Essigsäure eine Verb. vom F.  $230^\circ$  erhalten, der er die Konst. eines Trisazoxybenzols A (I) zuerteilte. Vf. versuchten nun, durch Red. von p-Nitroazoxybenzol (F.  $152^\circ$ ) mit Na-Arsenit das B-Isomere II darzustellen, u. erhielten dabei drei Verb., die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen ließen. Neben p-Nitroazobenzol (F.  $135^\circ$ ) u. unverändertem Ausgangsmaterial konnte als Hauptprod. eine orangefarbene Verb. vom F.  $211^\circ$  isoliert werden, die jedoch nicht das erwartete Trisazoxybenzol, sondern ein *Azobisazoxybenzol* darstellte, dem auf Grund seines Verh. gegen Br (vgl. ANGELI, l. c.) die Formel III zuerteilt wurde.



Bei Behandlung mit Peressigsäure lieferte III eine goldgelbe Verb. vom F. 242°, der nach der Analyse u. ihrem Verh. gegen Br nur die Formel II des *Azobisazoxybenzols B* zukommen konnte, u. die mit dem von PASSERINI (C. 1921. III. 780) aus p-Acetylaminoazobenzol erhaltenen Prod. vom F. 223° ident. war. Der niedrigere F. des Körpers von PASSERINI ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückzuführen.



Versuche. *Azobisazoxybenzol*,  $C_{24}H_{18}O_2N_6$  (III). Aus p-Nitroazoxybenzol u. einer Lsg. von Na-Arsenit in W. unter Umrühren u. 5-std. Erhitzen. Neben p-Nitroazobenzol (F. 135°) u. p-Nitroazoxybenzol (F. 152°) schied sich bei der fraktionierten Krystallisation III als orangefarbene Verb. vom F. 211° (korr. 214,7°) ab. Lieferte bei der Oxydation mit Peressigsäure II als goldgelben Körper vom F. 242°. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 119—23. Jan. 1929.)

POETSCH.

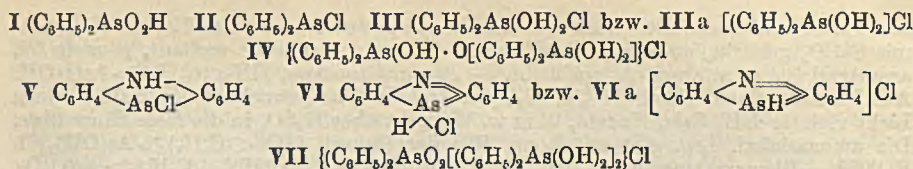
F. F. Blicke, O. J. Weinkauff und G. W. Hargreaves, *Diarsyle*. II. *Tetraaryldiarsyle*. (I. vgl. C. 1929. II. 1401.) *o,o'*-Diphenylenarsylchlorid (vgl. ÄSCHLIMANN, LEES, Mc CLELLAND u. NICKLIN, C. 1925. I. 2303), durch Erhitzen von Diphenyl mit  $AsCl_3$  in Ggw. von  $AlCl_3$  u. nachfolgendes Kochen mit HCl in Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 161°. Daraus mit NaJ in Bzl. *o,o'*-Diphenylenarsyljodid, aus Bzl. + PAc., F. 166—167°. — *6-Jodphenoxazin*, aus 6-Chlorphenoxazin (vgl. LEWIS, LOWRY u. BERGEM, C. 1921. III. 730), F. 145—146°. — Die nachfolgend aufgeführten Tetraaryldiarsyle wurden erhalten durch Einw. von Hg in Bzl. unter  $N_2$ -Atmosphäre auf die Diarylarsyljodide. Die Lsg. wurde dann in den etwas modifizierten App. von GOMBERG u. SCHOEFFLE (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 1659) filtriert, das Bzl. unter vermindertem Druck verdampft, der kristalline Nd. mit O-freiem absol. Ä. gewaschen u. das feste Material in der Kugel des App. im Wasserbad (80—90°) bei 20 mm für 4 Stdn. erhitzt. Die als Pulver erhaltenen Diarsyle sind farblos mit Ausnahme des gelben 6,6'-Bisphenoxarsins. Bei Abschluß von Luft u. Licht sind sie stabil, wenigstens während einiger Tage. — *Tetraphenyldiarsyl* (vgl. I. Mitt.), F. 129 bis 130°. — *Tetra-p-tolyldiarsyl*,  $C_{28}H_{28}As_2$ , F. 165—167°. — *Tetra-p-anisyldiarsyl*,  $C_{28}H_{28}O_2As_2$ , F. 172—175°. — *Tetra-α-naphthyldiarsyl*,  $C_{40}H_{38}As_2$ , F. 249—252°. Zeigt viel stärkeres Adsorptionsvermögen für  $O_2$  als die meisten anderen Diarsyle. — *6,6-Bisphenoxazin*,  $C_{24}H_{10}O_2As_2$ , F. 176—177° (LEWIS, LOWRY u. BERGEM, l. c., geben F. 159°). — *o,o'*-Dibiphenyldiarsyl,  $C_{24}H_{10}As_2$ , F. 269—273°. — Zur Best. des Mol.-Gew. der Tetraaryldiarsyle wurde für die Siedepunktsbest. der App. von MENZIES (C. 1922. IV. 209, MENZIES u. WRIGHT, C. 1922. IV. 209) u. für die Gefrierpunktsbest. der BECKMANN-App. benutzt, beide mit  $N_2$ -Atmosphäre. Als Lösungsmm. dienten Bzl., Essigester, Diphenyl u. Naphthalin. Es ergab sich aus den Mol.-Gew.-Best., daß bei den geprüften Tetraaryldiarsylen die Größenordnung der Dissoziation zu Diarylarsylen, wenn sie überhaupt vorhanden ist, 10% nicht übersteigt. Für Tetraphenyldiarsyl wurde in allen Lösungsmm. rund das n. Mol.-Gew. gefunden in Übereinstimmung mit SCHLENK (LIEBIGS Ann. 394 [1912]. 216), aber im Gegensatz zu BORGSTROM u. DEWAR (C. 1923. III. 488). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 780—86. Febr. 1930. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BEHRLE.

C. P. A. Kappelmeier, *Über Diarylarsinsäuren und Diarylhalogenarsine, sowie über die Konstitution des Phenarsazinchlorids*. (Beitrag zur Kenntnis organischer Komplexverbindungen des Arsens.) Die Umwandlung von Diphenylarsinsäure (I) in Diphenylchlorarsin (II) durch  $SO_2$  in salzsaurer Lsg. bei Ggw. von HJ wurde in der Literatur bisher als Red. von I zu  $[(C_6H_5)_2As]_2O$  u. Umsetzung dieses Oxyds mit HCl zu II formuliert. Diese Auffassung ist irrtümlich; infolge der verhältnismäßig stark bas. Natur von I bildet sich zuerst eine salzartige Verb. (vgl. GRIGNARD u. RIVAT, Compt. rend. Acad. Sciences 169 [1919]. 126), die durch  $SO_2$  u. HJ viel leichter als I angegriffen wird, u. dabei unmittelbar in H übergeht. Die salzartige Verb. aus I u. HCl zerfällt beim Erhitzen über den F. (134°) hauptsächlich in  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5 \cdot AsO$  u. W.,

u. nur in geringem Umfang in I u. HCl. Die bisherige Auffassung als Oxoniumsalz wird dieser Tatsache nicht gerecht; vielmehr liegt *Diphenylarsinsäurechlorid* (III) vor, das im Sinne der WERNERSchen Theorie als Komplexverb. mit koordinativ 4-wertigem As, „*Dioxydiphenylarsoniumchlorid*“ (IIIa) aufgefaßt werden kann. Die Bedeutung von III als Zwischenprod. der Red. von I zu II wird weiter begründet durch die auffallende Rk.-Fähigkeit gegen  $\text{SO}_2$  u. HJ. I wird unter gleichen Bedingungen erheblich langsamer zu Diphenylarsinoxyd reduziert, als III zu II. — Im Zusammenhang damit wurde auch der umgekehrte Vorgang — Umwandlung von II in I — näher untersucht. Hydrolyse der von LA COSTE u. MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 201 [1880]. 220. 226) angegebenen Bromadditionsprodd. von II, die in gut kristallisierter Form erhalten wurden, mit W. liefert besonders in der Wärme leicht I. Die Angabe von DEHN u. WILCOX (Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1906]. 48), wonach  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_2$  durch W. in Diphenylbromarsin verwandelt wird, trifft nicht zu; auch in diesem Falle entsteht I. Verd.  $\text{NH}_3$  löst alle Halogenadditionsprodd. unter Entfärbung u. Wärmeentw., wobei das  $\text{NH}_4$ -Salz von I entsteht; aus den Perbromiden erhält man außerdem  $\text{NH}_4\text{OBr}$ . Einfacher läßt sich II durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_3$  in W. oberhalb 40–50° in I überführen. Ob auch hierbei III als Zwischenprod. auftritt, ist nicht mit Sicherheit festzustellen. — Aus der Konst. von III ergibt sich eine einheitliche Auffassung aller *mineralsauren Salze von Diaryl- oder Dialkylarsinsäuren* analog Formel IIIa. Die von GRIGNARD u. RIVAT beobachtete Verb. aus 2 Moll. I u. 1 Mol. HCl, die in der Wärme ebenfalls  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  abspaltet, wäre als IV zu betrachten, in welchem sich ein 2. Mol. Arsinsäure in den Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]$  eingelagert hat. Außerdem wurde einmal ein *Trisdiphenylarsinsäurechlorid* (VII?) erhalten, dessen Bldg. sich nicht wieder reproduzieren ließ. — Auch *Triphenylarsinoxyd* bildet mit HCl ein Salz  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}\cdot\text{OH}]\text{Cl}$ , das beim Erwärmen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  abspaltet. — *Phenylbenzylarsinsäure* bildet ein HCl-Salz, das sehr leicht, z. B. beim Eindampfen der Acetonlsg. auf dem Wasserbad, Benzylchlorid abspaltet. Im Sinne der obigen Konst.-Auffassung wird dieser Abbau verständlich. Dasselbe gilt für das *Dibenzylarsinsäurechlorid*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{Cl}$ , von MICHAELIS u. PAETOW (LIEBIGS Ann. 233 [1886]. 88). — Das *Diphenylarsinsäurenitrat* von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 321 [1902]. 151) hat nicht die Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}\cdot\text{NO}_3$ , sondern ist als  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$  anzusehen. Es geht unter bestimmten Bedingungen in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})\cdot\text{O}][(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$  über. — Als Komplexsalze vom Typ IIIa sind auch die Salze der *Phenarsazinsäure* (BURTON u. GIBSON, C. 1925. I. 485) aufzufassen; sie sind als  $[\text{HN}\langle(\text{C}_6\text{H}_4)_2\rangle\text{As}(\text{OH})_2]\text{X}$  zu formulieren. Bemerkenswert ist die Bldg. eines Acetats, die bei I nicht zu beobachten ist; I läßt sich aus Eg. umkristallisieren u. gibt nur mit Mineralsäuren Salze. Offenbar bewirkt die NH-Brücke des Phenarsazinringes eine genügende Verstärkung der Basizität der Arsinsäure. Addition der Säure an NH ist bei diesen Salzen ausgeschlossen, da sie im Gegensatz zu Diphenylaminosalzen auch bei Ggw. von W. beständig sind. — Einige Beobachtungen deuten darauf hin, daß vielleicht auch die Halogenadditionsprodd. der Diarylhalogenarsine als Komplexverb., z. B.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_2]\text{Cl}$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}_2]\text{Cl}$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2]\text{Cl}$ , aufzufassen sind. — Dem *Phenarsazinchlorid* wird bisher die Formel V zugeschrieben. Die Verb. müßte sich also ähnlich verhalten wie Diphenylchlorarsin, ist aber im Gegensatz zu diesem farbig u. gibt mit Br kein Additionsprod., sondern Tetrabromdiphenylamin u.  $\text{AsBr}_3$ ; auch bei zahlreichen anderen Rkk. machen sich Abweichungen bemerkbar. Vf. schlägt daher eine Formulierung als o-chinoides Arylarsoniumchlorid (VI) vor, die das chem. Verh. einwandfrei wiedergibt. Das von WIELAND u. RHEINHEIMER (C. 1921. III. 725) als N-Methylderiv. von V aufgefaßte Prod. aus N-Methyldiphenylamin u.  $\text{AsCl}_3$ , das nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, ist wahrscheinlich das As-Chlormethylat des Phenarsazins; vgl. auch BURTON u. GIBSON (C. 1926. I. 3053), die aus Methyldiphenylamin u.  $\text{AsCl}_3$  nur Phenarsazinchlorid erhielten. Die Auffassung des Methylderiv. als As-Chlormethylat erklärt auch, warum die Substanz sich im Gegensatz zu anderen Phenarsazinderiv. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  farblos löst. Vers., ein N-Methylderiv. von V durch Red. von N-Methylphenarsazinsäure darzustellen, scheiterten an der Unmöglichkeit, Phenarsazinsäure, „Phenarsinoxyd“ oder andere Dihydrophenarsazinderiv. am N zu methylieren. — Ungewiß bleibt die Konst. der von WIELAND u. RHEINHEIMER als Triphenylarsazinchlorid bezeichneten Verb.

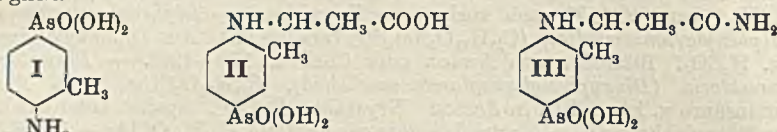
Versuche. *Diphenylarsinsäurechlorid*, *Dioxydiphenylarsoniumchlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot\text{ClAs}$  (III). Aus Diphenylarsinsäure u. konz. HCl in A. oder Aceton beim Eindampfen. Prismen aus Chlf. F. 134°. Ll. in Methanol, A., schwerer in Chlf.; auch in der Wärme kaum l. in Ä., Bzl., Lg. Löst sich langsam in sd. Aceton unter Übergang in IV. Wird



durch W. oder Alkalien in die Komponenten zerlegt. Gibt bei vorsichtigem Erwärmen über den F.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO}$  (nachgewiesen durch Oxydation zu Phenylarsinsäure); bei stärkerem Erhitzen wird  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO}$  weiter in Triphenylarsin umgewandelt. — *Bidiphenylarsinsäurechlorid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{ClAs}_2$  (IV). Aus III durch Umkrystallisieren aus Aceton. Große Krystalle. F. 114,5°. Ll. in A., Chlf., wl. in Bzl., Ä. Verh. gegen W. u. Alkalien wie bei III. Beim Erhitzen über den F. entsteht ebenfalls  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , doch verläuft die Rk. komplizierter. — *Tridiphenylarsinsäurechlorid*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{ClAs}_3$  (VII). Wurde einmal erhalten, als ein durch Liegen an feuchter Luft zers. Diphenyldibromchlorarsin aus Aceton umkrystallisiert wurde. Krystalle. F. 121°. — *Diphenylarsinsäurenitrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{As} \cdot \text{NO}_3$  (analog III). Durch Umkrystallisieren von Diphenylarsinsäure aus 50%ig.  $\text{HNO}_3$ . Nadeln aus Chlf. F. 122—123°. Ll. in A., Chlf., Aceton. Geht beim Umkrystallisieren aus Aceton in *Bidiphenylarsinsäurenitrat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{NAs}_2$  (analog IV), über. F. 113° nach vorherigem Erweichen. — *Diphenylarsinsäuresulfat* (*Dioxydiphenylarsoniumsulfat*),  $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{As})_2\text{SO}_4$  (analog III). Aus Diphenylarsinsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen aus Aceton oder Chlf. F. 119—120°. — *Phenylbenzylarsinsäurechlorid* (*Dioxyphenylbenzylarsoniumchlorid*),  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClAs}$ . Aus Phenylbenzylarsinsäure u. konz. HCl in Aceton. Krystalle. F. 115°. Spaltet beim trocknen Erhitzen Benzylchlorid ab. — *Oxytriphenylarsoniumchlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{OClAs} = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{OH}]\text{Cl}$ . Aus Triphenylarsinoxyd u. HCl in Aceton. Krystalle aus Aceton. F. 175—176°. — *Dinitrodiphenylarsinsäure* (MICHAELIS, LIEBIGS Ann. 321 [1902]. 151) ist in h. Aceton kaum l.; wird auf Zusatz von wenig konz. HCl leicht aufgenommen, scheidet sich aber beim Abkühlen unverändert aus. Ein festes Chlorid ließ sich nicht erhalten. — *Diphenylchlorarsin* (II). Bei der Darst. durch Einw. von Natriumphenylarsenit auf  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$  kann *Phenylhydrazin* entstehen, das in alkal. Lsg. zum Hauptprod. der Rk. werden kann. — *Diphenylchlorarsindibromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{As}$ . Aus Diphenylchlorarsin u. Br in Chlf. Gelbe Krystalle. Sintert bei 148°, schm. unscharf bei 158° zu einer rotbraunen Fl., die bei ca. 190° farblos wird. — *Diphenylchlorarsintetabromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Br}_4\text{As}$ . Aus den Mutterlaugen vom Dibromid u. Br. Dunkelorange rote Prismen. Erweicht bei ca. 146°, F. 150—151° (Zers.). Beide Bromide werden durch W. oder Alkalien unter Bldg. von Diphenylarsinsäure gel., verlieren an feuchter Luft Br (Hydrolyse), sind in völlig trockener Luft oder unter Chlf. haltbar. Bei vorsichtigem Erwärmen des Tetra bromids entsteht das Dibromid. — *Diphenylarsintribromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{As}$ . Aus Diphenylbromarsin u. Br in Chlf. Citronengelbe Krystalle. F. 126° nach vorherigem Erweichen. Nach DEHN u. WILCOX (Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1906]. 48) entsteht bei der Einw. von W. Diphenylbromarsin; Vf. erhielt indessen Diphenylarsinsäure (F. 174°). Mit überschüssigem Br entsteht das *Pentabromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_5\text{As}$ . Orangerote Nadeln; erweicht bei 115°, F. unscharf 135° (Zers.). — *Diphenylbromarsindichlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{BrAs}$ . Aus Diphenylbromarsin in Chlf., Bzl. oder Lg. u. Chlor in  $\text{CCl}_4$ . Gelbe Nadeln. Schm. unter Zers. bei 109—116°. Raucht an der Luft. — *Diphenylarsintrichlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{As} = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2]\text{Cl}$ . Aus Diphenylchlorarsin in Chlf. u. Chlor in  $\text{CCl}_4$ , oder aus III u.  $\text{SOCl}_2$  in Chlf. Nadeln. F. unscharf 189°. Geht beim Krystallisieren aus gewöhnlichem Aceton in III über. — *Dichlordiphenylarsoniumoxyd*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OCl}_2\text{As}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2]_2\text{O}$  (*Diphenylarsinoxychlorid* von LA COSTE u. MICHAELIS). Aus Diphenylarsinoxyd u. Chlor in Chlf. Krystallisiert aus der Lsg. beim Impfen mit Diphenylarsintrichlorid. F. ca. 160° (sehr unscharf). II wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_3$  in lebhafter Rk. zu I oxydiert. *Phenarsazinchlorid* reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr ruhig u. wird durch  $\text{HNO}_3$  in der Kälte nicht oxydiert, sondern nitriert; es liefert mit Br kein Additionsprod., sondern  $\text{AsBr}_3$  u. *Tetra bromdiphenylamin* (F. 186°). — II liefert mit absol. A. in der Wärme in Ggw. von  $\text{CaCO}_3$  *Diphenylarsinoxyd*; das zunächst entstehende  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  wird anscheinend durch gleichzeitig gebildetes W. sofort verseift. Die gelbe verd. Lsg. von *Phenarsazinchlorid* (aus Phenarsazinsäure u.  $\text{SO}_2$  in salzsaurer Lsg.) in Methanol oder A. wird durch W. augenblicklich entfärbt, auf Zusatz von Säuren wieder gelb, bei Verdünnen mit mehr W. durch Dihydrophenarsazinoxyd getrübt. Aus konzentrierteren alkoh. Lsgg. wird durch W. das in verd. A.

kaum l. Chlorid ausgefällt. Wird eine Suspension in wss. A. oder eine Lsg. in 96%ig. A. mit  $\text{CaCO}_3$  gekocht, so erfolgt Entfärbung, die um so schneller verläuft, je mehr W. anwesend ist, u. in absol. A. ausbleibt. — Phenarsazinsäure,  $\text{HN} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{AsO} \cdot \text{OH}$ . Aus Phenarsazinchlorid u. 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Aceton. Das getrocknete Na-Salz wird im Licht violett.  $\text{NH}_3$ -Salz, Nadeln, ll. in w. W., geht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die freie Säure über. Die ammoniakal. Lsg. gibt mit konz.  $\text{HCl}$  das Chlorid  $[\text{HN} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{As}(\text{OH})_2] \text{Cl}$ . F. 208°. — Phenarsazinsäure gibt mit Dimethylsulfat die Verb.  $[\text{HN} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{As}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2] \text{SO}_4 \cdot \text{CH}_3$  (?), Krystalle, F. 153—154°, die bei Krystallisation aus  $\text{HCl}$  (1:1) in Phenarsazinsäurechlorid übergehen. — Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl}_3\text{As} = \text{HN} < (\text{C}_6\text{H}_4)_2 > \text{AsCl}_3$ . Aus Phenarsazinsäure u.  $\text{SOCl}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ . Rotbraune Krystalle. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; geht bei Berührung mit gewöhnlichem Ä. in Phenarsazinsäurechlorid über. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 57—85. 15/1. 1930. Amsterdam.) OSTERTAG

Charles Stanley Gibson und Barnett Levin, Verbindungen des Tryparsamidtypus. II. Optische Spaltung der *dl,N-2-Methylphenylalaninamid-4-arsinsäure*. (I. vgl. C. 1929. I. 2971.) *dl,N-2-Methylphenylalaninamid-4-arsinsäure* (*dl,N-o-Tolylalaninamid-5-arsinsäure*) (III) läßt sich leicht mit Nor-d-pseudoephedrin in die opt.-akt. Komponenten spalten. Die Verb. ist aus  $\alpha$ -Brompropionamid u. 6-Amino-m-tolylarsinsäure (I), sowie aus dem Methyl ester der *dl,N-2-Methylphenylalanin-4-arsinsäure* (II) mit  $\text{NH}_3$  zugänglich.



Versuche. Aus 6-Amino-m-tolylarsinsäure u.  $\alpha$ -Brompropionamid *dl,N-2-Methylphenylalanin-4-arsinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NAs}$  (II), aus W. F. 170° (Zers.) u. in A. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Äthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NAs}$ , aus 60% A. F. 214—216° (Zers.); Methyl ester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NAs}$ , aus 60% A. F. 215° (Zers.). Aus dem Methyl ester u.  $\text{NH}_3$  oder aus  $\alpha$ -Brompropionamid u. Aminotolylarsinsäure *dl,N-2-Methylphenylalaninamid-4-arsinsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$  (III), aus wenig W. F. 211° (Zers.). III gibt mit Nor-d-pseudoephedrin das l-A-d-B-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_3\text{As}$ , aus W. F. 205—208° (Zers.), in W.  $[\alpha]_{5461} = -2,46^\circ$ ; l,N-2-Methylphenylalaninamid-4-arsinsäure, aus W. F. 267—268° (Zers.), in W. als Na-Salz  $[\alpha]_{5461} = -34,9^\circ$ . Aus dem Filtrat des l-A-d-B-Salzes *d,N-2-Methylphenylalaninamid-4-arsinsäure*, aus W. F. 267°, als Na-Salz in W.  $[\alpha]_{5461} = +33,4^\circ$ . Bei der Verseifung der l-Säure mit  $\text{NaOH}$  entsteht unter partieller Racemisation eine zweibas. Säure mit entgegengesetztem Vorzeichen. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2759—63. Dez. London, GUYs Hosp. Med. School.) TAUBE.

Charles A. Kraus und Charles B. Wooster, Untersuchungen über organische Germaniumverbindungen. II. Einige Triphenylgermaniumverbindungen und ihre Reaktionen. (I. vgl. C. 1927. I. 2065.) Vff. erhalten Triphenylgermaniumamid aus Triphenylgermaniumbromid u. gasförmigem  $\text{NH}_3$ , oder besser aus dem Bromid u. Kaliumamid in ammoniakal. Lsg. In letzterem Falle entstehen K-Salze, die mittels  $\text{NH}_4\text{Br}$  zerlegt werden können. Das Amin spaltet leicht, schon beim Umkrystallisieren,  $\text{NH}_3$  ab unter Übergang in das Imin. Wird das Amin auf über 200° erhitzt, so erhält man das Nitrid. Das Amin ist äußerst empfindlich gegen W. u. hydrolysiert leicht zum Triphenylgermaniumoxyd; diese Verb. ist gegen hydrolysierende Mittel beständiger als die ihm in der Struktur entsprechende C-Verb., der bis-Triphenylmethyläther. Im allgemeinen aber sind die Germaniumverb. reaktionsfähiger als die entsprechenden C-Verbb.

Versuche. Triphenylgermaniumoxyd,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OGe}_2$ , aus Triphenylgermaniumbromid u. fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-33,5^\circ$ , oder aus Triphenylgermaniumbromid, in Ä., PAe. oder Bzn. gel. u. gasförmigem  $\text{NH}_3$ . Krystalle aus Bzn.; F. 183—184° (korr.). — Triphenylgermaniumamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NGe}$ , aus Triphenylgermaniumbromid u. Kaliumamid durch Zerlegung des entstandenen K-Salzes mittels  $\text{NH}_4\text{Br}$ . — Triphenylgermaniumnitrid,  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{NGe}_3$ , aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 200° u. Sublimieren im Vakuum bei dieser Temp. Nadeln aus PAe.; F. 163—164° (korr.). — Triphenylgermaniumchlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClGe}$ , aus vorst. Verb. u.  $\text{HCl}$ ; Krystalle, F. 116° (korr.). — Triphenylgermanolnatrium,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ONaGe}$ , aus Triphenylgermaniumoxyd u. Na in fl.  $\text{NH}_3$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 372—76. Jan. 1930. Providence, Rhode Island, Chemical Lab. of BROWN Univ.) A. HOFFMANN.


K. H. Slotta und W. Franke, *Darstellung und Verwendung höherer Ester der p-Toluolsulfonsäure*. Vff. stellen die Ester der p-Toluolsulfonsäure aus dem Säurechlorid u. den entsprechenden Alkoholen durch Erhitzen in Ggw. von Soda unter gleichzeitigem Durchsaugen von trockener Luft her. Bedingung für gute Ausbeuten ist absol. Trockenheit der Ausgangsmaterialien. — Die so gewonnenen Ester verwenden Vff. zur Alkylierung. Diese gelingt bei Phenol u.  $\beta$ -Naphthol in Acetonlsg. in Ggw. von Kaliumcarbonat (nach CLAISEN u. EISLEB, LIEBIGS Ann. 401 [1911]. 30). In anderen Fällen wurde in alkoh. Lsg. in Ggw. von Kalilauge bei W.-Badtemp. gearbeitet. Die Monoalkylierung des Brenzcatechins gelingt so bei Anwendung gleicher molarer Mengen der Ausgangsprod. — Alkylierung an Schwefel gelingt meist ohne Lösungsm. in Ggw. von KOH. — Bei der Alkylierung aromat. Amine erhält man die Dialkylderivv. bei Anwendung von 2 Moll. Ester, 1 Mol. Amin u. 2 Moll. KOH, die Monoalkylderivv. aus 2 Moll. Amin u. 1 Mol. Ester. In letzterem Falle bildet sich neben dem Monoalkylamin Amin-p-toluolsulfonat. Aminopyridin läßt sich in äth. Lsg. alkylieren; statt KOH findet hier Natriumamid Verwendung. Bei der Butylierung erhält man, wohl infolge ster. Hinderung, fast nur Monobutylderiv. Bei der Harnsäure gelingt überhaupt nur die Methylierung nach BILTZ u. Mitarbeiter (C. 1927. II. 1844). Auch zur Alkylierung am Kohlenstoff kann das Verf. benutzt werden, wie die Darst. von *Mono-n-propylmalonester* zeigt.

Versuche. *p-Toluolsulfonsäurechlorid*,  $C_7H_7O_2ClS$ , wird gereinigt durch Erwärmen mit W. auf 100° unter Durchrühren u. Abhebern der am Boden angesammelten Ölschicht; F. 69°. — *p-Toluolsulfonsäure-n-propylester*,  $C_{10}H_{14}O_3S$ , aus vorst. Verb. u. n-Propanol bei 115° Ölbadtemp. unter Durchsaugen von trockener Luft; nach 2 Stdn. kurze Steigerung der Temp. auf 125°, Abkühlen u. Versetzen mit W.; hellgelbes Prod. Kp.<sub>1</sub> 136°; Kp.<sub>2</sub> 140°; Kp.<sub>3</sub> 146°; Kp.<sub>4</sub> 150°; Kp.<sub>13</sub> 178°; Kp.<sub>18</sub> 182°. — *p-Toluolsulfonsäure-n-butylester*,  $C_{11}H_{16}O_3S$ , aus dem Säurechlorid, Butanol u. W.-freiem Natriumcarbonat bei 115—125° Ölbadtemp. unter Durchsaugen von Luft. Kp.<sub>1</sub> 146°, Kp.<sub>17</sub> 191 bis 192°. — *p-Toluolsulfonsäuremonohydrat*,  $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$ , aus dem Chlorid durch Kochen mit W. oder verd. A., Lösen in W. u. Ausfällen mit HCl. Krystalle, F. 106°, nach Lösen in Ä. u. Füllen mit Bzl., F. 104°. — *p-Toluolsulfonsäure*,  $C_7H_7O_3S$ , aus vorst. Säure durch Entwässerung über Phosphorperoxyd; violette Krystalle, F. 38°. — *Phenyl-n-propyläther*,  $C_9H_{12}O$ , aus Phenol u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester in A. in Ggw. von Kaliumhydroxyd. Kp.<sub>60</sub> 106°; Kp.<sub>760</sub> 189°. — *Phenyl-n-butyläther*,  $C_{10}H_{14}O$ , aus Phenol u. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester. Kp.<sub>17</sub> 92—94°; Kp.<sub>760</sub> 206°. — *o-Methylphenyl-n-propyläther*,  $C_{10}H_{14}O$ , aus o-Kresol u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester. Kp.<sub>18</sub> 92°; Kp.<sub>750</sub> 201°. —  $\alpha$ -Naphthyl-n-propyläther,  $C_{13}H_{14}O$ , aus  $\alpha$ -Naphthol u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester. Kp.<sub>18</sub> 166—167°; Kp.<sub>760</sub> 285°. —  $\alpha$ -Naphthyl-n-butyläther,  $C_{14}H_{16}O$ , aus  $\alpha$ -Naphthol u. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester. Kp.<sub>20</sub> 174°; Kp.<sub>760</sub> 310°. —  $\beta$ -Naphthyl-n-propyläther,  $C_{13}H_{14}O$ , aus  $\beta$ -Naphthol u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester. Kp.<sub>17</sub> 167°; F. 40°. —  $\beta$ -Naphthyl-n-butyläther,  $C_{14}H_{16}O$ , aus  $\beta$ -Naphthol u. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester. Kp.<sub>9</sub> 162°; F. 35°. — *Brenzcatechinmono-n-propyläther*,  $C_9H_{12}O_2$ , aus Brenzcatechin u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester in alkoh. Kalilauge, 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei 105°; Kp.<sub>15</sub> 110°; Kp.<sub>741</sub> 228—236°. — *Brenzcatechindi-n-propyläther*,  $C_{12}H_{18}O_2$ , neben vorst. Verb.; Kp.<sub>12</sub> 117—120°; Kp.<sub>760</sub> 234—237°. — *Brenzcatechinmono-n-butyläther*,  $C_{10}H_{14}O_2$ , aus Brenzcatechin u. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester; schwach gelbes, angenehm riechendes Öl; Kp.<sub>17</sub> 127°; Kp.<sub>760</sub> 239°. — *Brenzcatechindi-n-butyläther*,  $C_{14}H_{22}O_2$ ; neben vorst. Verb., schwach gelbes Öl; Kp.<sub>12</sub> 135 bis 138°; Kp.<sub>765</sub> 241—243°. — *n-Propyl-p-tolylsulfid*,  $C_{10}H_{14}S$ , aus p-Thiokresol, p-Toluolsulfonsäure-n-propylester u. K(OH); wasserhelles Öl; Kp.<sub>20</sub> 128—133°; Kp.<sub>743</sub> 242°. — *Di-p-tolylsulfid*,  $C_{14}H_{18}S_2$ ; entsteht neben vorst. Verb. Dickes, gelbes Öl, Kp.<sub>20</sub> 210 bis 215°; Krystalle aus A., F. 47—48°. — *n-Butyl-p-tolylsulfid*,  $C_{11}H_{16}S$ , aus p-Thiokresol, p-Toluolsulfonsäure-n-butylester u. Kaliumhydroxyd; wasserhelles Öl; Kp.<sub>18</sub> 142 bis 145°. — *Mono-n-propylanilin*,  $C_9H_{13}N$ , aus 2 Moll. Anilin u. 1 Mol. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester, 5 Stdn. bei 110° neben p-toluolsulfonsaurem Anilin (F. 236°), schwach gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 95—105°; Kp.<sub>761</sub> 211—219°. — *Di-n-propylanilin*,  $C_{12}H_{19}N$ , aus 1 Mol. Anilin, 2 Moll. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester u. 2 Moll. KOH; Kp.<sub>10</sub> 127°; Kp.<sub>760</sub> 240—243°; hellgelbes Öl. — *Mono-n-butylanilin*,  $C_{10}H_{15}N$ , aus 2 Moll. Anilin u. 1 Mol. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester; Kp.<sub>11</sub> 118—120°; Kp.<sub>756</sub> 240°. — *Di-n-butylanilin*,  $C_{14}H_{23}N$ , aus 1 Mol. Anilin, 2 Moll. p-Toluolsulfonsäure-n-butylester u. 2 Moll. KOH; Kp.<sub>14</sub> 148,5°; Kp.<sub>757</sub> 271°. — *Mono-n-propyl- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{13}H_{15}N$ , aus 2 Moll.  $\beta$ -Naphthylamin u. 1 Mol. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester in Propylalkohol;

goldgelbes Öl, an der Luft rasch dunkelrot; Kp.<sub>20</sub> 198—200°; Kp.<sub>760</sub> 322—324°. — *Di-n-propyl-β-naphthylamin*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N, aus 1 Mol. β-Naphthylamin, 2 Moll. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester u. Kaliumhydroxyd, 4 Stdn. bei 115°; hellgelbes Öl, Kp.<sub>17</sub> 205 bis 210°; Kp.<sub>743</sub> 330°. *Pikrat*, C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>; feine lange Nadeln aus A., F. 165°. — *Mono-n-butyl-β-naphthylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N, aus 1 Mol. n-Butylester, 2 Moll. β-Naphthylamin in Butylalkohol, 4 Stdn. bei 125°; goldgelbes Öl, an der Luft rasch dunkelrot; Kp.<sub>12</sub> 195 bis 196°. *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NCl, aus den Komponenten in Ä. Reinigung durch Lösen in A. u. Fällen in Bzl.; F. 192° nach Sintern bei 186°; feinschuppige Krystalle. — *p-Toluolsulfosaures β-Naphthylamin*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS; neben vorst. Verb.; weiße Blättchen aus W., an der Luft bald rosa. F. 216°. — *Di-n-butyl-β-naphthylamin*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N, aus 1 Mol. β-Naphthylamin, 2 Moll. n-Butylester u. 2 Moll. KOH in Butylalkohol. 4 Stdn. bei 120—135°; schwach gelbes, violett fluorescierendes Öl. Kp.<sub>12</sub> 198—202°; Kp.<sub>755</sub> 354°. *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus den Komponenten in A.-Ä.; derbe Krystalle aus A. F. 151°. — α-[*Di-n-propylamino*]-pyridin, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus 1 Mol. α-Aminopyridin, 2 Moll. n-Propylester u. 2 Moll. Natriumamid in Ä.; nach Reinigung über das Pikrat Kp.<sub>20</sub> 134°; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus den Komponenten in A.; Nadeln aus Aceton; F. 138,5°. — α-[*n-Propylamino*]-pyridin, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, neben vorst. Verb.; nach Reinigung über das Acetylprod. (Kp.<sub>20</sub> 150—165°) wasserhelles Öl, Kp.<sub>21</sub> 145—160°; *Pikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus den Komponenten in A., aus A. derbe Krystalle, aus Aceton Nadeln; F. 163°. — α-[*Di-n-butylamino*]-pyridin, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, aus 1 Mol. α-Aminopyridin, 2 Moll. n-Butylester u. 2 Moll. Natriumamid in Ä.; Reinigung über das Pikrat, das mit NaOH zerlegt u. mit W.-Dampf dest. wurde. Wasserhelles Öl, Kp.<sub>20</sub> 163°. *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus den Komponenten; große derbe Krystalle aus A.; F. 136—137°. — α-[*n-Butylamino*]-pyridin, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, neben vorst. Verb. (als Hauptprod.); krystallisiert aus dem Rohdestillat bei Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung; Reinigung über das Pikrat; wasserhelle Krystalle, ll. in allen organ. Lösungsm. F. 45°; Kp.<sub>16</sub> 124—126°. *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus den Komponenten in A.; glänzende Nadeln aus Ä. F. 138°. — *Mono-n-propylmalonester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus je einem Mol. Malonester, p-Toluolsulfonsäure-n-propylester u. Na in A.; Kp.<sub>17</sub> 120 bis 122°; wasserhelles Öl. — *Mono-n-propylmalonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge; F. 96°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 678—91. 5/3. 1930. Breslau, Univ.)


A. HOFFMANN.

**Alan Edwin Bradfield, Brynmor Jones und Kennedy Joseph Previtè Orton**, *Die Halogenierung von Phenoläthern und Aniliden*. I. *Die Bromierung von Äthern in 50% iger Essigsäure*. (Vgl. C. 1929. I. 7 45.) Untersucht wurde die Bromierung einer Reihe von p-Chlor- u. p-Bromphenyläther bei 20° in 50% Eg. Die Resultate können wie folgt zusammengestellt werden:

I. Relative Wrkg. der Gruppen OR in Verbb. vom Typus RO -X. Werte für

$$100 \frac{k^{OR}}{p-X} / \frac{k^{OCH_3}}{p-X}$$

R =	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	b/a = 5	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
X = p-Cl	100	229	716	100	230	716	
p-Br	100	231	709	100	233	704	

II. Relative Wrkg. der Gruppen Cl u. Br in Verbb. vom Typus RO -X. Werte

$$\text{für } 100 \frac{k^{OR}}{p-Br} / \frac{k^{OR}}{p-Cl}$$

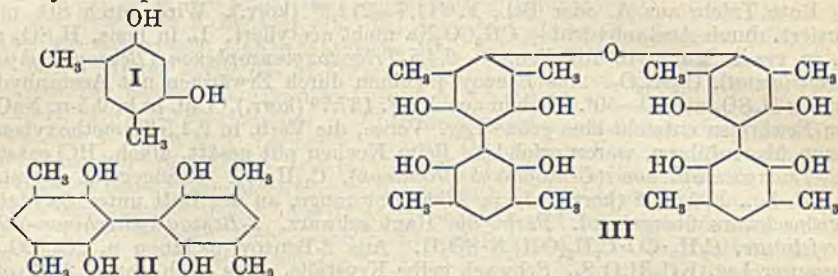
R =	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	a u. b anfängliche
b/a = 10	107	109	106	Konz. von Br u. HBr
b/a = 5	108	109	105	

In theoret. Hinsicht decken sich die Ergebnisse mit früheren Unterss. über Chlorierung von Äthern in 99% ig. Eg. (l. c.). (Journ. chem. Soc., London 1929. 2810—17. Dez. Bangor, Univ. von Nord Wales.)

TAUBE.

**Tenney L. Davis und Joseph Frederic Walker**, *Die Oxydation von m-Xylorcin*. Vff. unterwerfen das schwer zugängliche *m-Xylorcin* (I) der Einw. von wss. FeCl<sub>3</sub>. Die Oxydation verläuft in zwei Stufen; zunächst wird das zu den OH-Gruppen o-ständige H-Atom aboxydiert, u. 2 Moll. treten zusammen zum *Di-m-xylorcin* (II); die weitere Einw. von FeCl<sub>3</sub> führt dann zu einem amorphen, in W. unl. Prod., das Vff. für *Di-(di-m-xylorcin)-äther* (III) halten. Kresorcine liefert unter den gleichen Bedingungen keine Oxydationsprodd. *Di-m-xylorcin* (II) läßt sich in ein *Tetracetat*

überführen, gibt LIEBERMANNs Nitrosork. für *m*-Diphenole, reduziert ammoniakal. Silbernitratlsg. u. liefert bei der Zinkstaubdest. wahrscheinlich Dixylol. — *m*-Xylorcin(I) ist in Chlf. leicht bromierbar zum *Monobrom-m-xylorcin* von LUTHER (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **244** [1906]. 561), in dem sich das Br-Atom in *o*-Stellung zu einer OH-Gruppe befindet. In II dagegen werden 2 OH-Gruppen durch Br substituiert; sind die OH-Gruppen durch Acetylierung geschützt, so findet keine Einw. von Br statt. *Monobrom-m-xylorcin* wird durch  $\text{FeBr}_3$  ebenfalls oxydiert; die Struktur des Oxydationsprod. ist noch unbekannt.



Versuche. *4,6-Dinitroxylol-1,3*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ , aus *m*-Xylol nach MALTESE u. ERRERA (Gazz. chim. Ital. II. **33** [1903]. 277), hellgelbe Nadeln aus A.; F.  $93^\circ$ . — *4-Nitro-6-aminoxylol-1,3*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , aus vorst. Verb. durch Red. mit  $\text{H}_2\text{S}$  in alkoh.  $\text{NH}_3$ ; orangefarbige Nadeln aus A., F.  $122-123^\circ$ . — *4-Nitro-6-oxyxylol-1,3*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ , aus vorst. Verb. durch Diazotieren; gelbe Nadeln aus Lg., F.  $95^\circ$ . — *4-Amino-6-oxyxylol-1,3*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ , aus vorst. Verb. durch Red. mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$ . — *m*-Xylorcin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  (I), aus vorst. Verb. durch Diazotieren mit  $\text{CuSO}_4$  als Katalysator, Verkochen, Filtrieren, Extrahieren mit Ä., Reinigen durch Kochen mit Tierkohle u. Sublimieren bei  $120^\circ$  u. 3 mm; Nadeln, F.  $124,5-125,2^\circ$ . — *Di-m-xylorcin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (II), aus vorst. Verb. durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  bei gleichzeitigem Schütteln mit Ä.; Nadeln aus Bzn.; F.  $242-243^\circ$  (Zers.). — *Di-m-xylorcinetraacetat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb., Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat; Krystalle aus Lg., F.  $158-159^\circ$ ; beständig gegen Brom. — *Di(di-m-xylorcin)-äther*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (III), aus II in wss. Lsg. u.  $\text{FeCl}_3$ ; schwach gelbes, amorphes Pulver. — *Monobrom-m-xylorcin*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , aus I in Chlf. gel. u. Brom bei 1-std. Erhitzen am Rückflußkühler; Reinigung durch Sublimation bei  $110^\circ$  u. 1 mm; Nadeln, F.  $119-119,5^\circ$ . — Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ , aus Di-*m*-xylorcin u. Br in Chlf. beim Erhitzen; farblose Nadeln aus Bzn., F.  $274-277^\circ$  (Zers.). (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 358-65. Jan. 1930. Cambridge, Massachusetts Inst.) A. HOFFMANN.

Marston Taylor Bogert und Henry Price Howells, *Die Chemie der Acyl-p-chinone. Ein Beitrag zur Lösung des Problems der „Pechmannschen Farbstoffe.“* Durch Einw. von Acetanhydrid auf  $\beta$ -Benzoylacrylsäure u. deren Homologe erhielt v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 885) tiefgefärbte Prodd., die von KOZNIEWSKI u. MARCHLEWSKI (C. **1906**. II. 1189) als Dibenzoyl-p-chinone formuliert wurden. Nach BOGERT u. RITTER (C. **1924**. II. 2332) ist diese Formulierung unrichtig; der einfachste PECHMANN-Farbstoff ist wahrscheinlich das trans-Dilacton der Diphenacylmaleinsäure. Obwohl diese Auffassung gut begründet erscheint, wurde die Gelegenheit weiter verfolgt; *2,5-Dibenzoyl-p-chinon* wurde synthetisiert u. zeigte ein ganz anderes Verh. als der PECHMANN-Farbstoff, wodurch die Ansicht von KOZNIEWSKI u. MARCHLEWSKI endgültig widerlegt ist. Die Unters. bedingte weiter die Darst. von zahlreichen Mono- u. Dibenzoylderiv. von Hydrochinonen u. Chinonen.

Versuche. *1,4-Dimethoxybenzol*. Die Darst. nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. **327** [1904]. 104) wurde modifiziert. F.  $56,8^\circ$  (korr.). Riecht stark u. angenehm äther. — *Benzoylhydrochinondimethyläther*, *2,5-Dimethoxybenzophenon*. Aus 1,4-Dimethoxybenzol, Benzoylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ . Farblose Krystalle aus Methanol. F.  $51,2^\circ$  (korr.). Beim Erhitzen mit konstantsd. HBr auf  $130-140^\circ$  entsteht Benzoesäure. — *Benzoylhydrochinonmonomethyläther*, *2-Oxy-5-methoxybenzophenon*. Wird unter geeigneten Bedingungen als Hauptprod. der Einw. von Benzoylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  auf 1,4-Dimethoxybenzol erhalten. Hellgelbe Tafeln aus  $80\%$ ig. A. F.  $84-84,5^\circ$  (korr.). Gibt mit Benzoylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  kein Dibenzoylderiv. Beim Erhitzen mit konstantsd. HBr auf  $130-140^\circ$  entsteht Benzoesäure. — *Benzoylhydrochinon*, *2,5-Dioxybenzophenon*. Die in der Literatur angegebenen Bldgg. waren sämtlich für die Darst. unbrauchbar. Auch

bei der Einw. von Benzonitril u.  $ZnCl_2$  in Ä. entstand nur Hydrochinonmonobenzoat (F. 164,5°). Vff. kochen den Monomethyläther mit konstantd. HJ, Eg. u. etwas Acetanhydrid. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 125—126,1° (korr.). — *2-Benzoyl-p-chinon*,  $C_{13}H_8O_3$ . Aus Benzoylhydrochinon in Eg. mit  $Na_2Cr_2O_7$  u. verd.  $H_2SO_4$  bei ca. 10°. Orange gelbe Nadeln aus Lg., F. 85—85,6° (korr.). L. in den meisten organ. Lösungsm., etwas l. in h. W., anscheinend unter Zers. Wird durch verd. Alkali angegriffen. Gibt mit  $SO_2$  wieder Benzoylhydrochinon. Mit  $NH_2OH$  entsteht nur wenig Oxim. — *3,5-Dianilino-2-benzoyl-p-chinon*,  $C_{25}H_{18}O_3N_2$ . Aus Benzoyl-p-chinon u. Anilin in w. Eg. Rote Tafeln aus A. oder Bzl., F. 211,7—212,2° (korr.). Wird durch  $SO_2$  nicht reduziert, durch Acetanhydrid +  $CH_3CO_2Na$  nicht acetyliert. L. in konz.  $H_2SO_4$  rot, unl. in verd. Säuren u. Alkalien. — *2,4,5-Triacetoxylbenzophenon (Benzoyloxylhydrochinontriacetat)*,  $C_{19}H_{16}O_7$ . Aus Benzoyl-p-chinon durch Erwärmen mit Acetanhydrid u. etwas  $H_2SO_4$  auf 40—50°. Nadeln aus A., F. 137,7° (korr.). Unl. in k. 0,5-n. NaOH; beim Erwärmen entsteht eine grüne Lsg. Verss., die Verb. in 2,4,5-Trimethoxybenzophenon überzuführen, waren erfolglos. Beim Kochen mit gesätt. alkoh. HCl entsteht *2,4,5-Trioxylbenzophenon (Benzoyloxylhydrochinon)*,  $C_{13}H_{10}O_4$ . Orange gelbe Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 129,1° (korr.). L. in Alkali rotorange, an der Luft unter Oxydation in grünschwarz übergehend. Färbt die Haut schwarz. — *2-Benzoylhydrochinon-5-thio-schwefelsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot S \cdot SO_3H$ . Aus 2-Benzoyl-p-chinon u.  $Na_2S_2O_3$  in essigsaurer Lsg.  $KC_{13}H_9O_6S_2$ . Schwach gelbe Krystalle. Zers. sich gegen 240°, ohne zu schm. Swl. oder unl. in organ. Lösungsm.; aus viel A. umkrystallisierbar. Wl. in k., ll. in h. W. Konz.  $H_2SO_4$  färbt die Krystalle rot u. l. langsam mit oranger Farbe. L. in verd. NaOH orange. Bei der Kondensation mit 2-Amino-5-dimethylanilinthio-schwefelsäure entsteht ein rötlichviolett Prod. — *Hydrochinondibenzoat*. Aus Hydrochinon u. Benzoylchlorid. Nadeln aus Toluol. F. 204° (korr.). — *2,5-Dibenzoylhydrochinon*. Die Darst. nach DOEBNER u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12 [1879]. 661) lieferte viel Kohle u. nur wenig reines Prod. u. mußte erheblich modifiziert werden. Man erhitzt 50 g Hydrochinondibenzoat u. 49 g Benzoylchlorid auf 200—205°, fügt im Lauf von 48 Stdn. in Anteilen von  $\frac{1}{2}$  g ca. 10 g  $AlCl_3$  zu u. verseift das Rk.-Prod. durch Kochen mit 300 cem 15%ig. alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 210,5—211,1° (korr.). Red. mit Na-Amalgam lieferte nicht das gewünschte Prod. Kalischmelze bewirkt sofortige Zus. Bromierung lieferte keine definierten Verb. — *2,5-Dibenzoylhydrochinondimethyläther*,  $C_{22}H_{18}O_4$ . Aus Dibenzoylhydrochinon, Dimethylsulfat u. NaOH. Krystalle aus A. oder Eg., F. 124—124,5°. Unl. in Alkali. Wird durch HJ + Eg. demethyliert. — *2,5-Dibenzoyl-p-benzochinon*,  $C_{20}H_{12}O_4$ . Aus Dibenzoylhydrochinon in Eg. mit  $Na_2Cr_2O_7$  u. verd.  $H_2SO_4$ . Orange Nadeln aus Lg. F. 164—164,5° (korr.). L. in organ. Lösungsm., zl. in h. W. (rötlichorange). Gegen Alkali beständiger als das Monobenzoylchinon. Wird leicht durch alkal.  $KMnO_4$ , schwerer durch  $CrO_3$ , zu Benzoesäure oxydiert.  $SO_2$  reduziert zu Dibenzoylhydrochinon. Verh. gegen  $NH_2OH$  wie beim Monobenzoylchinon. — *3-Anilino-2,5-dibenzoylhydrochinon*,  $C_{28}H_{18}O_4N$ . Aus Dibenzoylchinon u. Anilin in Eg. Gelbe Tafeln aus A. Wird bei 225° orange, zers. sich etwas bei 228°, schm. bei 234,9—236,8° (korr.). L. sich rasch in h. Alkali orange, beim Abkühlen gelb. — Es gelang nicht, ein dem „Dibenzoylchinondianil“ von KOZNIIEWSKI u. MARCHLEWSKI (l. c.) entsprechendes Prod. aus Dibenzoylchinon u. Anilin zu gewinnen. — *Dibenzoyloxylhydrochinontriacetat*,  $C_{26}H_{20}O_8$ . Aus Dibenzoylchinon, Acetanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus A., F. 120—120,5° (korr.). Unl. in k. Alkali, l. beim Erwärmen unter Verseifung. — *Dibenzoyloxylhydrochinon*,  $C_{20}H_{14}O_5$ . Aus dem Triacetat u. konz. HCl in A. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 196,9—197,5°. L. in verd. Alkali orange, die Lsg. ist gegen Luft beständig. — Dibenzoylhydrochinon wird durch  $CrO_3$ , Luft in alkal. Lsg.,  $H_2O_2$  in alkal. Lsg. schwerer oxydiert als Monobenzoylhydrochinon; durch  $SO_2$  in Eg. leichter reduziert. Färber. Verh. s. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 337—50. Febr. 1930. New York, Columbia Univ.) OG.

**Gunther Lock**, Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien.

III. *Aromatische Alkohole*. (II. vgl. C. 1929. I. 2975.) Die Angabe von CANNIZZARO (1853), daß bei der Einw. von KOH auf Benzylalkohol neben Benzoesäure auch Toluol entsteht, hat Vf. bestätigt. Bei der Kalischmelze sowohl im Autoklaven als auch im Kolben bildet sich Toluol. Die Hauptrk. verläuft nach der Gleichung:  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + KOH = C_6H_5 \cdot COOK + 2 H_2$ . Zweifelloso wird ein Teil des Benzylalkohols, vielleicht auch der Benzoesäure, durch den nascenten H zu Toluol reduziert. Damit steht im Einklang, daß die erhaltenen H-Voll. ein der Toluolausbeute entsprechendes Manko aufweisen. Z. B. wurde 0,5 g-Mol. Benzylalkohol mit 160 g KOH im Auto-



klaven erhitzt. Rk.-Beginn bei ca. 240°;  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 240—252° gehalten. Erhalten in  $\frac{0}{10}$ : 13 Toluol, ca. 2 höher sd. Prodd., 50 H, 65 Benzoesäure. Die Summe der ersten 3 Zahlen nähert sich also dem Benzoesäurewert. Der Vers. im Kolben (vgl. unten) ergab ähnliches. — Hierher gehört auch die Kalischmelze des *Benzaldehyds*. Dieser erleidet zuerst die CANNIZZAROSCHE Rk., u. dann wird der gebildete Benzylalkohol wie oben in Benzoesäure übergeführt. In einem Parallelvers. wurden 0,5 g-Mol. Benzylalkohol bzw. 1 g-Mol. Benzaldehyd mit 110 bzw. 140 g KOH im Kolben erhitzt. Bei der Alkoholschmelze trat gegen 200° völlige Lsg. u. bei 240—245° unter H-Entw. zunehmende Bldg. von K-Benzozat ein. Bei der Aldehydschmelze dagegen erfolgte bei ca. 160° überaus stürm. CANNIZZAROSCHE Rk., welche die Entw. von ca. 3 l H zur Folge hatte. Dann hörte die H-Entw. auf u. begann erst wieder bei 240—245°. Rk.-Prodd. der beiden Schmelzen in  $\frac{0}{10}$ : 4,5 u. 3,5 Toluol, 5 u. 3,5 höher sd. Prodd., 67 u. 65 H, 80,8 u. 75 Benzoesäure. — Über die 3 *Oxybenzylalkohole* ist das Wesentliche schon in der I. u. II. Mitt. berichtet worden. Die *o*- u. *p*-Verb. reagieren mit KOH schon bei ca. 165°, die *m*-Verb. erst bei ca. 190°. In quantitativer Hinsicht verhalten sie sich gleich den 3 Phenolaldehyden u. liefern glatt die Oxysäuren u. H, von letzterem natürlich die doppelte Menge. NaOH wirkt ebenfalls auf Saligenin ein, aber erst bei ca. 160°, LiOH dagegen nicht, auch nicht auf Salicylaldehyd (irrtümliche Angabe in der I. Mitt.). Mit Ba(OH)<sub>2</sub> wurden bei 225—245° nur Spuren Salicylsäure erhalten. — Sodann wurden einige Verbb. mit 2 H-abgebenden Funktionen untersucht, nämlich das von STOERMER u. BEHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 2456) beschriebene *2-Formyl-4-[oxymethyl]-phenol* u. das neu dargestellte *2-Formyl-4-methyl-6-[oxymethyl]-phenol*. Die Dehydrierungen dieser Oxyaldehydalkohole in der Kalischmelze verlaufen wie erwartet, unter Entw. von 3 H<sub>2</sub> u. Bldg. der entsprechenden *Oxyphthal-säuren*, z. B.: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OK)(CH<sub>3</sub>)(CHO)·CH<sub>2</sub>·ÖK + 3KOH = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OK)(CH<sub>3</sub>)(COOK)·C(OK)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>. Die Rkk. treten bei ca. 165° ein, also wie bei den Oxyalkoholen. Teilweise Dehydrierung, etwa nur der Aldehydgruppe, gelang nicht. — Anschließend wurden noch die *Kresolaldehyde* CH<sub>3</sub>:CHO:OH = 1:3:4; 1:3:6; 1:3:2 untersucht. Sie liefern mit KOH bei 110—120° ganz n. unter Entw. von 1 H<sub>2</sub> die entsprechenden *Oxytoluylsäuren*.

Versuche. *2-Formyl-4-methyl-6-[chlormethyl]-phenol*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. 5,5 g p-Kresolaldehyd (F. 56°), 7 g 40 $\frac{0}{10}$ ig. Formalin u. 25 g HCl (D. 1,19)  $\frac{1}{4}$  Stde. kochen. Öl erstarrt beim Erkalten. Krystalle aus Lg., F. 96° (korr.). — *2-Formyl-4-methyl-6-[oxymethyl]-phenol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Durch Kochen des vorigen mit W. Schwach gelbliche Nadeln aus W. oder Lg., F. 77,5° (korr.). Wss. Lsg. schwach grüngelb, auf Zusatz von Säure farblos. Mit FeCl<sub>3</sub> blau. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. Kalischmelze lieferte *5-Methyl-2-oxysiphthal-säure*, F. 235°; mit FeCl<sub>3</sub> kirschrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 551—59. 5/3. 1930. Wien, Techn. Hochsch.)

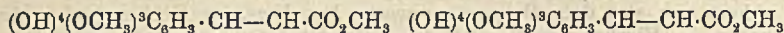
LINDENBAUM.

Deluchat, *Über eine Klasse von Glykolen der Benzolreihe*. NELKEN u. SIMONIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 986) haben durch Kondensation von *o*-Phthalaldehyd mit CH<sub>3</sub>MgJ u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ *o*-Di-[oxyalkyl]-benzole vom Typus C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH(OH)·R]<sub>2</sub> als dicke Öle erhalten. Vf. hat diese Kondensationen wiederholt u. auch auf die anderen beiden Phthalaldehyde ausgedehnt. Sämtliche Verbb. krystallisieren, so daß die Präparate obiger Autoren wohl noch nicht ganz rein gewesen waren. Die Phthalaldehyde wurden aus den Xylylentetrabromiden dargestellt, die *o*- u. *m*-Verb. mit K-Oxalat in sd. 50 $\frac{0}{10}$ ig. A., die *p*-Verb. durch Lösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *o*-Di-[oxyäthyl]-benzol (R = CH<sub>3</sub>). Aus *o*-Phthalaldehyd u. überschüssigem CH<sub>3</sub>MgBr in Ä. Tafeln aus Bzl., F. 105°. — *o*-Di-[oxypropyl]-benzol (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Nadeln aus Bzl., F. 79°. — *m*-Di-[oxyäthyl]-benzol. Aus Isophthalaldehyd. Krystalle aus Ä., F. 98°. — *m*-Di-[oxypropyl]-benzol, Krystalle aus Ä.-Pae., F. 67°. — *m*-Di-[oxybenzyl]-benzol (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Verfilzte Nadeln, F. 157°. — *p*-Di-[oxyäthyl]-benzol. Aus Terephthalaldehyd. Krystalle aus Ä., F. 81°. — *p*-Di-[oxypropyl]-benzol, Nadeln, F. 118°. — *p*-Di-[oxybenzyl]-benzol, Krystalle, F. 172°. (Compt. rend. Acad. Sciences **190**. 438—40. 17/2. 1930.)

LINDENBAUM.

Saturo Tanaka, *Konstitution einer neuen, bei der Veresterung der Ferulasäure erhaltenen Substanz*. (Vorl. Mitt.) Durch Kochen der Ferulasäure mit CH<sub>3</sub>OH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhielt Vf. eine Substanz, welche schon wegen ihres hohen F. nicht der Methyl ester sein konnte. Dieselbe gab schwache Grünfärbung mit FeCl<sub>3</sub> u. entfärbte Br nicht. Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. (nach RAST) ergaben die doppelte Formel C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub> mit 4 OCH<sub>3</sub>. Durch Verseifung wurde eine Säure C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> u. durch Methylierung deren *Dimethyläther* erhalten. Nach diesen Befunden ist die Substanz sehr wahrschein-

lich ein *dimerer Ferulasäuremethylester* (I oder II). — Mit  $C_2H_5OH$  u.  $C_3H_7OH + H_2SO_4$  verestert sich Ferulasäure in n. Weise.



Versuche. *Di-[3-methoxy-4-oxyphenyl]-cylobutandicarbonsäuremethylester*,  $C_{22}H_{24}O_8$  (I oder II). Ferulasäure in  $CH_3OH + H_2SO_4$  6 Stdn. kochen, abdest., mit Soda alkalisieren, asäthern, öligen Ä.-Rückstand in wenig absol. Ä. lösen, in Kältemischung kühlen. Krystalle mit  $1 H_2O$  aus  $CH_3OH$ , F. 165—165,5°. — *Freie Säure*,  $C_{20}H_{20}O_8$ . Mit sd. NaOH. Krystalle aus A., F. 251—251,5°. Mit  $FeCl_3$  grün. — *Dimethyläther*,  $C_{16}H_{10}(OCH_3)_4(CO_2H)_2$ . Aus I (II) in 10%ig. NaOH durch längeres Schütteln mit  $(CH_3)_2SO_4$ , Filtrat mit HCl fällen. Krystalle aus A., F. 216—217°. — *Ferulasäure-äthylester*,  $C_{12}H_{14}O_4$ . Mit A. wie oben. Krystalle mit  $1 H_2O$  aus A., F. 75,5—76,5°. Mit  $FeCl_3$  grün. Entfärbt Br. — *Ferulasäure-n-propylester*,  $C_{15}H_{18}O_4$ , Krystalle mit  $1 H_2O$  aus A., F. 78—79°, sonst wie voriger. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [1] 18. 619—23. Dez. 1929. Sendai, Univ.) LINDENBAUM.

Hermann Emde und Fritz Spaenhauer, *Über Diastereomerie. V. Diastereomerie und Krystalsymmetrie des Ephedrins*. (IV. vgl. C. 1929. II. 730.) Nach der klass. Stereochemie ist zu erwarten, daß bei diastereomeren Verb. mit zwei ungleichwertigen asym. C-Atomen beide opt.-akt. Paare enantiomorph-hemiedr. krystallisieren. Von K. SCHWANTKE (C. 1909. I. 662; vgl. BLASS, C. 1910. II. 871) ist diese Eig. nur für (—)-Ephedrin, nicht aber für (+)-Pseudoephedrin beobachtet worden. Vff. stellen nunmehr fest: Während (—)-Ephedrinjodhydrat enantiomorph-hemiedr. (u. rac. Pseudoephedrinjodhydrat naturgemäß holoedr.) auftritt, kann man aus den Messungen am (+)-Pseudoephedrinjodhydrat u. O-Schwefelsäureester des (+)-Pseudoephedrins sowie den SCHWANTKESchen am (+)-Dimethylpseudoephedriniumjodid auf Holoedrie schließen. In Wirklichkeit handelt es sich um eine versteckte Hemiedrie. Im Fall des Schwefelsäureesters zeigte sich das im Auftreten von Piezoelektrizität. Beim (+)-Pseudoephedrinjodhydrat ergänzen sich die korrelaten Hemiedrie zu einem Holoeder. — Das hochdrehende Antipodenpaar vereinigt bemerkenswerter Weise höhere Krystalsymmetrie mit geringerem Energiegehalt.

Versuche. (—)-*Ephedrinjodhydrat*,  $C_{10}H_{16}ONJ$ . Aus freier (—)-Ephedrinbase in A. durch Neutralisieren mit KJ. Farblose, rhomb. Säulen, F. 165°. — *Rac. Pseudoephedrinjodhydrat*,  $C_{10}H_{16}ONJ$ . Analog dem vorigen. Farblose monokline Krystalle, F. 148°; zeigt das „Carnphertanzen“ beim Übergießen mit W. — (+)-*Pseudoephedrinjodhydrat*,  $C_{10}H_{16}ONJ$ . Analog. F. 172°. (Helv. chim. Acta 13. 3—9. 1/2. 1930. Basel, Pharmazeut. u. mineralog.-petrograph. Anstalt d. Univ.) BERGMANN.

L. Palfray und B. Rothstein, *Über Cyclohexandiol-(1,3) (Resorcit): Stereoisomere und Halogenderivate*. (Vgl. C. 1930. I. 372 u. früher.) Die Angaben von LINDEMANN u. BAUMANN (C. 1930. I. 1296) sind, wie die vorliegende Unters. zeigt, nur teilweise richtig. — Zur Gewinnung der stereoisomeren Resorcite haben Vff. die kürzlich (C. 1929. II. 1528) beschriebenen *Dibenzoate*, FF. 123,5 u. 65,5° (bloc), benutzt. Bemerkte sei, daß von der hochschm. Verb. immer fast 3-mal so viel erhalten wird als von der anderen. Die Verseifung wird am besten durch alkoh. KOH bei 160° unter 10 kg Druck bewirkt. Das aus dem Benzoat 123,5° erhaltene Prod. wird bis auf weiteres als *trans-Resorcit* bezeichnet u. zeigt F. 115,5°. Aus Benzoat 65,5°: *cis-Resorcit*, F. 84,5°. Eine Acetonlsg. von techn. Resorcit lieferte, bei —15° mit *trans*-Krystallen geimpft, etwas von diesem Isomeren. Die endgültige Konfigurationsbest. soll durch Zerlegung der *trans*-Form in die opt. Antipoden durchgeführt werden. — Einw. von HHal auf Resorcit in der beim Chinit beschriebenen Weise (C. 1930. I. 372) ergab Prodd., welche in ihren Konstanten mit den aus Chinit erhaltenen völlig übereinstimmen. Mit HCl: Fl. von Kp.<sub>13</sub> 80°, daraus bei —15° Krystalle von F. 102°, keine F.-Depression mit dem *Dichlorcyclohexan* aus Chinit. Mit HBr: Fl. von Kp.<sub>15</sub> 115°, daraus bei —15° 2 Krystallarten, FF. 112 u. 48°, keine F.-Depressionen mit den *Dibromcyclohexanen* aus Chinit. Konstanten der fl. Anteile wie l. c. Man erhält also aus Chinit u. Resorcit dieselben Dihalogencyclohexane, d. h. es erfolgt gleichzeitig Isomerisierung von labiler zu stabiler Form u. Umlagerung. Da als Nebenprodd. immer Cyclohexen-(3)-ol-(1) u. wenig Cyclohexadien-(1,3) auftreten, muß man annehmen, daß zuerst teilweise Dehydratisierung u. darauf Addition von HHal erfolgt, wobei das Halogen in beiden Fällen an dieselbe Stelle tritt. Vff. nennen diese Erscheinung „Pseudowanderung.“ — Das Dibromcyclo-

hexan von F. 48° ist vielleicht 1-[Brommethyl]-3-bromcyclopentan, entstanden durch Ringverengung. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 189—91. 20/1. 1930.) LB.

**Swigel Posternak und Théodore Posternak**, *Über die Konfiguration des inaktiven Inosits*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1926; C. 1929. II. 731. Nachzutragen sind folgende experimentelle Einzelheiten: *Inosit-tetraphosphorsäure*. Bei der Extraktion von Getreidekeimlingen mit pikrinsäurehaltigem W. erhält man nicht nur Inosithexaphosphorsäure, sondern auch das Tetraphosphat, das zusammen mit jener als Gemisch der Ba-Salze isoliert wird u. ein Pentaphosphat des Inosits vortauscht. Die Abtrennung des Hexaphosphats geschieht über das Na-Ca-Doppelsalz. Aus den Mutterlaugen davon Fällung des Tetraphosphats als Ba-Salz,  $C_6H_{12}O_{18}P_4Ba_2 \cdot H_2O$ . Die freie Säure zeigt  $[\alpha]_D^{14.5} = -3,92^\circ$  (W.;  $c = 4,03$ ), das Na-Salz  $[\alpha]_D^{14.5} = -7,94^\circ$  (W.;  $c = 2,015$ ). — Die Spaltung des Hexaphosphats in niedrigere Phosphorsäureester des Inosits erfolgte gleichfalls auf fermentativem Wege mit Weizenkleie. Nach 56 Stdn. sind etwa 70% des P abgespalten. *Inosit-monophosphorsäure*, gereinigt über das Pb-Salz, isoliert als Ba-Salz,  $(C_6H_{12}O_{15}P)_2Ba_2 \cdot 2H_2O$ , zeigt  $[\alpha]_D^{15} = -8,26^\circ$  (W.;  $c = 6,78$ ), als Na-Salz  $[\alpha]_D^{15} = -21,64^\circ$  (W.;  $c = 4,76$ ). — *Inositdiphosphorsäure*, gleichfalls isoliert als Ba-Salz,  $C_6H_{12}O_{12}P_2Ba \cdot H_2O$ , zeigt  $[\alpha]_D^{21} = -5,95^\circ$  (W.;  $c = 4,10$ ), ihr Na-Salz  $[\alpha]_D^{21} = -10,54^\circ$  (W.;  $c = 2,05$ ). — *Alloschleimsäure*,  $C_6H_{10}O_8$ , aus Inosit durch Oxydation mit 4%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. entsprechend 2,15 Atom akt. O bei schwach alkal. Rk. Aus W. rechteckige Täfelchen vom F. 176° (Zers.), bei raschem Erhitzen F. 184°. *Phenylhydrazid*, F. 218°. (Helv. chim. Acta 12. 1165—81. 2/12. 1929.) OHLE.

**Swigel Posternak und Théodore Posternak**, *Über die Darstellung der Alloschleimsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die *Epimerisation der Carbonsäuren der Zuckergruppe* gelingt nicht nur mit Chinolin oder Pyridin, sondern auch mit wss.  $NH_3$  im Autoklaven bei 135—140° in 3 Stdn. *Schleimsäure* liefert dabei ca. 15% *Alloschleimsäure*. Abtrennung der Schleimsäure als  $NH_4$ -Salz mit A., aus den Mutterlaugen über das Pb-Salz die *Alloschleimsäure*,  $C_6H_8O_8$ , rechteckige Tafeln vom F. 176°. *Ca-Salz*,  $C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$ , verliert 3  $H_2O$  bei 110—115°, bei 130° noch  $\frac{1}{2}H_2O$ . — *Phenylhydrazid*,  $C_{18}H_{22}O_6N_4$ , F. 218° (Zers.). (Helv. chim. Acta 12. 1181—83. 2/12. 1929. Genf.) OHLE.

**F. H. Thurber und C. H. Johnson**, *Die Wirkung von Hitze auf d- $\alpha$ -Pinen*. Vf. bestimmten die Geschwindigkeit der Abnahme der opt. Drehung bei rund 184,6°, rund 218° u. 236,7° bei dem d- $\alpha$ -Pinen aus Terpentinöl u. dem isomeren d- $\alpha$ -Pinen aus Zedernholz von Port Orford (vgl. THURBER u. ROLL, C. 1927. II. 1517) nach der Methode von D. S. SMITH (C. 1927. I. 2876). Daß die beiden d- $\alpha$ -Pine sehr wahrscheinlich strukturisomer sind, ist daraus zu ersehen, daß die Geschwindigkeitskonstante für das d- $\alpha$ -Pinen aus Terpentin prakt. doppelt so groß ist als für das andere, u. daß seine unter der Annahme, daß die Abnahme der opt. Aktivität auf Racemisierung beruht, berechnete Aktivierungswärme ca. 3700 cal. geringer ist als die des Pinen aus Zedernöl, welches letzteres etwa denselben Wert der Aktivierungswärme besitzt, wie das von SMITH (l. c.) untersuchte. Wurde d- $\alpha$ -Pinen von Port Orford wie das aus Terpentin im Vakuum erhitzt, so war der größere Teil in Verbb. mit höherem Kp. (Kp. > 159°) umgewandelt, als ihn das Ausgangsmaterial aufwies (Kp. 156—157°). Mit Amylnitrit in Eg. lieferte auch das erhitzte d- $\alpha$ -Pinen von Port Orford das gewöhnliche Pinennitroschlorid vom F. 112°. Die gemessene Geschwindigkeit der Drehungsabnahme kann entweder die Racemierungs- oder die Umlagerungsgeschwindigkeit sein, je nachdem welche Rk. langsamer verläuft. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 786—92. Febr. 1930. Corvallis, Oregon State Coll.) BEHRLE.

**Ossian Aschan**, *Reaktionsstudien über die Bildung des synthetischen Camphers*. Vortrag. (Finska Kemistsamfundets Medd. 38. 94—105.) WILLSTAEDT.

**Walter Qvist**, *Umwandlung von Camphendibromid in  $\beta$ -Bromcampher*. Bei der Bromierung des Camphens entsteht 2,10-Dibromcamphan, wobei eine Umlagerung des Camphen- in das Campherskelett stattfindet. Man betrachtet heute die  $\beta$ -Substitutionsprodd. des Camphers (z. B. die REUCHLERSche Camphersulfonsäure) als 10- oder  $\omega$ -Substitutionsprodd., die den Substituenten in der Methylgruppe tragen. Ist diese Auffassung richtig, so muß sich aus dem Camphendibromid der aus der REUCHLERSchen Säule bereits dargestellte  $\beta$ -Bromcampher erhalten lassen, wenn die beiden Br-Atome des Camphendibromids ungleich fest gebunden sind. Durch Behandlung von Camphendibromid mit frisch gefälltem AgOH in verd. aceton. Suspension u. Oxydation des entstandenen sek. Alkohols konnte Vf. diese Umwandlung durchführen.

Versuche. (Mit Almar Lund.) Überführung des Camphendibromids in den Bromalkohol,  $C_{10}H_{16}BrOH$ . 11,5 g  $AgNO_3$  wurden in W. gel. u. mit einem Überschuß von verd. NaOH gefällt. Durch wiederholtes Dekantieren waschen. Mit W. auf 100 ccm auffüllen u. 300 ccm reines Aceton zugeben. Man löst in der Mischung 10 g Camphendibromid u. schüttelt 12 Stdn. Filtrieren, im Vakuum eindampfen, abgeschiedenes Öl mit W.-Dampf destillieren. Es geht ein Öl u. eine feste Substanz über. Feste Substanz in Ä. lösen, trocknen, Lsg. eindunsten, Rückstand sublimieren. F. 52—55°. Ll. in A., Lg., PAe., Chlf., Eg.  $[\alpha]_D^{19} = +17,9^\circ$ . Naphthylurethan. 2,5 g des Alkohols u. 1,8 g Naphthylisocyanat. Mit PAe. übergießen u. 1 Tag stehen lassen. Gemisch einer in A. verhältnismäßig ll. u. einer wl. Substanz. Die ll. Substanz ist das gesuchte Urethan, F. 161—162°. Oxydation zum  $\beta$ -Bromcampher. Unter Rühren u. Kühlung zu einem Gemisch von 10 g konz. u. 2 g rauchende  $HNO_3$  in kleinen Anteilen 5 g Bromalkohol zufügen. Nach 1 Stde. weiteren Rührens mit W.-Dampf destillieren. Ausbeute 2,5 g. Umkrystallisieren aus 50 $\frac{0}{10}$ ig. A. u. sublimieren. F. 75—76°.  $[\alpha]_D^{19} = -7,36^\circ$ . Mischungsschmelzpunkt mit einem aus  $\alpha$ -Campher dargestellten  $\beta$ -Bromcampher 75—77°, mit einem Präparat von  $\alpha$ -Bromcampher (F. 73—74°) 55—57°. Oxim. Aus 1 g  $\beta$ -Bromcampher in 50 ccm A. mit 0,5 g  $NH_2OH \cdot HCl$  u. 0,5 g trockenem Na-Acetat. Nach 2 Stdn. fügt man 0,3 g  $NH_2OH \cdot HCl$  u. ganz wenig Na-Acetat zu u. kocht weitere 3 Stdn. In W. gießen. Aus Ä. umkrystallisieren. F. 161—162°.  $[\alpha]_D^{20} = 44,8^\circ$ . Oxydation des  $\beta$ -Bromcamphers zu  $\beta$ -Bromcamphersäure. 2,6 g  $\beta$ -Bromcampher 4—5 Stdn. mit  $HNO_3$  (D. 1,4) kochen. Salpetersäure abdunsten. Ausbeute 1,3 g vom F. 205—206°.  $[\alpha]_D^{19} = -18,1^\circ$ . Mischschmelzpunkt mit  $\beta$ -d-Bromcamphersäure (F. 205—207°) 203—205°. (Finska Kemistsamfundets Medd. 38. 85—93. Åbo, Akademie, Inst. f. chem. Technolog.) WILLSTAEDT.

P. Horrmann, Beiträge zur Kenntnis der Harze. 2. Über die Reindarstellung und einige Versuche zur Aufklärung der Konstitution des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrins von Johannes Firzlaß. (I. vgl. C. 1927. I. 3189.) Es wurde versucht, die Methoden zur Trennung u. Reindarst. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrin aus Elemiharz in Hinsicht auf Ausbeute u. Reinheit der Prodd. zu verbessern. Am besten bewährte sich folgendes Verf.: Das durch Extraktion von Elemi mit A. gewonnene Amyringemisch wird bei Ggw. von Pyridin mit Benzoylchlorid benzoylet. Die nach dem Behandeln mit Methylalkohol u.  $Na_2CO_3$  hinterbleibenden Benzoate werden zweimal mit Pentan übergossen, das Ungelöste, im wesentlichen  $\beta$ -Amyrinbenzoat, aus Bzl. umkrystallisiert. Das Pentan enthält neben wenig  $\beta$ -Benzoat u. unverändertem Amyrin hauptsächlich  $\alpha$ -Amyrinbenzoat, das mit Bzl. gereinigt wird. Rückstände u. Mutterlaugen werden nochmals derselben Trennung unterworfen. Die Benzoate werden mit 8 $\frac{0}{10}$ ig. KOH in aldehydfreiem A. verseift. Die Amyrone wurden aus den Amyrinen mit Chromsäure in Eg. gewonnen, ihre Oxime u. Semicarbazone dargestellt. Die FF. der Verb. waren meist höher als frühere Bearbeiter angeben, nämlich  $\alpha$ -Amyrin 183—184°,  $\beta$ -Amyrin 193 bis 194°,  $\alpha$ -Benzoat 194—195°,  $\beta$ -Benzoat 230—231°,  $\alpha$ -Amyron 125—126°,  $\beta$ -Amyron 177—178°,  $\alpha$ -Oxim 240—241°,  $\beta$ -Oxim 269—270°,  $\alpha$ -Semicarbazon 205—206°,  $\beta$ -Semicarbazon 244—245°. Die Oxydation der Amyrone mit wasserfreier  $HNO_3$  in Eg. führte zu amorphen Körpern, die bei beiden Ketonen die gleichen zu sein scheinen. Es sind eine in  $Na_2CO_3$  l. Verb.  $C_{26}H_{40}N_2O_8$ , Zers.-Punkt ca. 220—225° bzw. 215—220°, der Säurezahl nach eine zweibas. Säure, u. eine darin unl. Verb.  $C_{29}H_{45}N_3O_8$ , Zers.-Punkt ca. 220° bzw. 230°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 64 bis 76. Jan. 1930. Braunschweig, Pharm. Inst. d. Techn. Hochsch.) HERTER.

A. M. Nordström, Untersuchung des finnischen Fichtenharzes. II. Die Zusammensetzung des Fichtenharzterpentinöls. (I. vgl. C. 1929. I. 2881.) Bei der Darst. der krystallisierten Harzsäure aus Fichtenharz (l. c.) können auch die Neutralbestandteile isoliert werden. Sie liefern bei der Dest. mit W.-Dampf ein Rohterpentin vom Kp. 140 bis 168° u.  $[\alpha]_D^{18} = -8,33^\circ$ . Vf. weist nach, daß in diesem Terpentinöl  $\beta$ -Pinen vorkommt. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert es reichlich Nopinsäure u. etwas Nopinon. — Die Oxydation der Carenfraction lieferte keine Ketosäure.  $\Delta^4$ -Caren kommt sicher nicht in nennenswerter Menge im Fichtenharzterpentin vor. Die Anwesenheit von  $\Delta^3$ -Caren ist wegen seines allgemeinen Vork. wahrscheinlich, trotzdem es nicht gelang, es nachzuweisen. (Finska Kemistsamfundets Medd. 38. 129—35. Helsingfors, Schwed. Handelshochschule, Lab.) WILLSTAEDT.

L. Mascarelli und D. Gatti, Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls und seiner Derivate. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1930. I. 1469.) Die Rk. von HANS MEYER (Monatsh. Chem. 36 [1915]. 723), der durch Einw. von Thionylchlorid auf Nitrobenzole die

Substitution der Nitrogruppen durch Halogen erreichte, wird auf das Diphenyl übertragen. Die Dinitrodiphenyle werden im verschlossenen Rohr mit Thionylchlorid erhitzt, wobei die Temp. von Bedeutung ist. Bei zu niedriger Temp. erfolgt die Substitution nicht oder nur teilweise, oder zu langsam. Bei zu hoher Temp. verläuft die Rk. zwar vollständig, aber nebenbei ersetzt Chlor noch Wasserstoffatome des Benzolkerns. — *o,o'*-Dichlordiphenyl entsteht in fast theoret. Ausbeute, wenn *o,o'*-Dinitrodiphenyl im geschlossenen Rohr 10 Stdn. mit Thionylchlorid auf 200—210° erhitzt wird. Die schwärzliche Rk.-Fl. wird in W. gegossen, mit NaOH alkal. gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt u. mit Wasserdampf destilliert. Die Verb. wird fest. Aus PAE. (Kp. 35—50°) Krystalle, F. 59°, wie DOBBIE, FOX u. HOFFMEISTER (Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 1615) angeben. — *3,3'*-Dichlordiphenyl, aus *3,3'*-Dinitrodiphenyl in derselben Weise wie die vorige Verb. Ölg., Kp. 320—326°, wie CAIN (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 7) fand. — Nebenbei entsteht eine Verb.  $C_{12}H_8O_2NCl$ , wahrscheinlich *3-Chlor-3'-nitrodiphenyl*, aus PAE. (Kp. 35—50°) Krystalle, F. 85°. Die Verb. ist noch nicht ganz rein, ihr F. liegt, wie durch ein auf andere Weise hergestelltes Prod. festgestellt wurde, bei 100—101°. Diese Verb. entsteht in größerer Menge, wenn die Temp. beim Erhitzen im Rohr etwas unter 200° gehalten wird. Wenn die Temp. jedoch höher als 210° steigt, entsteht außer dem Hauptprod., dem *3,3'*-Dichlordiphenyl, wenig *Polychlordiphenyl*, aus wss. A. Nadeln, F. 188°. — *p,p'*-Dichlordiphenyl, analog aus *p,p'*-Dinitrodiphenyl, aus A. F. 148°. Nebenbei entsteht eine Verb.  $C_{12}H_7Cl_3$ , vielleicht *p,p'-x-Trichlordiphenyl*, nach dem Sublimieren F. 61°. Das einzige in der Literatur beschriebene Trichlordiphenyl erhielt RAUDNITZ (C. 1927. I. 2198) durch Einw. von Thionylchlorid auf ein von ihm dargestelltes Trinitrodiphenyl, aus Essigsäure Nadeln, F. 55°. Das vom Vf. erhaltene Deriv., das nach dem Sublimieren bei 61° schmilzt, zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure F. 55—56°.

Die vollständige oder teilweise Diazotierung von *o,o'*-Diaminodiphenyl u. nachfolgende Behandlung nach SANDMEYER ist nicht als Darst.-Methode für *o,o'*-Dihalogen-diphenyle zu verwenden (vgl. C. 1930. I. 1469). Vf. versucht deshalb, zur Herst. dieser Verb. die Zers. der Salze des Diphenylenjodoniums zu benutzen. *Diphenylenjodoniumhydroxyd*, durch Red. von *o,o'*-Dinitrodiphenyl nach dem früher angegebenen Verf. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] 16 [1907]. II. 566; 17 [1908]. II. 582) mit kleinen Abänderungen. Das bei der Red. erhaltene *Chlorstannat*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2SnCl_6$ , wird isoliert; aus verd. Salzsäure Krystalle, Zers. bei 285°, bräunlich sich bei 260°, l. in A., verändert sich an der Luft u. im Licht. Aus diesem Salz wird das Diamin in Freiheit gesetzt. Aus viel W. durchscheinende Schuppen, F. 81°. Diazotierung des Prod. u. nachfolgende Behandlung mit KJ wie früher (l. c.) angegeben. Das entstandene *Diphenylenjodoniumjodid* wird in wenig W. mit Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine schwach gelbe Fl. entsteht, aus der, wenn nicht zu lange erhitzt wurde, faserige Krystalle mit seidigen Reflexen erhalten wurden. Die wss. Lsg. wird beim Sieden gelb, schließlich braun. Es wurde ein Prod. erhalten, das nach der Analyse ein Gemisch von *Diphenylenjodoniumhydroxyd* u. *bicarbonat* ist. Die Verb. liefert bei der Zers. durch Erhitzen im Metallbad ein Prod., von dem nicht festgestellt werden konnte, ob es *o-Jod-o'-oxydiphenyl* ist. — *Diphenylenjodoniumchlorid*,  $C_{12}H_8ClJ$ , aus der wss. Lsg. des Hydroxyds mit Salzsäure. Seidengänzende Krystalle, die je nach der Art des Umkrystallisierens bei 237—240, 253—257, 276—277 u. 293—294° schmelzen. Bei der Zers. durch Erhitzen wurde eine Verb. vom F. 100 bis 101°, deren Konst. nicht festgestellt wurde, erhalten. — *Diphenylenjodoniumbromid*,  $C_{12}H_8BrJ$ , aus der wss. Lsg. des Hydroxyds mit KBr. Aus W. Pulver, F. 245—250° Zers. Bei der Hitzezers. wird eine Verb.  $C_{12}H_8BrJ$ , erhalten, aus A. Krystalle, F. 91,5°, die Vf. für das *o-Brom-o-joddiphenyl* hält. — *Diphenylenjodoniumfluorid*,  $C_{12}H_8JF$ , aus der wss. Lsg. des Hydroxyds mit einem Überschuß von Ammoniumfluorid. Aus sd. W. kleine Krystalle, F. 166°, neigen dazu, gelb zu werden. Bei der Hitzezers. entstand ein teeriges Prod., aus dem nur wenig feste Substanz erhalten werden konnte. — *Diphenylenjodoniumcyanid*,  $C_{13}H_8NJ$ , aus der wss. Lsg. des Hydroxyds mit einem starken Überschuß von KCN. Aus W. schwach gelbliche flockige M., bräunt sich bei ca. 130°, zers. bei 146°. Bei der Hitzezers. wurden nur Spuren eines kristallinen. Prod. erhalten. — Einmal wurde bei der Einw. von KCN auf die wss. Lsg. des Diphenylenjodoniumhydroxyds eine Verb.  $C_{13}H_8NJ + KCN$ , Krystalle, F. 175—180° erhalten. Wenn der Nd. sich in einem Überschuß von Blausäurelsg. (10%<sub>0</sub>ig.) bildet, entsteht Verb.  $C_{13}H_8NJ + HCN$ . — *Diphenylenjodoniumcarbonat*,  $C_{25}H_{16}O_3J_2$ , aus dem Hydroxyd mit sehr viel Na-Carbonat. Aus W. gallertartige M., die sich bei 135—140° schwärzt

u. bei 163° schmilzt. — *Diphenylenjodoniumsulfat*,  $C_{24}H_{16}O_4J_2S$ , aus dem Carbonat mit Schwefelsäure; aus W. harte Prismen, bräunen sich gegen 240°, F. 264°, Zers. bei 280—290°. — *Diphenylenjodoniumnitrat*,  $C_{12}H_8O_3NJ$ , aus dem Hydroxyd mit verd. Salpetersäure. Aus W. Nadeln, F. 230°. — *Diphenylenjodoniumbenzoat*,  $C_{19}H_{13}O_2J$ , aus dem Hydroxyd mit Na-Benzoeat im Überschuß. Aus sd. W. kleine Prismen, bräunen sich bei ca. 177°, F. 184°. — *Diphenylenjodoniumsalicylat*,  $C_{19}H_{13}O_3J$ , aus der gesättigt wss. Lsg. des Hydroxyds mit festem N-Salicylat im Überschuß. Aus sd. W. dünne harte Prismen, F. 188—189°. (Gazz. chim. Ital. **59**. 867—77. Dez. 1929. Atti R. Accad. Scienze Torino **65**. 7—14. 1930. Turin, Univ.)

FIEDLER.

**Masataro Yamashita**, *Synthesen der 4'-Nitro-2,4,6-trioxybenzophenondimethyläther und des 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenons*. (Vgl. C. **1929**. II. 1158.) Da die Red. des 4'-Nitro-2,4,6-trioxybenzophenons wegen der freien OH-Gruppen nur harzige Prodd. ergab, wollte Vf. die Nitroverb. methylieren, hatte aber zunächst keinen Erfolg. Daher kondensierte er p-Nitrobenzonitril mit Phloroglucindimethyläther u. erhielt die beiden isomeren 4'-Nitro-2,4,6-trioxybenzophenondimethyläther, jedoch mit geringen Ausbeuten. Schließlich gelang doch noch die glatte u. völlige Methylierung obiger Nitroverb. u. deren Red. zum 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenon.

**Versuche.** Äth. Lsg. von p-Nitrobenzonitril u. Phloroglucindimethyläther +  $ZnCl_2$  mit HCl sättigen, am folgenden Tag Prod. mit Ä. waschen, mit W. kochen. Aus viel Ä. erhält man 4'-Nitro-2-oxy-4,6-dimethoxybenzophenon,  $C_{15}H_{13}O_6N$ , gelbe Nadeln, F. 176,5—177°, wl. in verd. NaOH (gelb). Mit  $FeCl_3$  bräunlichgelb, mit Boressigsäureanhydrid gelb. — Eingeengte Mutterlauge liefert 4'-Nitro-4-oxy-2,6-dimethoxybenzophenon,  $C_{15}H_{13}O_6N$ , gelbe Nadeln, F. 216—217°, ll. in verd. NaOH. Mit  $FeCl_3$  gelb, mit Boressigsäureanhydrid keine Färbung. — 4'-Nitro-2,4,6-trimethoxybenzophenon,  $C_{16}H_{15}O_6N$ . Methylalkoh. Lsg. der Trioxyverb. mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. dann unter Kühlen allmählich mit 40%ig. NaOH versetzen, nach Schütteln mit W. verd. Gelbe Nadeln aus A., F. 170—170,5°. — 4'-Amino-2,4,6-trimethoxybenzophenon,  $C_{16}H_{17}O_4N$ . Alkoh. Lsg. des vorigen mit wss.  $FeSO_4$ -Lsg. u. etwas HCl erwärmen, konz.  $NH_4OH$  bis zur Entfärbung zugeben, mit mehr  $NH_4OH$  neutralisieren, A. abdest., Nd. mit A. extrahieren, aus verd. HCl umfällen. Nadeln aus A., F. 215,5°. *Hydrochlorid*, Nadeln aus HCl, F. 193° (Zers.). (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [1] **18**. 609—13. Dez. 1929.)

LINDENBAUM.

**Masataro Yamashita**, *Sterische Hinderung bei der Hoesch-Reaktion*. ORITO u. Vf. (beide C. **1929**. II. 1158) haben beobachtet, daß sich o-Chlor- u. o-Nitrobenzonitril im Gegensatz zu den m- u. p-Isomeren nicht mit Phenolen kondensieren, u. daß o-Chlorbenzylcyanid nur geringe Ausbeuten an Ketonen liefert. Vf. hat daraufhin die 3 Nitrobenzylcyanide untersucht. Die o-Verb. kondensiert sich mit Phloroglucin, aber die Ausbeute ist gering. Die m- u. p-Verb. reagieren mit Phloroglucin recht glatt u. liefern bessere Ausbeuten als die Nitrobenzonitrile. Die m-Verb. kondensiert sich auch mit Resorcin, die p-Verb. nicht.

**Versuche.** [4'-Nitrobenzyl]-[2,4,6-trioxyphenyl]-keton,  $C_{14}H_{11}O_5N$ . Aus p-Nitrobenzylcyanid, Phloroglucin,  $ZnCl_2$  u. HCl-Gas in Ä. wie üblich, Prod. durch Kochen mit W. zers. Nadeln aus verd. A., F. 247°. Mit  $FeCl_3$  in A. tiefpurpurfarbig. — [3'-Nitrobenzyl]-[2,4,6-trioxyphenyl]-keton,  $C_{14}H_{11}O_5N$ . Mit m-Nitrobenzylcyanid. Nadeln aus verd. A., F. 211—212°. Mit  $FeCl_3$  purpurfarbig. — [3'-Nitrobenzyl]-[2,4-dioxyphenyl]-keton,  $C_{14}H_{11}O_5N$ . Wie vorst. mit Resorcin. Nach Umfällen aus Soda Nadeln aus verd. A., F. 156,5°. Mit  $FeCl_3$  rötlich purpurfarbig. — [2'-Nitrobenzyl]-[2,4,6-trioxyphenyl]-keton,  $C_{14}H_{11}O_5N$ . Mit o-Nitrobenzylcyanid. Krystalle aus verd. A., dann W., F. 202° (Zers.). Mit  $FeCl_3$  rötlich purpurfarbig. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [1] **18**. 615—18. Dez. 1929. Sendai, Univ.)

LINDENBAUM.

**Charles G. H. Allen** und **J. Rockwell Hubbard**, *Diacylstyrole*. II. (I. vgl. C. **1927**. II. 1826.) Vff. konnten in Analogie zu ihrer früheren Veröffentlichung (I. c.) Benzil mit folgenden Methylketonen zu Diacylstyrolen kondensieren: Methyl- $\alpha$ -thienylketon, Methyl- $\alpha$ -furylketon, Methyl-p-diphenylketon, Methyl- $\beta$ -naphthylketon, Methyl-p-äthylphenylketon u. Methyl-3,4-dichlorphenylketon. Dagegen reagierten infolge des hindernden Einflusses ihrer o-Substituenten Methyl- $\alpha$ -naphthylketon u. Methyl-2,4-dihydrophenylketon nicht. Der Ersatz des Benzils durch o,o'-Dimethoxybenzil änderte hieran nichts.

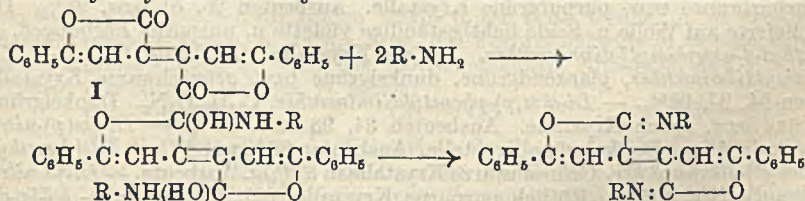
**Versuche.** *Styrol aus Benzil* u.: 1. Methyl- $\alpha$ -thienylketon (STADNIKOW u. GOLDFARB, C. **1928**. II. 2650),  $C_{20}H_{14}O_2S$ , F. 152°. — 2. Methyl- $\alpha$ -furylketon (SANDELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** [1900]. 493),  $C_{20}H_{14}O_3$ , F. 168°. — 3. Methyl-p-diphenylketon

(ADAMS u. NOLLER, C. 1924. II. 1693),  $C_{25}H_{20}O_2$ , F. 132°. — *Methyl- $\beta$ -naphthylketon*,  $C_{12}H_{10}O$ , aus Methylmagnesiumjodid u.  $\beta$ -Naphthonitril in Ä. — *Styrol aus Benzil* u. 4. *vorst. Verb.*,  $C_{26}H_{18}O_2$ , F. 152°. — 5. *Methyl-p-äthylphenylketon* (ADAMS u. NOLLER, l. c.),  $C_{24}H_{20}O_2$ , F. 117°. — 6. *Methyl-3,4-dichlorphenylketon* (ROBERT u. TURNER, C. 1927. II. 1959),  $C_{22}H_{14}O_2Cl_2$ , F. 199°; Krystalle aus Anisol; unl. in Essigester u. Tetrachlorkohlenstoff. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 384—86. Jan. 1930. Montreal, MC GILL Univ.) A. HOFFMANN.

T. G. Alexandrow und L. K. Stamm, *Nitrierung von Naphthalin zu Mononitronaphthalin*. II. *Isolierung von Dinitronaphthol aus Nitronaphthalin als Nebenprodukt der Nitrierung*. (I. vgl. C. 1930. I. 1135.) Durch Behandeln des Nitronaphthalins mit eiskalter Sodalsg. konnte das früher (l. c.) erwähnte Nebenprod. der Naphthalinnitrierung isoliert u. als *2,4-Dinitronaphthol* identifiziert werden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 1522—24. 15/10. 1929.) SCHÖNF.

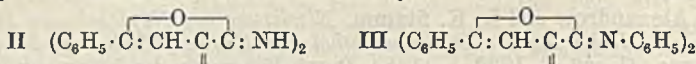
W. W. Scharwin und N. W. Tuturin, *Einige Azofarbstoffe mit 2,6-Dimethoxynaphthalinkern*. 1-*Nitro-2,6-dimethoxynaphthalin*,  $C_{12}H_{11}O_4N$ , erhalten durch Nitrieren von Dimethoxynaphthalin in A. mit  $HNO_3$  (1,4); gelbe Nadeln, F. 188°; l. in A., Ä. u. Essigsäure. — 2,6-Dimethoxy-1-naphthylamin,  $C_{12}H_{13}O_2N$ , durch Red. der Nitroverb. mit  $SnCl_2$  in HCl-gesätt. alkoh. Lsg. F. 104°; sll. — 1,5-Dinitro-2,6-dimethoxynaphthalin,  $C_{12}H_{10}O_6N_2$ , aus der Mononitroverb. in Essigsäure mit  $HNO_3$  (1,5). Gelbe Nadeln, F. 252°; l. in Ä., weniger l. in A. Red. mit Zinkstaub in Eg. führte zu 2,6-Dimethoxy-1,5-naphthylendiamin, F. 183°. Chlorhydrat, Krystalle. Die Monoazofarbstoffe aus 2,6-Dimethoxy-1-naphthylamin mit  $\beta$ -Naphthol u. Salicylsäure, Naphthionsäure, H-Säure,  $\gamma$ -Säure u. Chromotropsäure zeigen geringe Affinität zur Baumwollfaser, färben aber gut Seide; die Disazofarbstoffe unterscheiden sich in der Farbe wenig von den Monoazofarbstoffen. — Mit  $\gamma$ , H-Säure u. Chromotropsäure liefert 2,6-Dimethoxy-1,5-naphthylendiamin violettblaue u. blaue Farbstoffe, 1,5-Naphthylendiamin rotviolette bis lilafarbene. Tetrazotiertes Dimethoxynaphthylendiamin mit  $\beta$ -Naphthol färbte Baumwolle lilablau. Sämtliche Farbstoffe waren wenig lichtecht. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 1524—25. 15/10. 1929.) SCHÖNF.

Marston Taylor Bogert und I. W. Greenberg, *Untersuchungen über ungesättigte Ketonsäuren*. III. *Das Verhalten der Pechmannschen Farbstoffe gegenüber Aminen*. *Einige Di(imidoäther) der Diphenacylfumarsäure und Diphenacylmaleinsäure und ihre färberischen Eigenschaften*. (II. vgl. C. 1925. I. 1720.) Durch Kondensation des Diphenacylfumarsäuredilactons I, dem einfachsten PECHMANNschen Farbstoff (vgl. C. 1924. II. 2332), mit einer Anzahl von Verb., die eine primäre Aminogruppe enthielten, konnten Vff. die entsprechenden Diphenacylfumarsäurediiminoäther erhalten, die sich aus den durch direkte Addition der Amine entstandenen Dilactamen durch Abspaltung von 2 Moll. W. bildeten. Bei der Behandlung mit alkoh. KOH wurden die Iminoäther unter Abspaltung desamins wieder zur Säure hydrolysiert. Mit  $NH_3$  selbst wurde leicht der einfache Diiminoäther in 95%ig.



Ausbeute erhalten, mit den aliphat. Aminen entstanden tiefgefärbte (violett, purpur oder blau), fluorescierende Lsgg., aus denen nur harzige oder teerartige Prodd. isoliert wurden. Die meisten aromat. primären Amine lieferten gute Ausbeuten an schön kristallisierten, tiefgefärbten, meist dunkelgrünen Substanzen. Bei aromat. Diaminen trat nur die eine Aminogruppe in Rk. unter Bldg. tief violetter oder purpurfarbener Prodd. Kondensationen mit aliphat. u. aromat. Aminosäuren u. ihren Derivv. führten zu kristallinen Körpern von verschiedener Farbe, meist dunkelgrün. Da die Farbstoffe selbst fumaroide Struktur besitzen, nahmen Vff. an, daß die daraus erhaltenen Diiminoäther gleichfalls dem trans-Typus angehörten. Zum Beweis der Annahme, daß solche Diiminoäther wie die analogen Dilactone in stereoisomeren Formen existierten, haben Vff. aus dem cis-Isomeren des PECHMANNschen Farbstoffes, dem Dilacton der Diphenacylmaleinsäure oder sog. „KUGELschen Dilacton“ (LIEBIGS Ann. 299.

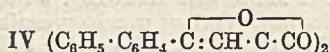
[1897]. 66) u. Anilin ein Prod. hergestellt, das wahrscheinlich das cis-Stereoisomere darstellt. Wurde ungebleichte Wolle mit  $\beta$ -Benzoylacrylsäure u. Acetanhydrid gekocht, bildet sich der PECHMANNsche Farbstoff tiefbraunrot auf der Faser. Einige der hergestellten Diiminoäther gaben auf Wolle oder Seide schön violette oder purpurne Färbungen. Versuche, PECHMANNsche Farbstoffe aus  $\beta$ -Acetyl- u.  $\beta$ -Mesoanthrolylacrylsäuren herzustellen, blieben erfolglos. Mit p-Phenylbenzoylacrylsäure wurde ein neuer Typ von PECHMANNschen Farbstoffen synthetisiert.



Versuche. *Diphenacylfumarsäuredi-(iminoäther)*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (II). Aus dem PECHMANNschen Farbstoff (aus  $\beta$ -Benzoylacrylsäure u. Acetanhydrid nach BOGERT u. RITTER, l. c.) durch Kochen mit  $\text{NH}_4$ -Acetat u. Eg. Grünlichschwarze Krystalle, in Eg. mit blauer, in Xylol mit purpurner Fluorescenz I. Mit alkoh. KOH Hydrolyse zu  $\text{NH}_3$ , Diphenacylmaleinsäure u. -fumarsäure, mit Phosphorchloriden Zers., mit  $\text{CSCl}_2$  u.  $\text{AlCl}_3$  grüner Teer, aus dem ein schwach grünes Pulver abgetrennt werden konnte. Red. des Diiminoäthers nach verschiedenen Methoden führte entweder zur Diphenacylfumarsäure oder es trat keine Rk. ein. Die von KUGEL (l. c.) aus  $\beta$ -Benzoylpropionsäure u.  $\text{NH}_3$  erhaltene Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , die dieser als Diphenacylmaleinsäuredilactam formulierte, entsprach in vieler Hinsicht dem obigen Diiminoäther u. scheint ebenfalls die trans-Konfiguration zu besitzen. — *Diphenacylfumarsäure-N,N'-diphenyldi-(iminoäther)* (III). Aus dem Farbstoff mit Anilin u. Eg. Dunkelgrüne glänzende Nadeln, 80% Ausbeute. Unl. in W., wl. in A., Ä., Chlf. u. Eg., l. in Bzl., Toluol u. Aceton, ll. in Isoamylalkohol, Isoamylacetat u. Xylol. Mit alkoh. KOH Hydrolyse, mit konz.  $\text{HNO}_3$  gelbes Nitroderiv. — *Diphenacylmaleinsäure-N,N'-diphenyldiiminoäther*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus Diphenacylmaleinsäuredilacton u. Anilin in Eg. Dunkelgrüne Nadeln, 99% Ausbeute. In Xylol rote oder grünblau fluorescenz. Beim Vergleich mit dem trans-Isomeren dunklere Farbe, verschiedene Fluorescenz, sublimierte bei tieferer Temp. u. war weniger l. in Xylol. — *Diphenacylfumarsäure-N,N'-di-o-tolyldiiminoäther*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ . Mit o-Tolidin. Dunkelgrüne Krystalle, Ausbeute 81%. Ebenso mit m- u. p-Tolidin den *N,N'-Di-m-* bzw. *p-tolyldiiminoäther* als dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 96 bzw. 85%. — *N,N'-Dibenzoyldiiminoäther*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ . Mit Benzylamin. Dunkle, purpurne Krystalle in 95%ig. Ausbeute. — *Di- $\alpha$ -u. - $\beta$ -naphthyldiiminoäther*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ . Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 90 bzw. 95%. — *Di-[2,5-dimethylphenyl]-diiminoäther*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 98%. — *Di-[2,4-dimethylphenyl]-diiminoäther*. Grüne Krystalle. Ausbeute 97%. — *Di-[o(m,p)-chlorphenyl]-diiminoäther*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Grüne bzw. dunkelgrüne bzw. hellgrüne Krystalle. Ausbeuten 97, 89 u. 91%. — *Di-[2,4-dichlorphenyl]-diiminoäther*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 84%. — *Di-[o(m,p)-bromphenyl]-diiminoäther*. Hellgrüne, dunkelgrüne, grüne Krystalle. Ausbeuten 94, 84, 96%. — *Di-[o(m,p)-oxyphenyl]-diiminoäther*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ . Purpurbrunne, dunkelpurpurbrunne bzw. purpurgrüne Krystalle. Ausbeuten 96, 81 bzw. 98%. Die m-Verb. lieferte auf Wolle u. Seide lichtbeständige violette u. purpurne Färbungen. — *Di-[2-methyl-4-oxyphenyl]-diiminoäther*. Grüne Krystalle. Ausbeute 99%. — *Di-o(m,p)-anisyl-diiminoäther*, glänzendgrüne, dunkelgrüne bzw. grünschwarze Krystalle. Ausbeuten 94, 97, 92%. — *Di-o(m,p)-phenyldiiminoäther*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ . Dunkelgrüne, bronzegrüne bzw. grüne Krystalle. Ausbeuten 84, 98 bzw. 85%. — *Di-[m(p)-nitrophenyl]-diiminoäther*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeuten 86 bzw. 88%. — *Di-[2-methyl-5-nitrophenyl]-diiminoäther*. Grünschwarze Krystalle in 87%ig. Ausbeute. — *Di-[3-nitro-4-chlorphenyl]-diiminoäther*. Rötlich purpurne Krystalle, 92% Ausbeute. — *Di-[p-diäthylaminophenyl]-diiminoäther*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_4$ . Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 96%. — *Di-[p-phenylaminophenyl]-diiminoäther*,  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4$ . Grünschwarze Krystalle. Ausbeute 94%. — *Di-[4-acetylphenyl]-diiminoäther*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ . Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 90%. — *Diiminoäther aus Thio-p-tolidin*. Dunkles violett-purpurnes Pulver. Ausbeute 84%. — *Di-[m(p)-aminophenyl]-diiminoäther*. Blauviolettes Pulver bzw. purpurne Krystalle. Ausbeuten 88 bzw. 92%. — *Diiminoäther aus m-Toluylen-diamin*. Violett-purpurnes Pulver. Ausbeute 84%. — *Diiminoäther aus Benzidin*. Graupurpurne, stahlglänzende Masse. Ausbeute 97%. — *Diiminoäther aus Tolidin*,  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_4$ . Violette Krystalle. Ausbeute 93%. — *Diiminoäther aus p,p'-H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>*. Intensiv violettes Pulver. Ausbeute 84%. — *Diiminoäther aus Glycin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2$ . Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 92%. — *Diiminoäther aus Alanin*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 88%. — *Diiminoäther aus Leucin*. Kirsch-



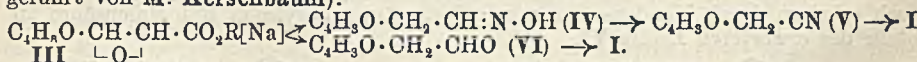
rotes Pulver. Ausbeute 90%. — Die drei letzten Verbb. gaben auf Wolle u. Seide lichtbeständige violette oder purpurne Färbungen. — *Diiminoäther aus  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester*. Dunkle, grünschwarze Nadeln. Ausbeute 83%. *Diiminoäther aus  $m(p)$ -Aminobenzoesäure*. Purpurne bzw. grüne Krystalle. Ausbeuten 81 bzw. 89%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminobenzoesäureäthylester*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ . Intensiv dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 92%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminophenyllessigsäure*. Dunkle, violett-purpurne Krystalle. Ausbeute 98%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminophenylglycin*. Braunes Pulver. Ausbeute 97%. — *Diiminoäther aus Harnstoff*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 87%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminoacetanilid*. Grün-schwarze Krystalle. Ausbeute 88%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminomethylacetanilid*. Dunkelgrüne Krystalle. Ausbeute 97%. — *Diiminoäther aus dem Na-Salz der Sulfanilsäure*. Rotpurpurnes Pulver. Ausbeute 90%. Auf Wolle u. Seide lichtechte Färbungen. — *Diiminoäther aus  $p$ -Phenylendiaminsulfonsäure*. Dunkles, rotbraunes Pulver. Ausbeute 87%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Arsanilsäure*,  $C_{12}H_{14}O_8N_2As_2$ . Glänzendpurpurnes Pulver. Ausbeute 91%. Gab auf Wolle u. Seide lichtechte Färbungen. — *Diiminoäther aus Phenylhydrazin*,  $C_{12}H_{14}O_2N_4$ . Schwarze Krystalle. Ausbeute 85%. — *Diiminoäther aus  $p$ -Aminoazobenzol*. Rötlich purpurnes Pulver. Ausbeute 83%. — *Diiminoäther aus 2-Amino-5-azotoluol*. Grün-schwarze Krystalle mit Bronzeglantz. Ausbeute 76%. — *Diiminoäther aus Dehydrothio- $p$ -toluidin*. Rotpurpurnes Pulver. Ausbeute 95%. — *Diiminoäther aus 6-Amino-2-phenylbenzothiazol*. Dunkelviolette Pulver. Ausbeute 94%. —  *$p,p'$ -Diphenyldiphenacylfumarsäureätilacton*,  $C_{32}H_{20}O_4$  (IV). Aus  $\beta$ -[ $p$ -Phenylbenzoyl]-acrylsäure (F. 176—178°, korr.) u. Acetanhydrid. Dunkelrote, glänzende Blättchen.



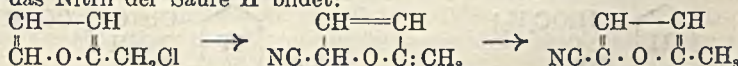
Sublimiert beim Erhitzen, in  $H_2SO_4$  intensive Grünfärbung, in Xylol rote oder bräunliche Fluorescenz. (Collect. Trav. chim. Tschecoslovaquie 2. 83—94. Febr. 1930. New York, Columbia Univ.)

POETSCH.

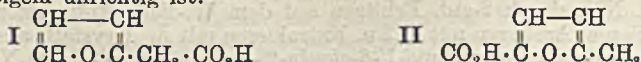
**Tadeus Reichstein**, *Über  $\alpha$ -Furylessigsäure und eine interessante Umlagerung in der Furanreihe*. Vf. wollte den Furfuralkohol durch Austausch von OH gegen Cl, CN,  $CO_2H$  in  $\alpha$ -Furylessigsäure (I) überführen, erhielt jedoch als Hauptprod. überraschenderweise die bekannte 5-Methylbrenzschleimsäure (II), deren Konst. gesichert ist. Aus den Mutterlaugen konnte schließlich wenig I isoliert werden, welche schon im Geruch auffallend an Phenyllessigsäure erinnert. I wurde sodann auf anderen Wegen dargestellt: 1. Durch Red. der  $\alpha$ -Furoylameisensäure,  $C_4H_5O \cdot CO \cdot CO_2H$ , nach WOLFF-KISHNER. 2. Vom  $\alpha$ -Furylglycidsäureester bzw. -glycidsäuren Na (III) aus nach 2 Verff. (durchgeführt von **M. Kerschbaum**):



Es erhebt sich nun die Frage, an welcher Stelle vom Furfuralkohol aus Umlagerung eingetreten ist. Da sich die beiden Nitrile durch Dest. trennen u. zu den zugehörigen Säuren versetzen lassen, u. da die Eigg. des Furfurylchlorids in bestem Einklang mit seiner Formel stehen, so bleibt als wahrscheinlichste Annahme, daß sich aus diesem Chlorid das Nitril der Säure II bildet:



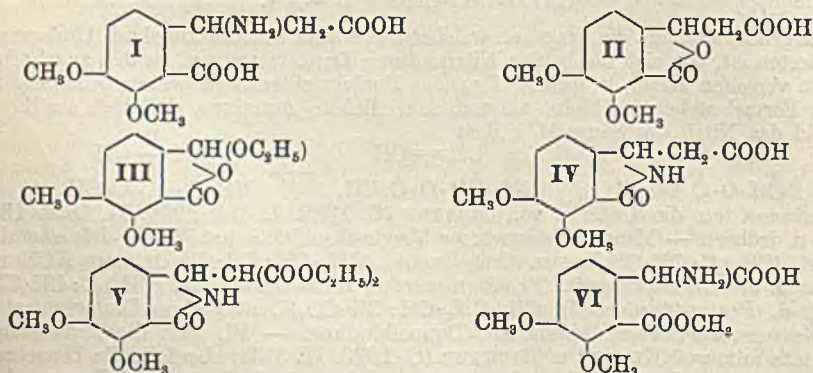
Vf. erinnert an die Unters. von CLAUSEN (C. 1923. I. 514. 1926. II. 1632. 1927. I. 73 u. früher). — Mangels geeigneter Vergleichsobjekte hat Vf.  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbromid,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2Br$ , u. *Crotylbromid*,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$ , mit KCN umgesetzt u. die Nitrile versieft. Erhalten wurden *Brenzterebinsäure*,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , u. *Penten-(2)-säure-(I)*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ , also ohne Umlagerung, im 2. Falle nur unter Verschiebung der Doppelbindung. — Vf. teilt diese vorläufigen Resultate mit, weil KIRNER u. RICHTER (C. 1929. II. 3133) ebenfalls die Umsetzung des Furfurylchlorids mit KCN beschreiben u. das Nitril als V, die Säure als I ansprechen, was nach obigem unrichtig ist.



Versuche.  $\alpha$ -Furfurylchlorid. Verf. von KIRNER (C. 1928. II. 893) verbessert. Gemisch von Furfuralkohol, Pyridin u. Ä. in mit Pentan verd.  $SOCl_2$  tropfen (Kälte-

gemisch), sofort Pentan u. verd. HCl zugeben, Pentanschicht mit verd. HCl u. verd. NaOH + Eis waschen. Kp.<sub>15</sub> 37°. —  $\alpha$ -Furfurylcyanid (V) u. 5-Methylbrenzschleimsäurenitril. Voriges mit konz. wss. KCN-Lsg. schütteln, ausäthern, mit verd. NaOH u. Soda waschen. Kp.<sub>13</sub> 60—90°, Hauptmenge ca. 60°. — 5-Methylbrenzschleimsäure (II). Durch Verseifen des rohen Nitrils mit sd. methylalkoh. KOH u. Dest. der Säure. Kp.<sub>1</sub> ca. 105°, Krystalle aus Bzl., F. 109—110° (korr.). —  $\alpha$ -Furylessigsäure, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (I). Bzl.-Mutterlauge einengen, Rest von II mit Bzn. fällen. Lanzettförmige Nadeln aus Bzn., F. 67—68,5° (korr.). —  $\alpha$ -Furoylameisensäure. Nach FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 891). Kp.<sub>1</sub> 105°, Krystalle aus Bzl., F. 97—98,5° (korr.). — Red. zu I durch langsames Erhitzen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. auf 200° bis zur Trockne, in W. lösen, ansäuern, ausäthern. Kp.<sub>1</sub> ca. 105°, Nadeln aus Bzn., F. 68—69° (korr.), ziemlich zersetzlich, l. in ca. 15 Teilen W. von 15°. Chlorid, mit SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> ca. 65°, intensiv riechend. Anilid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, Blättchen aus Bzn., F. 84—85° (korr.). — Darst. von III u. IV vgl. ASAHINA u. FUJITA (C. 1923. I. 757).  $\alpha$ -Furylglycidsäuremethylester (III), Kp.<sub>2</sub> ca. 95°. Äthylester, Kp.<sub>2</sub> ca. 105°. Wenig haltbar. —  $\alpha$ -Furylactaldoxim (IV), Kp.<sub>2</sub> 75—77°, F. 63°, bald verharzend. —  $\alpha$ -Furylacetoneitril (V). Aus IV mit sd. Acetanhydrid. Kp.<sub>10</sub> 69—73°. Daraus durch Verseifung I. —  $\alpha$ -Furylactaldehyd (VI). Aus III (Na-Salz) mit wss. Oxalsäure. Kp.<sub>10</sub> ca. 58°, ähnlich dem Phenylacetaldehyd riechend. Polymerisiert sich rasch. Semicarbazon, aus W., F. 131—132° (korr.). Oxidation zu I durch Lösen in etwas A., Zusatz von frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O u. Eintropfen von verd. NaOH, schließlich aufkochen usw. —  $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethylallylbromid. Aus Isoprenalkohol u. HBr-Gas bei —15°, nach 1 Stde. Pentan zugeben u. trennen. Kp.<sub>60</sub> 59—60°. — Brenzterebinsäure. Voriges mit konz. wss. KCN-Lsg. 4 Stdn. geschüttelt, in Ä. aufgenommen, gewaschen, fraktioniert. Vorlauf war Isoprenalkohol. Hauptfraktion Kp.<sub>11</sub> ca. 51°. Verseift mit sd. alkoh. KOH. Kp.<sub>14</sub> 106—107°. Chlorid, Kp.<sub>12</sub> ca. 55°. Anilid, aus Bzn. u. verd. A., F. 105,5—106,5° (korr.). Dibromid, aus Bzn., F. 102—103,5° (korr.). — Crotylbromid. Nach CLAISEN u. TIETZE (C. 1927. I. 73). Kp.<sub>65</sub> 35—41°. — Penten-(2)-säure-(I). Voriges mit KCN 1 Tag geschüttelt, 14 Tage stehen gelassen, dann wie oben. Hauptfraktion des Nitrils: Kp.<sub>65</sub> 70—74°. Anilid, aus Bzn. u. verd. A., F. 100—101° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 749—54. 5/3. 1930.) LB.

W. M. Rodionow und A. M. Fedorowa, Die Synthese der Dimethoxyphthalimidinessigsäure. Vff. kondensieren Opiansäure u. Malonsäure in Ggw. von alkoh. NH<sub>3</sub> u. erhalten von den 3 theoret. möglichen Prodd. 3',4'-Dimethoxyphenyl-1'- $\beta$ -alanin-2'-carbonsäure (I), Meconinessigsäure (II) u. Opiansäureäthylester (III) nur I u. II. I spaltet leicht W. ab unter Übergang in 3,4-Dimethoxyphthalimidinessigsäure (IV), von der ein Methylester u. ein Nitrosaminderiv. erhalten wurde. Wird die Malonsäure durch ihren Ester ersetzt, so entsteht nur Meconinmalonsäurediäthylester (V). IV wurde auch erhalten durch Kondensation von  $\alpha$ -Opiansäuremethylester mit Malonsäure an Stelle des erwarteten Esters VI.

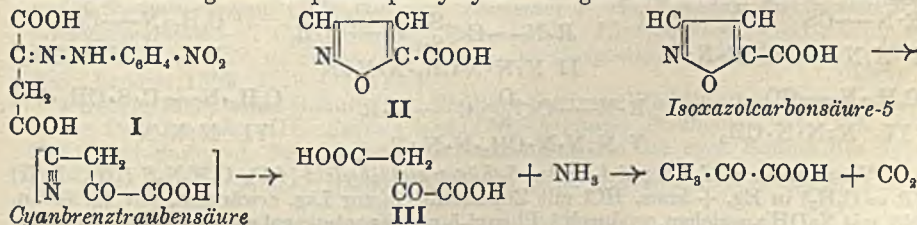


Versuche. Meconinessigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (II), aus Opiansäure, Malonsäure u. 10%/ig. alkoh. NH<sub>3</sub> durch 2-std. Erhitzen auf dem W.-Bad, Aufnahmen in 10%/ig. Sodalg., Filtrieren, Ansäuern mit HCl u. Extrahieren mit Ä. Krystalle aus W., F. 166 bis 167°. — 3',4'-Dimethoxyphenyl-1'- $\beta$ -alanin-2'-carbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N (I), neben vorst. Verb. aus der angesäuerten Lsg. durch Stehenlassen; dünne Plättchen aus A., F. 132—134°. — 3,4-Dimethoxyphthalimidinessigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N (IV), aus

vorst. Verb. durch 2-std. Erhitzen auf 140—150°. Krystalle aus A.; F. 174—175°; oder aus Opiansäure- $\alpha$ -methylester u. Malonsäure (+ alkoh.  $\text{NH}_3$ ); F. 172—174°; *Methylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ ; glänzende Prismen aus A. F. 141—143°; *Nitrosamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  aus vorst. Verb. IV u. Natriumnitrit in salzsaurer Lsg. F. 167°. Krystalle aus W. — *Meconinmalonsäureäthylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (V), aus Opiansäure u. Malonester durch Kondensation mit 14%ig. alkoh. Ammoniak bei 5-std. Erhitzen. Lange Prismen aus A., F. 74—75°; ll. in A. u. A., unl. in W. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 368—71. Jan. 1930. Moskau.) A. HOFFMANN.

**Lyman C. Craig und R. M. Hixon**, *Synthese von N-Phenylpyrrolidin und N-Hexahydrophenylpyrrolidin*. Das nach SCHWANERT (LIEBIGS Ann. 116 [1860]. 278) aus Schleimsäure mit  $\text{NH}_3$  dargestellte *Pyrrrol* wurde in 80% Ausbeute zu *Pyrrrolidin* reduziert mittels des Pt-Oxyd-Pt-Schwarzkatalsators, wobei anstatt Eg. (ANDREWS u. MC ELVAIN, C. 1929. I. 2533) absol. A. mit einem Zusatz von etwas mehr als einem Äquivalent HCl als Lösungsm. Verwendung fand. Im wesentlichen nach FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1656) aus Schleimsäure mit Anilin hergestelltes *N-Phenylpyrrrol*, F. 60—61°, nahm bei Red. mit dem Pt-Oxyd-Pt-Schwarzkatalsator in absol. A. (+ HCl) in 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. 5 Moll.  $\text{H}_2$  auf unter quantitativer Bldg. von *N-Hexahydrophenylpyrrolidin*, Kp. 209—211°, Pikrat F. 163—164°, das ident. war mit der aus Pyrrrolidin mit Bromcyclohexan (2 Stdn. Kochen) erhaltenen Verb. — *N-Phenylpyrrolidin* (I), aus Tetramethylendichlorid mit 2 Äquivalenten Anilin (4 Stdn. bei 100°), rötliches Öl, das sich bei der Dest. teilweise zers. — Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln aus A. (+ HCl), F. 174—175° (Zers.). Tetroxalat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N} \cdot (\text{COOH})_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , Krystalle aus Aceton + PAe., F. 156°. In geringer Menge entsteht I auch bei der trockenen Dest. von *N-Phenylpyrrolidin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure*. — Bei Rk. von Pyrrrolidin mit Brombenzol bei 220° tritt anscheinend Ringspaltung ein, da ein sehr stabiles Amin, Kp. 250 bis 256° (Pikrat F. 155°) erhalten wurde, das ein zu hohes Verhältnis von C zu H aufweist, als daß es einen Benzolkern enthalten könnte. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 804—08. Febr. 1930. Ames, Iowa State Coll.) BEHRLE.

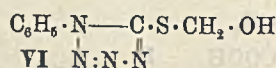
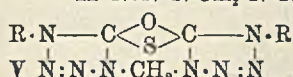
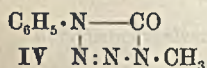
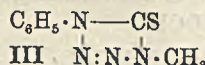
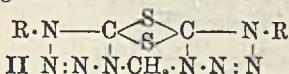
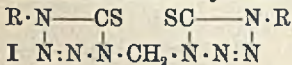
**Adolfo Quilico und M. Freri**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylen*. Vf. untersuchte die Einw.-Prodd. des Acetylens auf Salpetersäure. In der vorliegenden Arbeit wird die Konst. der Säure vom F. 148°, die BASCHIERI zum erstenmal (Gazz. chim. Ital. 31 [1901]. II. 462) bei der Einw. eines langsamen Acetylenstromes auf rauchende Salpetersäure neben viel anderen Prodd. in so geringer Menge erhielt, daß er sie nicht weiter untersuchte, u. der TESTONI u. MASCARELLI (Gazz. chim. Ital. 32 [1902]. I. 202) die empir. Formel  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$  gaben. Durch Behandlung mit Diazomethan u. -athan wird eine Carboxylgruppe nachgewiesen, wobei sich die Methyl- resp. Äthylester bilden. Mit  $\text{PCl}_5$  u. nachfolgender Einw. von Ammoniak wird ein Säureamid erhalten. Eine Ketogruppe ist nicht vorhanden, denn Phenylhydrazin liefert kein Phenylhydrazon, sondern nur ein Salz. Enolhydroxyl ist ebenfalls nicht anwesend, es tritt keine Farbenrk. mit Ferrichlorid ein. Durch Alkalien wird die Verb. aufgespalten. Alkoh. KOH liefert eine nach Ammoniak riechende, viel KCN enthaltende Fl., die nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure u. Zusatz von Ferrichlorid eine intensiv rote Färbung gibt, die bei Zusatz von anderen Mineralsäuren verschwindet. Es wurden sehr wenig mkr. Krystalle isoliert, die mit p-Nitrophenylhydrazin das *p-Nitrophenylhydrazon der Isoxazolcarbonsäure* (I), F. 190—195°, Zers. liefern. Darst. dieser Verb. aus Oxalelessigsäure u. p-Nitrophenylhydrazin ergab die Identität der Prodd. —



Wenn statt alkoh. KOH Na-Äthylat zum Aufspalten der Verb. angewandt wird, so entsteht mit p-Nitrophenylhydrazin das *p-Nitrophenylhydrazon des Brenztraubensäure-äthylesters*, F. 187°. Auf Grund dieser Beobachtungen nimmt Vf. an, daß die aus Acetylen u. Salpetersäure gebildete Verb. *Isoxazolcarbonsäure-5* (II) ist. Die Spaltung der Verb. wird durch Gleichung III ausgedrückt. — Durch rauchende Salpetersäure (D. 1,52)

in 12 luftdicht miteinander verbundenen, wassergekühlten Flaschen wird ein langsamer (1—2 Blasen in der Sek.) Strom trocknen Acetylens geschickt. Nach ca. 3 Tagen wird der Inhalt der Flaschen in k. W. gegossen. Unter Wärmeentw. u. CO<sub>2</sub>- u. Stickoxydentbindung entsteht eine gelbgrüne Lsg., aus der sich in gelben Plättchen die explosive Verb. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub> (im Original fälschlich C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> angegeben, d. Ref.) vom F. 78° (vgl. TESTONI u. MASCARELLI, l. c. u. MASCARELLI, Gazz. chim. Ital. 33 [1903]. II. 319) abscheidet. Schließlich wird neben Nitroform Isoxazolcarbonsäure-5, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N (H), erhalten. Schwach gelbes krystallin. Pulver, F. 149° (aus A. oder Toluol), verliert CO<sub>2</sub> bei höherer Temp. Ll. in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmm., wl. in Chlf. — Methyl ester, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, aus der Säure mit Diazomethan, Öl, Kp.<sub>12</sub> 100—101°, unl. in W., ll. in A. u. den gewöhnlichen Lösungsmm. Der Ester ist unl. in k. Alkalien, bleibt er aber stundenlang mit ihnen in Berührung, so krystallisiert beim Eindampfen schließlich das K-Salz der Säure aus. — Äthylester, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, analog dem Methyl ester mit Diazoäthan. Öl, Kp.<sub>1</sub> 110°. — Isoxazolcarbonsäureamid-5, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der Säure mit PCI<sub>5</sub> u. nachfolgender Behandlung mit alkoh. Ammoniak. Aus Ä. lange Nadeln, F. 141—142°, ll. in W., A. u. Ä. — p-Nitrophenylhydrazon der Oxalessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (I), durch Spaltung von Isoxazolcarbonsäure-5 mit alkoh. KOH u. Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin zu dem öligen Rk.-Prod. in essigsaurer Lsg.; F. 190—195°, noch nicht ganz rein. Ein Vergleichsprod. aus Oxymaleinsäure u. p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lsg. zeigte F. 195—200°, orangefarbige mkr. Krystalle. — p-Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäureäthylesters, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, durch Spaltung von Isoxazolcarbonsäure-5 mit Na-Äthylat u. Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin zum Rk.-Prod., das vorher von den Nebenprod. (Ammoniak u. NaCN) befreit worden ist. Aus Ä. weiche, gelbe Kryställchen, F. 187° ohne Zers., unl. in k. Alkalien. Beim Erwärmen tritt eine rote Farbe auf, u. die Verb. löst sich infolge Verseifung. Beim Ansäuern entsteht ein gelber krystallin. Nd., aus A. F. 220°, das p-Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure. Der Äthylester wurde auch aus Brenztraubensäureäthylester u. p-Nitrophenylhydrazin in alkoh. Lsg. hergestellt, kleine gelbe, glänzende Krystalle, F. 187°. Keine Depression im Gemisch mit dem auf andere Weise gewonnenen Ester. (Gazz. chim. Ital. 59. 930 bis 941. Dez. 1929. Mailand, Techn. Hochsch.) FIEDLER.

R. Stollé und Hertha Perrey, Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolyldisulfide. (Vgl. C. 1929. I. 2986.) Die l. c. als Methylendis-[1-aryl-4,5-dihydro-tetrazolyldisulfide-(5)] (I oder II) beschriebenen Verb. werden jetzt als Bis-[1-aryl-5-thio-4,5-dihydro-tetrazolyl-(4)]-methane bezeichnet. I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ist sehr beständig gegen Säuren (z. B. sd. konz. HCl oder Eg.-HCl), wird aber durch sd. alkoh. Lauge in 1-Phenyl-5-oxyltetrazol (F. 186°), 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (F. 151°) u. wahrscheinlich Polythioformaldehyd (F. ca. 175°) gespalten. Bei der Spaltung mit methylalkoh. NaOH entstand auch [1-Phenyltetrazolyl-(5)]-methylsulfid (F. 84°). — Konst. I (II) wurde endgültig durch die reduktive Spaltung gesichert, welche 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol u. III ergab. III läßt sich zu IV oxydieren, dessen Konst. feststeht. — Auffallend verläuft die Einw. von Bromwasser auf I (II), indem ein S durch O ersetzt wird. Der Verb. wird mit Vorbehalt Formel V gegeben. Eine Verb. mit demselben Ringsystem vgl. GUHA u. DUTTA (C. 1929. I. 2779). — Bei dem Vers., den l. c. beschriebenen Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans aus 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol u. CH<sub>2</sub>O darzustellen, wurde VI erhalten. VI wurde über das (nicht rein isolierte) Chlorid in den Äthyläther übergeführt.

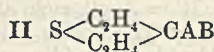
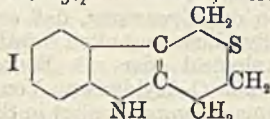


Versuche. 1-Phenyl-4-methyl-5-thiotetrazoldihydrid-(4,5), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S (III). I (II) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Eg. + konz. HCl mit Zinkstaub bis zur Lsg. erwärmen, mit W. fällen, Nd. mit NaOH ausziehen, wodurch 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol entfernt wird. Krystallpulver aus A., F. 49°, mit W.-Dampf flüchtig. Entfärbt KMnO<sub>4</sub> u. Br. Liefert mit HgCl<sub>2</sub> in A. Verb. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S, HgCl<sub>2</sub>, Krystallpulver aus A., F. 145°. — 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol gibt mit p-[Dimethylamino]-azobenzol in A. intensive, dagegen 1-Phenyl-5-oxyltetrazol nur schwache Rotfärbung. — Der Bis-[1-phenyltetrazolyl-(5)]-äther des Dimercaptomethans lieferte mit 2-n. NaOH in sd. A. 1-Phenyl-5-mercapto- u.

1-Phenyl-5-oxytetrazol, ferner ein S-haltiges Prod. von F. 62°. — Verb.  $C_{15}H_{12}ON_8S$  (V, R =  $C_6H_5$ ). Durch 3-std. Schütteln von I (II) (R =  $C_6H_5$ ) mit Bromwasser. Blätchen aus absol. A., F. 134°. Wird durch HgO nicht entschweifelt, durch sd. wss.-alkoh. NaOH glatt in 1-Phenyl-5-oxytetrazol gespalten. — *1-p-Tolyl-4-methyl-5-thio-tetrazoldihydrid-(4,5)*,  $C_9H_{10}N_4S$ . Aus I (II) (R = *p*-Tolyl) wie oben. Nadeln aus A., F. 111°. Aus dem alkal. Filtrat: 1-*p*-Tolyl-5-mercaptotetrazol (vgl. unten). — *1-p-Tolyl-4-methyl-5-oxotetrazoldihydrid-(4,5)*,  $C_9H_{10}ON_4$ . Durch Schütteln des vorigen mit Bromwasser. Krystallpulver aus verd. A., dann  $CH_3OH$ , F. 70°. — *1-p-Tolyl-5-mercaptotetrazol*. Aus  $N_3Na$  u. *p*-Tolylsenföhl in sd. A. (1 Stde.), mit verd. HCl fällen. Nadeln aus Chlf., F. 156° (Zers.), ll. in Soda. Mit alkoh.  $AgNO_3$  u.  $HgCl_2$  weiße Ndd. — Verb.  $C_{17}H_{16}ON_8S$  (V, R = o-*p*-Tolyl). Aus I (II) (R = o-*p*-Tolyl) wie oben. Prismen aus A., F. 125°. Krystallpulver aus Essigester, F. 172°. — *Bis-[1-o-tolyltetrazolyl-(5)]-disulfid*,  $C_{16}H_{14}N_8S_2$ . Ag-Salz des 1-o-Tolyl-5-mercaptotetrazols (vgl. C. 1922. III. 374) mit J in Ä. schütteln, Nd. mit A. ausziehen. Krystalle, F. 102°, leicht spaltbar. Mit alkoh.  $AgNO_3$  weißer Nd. — *Bis-[1-m-xylyltetrazolyl-(5)]-disulfid*,  $C_{18}H_{18}N_8S_2$ . Aus 1-m-Xylyl-5-mercaptotetrazol mit verd.  $HNO_3$  (W.-Bad). Krystallpulver aus 50%ig. A., F. 114°. — *[1-Phenyltetrazolyl-(5)]-oxymethyl-sulfid*,  $C_8H_8ON_4S$  (VI). Durch Verreiben von 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol mit 40%ig. Formalin. Nadelchen aus Formalin, F. 99°. Wird durch h. W. teilweise gespalten. Mit alkoh.  $AgNO_3$  Nd., wohl 1-Phenyl-5-mercaptotetrazolsilber, unl. in  $NH_4OH$  u.  $HNO_3$ . — *[1-Phenyltetrazolyl-(5)]-äthoxymethyl-sulfid*,  $C_{10}H_{12}ON_4S$ . VI in Chlf. mit HCl-Gas behandeln, verdunsten, Öl (wahrscheinlich die *Chlormethylverb.*) mit A. verreiben. Prismen aus A., F. 56°, unl. in Säuren u. Alkalien. Mit alkoh.  $AgNO_3$  wie VI. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 670—77. 5/3. 1930. Heidelberg, Univ.)

LINDENBAUM.

George Macdonald Bennett und William Bertram Waddington, *Untersuchungen in der Penthianreihe*. II. *Penthian-4-on*. (I. vgl. C. 1927. I. 2421.) Die *Phenyl-*, *p*-*Bromphenyl-* u. *p*-*Nitrophenylhydrazone* des *Penthian-4-ons* wurden hergestellt u. aus den ersten beiden nach FISCHER *Penthiendoindol* (I) u. *8-Brompenthienoindol* gewonnen. Die Oxydation des Ketons mit  $H_2O_2$  liefert *Penthianondioxyd*. Penthianon gibt über das krystallin. *Cyanhydrin Penthian-4-ol-4-carbonsäure* (II; A = OH, B = COOH), über die entsprechende GRIGNARD-Verb. *4-Phenylpenthian-4-ol* (II; A = OH, B =  $C_6H_5$ ) oder *4-Benzylpenthian-4-ol*, welche beide ein *Sulfon* u. *Phenylurethan* geben.



Versuche. Penthianon (krystallograph. untersucht) gibt mit  $H_2O_2$  in Eg. das *Sulfon*,  $C_8H_9O_3S$ , aus Toluol F. 170°, mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*,  $C_{11}H_{11}N_2S$ , aus A. F. 119° u. hieraus in sd. Eg. *Penthiendoindol*,  $C_{11}H_{11}NS$  (I), aus PAe. F. 157°; *Penthianon-p-nitrophenylhydrazon*,  $C_{11}H_{13}O_2N_3S$ , aus A. F. 156°; *Penthianon-p-bromphenylhydrazon*,  $C_{11}H_{13}N_2BrS$ , F. 144°; *8-Brompenthienoindol*,  $C_{11}H_{10}NBrS$ , aus PAe. F. 162°. Aus der Bisulfitverb. des Ketons mit KCN *Penthianoncyanhydrin*,  $C_8H_9ONS$ , aus PAe. F. 63° u. hieraus durch Verseifung mit HCl *Penthianolcarbonsäure*,  $C_8H_{10}O_3S$ , aus Bzl. F. 133°. Aus der Säure durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in Eg. das *Sulfon*,  $C_8H_{10}O_6S$ , aus Essigester F. 208°. Aus dem Keton u. Phenyl-MgBr *4-Phenylpenthian-4-ol*,  $C_{11}H_{14}OS$ , aus PAe. F. 78°, *Phenylurethan*,  $C_{18}H_{19}O_2NS$ , aus Xylol F. 186,5—188°, *Sulfon*,  $C_{11}H_{14}O_3S$ , aus Essigester F. 197°. Analog mit Benzyl-MgCl *4-Benzylpenthian-4-ol*,  $C_{12}H_{18}OS$ , aus PAe. F. 51°, *Phenylurethan*,  $C_{19}H_{21}O_2NS$ , aus Xylol F. 194—195,5° u. *Sulfon*,  $C_{12}H_{16}O_3S$ , aus Essigester, F. 152,5° (Journ. chem. Soc., London 1929. 2829—32. Dez.)

TAUBE.

George Macdonald Bennett und William Bertram Waddington, *Untersuchungen in der Penthianreihe*. III. *Stereoisomere Derivate einiger Penthianole*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das Sulfoxyd, Sulfilium u. Alkylsulfoniumsalze der cycl. Sulfide des Typus  $S \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{A} \\ \text{B} \end{matrix}$  müssen theoret. in cis- u. trans-Formen auftreten können. In der Tat konnte die gesuchte Isomerie festgestellt werden.

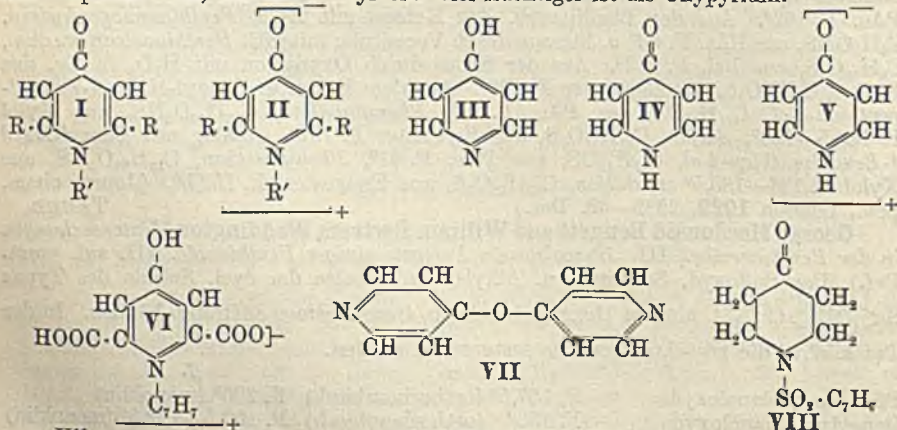
Phenylpenthianoloxylde	F. 187,5° (orthorhombisch)	F. 200° (monoklin)
Benzylpenthianoloxylde	F. 186° (orthorhombisch)	F. 150,5—152,5° (monoklin)
Penthianolcarbonsäureoxylde	F. 222° (Zers.)	F. 134° (Zers.)

Desgleichen konnte das *Methylsulfoniumpikrat* des *Phenylpenthianols* in das  $\alpha$ -Isomere, F. 158° u.  $\beta$ -Isomere, F. 148°, bzw. die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chloroplatinate getrennt werden. Nicht jedoch konnte ein zweites Isomeres des *Phenylpenthianol-p-toluolsulfonylimins* isoliert werden.

**Versuche.** Durch Oxydation des *Phenylpenthianols* in Eg. mit  $H_2O_2$  *4-Phenylpenthian-4-ol- $\alpha$ -oxyd*,  $C_{11}H_{14}O_2S$ , aus Essigester F. 187—187,5° u. *4-Phenylpenthian-4-ol- $\beta$ -oxyd*, F. 199—200° (beide Verbb. krystallograph. untersucht). Desgleichen aus *Benzylpenthianol 4-Benzylpenthian-4-ol- $\alpha$ -oxyd*,  $C_{12}H_{16}O_2S$ , aus Essigester F. 186° u. *4-Benzylpenthian-4-ol- $\beta$ -oxyd*, F. 150,5—152,5°. (Ebenfalls krystallograph. untersucht.) Aus *Penthianolcarbonsäure* mit  $H_2O_2$  *Penthian-4-ol-4-carbonsäure- $\alpha$ -oxyd*,  $C_8H_{10}O_4S$ , aus W. F. 222° (Zers.) u. *Penthian-4-ol-4-carbonsäure- $\beta$ -oxyd*, F. 182—184°. *Phenylpenthianol* gibt mit  $CH_3J$  in A. *4-Phenyl-1-methylpenthian-4-sulfonium- $\alpha$ -jodid*,  $C_{12}H_{17}OJS$ , aus 90% A. F. 182,5° (Zers.),  $\alpha$ -*Pikrat*,  $C_{15}H_{19}O_3N_3S$  aus A. F. 158°  $\alpha$ -*Chloroplatinat*,  $C_{24}H_{34}O_2Cl_6S_2Pt$ , F. 190—200° (Zers.);  $\beta$ -*Pikrat*, aus A. F. 146—148°,  $\beta$ -*Chloroplatinat*, Zers. bei 165—194°. Aus *Phenylpenthianol* u. *Chloramin T 4-Phenylpenthian-4-ol-1-p-toluolsulfonylimin*,  $C_{18}H_{21}O_3NS_2$ , aus A. F. 217°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2832—38. Dez. Sheffield, Univ.)

TAUBE.

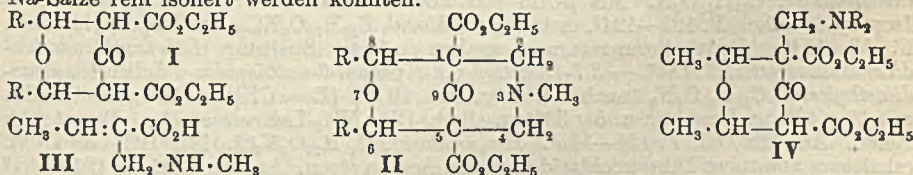
**F. Arndt** und **A. Kalischek**, *Beiträge zur Konstitution der sogenannten  $\gamma$ -Pyridone*. Im Anschluß an ihre Auffassung der  $\gamma$ -Pyrone (ARNDT, SCHOLZ, NACHTWEY, C. 1925. I. 83) betrachten Vff. die N-alkylierten u. -arylierten  $\gamma$ -Pyridone als „Zwischenstufen“ zwischen I u. II mit Elektronenverteilung zwischen diesen beiden Grenzständen, während  $\gamma$ -Oxypyridin („ $\gamma$ -Pyridon“) in zwei tautomeren Formen auftreten könnte, nämlich einerseits III, andererseits eine „Zwischenstufe“ zwischen IV u. V. Jene Zwischenstufe ist bei allen bisher bekannten Pyridonen soweit zugunsten von II bzw. V verschoben, daß diese sich nicht als Olefinketone verhalten, während Chelidonsäureester (ein  $\gamma$ -Pyrone, bei dem die bas. Eig. des Ring-O verschwunden sind) ein 4-Thioderiv. von Thioketoneigg. bildet u. 2,6-Diphenylthiopyronsulfon (ARNDT, NACHTWEY, PUSCH, C. 1926. I. 106) sich selber als Diolefinketon verhält. Auch N-Tolychelidamsäure ist, im Gegensatz zu den Angaben von SMIRNOFF (C. 1921. III. 789) in reinem Zustand farblos u. gibt kein Phenylhydrazon; Vff. schreiben ihr Formel VI zu. Vff. suchen die bas. Funktion des Ring-N (die viel stärker ist als die des Ring-O in den  $\gamma$ -Pyronen, u. auf der Formeln II u. V beruhen) durch Heranbindung von Acyl zu beseitigen, in der Erwartung, daß solche N-Acyl- $\gamma$ -pyridone (I, R' = Acyl) sich als wirkliche Pyridone verhalten würden. Bei der Acylierung von  $\gamma$ -Oxypyridin mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin entstehen aber nur O-Acylderivv. Von diesen wird die Acetyl- u. die Toluolsulfonylverb. in der Wärme disproportioniert in Säureanhydrid u.  $\gamma,\gamma'$ -Pyridyloxid (*Pyridyläther*) VII. Letzterer ist auch in dem aus Chelidonsäure gewonnenen rohen Oxypyridin enthalten u. kann diesem durch Auskochen mit trockenem Bzl. entzogen werden. Die ausschließliche Bldg. von O-Acylderivv. aus Oxypyridin spricht gegen dessen Rk. in Form IV, ist dagegen mit III u. V gleich gut vereinbar; für V spricht auch, daß die O-Acylverb. viel flüchtiger ist als Oxypyridin.



Vff. suchen N-Acylpyridone weiterhin durch Dehydrierung von N-Acyl-

piperidon VIII zu gewinnen. Aus  $\gamma$ -Piperidol mit *p*-Toluolsulfochlorid entsteht *N*-Toluolsulfonyl- $\gamma$ -piperidol, das durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. in VIII übergeht. Aus VIII können durch Entacylierung mit konz. HCl reine Lsgg. von  $\gamma$ -Piperidon gewonnen werden. Die 3,5-Bromierung von VIII gelingt glatt, aber bei Koochen mit Pyridin zwecks Anspaltung von 2 HBr entstehen nur wasserl. Prodd.; dem Zustand I ( $\text{R}' = \text{Acyl}$ ) wird also ausgewichen. *N-p-Tolylcholidamsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , farblose Krystalle, F. 192° u. Zers. — *N-Phenylcholidamsäurediäthylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , farblose Prismen mit 1 Mol. W., F. 65—66°. — *N-Phenyl-4-thiocholidamsäureester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$ , orangefarbene Spieße, F. 130°, keine Rk. mit Semicarbacid. —  $\gamma,\gamma'$ -Pyridyloxyd (*Di- $\gamma$ -pyridyläther*),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$  (VII), aus Oxypyridin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder aus rohem Oxypyridin durch Auskochen mit trockenem Bzl. (Reinigung von  $\gamma$ -Oxypyridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}$ ). Wasserfrei F. 177—178°, ll. in W., zl. in Bzl., aus dieser Lsg. durch feuchte Luft krystallwasserhaltig ausgeschieden. Pikrat F. 198°; Oxypyridinpikrat F. 238°. — *4-Acetoxyppyridin*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus Oxypyridin mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen, F. 140—150°, ll. in  $\text{CHCl}_3$ , zl. in Bzl., von W. sofort verseift. Beim Erhitzen z. T. sublimiert, z. T. Bldg. von Essigsäureanhydrid u. Rückstand von Pyridyläther. — *4-Benzoyloxyppyridin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , farblose Schuppen aus Lg., F. 81°. — *4-p-Toluolsulfonyloxyppyridin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , farblose Nadeln aus PAe. F. in vorgeheiztem Bad ca. 105°. Ll. in  $\text{CHCl}_3$ , Bzl., 2-n. Säure. Perchlorat F. 162°. Pikrat F. 128°. Umwandlung schon in der Kälte unter Gelbfärbung; bei 80—100°: ohne W. langsame Bldg. brauner Massen, ll. in W.; bei Zutritt von W.-Dampf hauptsächlich Bldg. von *p-toluolsulfonsaurem Salz des Pyridyläthers*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ , farblose Krystalle aus A., F. 224°. — *N-p-Toluolsulfonyl-4-oxypyridin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , aus Bzl., F. 131—132°. *p-Toluolsulfonylpiperidin*, F. 95—96°. — *N-p-Toluolsulfonyl-4-ketopiperidin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$  (VIII), F. 128°. Semicarbazon F. 220°. — *3,5-Dibromderiv.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_2\text{NS}$ , aus VIII in Eg. mit  $\text{Br}_2$ , F. 191°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 587—96. 1930.)

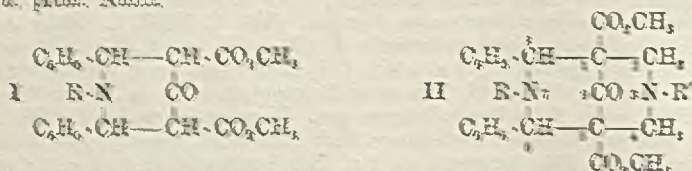
C. Mannich und Max-Wilhelm Mück, *Über Derivate eines aus Pyran- und Piperidinring kondensierten bicyclischen Systems*. (Vgl. C. 1930. I. 1792.) An die bekannten *Tetrahydropyridondicarbonsäureester* I ( $\text{R} = \text{CH}_3$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) läßt sich durch Kondensation mit 2 Moll.  $\text{H}\cdot\text{CHO}$  u. 1 Mol.  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  leicht ein Piperidinring anbauen. Man gelangt so zu den Verbb. II. Das neue Ringsystem wird als „*Pydin*“ bezeichnet. II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) u. seine Salze krystallisieren gut. Dagegen ist weder der Nachweis des CO mit den üblichen Agenzien noch dessen Red. zu  $\text{CH}(\text{OH})$  gelungen, zweifellos infolge ster. Hinderung. Die Base ist gegen ss. 2-n. HCl beständig u. wird erst durch konz. Säuren weitgehend zers. Dagegen ist sie gegen Alkalien recht empfindlich. Die Verseifung der Estergruppen gelingt nicht ohne tiefgreifende Zers., wobei Aceton auftritt. Als einziges Spaltstück wurde eine *Aminosäure*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (wahrscheinlich III) gefaßt. — II ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wurde in 2 Formen erhalten, u. zwar trotz gleicher Bedingungen bald in der einen, bald in der anderen. Da die Verschiedenheit in den Salzen bestehen bleibt, liegt Stereoisomerie vor. Beide Formen sind schwache Basen u. werden schon beim Erwärmen mit W. unter Bldg. von Benzaldehyd zers., allerdings verschieden schnell. — I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) kondensiert sich auch leicht mit sek. Aminen u.  $\text{H}\cdot\text{CHO}$  zu sehr zersetzlichen Verbb., von denen nur die halbseitig substituierten Ester IV dank ihrer wl. Na-Salze rein isoliert werden konnten.



Versuche. *3,6,8-Trimethyl-9-oxopydin-1,5-dicarbonsäureester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$  (nach II). Gemisch von 3,2 ccm 40%<sub>ig</sub> wss.  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ -Lsg., 8 ccm 30%<sub>ig</sub> Formalin u. 5 ccm W. mit 11 g I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) u. 8 ccm A. versetzen, 2 Stdn. schütteln, Prod. in verd. HCl lösen, nach Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausschütteln. Nadelchen aus verd. A., F. 86°. *Hydrochlorid*, Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  aus A., F. 155—156°, l. in W. (sauer). *Jodmethylat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{NJ}$ , Prismen aus Aceton-Essigester, F. 175—176°. —  $\alpha$ -[*Methylaminonemethyl*]-*crotonsäure* (III). Alkoh. Lsg. des vorigen in mäßig w. wss. Barytlg. gießen, gelbliches Ba-Salz mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genau zerlegen, Filtrat im Vakuum verdampfen, Sirup mit HBr ansäuern. Das *Hydrobromid*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$ , bildet Prismen aus absol. A., F. 212

bia 213° (Zers.), ll. in W. (stark sauer), fast unl. in Aceton, durch Alkalien nicht fällbar. Ruffahrt Rr u.  $KMnO_4$ . *N-Benzoylderiv.*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ . Blättchen aus verd. A., F. 148 bis 149°. — *3-Methyl-6,8-diphenyl-9-oxopylin-1,5-dicarbonsäureester*,  $C_{26}H_{26}O_6N$ .  $\alpha$ -Form: Lsg. von 6 g I (R =  $C_6H_5$ ) in 30 cem A. mit je 3 cem 33%<sub>ig.</sub> wss.  $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. u. 30%<sub>ig.</sub> Formalin versetzen, 2 Tage stehen lassen. Blättchen aus A., F. 193°. *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_6NCl$ , mit HCl-Gas in A., Blättchen aus A., F. 216°, fast unl. in W. Verdampft man die alkoh. Mutterlauge des Salzes u. erhitzt den Rückstand mit W. bis fast zum Sieden, so erhält man unter Abdissociierung des HCl die  $\beta$ -Form, aus A., F. 133—134°. *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_6NCl$ , Blättchen aus A., F. 196° (Zers.). Die umgekehrte Umwandlung von  $\beta$  in  $\alpha$  gelang nicht. Bei späteren Kondensationen wurde überhaupt nur noch  $\beta$  erhalten. — *Na-Salz der Enolform des 2,6-Dimethyl-3-[piperidinomethyl]-4-oxopyrin-3,5-dicarbonsäureesters*,  $C_{15}H_{15}O_6NNa$  (nach IV). Gemisch von 3,4 g Piperidin, 4 cem 30%<sub>ig.</sub> Formalin, 3 cem W., 5,5 g I (R =  $CH_3$ ) u. 3 cem A.  $\frac{1}{2}$  Stde. schütteln, in verd. HCl lösen, aussäthern, mit  $K_2CO_3$  füllen, in Pae. aufnehmen, mit 2-n. NaOH schütteln. Aus A., F. 212—213° (Zers.). Die Base ist ein dickes, zersetzliches Öl. Hydrohalogenide nicht krystallin. Nitrat, Oxalat u. besonders Acetat zers. sich in W. unter Blig. vom I. *Pikrat*, Blättchen aus  $CH_3OH$ , F. 133°. *Chloroplatinat*,  $(C_{15}H_{15}O_6N)_2PtCl_6$ , hellbraune Nadelchen, Zers. bei 161—162°. — *Na-Salz der Enolform des 2,6-Dimethyl-3-[diäthylaminomethyl]-4-oxopyrin-3,5-dicarbonsäureesters*,  $C_{24}H_{30}O_6N_2Na$ . Analog. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 604—68, 5/3, 1930.) LB.

C. Mannich und Paul Mohs, *Über Derivate eines aus zwei Piperidinringen kondensierten bicyclischen Systems.* (Vgl. vorst. Ref.) An Piperidindicarbonsäureester vom Typus I läßt sich durch Kondensation mit H·CHO u. prim. Aminen leicht ein Piperidininglied anbauen, wodurch man zu Verbö. vom Typus II gelangt. Für das neue Ringsystem wird die Bezeichnung „Bispidin“ vorgeschlagen. Die Diamine II bilden zwar Dihydrochloride, aber 1 Mol. HCl wird sehr leicht abgegeben. Die Basen sind recht lsbil u. werden schon durch  $CH_3I$  zers., desgleichen durch k. Alkalien unter Blig. von Benzaldehyd u. prim. Amin.



Versuche. *1-Methyl-2,6-diphenyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N$  (nach I). 2 g 33%<sub>ig.</sub> alkoh.  $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. unter Kühlung mit Gemisch von 4,4 g Benzaldehyd u. 3,5 g Acetondicarbonsäureester versetzen, 1 Tag stehen lassen, mit A. verdünnen. Aus A., F. 137—138°. Das mit HCl-Gas im Sd. erhaltene *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_6NCl$ , Zers. bei 195°, ist unl. in W., swl. in A., Aceton. — *1,2,5,6-Tetra-2,6-diphenyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N$ . Mit Allylamin aus Aceton, F. 159—160°, wh. Salze swl. — *1-Allyl-2,6-di-[p-methylphenyl]-4-oxopiperidin-3,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N$ . Mit Anisaldehyd. Präparat aus Aceton, F. 158°, wh. — *1-[p-Quinyl]-2,6-diphenyl-4-oxopiperidin-3,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N$ . Mit  $\beta$ -Aminodithanon. Sirup mit  $CH_3OH$  versetzen. Aus Isopropylalkohol, F. 123—124°, swl. *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_6NCl$ , aus Isopropylalkohol, F. 153—154°. Benzoylierungsverss. ergaben infolge Spaltung *Tribenzyläthylacetatdicarbonäureester*, F. 131°. — *3,7-Dimethyl-6,8-diphenyl-9-oxobispidin-1,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2$  (nach II). Lsg. von 19 g I (R =  $CH_3$ ) in 300 g h.  $CH_3OH$  mit 10 g 40%<sub>ig.</sub> Formalin u. 5 g 33%<sub>ig.</sub> alkoh.  $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. versetzen, 1 Tag stehen lassen. Aus  $CH_3OH$ , F. 154—155°. *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2Cl$ . Mit HCl-Gas in A. erhaltenes amorphes Dihydrochlorid in wenig Aceton lösen. Aus verd. A., F. 191—192° (Zers.), fast unl. in W., ll. auf Zusatz von HCl. Durch S-sädl. Erhitzen der Base mit  $CH_3I$  u.  $CH_3OH$  auf 90° entstehen  $CO_2$ , Benzaldehyd,  $(CH_3)_2N$  u.  $(CH_3)_3N \cdot H \cdot I$ . — *3-Allyl-7-methyl-6,8-diphenyl-9-oxobispidin-1,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2$ . Mit Allylamin. Präparat aus  $CH_3OH$ , F. 171°, ll. in verd. Säuren. — *3-Methyl-7-allyl-6,8-diphenyl-9-oxobispidin-1,5-dicarbonäureäthylester*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2$ . Aus I (R = Allyl) u.  $CH_3 \cdot NH_2$ . Aus A., F. 145—146°. — *Dihydroderiv.* Im Aceton mit H u.  $PdCl_2$ . Aus A., F. 168—170°. — *Dibromid*,  $C_{26}H_{26}O_6N_2Br_2$ . Br. Chif. Krussalle aus  $CH_3OH$ , F. 178°, unl. in verd. Säuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 606—62, 5/3, 1930. Berlin, Univ.)



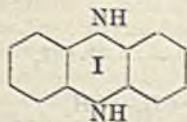
José Ranedo y Ascension Vidal, *Die katalytische Perhydrierung des Isochinolins*. Die katalyt. Hydrierung des *Isochinolins* erfolgt in n. Weise in Eg. als Lösungsm. u. mit Pt-Oxyd als Katalysator. Die Aufnahme der ersten beiden Moll. H erfolgt leicht unter Bldg. des bereits auf anderem Wege erhaltenen *Tetrahydroisochinolins*. Führt man die Hydrierung in einem doppelwandigen Gefäß aus, durch dessen äußeren Hohlraum W.-Dampf geleitet wird, so geht sie ziemlich rasch weiter. Man erhält so das *Dekahydroisochinolin*,  $C_9H_{17}N$ , als farblose Fl. von eigentümlichem Geruch, der weder mit dem des Isochinolins noch mit dem des Tetrahydroisochinolins Ähnlichkeit hat. Kp. ungefähr  $210^\circ$ . *Chloroplatinat*. Gelbe Krystalle. F.  $129^\circ$ . — Die wss. Lsg. des Chlorhydrats wird durch Pikrinsäure gefällt. — Mit  $HgCl_2$  erhält man einen weißen Nd. Aus W. umkrystallisiert. F.  $205^\circ$ . *Acetyllderiv.* Mit Essigsäureanhydrid u. einem Tropfen  $H_2SO_4$   $\frac{1}{2}$  Stde. kochen, in W. gießen. Öl in Ä. aufnehmen, trocknen, Ä. abdampfen, Rückstand im Vakuum destillieren. Kp.<sub>20</sub>  $180^\circ$ . Farbloses Öl von angenehmem Geruch (Analyse liegt nicht vor). *Nitrosamin*. Aus dem Chlorhydrat mit etwas mehr als der berechneten Menge  $NaNO_2$ . Gelbes Öl von arom. Geruch, das nach sechsmonatlicher Aufbewahrung im Exsikkator beginnt, zu krystallisieren. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 76—78. Jan. 1930. Labor. d. Verein. z. Erweit. d. Stud.)

WILLSTAEDT.

F. François, *Über die Selenoxanthidrole. Ihre Basizität*. Als Ausgangsmaterial diente das bekannte Selenoxanthon. — *Selenoxanthidrol* (I, R = H). Durch Zugabe des Selenoxanthons mit  $1\frac{1}{2}\%$ ig. Na-Amalgam, wobei schnell Lsg. u. Entfärbung eintritt, Filtrat mit W. fällen, Nd. gründlich waschen, im Vakuum trocknen. Ausbeute fast quantitativ, Prod. ohne weiteres rein. Weiße, seidige, sehr leichte Flocken, F.  $115,5$  bis  $116^\circ$ , recht beständig, meist l. — *Phenylselenoxanthidrol* (I, R =  $C_6H_5$ ). In äth.  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. langsam berechnete Menge Selenoxanthon eintragen, 1 Stde. kochen, mit Eiswasser, dann verd. HCl zers. usw., Rohprod. abpressen. Krystallossetten aus PAe., F.  $105^\circ$ , ll. — I (R = H) löst sich in  $H_2SO_4$  u. HCl mit johannisbeerroter Farbe, viel tiefer als beim S- u. O-Isologen. W. bewirkt Hydrolyse. Die Lsg. in Eg.-HCl gibt mit gleicher Lsg. von vielen Metallchloriden krystallisierte, zinnberroter Ndd. von Doppelchloriden. Beispiele:  $[C_{13}H_9Se]Cl, HgCl_2$  u.  $[C_{12}H_9Se]Cl, FeCl_3$ . Analog verhält sich I (R =  $C_6H_5$ ). Ersatz von O oder S durch Se verändert also den bas. Charakter dieser Alkohole nicht. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 191—193. 20/1. 1930.)

LINDENBAUM.

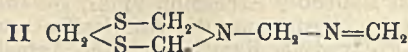
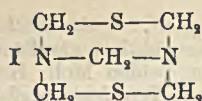
Marcel Godchot und Max Mousseron, *Über die Hydrierung des Octahydrophenazins*. Es ist Vff. gelungen, das von GODCHOT (C. 1925. I. 1874) dargestellte *Octahydrophenazin* nach verschiedenen Verff. zur gesätt. Base, also zum *Bistetramethylenpiperazin* (I), zu hydrieren. — I. Mit Na in absol. A. Das Hauptprod. bildet nach öfterem Krystallisieren aus A. farblose Nadeln, F.  $133$ — $134^\circ$ . Analysen u. Mol.-Gew.-Best. (kryoskop. in Bzl.) stimmen auf  $C_{12}H_{22}N_2$ . Es liegt also zweifellos I vor.



Die Base krystallisiert mit 2 Moll.  $C_6H_5OH$ , welche sie aber schon im Vakuum verliert. Sie bildet gut krystallisierte Salze. *Dinitrosoderiv.*,  $C_{12}H_{20}O_2N_4$ , gelbe Prismen, F.  $161$  bis  $162^\circ$ . I löst Harnsäure unter Bldg. eines sauren Urates, welches sich in ca. 110 Teilen W. von  $20^\circ$ , in 60 Teilen von  $35^\circ$  löst. Dest. man I mit Zn-Staub, so entsteht *Phenazin*, F.  $170^\circ$ . — II. Man erhält dasselbe I, wenn man die Dämpfe des Octahydrophenazins im H-Strom über auf  $170^\circ$  erhitztes reduziertes Ni leitet, aber letzteres verliert sehr schnell seine Aktivität. In alkoh. Lsg. erfolgt mit Ni, auch unter Druck, keine Hydrierung. — III. Dagegen wird Octahydrophenazin mit Pt-Schwarz in Eg. leicht hydriert. Die erhaltene Base besitzt dieselbe Zus. wie obiges I, ist von diesem aber verschieden. Eine reine Base wurde nur mittels des *Dinitrosoderiv.*, gelbe Nadeln, F.  $182^\circ$ , erhalten u. zeigte Kp.<sub>15</sub> gegen  $170^\circ$ , F.  $107^\circ$ , viel leichter l. als obiges I. Lösungsvermögen für Harnsäure größer. Wahrscheinlich sind die beiden Basen stereoisomer. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 442—43. 17/2. 1930.)

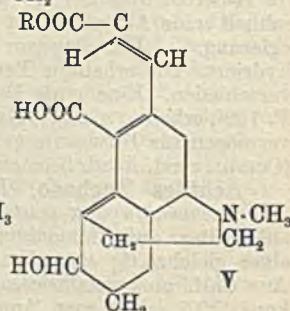
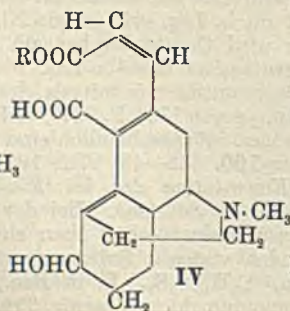
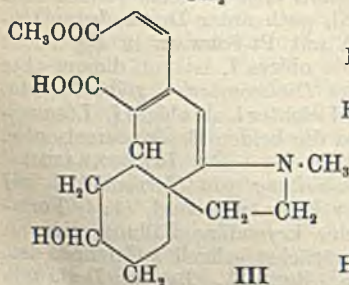
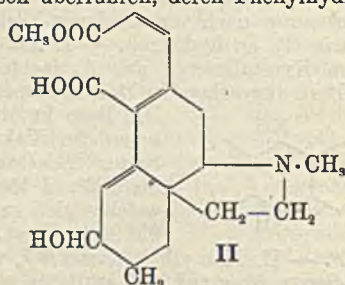
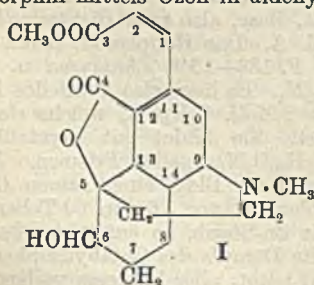
LINDENBAUM.

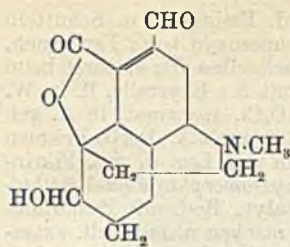
Achilles Machado, *Konstitution der bei Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniumsulfhydrat entstehenden Substanz*. Bei der Einw. von verd. (1:4) Formaldehydsg. auf Ammoniumsulfhydrat erhält man eine krystalline Fällung, die von einer gleichzeitig entstehenden viscosen Substanz möglichst schnell zu trennen ist. Aus Chlf. umkrystallisieren.  $C_3H_{10}N_2S_2$ . L. in Bzn., Eg.,  $CS_2$ . Bei der Dest. mit konz. HCl erhält man Ammoniumchlorid, wenig Trimethylammoniumchlorid, ferner



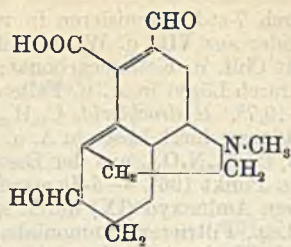
Trisulfomethylen u. Ameisensäure. Bei der Dest. mit NaOH entsteht Ameisensäure, Na-Sulfid, Ammoniak u. H<sub>2</sub>. Bei der trockenen Erhitzung entsteht Ammoniumsulfocarbonat. Vf. schließt daraus für die Substanz auf die Konst. I eines *Dithiopennamethylendiamins*. Die von DÉLÉPINE für diesen Körper aufgestellte Formel II lehnt Vf. ab. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 3. 129—33. Juli—Sept. 1928.) WILLST.

Edmund Speyer und Ludwig F. Roell, *Über die Einwirkung von Ozon auf hydrierte und nichthydrierte Basen der Morphinreihe*. SPEYER u. VOGT (C. 1929. I. 905) hatten *Ozodihydrokodein* (I) mittels Natriumäthylat in  $\beta$ - u.  $\gamma$ -*Ozodihydrokodein* umgewandelt u. den so erhaltenen Prodd. die Konstst. II ( $\beta$ ) u. III ( $\gamma$ ) zugeschrieben, in denen der Stickstoffnebenring von C<sub>5</sub> nach C<sub>14</sub> verlagert sein sollte analog der Umlagerung u. Red. des Thebains in meta-Thebainon (SCHÖPF, C. 1927. II. 2546). Oxim u. Acetat des Phenylhydrazons der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Verb. erwiesen sich als ident.; ebenso erhielt man aus der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Verb. mittels Ozon neben Glyoxylsäure das gleiche Spaltprod. VII, das Vff. in Analogie zu dem aus  $\alpha$ -*Ozodihydrokodein* (I) mittels Ozon erhaltenen *Dihydrokodinal* VI (SPEYER u. MOLZAHN, C. 1929. I. 903)  $\beta$ -*Dihydrodikodal* VII nannten. Auf Grund dieser Resultate kommen Vff. zu den Formeln IV u. V für  $\beta$ - u.  $\gamma$ -*Ozodihydrokodein*, die sich nur durch cis-trans-Stellung der Estergruppen voneinander unterscheiden u. in denen der Stickstoffring an C<sub>5</sub> haften bleibt. — *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylester* VIII, aus Verb. I durch Red. gewonnen, liefert mit Ozon u. auch mit Wasserstoffsperoxyd ein *Aminoxyd* IX, das leicht in das Ausgangsmaterial zurückred. werden kann. — *Dihydrokodeinon* liefert bei der Ozonisierung einen stickstoffhaltigen Aldehyd. Die Rk. verläuft analog der bei *Dihydroxykodeinon* (SPEYER u. MOLZAHN, l. c.) angegebenen. — Vff. lehnen die von WIELAND u. SMALL (C. 1929. I. 535) angegebene Strukturformel des aus  $\alpha$ -Chlorokodid durch Ozonisierung gewonnenen *Chlorokodizons* X ab; sie schreiben dem Prod., das sie als *Ozo- $\alpha$ -chlorokodid* bezeichnen, die Struktur XI zu. Bei der Verseifung geht es in eine Aminosäure,  $\alpha$ -*Chloromorphinsäure* XII, über. Weitere Ozonisierung von XI liefert einen bas. Aldehyd:  $\alpha$ -*Chlorokodinal* XIII. Bei der katalyt. Hydrierung von XI wird die Doppelbindung C<sub>7-8</sub> geöffnet, die Lactonbrücke zur Säuregruppe aufgerichtet u. das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt: *6-Desoxy-7,8-dihydromorphinsäure-3-methylester* XIV. — Die Ozonisierung von  $\beta$ -*Chlorokodid* verläuft analog der des  $\alpha$ -Prod. — Vff. konnten Kodein u. Morphin mittels Ozon in aldehydartige Basen überführen, deren Phenylhydrazone

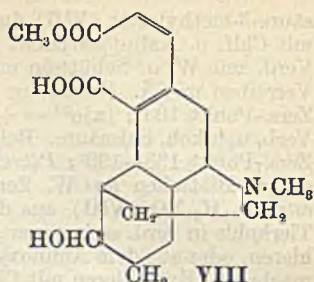




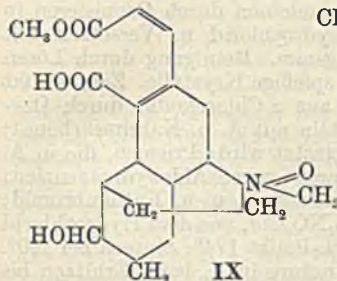
VI



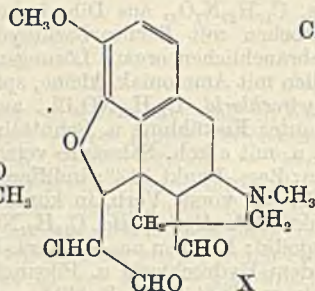
VII



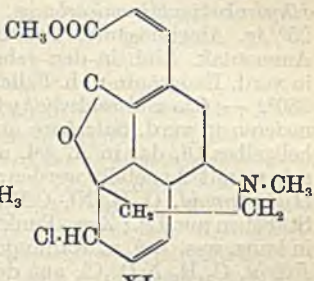
VIII



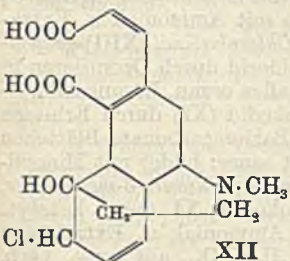
IX



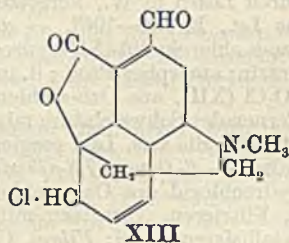
X



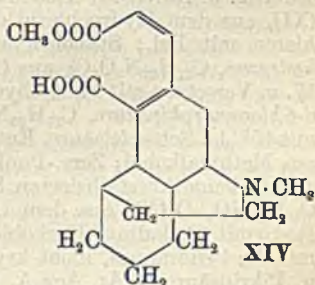
XI



XII



XIII



XIV

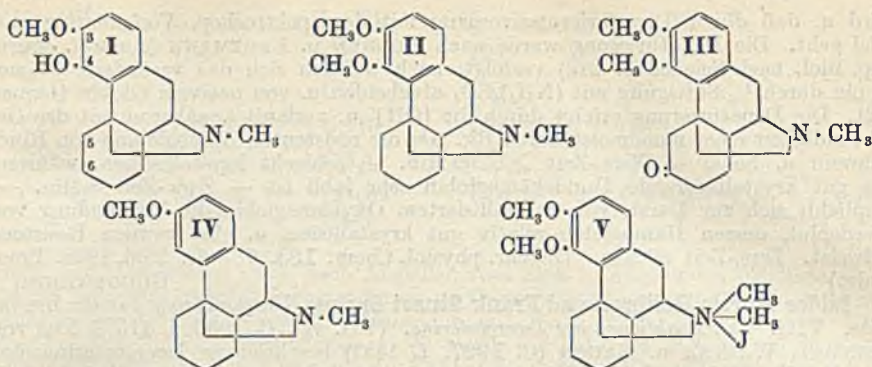
miteinander ident. waren. Die Rk. verläuft analog der Bldg. von *Ozo-α- u. β-chlorokodid* XI.

Versuche. *β-Ozodihydrokodein*,  $C_{18}H_{23}NO_5$  (IV), aus *α-Ozodihydrokodeinhydrochlorid* u. Natriummethylat bei  $5^\circ$  bei  $1/2$ -std. Stehen unter Schütteln; dunkelbraune Lsg., in die gasförmige Salzsäure bis zur Gelbfärbung eingeatmet wird. Man schüttelt mit W. u. Ä., macht die wss. Lsg. ammoniakal. u. extrahiert mit Chlf.; öliges Prod.; *Hydrojodid*,  $C_{18}H_{23}NO_5HJ$ ; aus vorst. Verb., in verd. Essigsäure gel. u. Natriumjodid. Blättchen u. Nadeln aus W.; Zers.-Punkt  $229^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ . — *Dibrom-β-ozodihydrokodein*,  $C_{18}H_{23}NO_5Br_2$ , aus Verb. IV u. Brom in Chlf.; vierseitige Blättchen aus  $96\%$ ig. A.; bei  $170^\circ$  Sintern, bei  $222^\circ$  Zers. — *γ-Ozodihydrokodein*,  $C_{18}H_{23}NO_5$  (V), aus der *α*-Verb. analog IV bei  $50^\circ$ ; hellbraunes Öl; *Hydrojodid*,  $C_{18}H_{24}NO_5J$ ; Stäbchen aus A.; bei  $215^\circ$  Erweichen, F.  $219-220^\circ$  (unter Zers.);  $[\alpha]_D^{25} = +17,6^\circ$ . — *Glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , aus *β*- oder *γ*-Ozodihydroäthylmorphin (die l. c. beschriebene Methylverb. ist so umzubenennen) durch Ozonisierung in verd. essigsaurer Lsg. unter Eiskühlung u. Versetzen mit Phenylhydrazin in Eg.; Blättchen aus A.; F.  $139^\circ$ . — *β-Dihydrodikonol-(VII)-phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{25}O_3N_3$ , aus den Mutterlaugen vorst. Verb. u. Ammoniak; amorphes Prod. *Acetat*,  $C_{23}H_{29}O_5N_2$ , aus vorst. amorpher Verb. u. verd. Essigsäure; Umkrystallisieren aus W. unter Zusatz von A. F.  $205-206^\circ$ . — *β-Dihydrodikonol-(VII)-oxim*,  $C_{15}H_{20}N_2O_4$ , aus Ozodihydroäthylmorphin durch Ozonisierung in verd. Essigsäure u. kurzes Aufkochen mit Hydroxylaminchlorhydrat; Reinigung durch Lösen in verd. Essigsäure u. Fällen mit Ammoniak; Zers.-Punkt schwankt:  $267-287^\circ$ ; *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{21}N_2O_4Cl$ ; derbe Prismen aus A. beim Versetzen mit Ä. F.  $266^\circ$  (unter Zers.). — *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylester-N-oxyl*,  $C_{18}H_{25}NO_6$  (IX), aus 5-Desoxydihydromorphin-

säure-3-methylester (VIII) durch 7-std. Ozonisieren in verd. Essigsäure u. Schütteln mit Chlf. u. Kaliumcarbonat oder aus VIII u. Wasserstoffsperoxyd beim Erwärmen, Verd. mit W. u. Schütteln mit Chlf. u. Kaliumcarbonat; hellgelbes Öl; erstarrt beim Verreiben mit Ä. Reinigung durch Lösen in A. u. Füllen mit Ä.; Kristalle, ll. in W. Zers.-Punkt 183°;  $[\alpha]_D^{30} = +19,7^\circ$ . *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{26}NO_6Cl$ , aus vorst. in A. gel. Verb. u. alkoh. Salzsäure. Reinigung durch Lösen in A. u. Füllen mit Ä. Derbe Prismen Zers.-Punkt 195—199°; *Pikrat*,  $C_{24}H_{28}N_4O_{12}$ , aus der Base in wss. Lsg. u. wss. Pikrinsäure; Blättchen aus W. Zers.-Punkt 196°. — *5-Desoxydihydromorphinsäure-3-methylester*,  $C_{18}H_{25}NO_5$  (VIII), aus dem Aminoxyd (IX) durch katalyt. Red. mit Palladium-Tierkohle in verd. essigsaurer Lsg., Filtrieren, ammoniakal. machen u. mit Chlf. extrahieren, oder aus dem Aminoxyd (IX) durch Kochen mit schwefliger Säure, ammoniakal. machen u. Extrahieren mit Chlf.; Prismen aus W., F. 151°;  $[\alpha]_D^{22} = +9,7^\circ$ . — *6-Ketodihydrokodaldisemicarbazon*,  $C_{17}H_{23}N_7O_4$ , aus Dihydrokodeinon durch Ozonisieren in 25°/ig. Ameisensäure, Aufkochen mit Semicarbazidhydrochlorid u. Versetzen mit Ammoniak. Unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsm. Reinigung durch Lösen in verd. Essigsäure u. h. Füllen mit Ammoniak, kleine, spießige Kristalle. Zers.-Punkt 280°. — *Ozo- $\alpha$ -chlorokodidhydrochlorid*,  $C_{18}H_{21}NO_4Cl_2$ , aus  $\alpha$ -Chlorokodid durch Ozonisieren in verd. Salzsäure unter Eiskühlung u. Schütteln mit Ä. u. Kaliumcarbonat; hellgelbes Öl, das in A. gel. u. mit alkoh. Salzsäure versetzt wird; Prismen, die in A. gel. u. mit Ä. gefällt werden; Zers.-Punkt 213°; indifferent gegen Aldehydreagenzien; *Hydrobromid*,  $C_{18}H_{21}NO_4ClBr$ , aus vorst. Verb. in konz. wss. Lsg. u. Kaliumbromid; Stäbchen aus Lg.; Zers.-Punkt 201°. *Hydrojodid*,  $C_{18}H_{21}NO_4ClJ$ , aus dem Hydrochlorid in konz. wss. Lsg. u. Kaliumjodid; Prismen aus A., Zers.-Punkt 174°; Sintern bei 160°. *Pikrat*,  $C_{24}H_{23}N_4O_{11}Cl$ , aus dem Hydrochlorid u. Pikrinsäure in A. beim Erhitzen bis zur Lsg. u. Anreiben; Nadeln aus 96°/ig. A., F. 171°. — *Ozo- $\alpha$ -chlorokodid*,  $C_{18}H_{20}NO_4$  (XI), aus dem Hydrochlorid durch Lösen in W., Versetzen mit Ammoniak u. Extrahieren mit Bzl.; Stäbchen aus Lg., F. 104—105°. —  *$\alpha$ -Chlorokodinal-(XIII)-phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{22}N_3O_2Cl$ , aus Ozo- $\alpha$ -chlorokodid-(XI)-hydrochlorid durch Ozonisieren in W. u. Versetzen mit Phenylhydrazin; amorphes Prod.; ll. in allen organ. Lösungsm. — *d-Chloromorphinsäure*,  $C_{17}H_{20}NO_5Cl$  (XII), aus Ozo- $\alpha$ -chlorokodid (XI) durch Erhitzen mit 15°/ig. Schwefelsäure, Entfernen der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat. Blättchen aus Methylalkohol; Zers.-Punkt 192°; die wss. Lsg. reagiert sauer; bildet mit Mineralsäuren keine kristallisierten Salze. — *6-Desoxy-7,8-dihydromorphinsäure-3-methylester*,  $C_{18}H_{26}NO_4$  (XIV), aus dem Hydrochlorid des Ozo- $\alpha$ -chlorokodids XI durch katalyt. Red. mit Palladium-Tierkohle, Filtrieren, Versetzen mit Ammoniak u. Extrahieren mit Ä.; hellbraunes, nicht kristallisierendes Öl; *Pikrat*,  $C_{24}H_{28}N_4O_{11}$ , aus vorst. Verb. u. Pikrinsäure in A. Aus A. öliges, in Blättchen kristallisierendes Prod. Sintern bei 170°, F. (unscharf) 200—205°, Zers. 221°. — *Ozo- $\beta$ -chlorokodid*,  $C_{18}H_{20}NO_4$ , aus  $\beta$ -Chlorokodid durch Ozonisieren in verd. salzsaurer Lsg. u. Schütteln mit Ä. u. Pottasche. Hellbraunes Öl; mit Mineralsäuren keine Salze. *Pikrat*,  $C_{24}H_{23}N_4O_{11}$ , aus vorst. Verb. u. Pikrinsäure in A. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Eg. Zers.-Punkt 217°. — *Kodalinalphenylhydrazon*,  $C_{21}H_{23}N_3O_3$ , aus Kodein oder Morphin durch Ozonisieren in 30°/ig. Ameisensäure u. Versetzen mit Phenylhydrazin; das abgeschiedene zähfl. Formiat des Phenylhydrazons wird in A. gel. u. mit konz. Ammoniak zers. Fächerförmig angeordnete Stäbchen aus Amylalkohol oder Aceton; Zers.-Punkt 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 539—51. 5/3. 1930. Frankfurt-Main, Univ.) A. HOFFMANN.

**Heisaburo Kondo und Eiji Ochiai, Über die Konstitution des Dihydrothebakodins bzw. des Dehydroxytetrahydrokocodeins und des  $\beta$ -Tetrahydrodesoxykocodeins.** Vff. erbringen den Beweis, daß *Dihydrothebakodin* (SPEIER u. SIEBERT, C. 1921. III. 548), *Dehydroxytetrahydrokodein* (MANNICH u. LÖWENHEIM, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 258 [1920]. 314) u. *Tetrahydrodesoxykodein* (FREUND, Journ. prakt. Chem. [2] 101 [1921]. 26) miteinander ident. sind. Sie entsprechen der schon von FREUND (l. c.) aufgestellten Formel I. Vff. empfehlen für dieses Prod. als einheitliche Bezeichnung: „*Dihydrothebainan*“. Das von Vff. durch Red. von *Sinomenin* (C. 1929. I. 1111) gewonnene *Desoxytetrahydrosinomenin* IV ist der opt. Antipode des *Dihydrothebakodins* von SPEYER. Behandlung mit Dimethylsulfat u. Jodkalium in alkal. Lsg. führt dieses in ein *Methyljodmethylat* (V) über, das auch aus dem in 4-Stellung methylierten *Dihydrosinomenin* (III) durch Red. zum *Desoxytetrahydrosinomeninmethyläther* (II) u. dessen Behandlung mit Methyljodid erhalten wurde.

Versuche. *Methylsinomenin*,  $C_{20}H_{25}NO_4$ ;  $[\alpha]_D^{14} = -44,12^\circ$  in Aceton. — *Dihydromethylsinomenin*,  $C_{20}H_{27}NO_4$  (III), aus vorst. Verb. durch Red. mit Pd-Tier-



kohle in verd. essigsaurer Lsg.; sirupöse Base, unl. in Ätzkali, keine Diazork.; *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , F. 150° (unter Aufschäumen)  $[\alpha]_D^{14} = +35,05^\circ$ ; *Semicarbazon*,  $C_{21}H_{30}N_4O_4$ ; Nadeln, F. 220° (Zers.). — *Desoxytetrahydrorosinomeninmethyläther*,  $C_{19}H_{27}NO_2$  (II), aus dem Hydrochlorid von III durch Red. mit Zinkamalgam in stark salzsaurer Lsg.; gelblicher Sirup; *Jodid*,  $C_{19}H_{27}NO_2 \cdot HJ$ , Nadeln, F. 104—106°;  $[\alpha]_D^{14} = +20,53^\circ$ . — *Desoxytetrahydrorosinomeninmethylätherjodmethylat*,  $C_{20}H_{30}NO_2J$ , aus vorst. Verb. II u. Methyljodid oder aus IV durch Suspensieren in Natronlauge u. Zusetzen von Dimethylsulfat bis zur Rotfärbung, Filtrieren u. Versetzen mit konz. Jodkaliumlsg., Säulen aus Ä.; F. 257—258° (unter Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 646—49. 5/3. 1930. Tokio, Univ.) A. HOFFMANN.

**Rikō Majima**, *Über die Identität von Japaconitin und Aconitin und über zwei neue Aconitumalkaloide*. Kurzer Bericht über die kürzlich (C. 1930. I. 386. 387. 388) mitgeteilten Unterss. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 415—17. Nov. 1929. Sendai, Univ.) LINDENBAUM.

**H. Thoms und Constantin Dambergis**, *Über die Inhaltsstoffe des weißen Diptam (Dictamnus albus)*. (Vgl. C. 1923. III. 1029.) Bei der Unters. von *Diptam* aus der Krim wurde wenig *Dictamnolacton*, dagegen erhebliche Mengen des früher nur in geringer Menge gefundenen Körpers vom F. 115,5° isoliert. Er wird *Fraxinellon* genannt, hat die Zus.  $C_{14}H_{16}O_3$ , u. dürfte ein Furanderiv. mit dem Skelett I oder II sein. F. 117°,



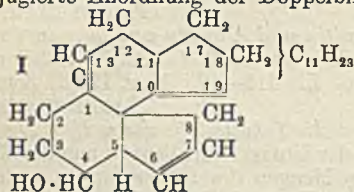
$[\alpha]_D^{15} = -38,387^\circ$ , ll. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl., Eg., fast unl. in k. W., erheblich l. in sd. W. *Fraxinellon* wird durch Kochen mit NaOH nicht verändert, hat ein acetylierbares H-Atom, liefert ein *Bromderiv.*,  $C_{14}H_{15}O_3Br$ , vom F. 130°. *Fraxinellonmethylketon*,  $C_{16}H_{18}O_4$ , Nadeln, F. 169—170°,  $[\alpha]_D^{15} = -47,50^\circ$ , ist swl. in den üblichen organ. Mitteln. In KOH löst es sich mit dunkler Färbung, läßt sich nicht wieder zurückgewinnen. Sein *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{22}H_{23}O_5N_3$ , schm. bei 198°. — *Dictamnolactonmethylketon*,  $C_{18}H_{20}O_6$ , gelbliche Nadeln, die bei 155° sintern u. bei 168° schm. — Das Alkaloid *Dictamnin* (l. c.) wurde wieder erhalten. *Salzsaures Salz*, F. 195°. *Platinchloridsalz*,  $(C_{12}H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbe Nadeln, färbt sich bei 190° dunkel, sintert bei 210°, ist bei 250° noch nicht geschm. *Pikrolonat*,  $C_{22}H_{17}O_7N_5$ , gelbliche Nadeln, F. 178°. — Weiter wurden isoliert *Trigonellin* u. *Cholin*. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268. 39—48. Jan. 1930. Berlin u. Athen.) HERTER.

**Felix Haurowitz**, *Zur Chemie des Blutfarbstoffes*. X. Mitt. *Über die Spezifität der Hämoglobine und die v. Krügersche Reaktion*. (IX. vgl. C. 1929. II. 310.) Die spektroskop. feststellbare Zers. des Oxyhämoglobins durch Lauge beruht auf Denaturierung des Globins u. Bldg. von Kathämoglobin. Die Umwandlung des  $O_2Hb$  in Kat-Hb erfolgt beim Blutfarbstoff vom Menschen u. von verschiedenen Tieren mit verschiedener Geschwindigkeit (v. KRÜGERSche Rk.); dies beruht auf einer Spezifität der Globinkomponente, nicht auf Verschiedenheiten im Bau u. in der Bindung der prosthet. Gruppe. Es ließ sich zeigen, daß die Globinkomponente durch NaOH mit verschiedener, aber für jede Spezies konstanter Geschwindigkeit denaturiert

wird u. daß dieser Denaturierungsvorgang mit der spektroskop. Veränderung parallel geht. Die Denaturierung wurde nach HOLDEN u. FREEMANN (Austral. Journ. exp. Biol. med. Science 5. 213) verfolgt, nach welchen sich das veränderte Hämoglobin durch  $\frac{1}{3}$  Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  abscheiden u. von nativem Globin trennen läßt. Die Denaturierung erfolgt durch die  $[\text{OH}^-]$  u. verläuft annähernd mit der Geschwindigkeit einer monomolekularen Rk. Da die resistenten Hämoglobine von Rind, Schwein u. Schaf — Zers.-Zeit  $> 1290$  Min. — schlecht kristallisieren, während das gut kristallisierende Hundehämoglobin sehr labil ist — Zers.-Zeit 3 Min. —, empfiehlt sich zur Darst. von kristallisiertem Oxyhämoglobin die Verwendung von Pferdeblut, dessen Hämoglobin relativ gut kristallisiert u. eine gewisse Resistenz aufweist. Zers.-Zeit 80 Min. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 78—87. 28/6. 1929. Prag, Univ.)

GUGGENHEIM.

**Isidor Morris Heilbron und Frank Stuart Spring, Untersuchungen in der Sterinreihe. VIII. Die Reaktionen des Isoergosterins.** (VII. vgl. C. 1930. I. 1157.) Das von REINDEL, WALTER u. RAUCH (C. 1927. I. 1483) beschriebene Isoergosterinacetat vom F. 129—131° wurde bei Nachprüfung als Gemisch zweier Acetate gefunden u. zwar  $\alpha$ -Isoergosterinacetat, F. 139° u.  $\beta$ -Isoergosterinacetat, F. 111—112°. Bei der Verseifung entstehen entsprechend  $\alpha$ -Isoergosterin, F. 143—144° u.  $\beta$ -Isoergosterin, F. 135°. Die Hydrierung beider Isomeren liefert  $\alpha$ -Ergosterol, wird die Hydrierung nach Ab-sättigung einer Äthylenbindung unterbrochen, so entsteht Dihydroisoergosterin, F. 181 bis 182°. Vff. erklären die Isomerie durch Verschiebung der 6,7-Doppelbindung (I) u. zwar wie II zeigt; III entspricht dann dem Dihydroisoergosterin. Die Formulierungen finden eine Stütze in der Tatsache, daß  $\beta$ -Isoergosterinacetat sich mit Maleinsäureanhydrid nach DIELS u. ALDER zu einer Verb. vom F. 159° kondensiert, woraus die konjugierte Anordnung der Doppelbindungen erhellt.

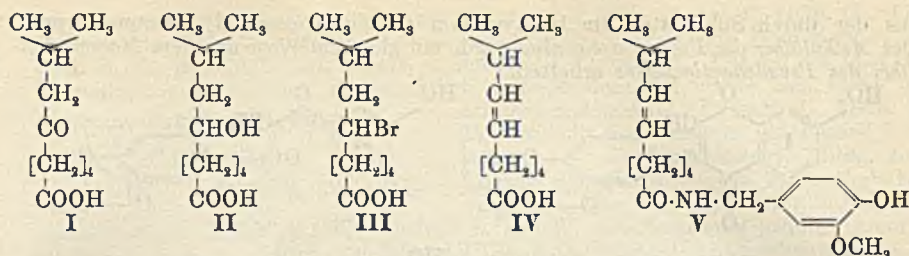


**Versuche.** Aus Isoergosterinacetat, nach REINDEL (l. c.) hergestellt, durch Fraktionieren aus Bzl.-A. (1:2)  $\alpha$ -Isoergosterinacetat,  $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ , F. 139°, in Chlf.  $[\alpha]_{5461}^{21} = -90,3^\circ$  u.  $\beta$ -Isoergosterinacetat, F. 111—112°, in Chlf.  $[\alpha]_{5461}^{24} = -58,9^\circ$ . Aus dem Acetat durch Verseifung oder aus Ergosterin mit 10% alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\alpha$ -Isoergosterin, aus A. F. 143—144°, in Chlf.  $[\alpha]_{5461}^{21} = -134,2^\circ$  u. aus dem  $\beta$ -Acetat  $\beta$ -Isoergosterin, F. 135°, in Chlf.  $[\alpha]_{5461}^{21} = -95^\circ$ .  $\alpha$ -Isoergosterin gibt mit Na in Amylalkohol reduziert Dihydroisoergosterin, F. 181—182°, in Chlf.  $[\alpha]_{5461}^{17} = -77,7^\circ$ , Acetat,  $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ , F. 183°.  $\beta$ -Isoergosterinacetat kondensiert sich mit Maleinsäureanhydrid in Bzl. zu einer Verb.  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_5$ , F. 159°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2807—10. Dez. Liverpool, Univ.)

TAUBE.

**Ernst Späth und Stephen F. Darling, Synthese des Capsaicins.** Die Struktur des Capsaicins (V), des die Schleimhäute stark reizenden Bestandteils verschiedener Capsicumarten (z. B. Paprika), wurde von NELSON (Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 1115. 1472; 42 [1920]. 597) bewiesen. Vff. gelang nun die Synthese dieses Naturstoffes. Aus Isobutylzinkjodid u. dem Chlorid der Adipinmonoäthylestersäure wurde die 8-Methylnonanon-(6)-säure-(I) dargestellt, die durch katalyt. Red. oder durch Red. mit Natrium in A. in die 8-Methylnonanol-6-säure-(II) übergeführt wurde. Bromwasserstoffsäure verwandelt diese in 8-Methyl-6-bromnonansäure-(III), deren Ester mit Chinolin destilliert wird, wobei er unter Bromwasserstoffabspaltung in den Ester der 8-Methylnonen-6-säure-(IV) übergeht. Das bei dessen Verseifung entstehende Gemenge ungesätt. Decansäuren wurde über die Veräthylamide gereinigt, deren eines mit dem Methyläther des natürlichen Capsaicins ident. war. Aus der so gewonnenen freien 8-Methylnonen-6-säure-(IV) wurde mittels Thionylchlorid das Chlorid gewonnen u. dieses mit Vanillylamin zum Capsaicin (I), dem Vanillylamid der Säure IV umgesetzt, dessen Reizwrkg. ebenso stark war wie die des natürlichen Prod.

**Versuche.** Isobutylzinkjodid,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{JZn}$ , aus verpuffertem Zink u. Isobutyljodid unter Zusatz von Äthylacetat, Toluol u. einer Spur Jod durch Erhitzen am Rückflußkühler auf 100—110°, 2 Stdn. — 8-Methylnonanon-6-säure-(I)  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , aus der

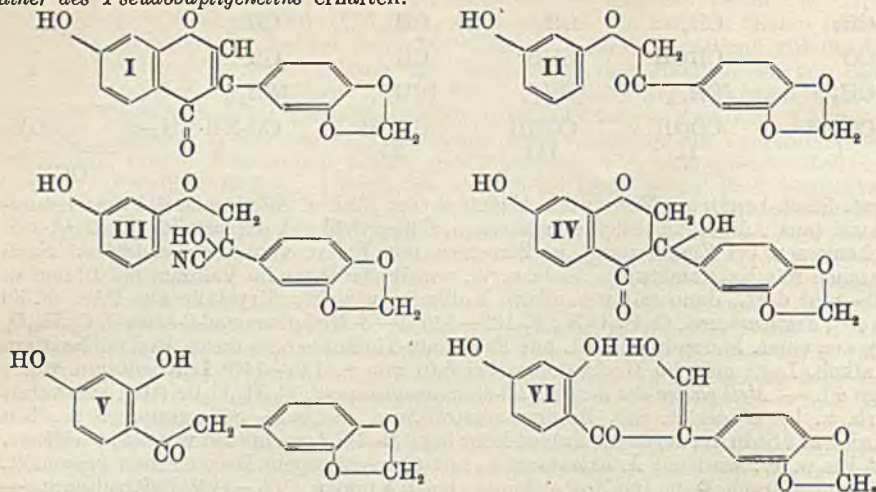


vorst. frisch bereiteten Verb. nach Abgießen vom Zink u. Adipinmonoäthylestersäurechlorid (aus Adipinmonoäthylestersäuren u. Thionylchlorid dargestellt) durch  $\frac{1}{4}$ -std. Stehenlassen bei Zimmertemp. u. Zersetzen mit Eis u. verd. Schwefelsäure. Nach Waschen mit Natriumbisulfit, Soda u. W. wurde der Ester im Vakuum bei 10 mm u. 140–145° dest., dann mit wss.-alkoh. Kalilauge verseift. Krystalle aus PAe. F. 39 bis 40°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ , F. 139–140°. — *8-Methylnonanol-6-säure-I*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (II), aus vorst. Säure durch Red. mit Palladium-Tierkohle oder durch Red. mit Natrium in alkoh. Lsg.; geht im Hochvakuum bei 0,01 mm u. 135–140° Luftbadtemp. über; ölige Fl. — *Methylester der 8-Methyl-6-bromnonansäure-I*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$  (III), aus vorst. Verb. u. bei 0° gesätt. wss. Bromwasserstoffsäure, die bei –80° zusammen gegeben wurden u. 6 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr bei 100–105° geschüttelt wurden; nach Zers. mit Eis u. W. wird mit Ä. extrahiert u. mit überschüssigem Diazomethan behandelt. Reinigung durch Dest. im Hochvakuum, bei 0,4 mm u. 105–112° Luftbadtemp. — *Decylensäuren*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus vorst. Ester u. Chinolin durch Dest. bei 210–240°, Aufnehmen des Destillats in Ä., Entfernen des Chinolins mittels Salzsäure u. Verseifen des Rückstandes mittels 12%ig. alkoh. Natronlauge durch 2-tägiges Stehen bei Zimmertemp. Dest. bei 0,1 mm u. 120–130° Luftbadtemp. — *Decylsäurechlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OCl}$ , aus vorst. Verb. u. besonders gereinigtem Thionylchlorid,  $\frac{1}{4}$  Stde. bei Zimmertemp. — *Veratrylamid der 8-Methylnonen-6-säure-I*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$ , aus vorst. Verb. u. Veratrylamin in Ä. Nach Dest. bei 0,01 mm u. 210–220° erstarrt das Prod. krystallin beim Anreiben mit PAe. Nach Umkrystallisieren aus w. Methylalkohol oder PAe. F. 75–76°. — *Methylcapsaicin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$ , aus Capsaicin u. Diazomethan in methylalkoh.-äth. Lsg.; ident. mit vorst. Prod. — *8-Methylnonen-6-säure-I*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (IV); aus dem synthet. Methylcapsaicin, wss. Methylalkohol u. Salzsäure, 3 Stdn. im Einschlußrohr bei 125–130° entsteht der Ester, der durch wss., methylalkoh. Kalilauge verseift wurde. — *Capsaicin*, *8-Methylnonen-6-säurevanillylamid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$  (V), aus vorst. Säure, die durch Thionylchlorid in das Chlorid verwandelt wurde, das man bei 1 mm u. 100–120° destillierte u. Vanillylamin in Nitrobenzollsg. Aus der Nitrobenzollsg. extrahierte man mittels Kalilauge unter Phenolatbildung, filtrierte, säuerte an, extrahierte mit Ä. u. destillierte bei 0,01 mm u. 210–220° Luftbadtemp.; das amorph erstarrte Prod. krystallisierte mit PAe., aus dem es auch umkrystallisiert wurde; F. 64–65°; mit natürlichem Capsaicin keine Depression. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 737–43. 5/3. 1930. Wien, Univ.)

A. HOFFMANN.

**Ernst Späth und Edgar Lederer**, *Synthesen des Isoflavons Pseudobaptigenin*. Vff. bestätigen die von SPÄTH u. SCHMIDT angegebene Strukturformel (I) des *Pseudobaptigenins* (C. 1930. I. 78) durch zwei Synthesen. Die erste geht vom  $\omega$ -Bromacetopiperon aus, das mit Resorcin zum  $\omega$ -[*m*-Oxyphenoxy]-acetopiperon (II) kondensiert wurde; dieses Keton wurde in das *Cyanhydrin* III übergeführt, dann nach HOESCH zur Verb. IV kondensiert u. aus letzterer durch Sublimation W. abgespalten zum *Pseudobaptigenin* (I); die Verb. III u. IV wurden nicht als solche isoliert, sondern als Rohprod. weiterverarbeitet. Durch analoge Umsetzung des Resorcinmonomethyläthers mit  $\omega$ -Bromacetopiperon wurde der *Monomethyläther des Pseudobaptigenins* gewonnen. — Ausgangsmaterial für die zweite Synthese ist das durch alkal. Spaltung von *Pseudobaptigenin* entstehende, von SPÄTH u. SCHMIDT (l. c.) synthetisierte *Pseudobaptigenetin* (V), [2,4-Dioxyphenyl]-[3,4'-methylendioxybenzyl]-keton, dessen Struktur Vff. noch dadurch sicherstellten, daß sie die Methylendioxygruppe des Dimethyläthers des *Pseudobaptigenetins* nach SPÄTH u. QUIETENSKY (C. 1927. II. 2184) mit Phloroglucin u. Schwefelsäure aufspalteten u. das Rk.-Prod. mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. zur 2,4-Dimethoxybenzoesäure oxydierten. Das *Pseudobaptigenetin* (V) führten Vff. mit Hilfe von Ameisensäureester u. metall. Natrium in Verb. VI über,

aus der durch Sublimation im Hochvakuum *Pseudobaptigenin* (I) gewonnen wurde. Der *Methyläther des Pseudobaptigenins* wurde auf gleichem Wege aus dem *Monomethyläther des Pseudobaptigenetins* erhalten.



Versuche. *Acetopiperon*,  $C_9H_8O_3$ , aus [3,4-Methylendioxyphenyl]-methylcarbinol (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 3595) durch Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure unter Kühlung. Krystalle aus w. Methylalkohol, F. 81°. — *ω-Bromacetopiperon*,  $C_9H_7O_3Br$ , aus vorst. Verb. u. Brom in Eg.-Lsg. durch 10 Min. langes Belichten mit der Quarzlampe, Verd. mit W., Extrahieren mit Ä. u. Destillieren bei 1 mm u. 130—150° Luftbadtemp. Farbloses Öl, Krystalle aus Methylalkohol, F. 86—87°; liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonylsäure. — *ω-[m-Oxyphenoxy]-acetopiperon* (II), aus vorst. Verb., in Aceton gel., u. Resorcin, in Natronlauge durch Erwärmen ( $\frac{1}{4}$  Stde.) auf dem W.-Bade; nach Verdampfen des Acetons u. Verd. mit W. öliges Prod., mit Ä. extrahieren u. im Hochvakuum dest.; Krystalle aus Ä., PAe.; F. 140—141°. — *Pseudobaptigenin*,  $C_{16}H_{10}O_5$  (I), 1. aus vorst. Verb., in Ä. gel., Cyankali u. Salzsäure durch 2-tägiges Schütteln. Nach Abtrennen der wss. Lsg. wird die äth. Lsg. getrocknet, der Ä. im Vakuum verdampft, der Rückstand in Ä. aufgenommen,  $ZnCl_2$  dazu gegeben u. mit HCl-Gas gesätt. Nach 2-tägigem Stehen wird mit k. W. zers.,  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt u. mit h. Chlf. dreimal extrahiert. Der Rückstand der Chlf.-Lsg. wurde bei 0,01 mm u. 260—280° Luftbad sublimiert; die Krystalle werden durch Verreiben mit Methylalkohol gereinigt. F. 298—299° im Vakuum; 2. aus synthet. *Pseudobaptigenetin*, Ameisensäureäthylester u. Natrium in kleinen Stücken durch Erhitzen auf 50° bis zur Lsg. des Na, dann Einschmelzen u. 6 Stdn. auf 100° erhitzen; nach Verjagen des Esters mit Salzsäure u. Ä. 2 Stdn. auf dem W.-Bade sieden, in W. eingießen, mit Chlf. u. Ä. extrahieren u. im Hochvakuum sublimieren. Krystalle, F. 298—299°. — *ω-[m-Methoxyphenoxy]-acetopiperon*,  $C_{16}H_{14}O_5$ , aus Resorcinmonomethyläther u. *ω-Bromacetopiperon* in Aceton u. Natronlauge durch  $\frac{1}{4}$ -std. Erwärmen am W.-Bade. Nach Verdampfen des Acetons u. Verd. mit W. öliges Prod., das bald kristallisiert. Krystalle aus Methylalkohol, F. 106—107°. — *Pseudobaptigeninmethyläther*,  $C_{17}H_{12}O_5$ , 1. aus synthet. oder natürlichem *Pseudobaptigenin* (I) durch Methylierung mittels Diazomethan in methylalkohol. Lsg. Nach Sublimation im Hochvakuum Krystalle; F. 179—180°. 2. Aus *ω-[m-Methoxyphenoxy]-acetopiperon*, Ä., Cyankali u. Salzsäure durch Schütteln analog I; F. 176—177°. 3. Aus dem synthet. Methyläther des *Pseudobaptigenetins*, Ameisensäureäthylester u. metall. Natrium analog (I), F. 178—179°. — *2,4-Dimethoxybenzoesäure*,  $C_8H_8O_4$ , aus *Pseudobaptigenindimethyläther*, Phloroglucin u. konz. Schwefelsäure, gut durchrühren, in W. eingießen, alkal. machen u. mit 1%ig. Kaliumpermanganatlsg. versetzen, bis violette Farbe  $1\frac{1}{2}$  Stde. am W.-Bade beständig ist; Krystalle aus Ä.-PAe., umkristallisierbar aus W., F. 106—107°; keine Depression bei der Mischprobe mit synthet. Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 743—48. 5/3. 1930. Wien, Univ.)

A. HOFFMANN.





des Enzyms erheblich geschädigt. (Biochem. Ztschr. **215**. 398—401. 21/11. 1929. Berlin, Urban-Krankenhaus.) HESSE.

**Rudolf Weidenhagen und Erhard Landt**, *Bemerkungen zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die enzymatische Rohrzuckerspaltung*. Die von MICHAELIS u. MENTON (C. **1918**. I. 1614) mit Hilfe des M.-W.-G. abgeleitete formale Beziehung  $v = c \Phi \frac{[S]}{[S] + K_S}$  (1), welche die relative Anfangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Saccharosekonz. wiedergibt, läßt keine Schlüsse auf einen Rk.-Verlauf im homogenen System zu. Der Ausdruck (1) läßt sich auch unter Anwendung der LANGMUIRSCHEN Adsorptionsisotherme  $\theta_1 = K_1 \cdot c / (K_2 + K_1 \cdot c)$  (2) herleiten. Die Konstante  $K_S$  (1), die nach der Vorstellung von MICHAELIS u. MENTON die Dissoziationskonstante der Enzym-Substratverb. darstellt, ergibt sich bei der neuen Betrachtungsweise als Quotient der beiden in der LANGMUIRSCHEN Beziehung auftretenden Konstanten. Mit der Annahme einer heterogenen Katalyse ist eine breitere Basis zur Erklärung der Hemmungserscheinungen gewonnen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **80**. 25—27. Jan. 1930. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) WEIDENHAGEN.

**Rudolf Weidenhagen**, *Zur Kenntnis der  $\beta$ -Glucosidase*. II. *Spaltung von Cellobiose*. (I. vgl. C. **1929**. II. 2687.) Der an Cellobiose als Substrat gemessene  $\beta$ -Glucosidasewert des Emulsins erreicht nur  $\frac{1}{8}$  des am Standardsubstrat Salicin gemessenen. Die Spaltung verläuft annähernd als monomolekulare Rk. Die Rk.-Konstante ist weitgehend von der Substratkonz. abhängig. Zwischen Enzymkonz. u. Rk.-Geschwindigkeit besteht schon im Bereich 1:20 keine Proportionalität. Die Aktivitäts-pH-Kurve besitzt ein Maximum bei  $p_H = 5$ . Die Ermittlung des Wendepunktes der Aktivitäts-p<sub>H</sub>-Kurve ist bei Cellobiose schwieriger als bei Salicin. Schon bei relativ geringen Substratkonz. treten Abweichungen vom M.-W.-G. auf. Die experimentell bestimmbar maximale Rk.-Geschwindigkeit entspricht nicht der dissoziationsfreien Bindung des Enzyms an den Zucker, so daß man keine Dissoziationsrestkurve erhält, wenn man die relativen Anfangsgeschwindigkeiten als Funktion von  $\log 1/[S]$  aufträgt u. die im Vers. ermittelte maximale Anfangsgeschwindigkeit als Maßstab der Ordinate wählt. Die vom Vf. früher (C. **1929**. II. 2687) geäußerten Bedenken gegen die direkte Anwendbarkeit des M.-W.-G. u. gegen die Annahme einer homogenen Enzymkatalyse erhalten damit neue Berechtigung. — Die  $\beta$ -Glucosidase des Gerstenmalzes spaltet im Gegensatz zu der des Emulsins Cellobiose wesentlich schneller als Salicin. Die Spaltung der Cellobiose durch unter- u. obergährige Hefe verläuft außerordentlich langsam u. ist der Größenordnung nach etwa 10-mal geringer als die Amygdalinspaltung (C. **1929**. II. 2687). An der Einheitlichkeit des alle n.  $\beta$ -Bindungen spaltenden Enzyms besteht kein Zweifel. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **80**. 11—24. Jan. 1930. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) WEIDENHAGEN.

**D. T. Englis und C. D. Zannis**, *Der Einfluß von Äthylen auf die Aktivität von Diastase und Invertase*. (Vgl. REGEIMBAL u. HARVEY, C. **1927**. II. 180.) Die Sättigung der Lsg. mit Äthylen ergab weder eine Beschleunigung der verzuckernden Wrkg. von Takadiastase oder Alfalfamehl (als Diastasequelle) auf l. Stärke, noch von Diastase des Maismehles auf Stärke aus Maismehl. Eine Best. der Saccharosehydrolyse durch Invertase mittels der polarimetr. Methode zeigte auch keinen Einfluß von  $C_2H_4$ . Dies stimmt zu dem Befund von CHACE u. CHURCH (C. **1927**. II. 2507), daß die Wrkg. des  $C_2H_4$  auf das Reifen von Früchten u. Gemüse mehr mit Farbänderung als einem wahren Reifungsprozeß zusammenhängt. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 797—802. Febr. 1930. Urbana, Univ. of Illinois.) BEHRLE.

**H. C. Gore**, *Wirkung von Papain auf die Polarisation von Gelatine*. Eine neue Methode zur Messung der proteolytischen Aktivität. Die Mutarotation der Gelatine wird durch proteolyt. Enzyme (Papain, Pepsin, Pankreatin, proteolyt. Enzym des Malzes) schnell erniedrigt. Die Polarisation bei 20° von 1/0<sub>10</sub> Gelatinselsgg., die mit verschiedenen Mengen Papain 1 Stde. bei 45° digeriert u. dann über Nacht bei ca. 5/0<sub>10</sub> aufbewahrt worden waren, nahm z. B. für 0—35 mg Papain in 100 cem von —13,4° auf —7,75° V. ab; die Beziehung zwischen dem Polarisationsabfall bei 20° u. der vorhandenen Papainmenge ist linear bis zu dem Punkt, wo ca. 40/0 der Mutarotation durch das Enzym zerstört sind; nur geringe Abnahme der Polarisation bei 35° von —7,3° auf 6,8° V. für 0—35 mg Papain in 100 cem. — Methode zur Messung der proteolyt. Aktivität: Aus einer aus säuregeschwelltem Material gekochten Gelatine wird eine filtrierte Lsg. mit 2 g/100 cem hergestellt, u. einerseits 40 cem Papainlsg. + W., andererseits 50 cem Gelatinselsg. + 10 cem WALPOLESCHER Acetatpuffer  $p_H = 4,8$  im W.-Bad auf 45° erwärmt, vermischt, 1 Stde. bei 45° digeriert, rasch abgekühlt,

16 Stdn. bei ca. 5° stehen lassen, auf 20° erwärmt, 1 Stde. bei 20° stehen lassen u. polarisiert u. das Ergebnis für die opt. Aktivität der Papainlsg. korrigiert (Polarisation der teilweise digerierten Gelatine). Die Polarisation der ursprünglichen Gelatine wird in gleicher Weise, ohne Zusatz von Papain, bestimmt, ferner die Polarisation der prakt. vollständig digerierten Gelatine unter Zusatz von soviel akt. Papainlsg., daß die Polarisation bei 20° auf einen nahezu konstanten Wert fällt (50 mg Papain sind im allgemeinen ausreichend), u. die prozentuale Menge digerierter Gelatine berechnet. Wenn über 40% digeriert sind, muß die Best. mit weniger Papain oder kürzerer Vers.-Zeit wiederholt werden. Die proteolyt. Aktivität  $P$  wird nach der Formel  $P = W/wt$  ( $W =$  Gew. der digerierten Gelatine, lufttrocken,  $w =$  Gew. des Papains;  $t =$  Zeit in Stdn.) berechnet. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 203—05. 15/10. 1929. New York, The Fleischmann Labb.) KRÜGER.

**James S. Sumner**, *Über die Reinigung der Urease durch Krystallisation und über die elementare Zusammensetzung der Krystalle*. Im Anschluß an die früheren Arbeiten (C. 1929. I. 2544) wurden Verss. angestellt, um die krystallisierte Urease noch weiter zu reinigen. Es ist notwendig, ein besonders geeignetes Jackbohnenmehl aus Ausgangsmaterial zu wählen. Das Mehl muß in möglichst feiner Verteilung angewendet werden; das Mahlen muß durchgeführt werden, ohne daß eine Erhitzung stattfindet, u. ohne daß Metallspuren (namentlich Cu) in das Mehl gelangen. Es ist zweckmäßig, vor dem Mahlen die Schalen zu entfernen. Die Darst. u. das Umlösen der Krystalle geschah in früher beschriebener Weise. Nach 1-, 2- u. 3-maligem Umlösen nahm die Aktivität der Krystalle nicht ab, sondern im Gegenteil etwas zu. Dies beweist, daß die Krystalle nicht etwa die Urease als Verunreinigung enthalten können. Die Mikroanalyse der einmal umkrystallisierten Urease ergab: 52,1% C, 7,2% H, 15,4% N, 1,3% S, 24,1% O, 2% Asche; die zweimal umkrystallisierte Urease enthielt 51,6% C, 7,1% H, 16,0% N, 1,2% S. Diese krystallin., hoch akt. Ureasepräparate mit 114 000 bzw. 133 400 Ureaseeinheiten pro g zeigen demnach die typ. Zus. eines Proteins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 582—86. 5/3. 1930. Stockholm, Univ.) HESSE.

**Allen E. Stearn** und **Alexander A. Day**, *Eine neue Methode zur Aktivitätsbestimmung einiger Oxydasen mit einer vorläufigen Untersuchung der Kartoffeloxydase*. Die Methode beruht darauf, den Potentialanstieg zu messen, der bei einer konstanten Bezugsselektrode u. bei konstanten Milieubedingungen durch Oxydation von Hydrochinon an der Chinhydronelektrode hervorgerufen wird. Jede Oxydation von Hydrochinon durch eine Oxydase ändert das 1:1-Verhältnis von Chinon zu Hydrochinon u. damit das Potential. Eine Erhöhung von 30 Millivolt entspricht einer Änderung des Verhältnisses von 1:1 auf 10:1. Die Zeiten gleicher Potentialänderung wurden den Enzymkonz. nicht proportional gefunden, ebensowenig besteht eine Beziehung zwischen Oxydationszeit u. Chinhydronmenge. In dem untersuchten Bereich bestand keine Gültigkeit der SCHÜTZschen Regel. Ein unsicherer Faktor ist die Änderung der Milieubedingungen durch die Anhäufung der oxydierten Komponente u. die dadurch bedingte Erhöhung des Oxydationspotentials. (Journ. biol. Chemistry 85. 299—306. Dez. 1929. Chicago, Northwestern Univ.) WEIDENHAGEN.

**K. Linderstrøm-Lang** und **Masakazu Sato**, *Über die Bestimmung und Trennung der proteolytischen Enzyme im Grünmalz*. (Vgl. C. 1929. II. 1483.) Im Grünmalz sind 2 Proteasen, eine Peptidase u. eine Proteinase, vorhanden. Die Peptidase wird an ihrer Wrkg. auf Leucylglycin bei  $pH = 8$ , die Proteinase an der Spaltung von Edestin bei  $pH = 4,1$  erkannt. Die Spaltung wird ermittelt am Zuwachs der in alkoh. Lsg. titrierbaren Carboxylgruppen. Die in wss. Lsg. instabile Peptidase kann durch Zusatz von Glycerin stabilisiert werden. Das Optimum der Peptidase liegt sowohl bei Einw. auf das Dipeptid Leucylglycin als auch auf das Tripeptid Leucylglycylglycin bei  $pH = 8,5$ —8,6. Danach ist das Vorhandensein einer besonderen *Polypeptidase* unwahrscheinlich. — Zur Trennung der Peptidase von der Proteinase verfährt man am besten so, daß man bei  $pH = 8$  mit  $Fe(OH)_3$  adsorbiert, wobei in der proteinasefreien Restlsg. etwa 50% der Peptidase zurückbleiben. Peptidasefreie Proteinase erhält man beim Stehenlassen der w. Malzextrakte, wobei die Peptidase zerstört wird. — Vff. weisen auf die fast gleichzeitig erschienenen Arbeiten von LÜERS u. MALSCH (C. 1930. I. 398), sowie von AMBROS u. HARTENECK (C. 1930. I. 83) über das gleiche Thema hin. (Compt. rend. Lab. Carlsberg 17. Nr. 17. 1—41. 1929. Kopenhagen, Carlsberg Lab.) HESSE.

**F. v. Krüger**, *Andern sich Katalasezahl und Katalaseindex durch das Defibrinieren und Aufbewahren des Blutes?* Das Defibrinieren des Blutes hat keinen Einfluß auf die katalat. Wrkg. Der Katalaseindex bleibt unverändert. Ebensowenig übt das

Aufwahren des defibrinierten Blutes im Verlauf von 24 Stdn. bei Zimmertemp. einen nennenswerten Einfluß auf den Katalaseindex u. die Katalasezahl aus. Dagegen erleidet eine verdünnte Blutlg. (1:1000) unter denselben Bedingungen sehr bald eine Abnahme der katalat. Fähigkeit, deren Größe für das Blut verschiedener Tierarten im Mittel verschieden ist. Doch wurden auch bei derselben Tierart erhebliche Differenzen beobachtet. Nach den Mittelwerten der Abnahme ergibt sich die Reihe: Mensch < Kaninchen < Meerschweinchen < Katze. Die Katalasebest. wurden nach der Methode von BAUß u. ZURKOWA ausgeführt. (Biochem. Ztschr. 218. 10—17, 6/2. 1930, Rostock, Univ. Physiol. Inst.) WEIDENHAGEN.

Nils Alwall, *Über die Spezifität der Dehydrogenase der Bernsteinsäure und der Succinylphosphorsäure*. (Vgl. C. 1029. I. 9543.) In allen untersuchten Geweben wurden die Dehydrogenasen der Bernsteinsäure u. der Glyceriophosphorsäure gleichzeitig gefunden. Eine Ausnahme bildet die Anguillinae, wo die *Succinyldehydrogenase* fehlt. Das Verhältnis der Wirksamkeit der beiden Enzyme wechselt in den verschiedenen Geweben, u. zwar so, daß bald das eine u. bald das andere Enzym überwiegt. Die Resultate werden als Beweis für die Auffassung angesehen, daß es sich um 2 spezif. einstellte Dehydrogenasen handelt. (Skand. Arch. Physiol. 58. 66—76. Nov. 1929. Lund, Univ.) HESSE.

K. Lindorff-Lang u. E. M. Støenborg, *Über die Bestimmung von Trypsin und Enterokinase*. Es wird eine Methode zur Best. von Trypsin u. Enterokinase beschrieben, die der von WILSTÄTTER u. Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode sehr ähnlich ist. Die Einzelheiten der Methode sowie der beschriebenen Vorr. zur Herst. hochkonz. Enterokinase müssen wegen ihrer Ausführlichkeit im Original nachgelesen werden. (Comp. rend. Lab. Carlsberg 17. Nr. 16. 1—32. 1929. Kopenhagen, Carlsberg Lab.) HESSE.

#### E<sub>4</sub> Pflanzenehemie.

F. Gowland Hopkins, *Das tryptophane Tripeptid aus lebenden Zellen*. Aus Zell-extrakten, z. B. Extrakt von Hefe oder roten Blutkörperchen konnte auf Grund der Unlöslichkeit seines Cu (I)-Salzes in 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein leicht kristallisierbares Tripeptid, das Glycin, Glutaminsäure u. Cystein enthält, isoliert werden, in solchen Mengen, daß es wahrscheinlich ein wichtiger Zellbestandteil ist. Unter verschiedenen Umständen unwirksam instabil. Das vom V. früher beschriebene „Glutathion“ ist kein echtes. Inkrustation; die Präparate haben einen erheblichen Anteil an Tripeptid enthalten. (Nature 124. 443. 21. 9. 1929.) KRÜGER.

H. Spörer u. J. Kapfhammer, *Prolin und Oxyprolin in pflanzlichen Eiweißstoffen*. Oxyprolin konnte in den untersuchten pflanzlichen Eiweißstoffen — Sojamehl, Glutin, Chitosan — nicht nachgewiesen werden u. scheint auch bei den Keimungs-vorgängen nicht frei zu werden. Prolin fand sich dagegen sowohl in den tier. wie pflanzlichen Proteinen. Nach der früher (KARSTADT u. ECK, C. 1928. I. 361) beschriebenen Methode wurden aus Glutin über das REINECKE-Salz 9,86%, Prolin isoliert, aus Chitosan 3,76%, aus Sojamehl 3,11%. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 84—88. 6/2. 1929. Leipzig u. Freiburg i. B., Univ.) GUGGENHEIM.

M. Seidel u. E. Charax, *Untersuchungen über die Färbereaktionen der Pflanzen im Verlauf ihrer Keimung*. Über ein neues Chromogen, *Oxyprolin*, aus *Oryza sativum* L. Wird diese Pflanze (Papilionaceae) ohne Vorsicht an der Luft getrocknet, so nimmt sie eine braun-schwarze Färbung an. Dasselbe tritt ein, wenn man die trockne Pflanze in eine mit A. gesätt. Ammoniaklösung taucht. Der A. bewirkt Plasmo-lyse, u. die Schwärzung rührt von der Wdg. eines A. Formosins auf ein Chromogen her. Die Pflanze enthält ein direct lösliches u. ein direct schammolinstanz hydroxylierbares Chromogen (sogenanntes *Protein* genannt), aber keines von beiden stellt das Chromogen dar. Dieses wurde wie folgt extrahiert: Trockne grüne Pflanze mit 60-grädigem A. gewaschen, A. abgeseigt, mit 10 A. Ethanol, noch u. ausgekocht, ausgetrocknet, extrahiert mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, N<sub>2</sub> in A. aufgenommen, A.-Rückstand mit 10 A. 80-grädigem A. u. ausgetrocknet. Das *Oxyprolin* genannte Chromogen bildet ein hellbraun-rottes, polymorphes, aus Wasser bestehendes Kristall-milch mit 4,18% N, schmilzt bei 250° (direkt opt. inakt. 1 g reduziert gleich 0,002 g Glucose, Dextrose). Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünlich, auf Zusatz von Spur HNO<sub>3</sub> violettlich, mit 10% NaOH in verd. A. reichlich amorph gelblich, mit Überschuß versetzt, mit HCl in A. umwandelbar, dann violett, mit Jodwasser blau, mit HClO<sub>2</sub> schwachrot, mit Überschuß versetzt, mit dem Glycerinmilch von

*Russula delicata* rot, als Alkalisalz blau (wie *Boletol*). *Oroberol* löst sich in  $\text{NaHCO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw., ist also eine Säure. Analysen stimmen auf  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Entweder sind  $2\text{CO}_2\text{H}$  oder  $1\text{CO}_2\text{H}$  u. eine labile Lactongruppe vorhanden. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 202—04. 20/1. 1930.) LINDENBAUM.

**E. P. Clark**, *Die Zusammensetzung und Giftigkeit von Gossypol*. Zusammenfassende Darst. der Unterss. des Vfs. (Oil Fat Ind. 5. 237—42. 273—77. 1928.) SCHÖNFELD.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Hans Papendieck**, *Untersuchungen über die wechselseitigen Beziehungen zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Pflanzenkeimlingen*. Vf. untersucht den Einfluß von Pflanzenkeimlingen auf den  $\text{pH}$  von Wasserkulturen. Die Keimlinge einer Sorte bzw. einer Linie beeinflussen den  $\text{pH}$  u. reagieren auf den  $\text{pH}$  sehr unterschiedlich. Die Änderung des  $\text{pH}$  wird zum größten Teil durch die Salze der Kornschale, Spelzen u. durch das Korn selbst bewirkt. Unterschiede in der Säureempfindlichkeit zweier Sorten können im Keimlingsstadium wegen method. Fehler nicht festgestellt werden. (Botan. Arch. 28. 177—218. Jan. 1930. Königsberg.) TRÉNEL.

**Gabriel Bertrand** und **L. Silberstein**, *Wechselseitige Bedeutung von Schwefel und Phosphor für die Ernährung der Pflanzen*. (Vgl. C. 1930. I. 1981.) Vff. geben den S- u. P-Geh. von Kulturpflanzen tabellar. an. Das Verhältnis von S:P schwankt zwischen 17—172. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 99—102. Jan. 1930.) TRÉNEL.

**J. Frateur**, *Untersuchung über ein brüchiges Roggenstroh*. Bei der durch bestimmte Kreuzungen erhaltenen Varietät wurde eine starke Erhöhung der inkrustierenden Stoffe beobachtet:

	Rohfaser	Extraktivstoffe	Pentosane
Brüchiges Stroh . . . . .	27,7—29,8	64,7—66,8	40,0—40,7%
n. Stroh . . . . .	57,4—60,0	33,2—35,8	25,5—26,3%

(Naturwetenschappelijk Tijdschr. 12. 2—5. 1930.) GROSZFELD.

**Pierre Dangeard**, *Über den Einfluß des Sauerstoffs auf die Jodausscheidung*. In einer Reihe von Arbeiten hat Vf. zeigen können, daß die J-Ausscheidung bei *Laminarien* u. gewissen anderen marinen Algen eine Funktion der lebenden Epidermiszelle, der sogen. jodogenen Zellen, ist, u. abhängig von bestimmten Faktoren, wie Wärme, Licht, chem. Agentien, Anästhetica etc. Daß diese Ausscheidung, wie Vf. schon früher behauptete, auf einer Oxydation beruht, läßt sich folgendermaßen einfach zeigen. Ein frisches Stück aus einem Stengel von *L. flexicaulis* wird auf Bristolpapier gelegt. Sofort bildet sich an der Berührungsstelle u. dicht herum eine intensiv blaue Farbe aus. Befindet sich das Stück Alge unter einer Glasglocke u. enthält die Luft darüber keinen O oder ist es reiner N, so läßt sich nur eine schwache Färbung beobachten, die aber sofort intensiv wird, wenn O wieder Zutritt hat. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Die ursprüngliche Rk. ist auf den in den Zellen noch vorhandenem O zurückzuführen. Befindet sich das *Laminariestück* unter einer mit Luft gefüllten Glasglocke, die unten durch W. abgeschlossen ist, so hört nach einer bestimmten Zeit, die abhängig ist von der Größe der Glasglocke, die J-Ausscheidung auf, u. an dem Aufstiege des W. erkennt man die Menge des verbrauchten O. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 131—33. 13/1.) CH. SCHMIDT.

**Henry Douglas Cheesworth** und **E. Ashley Cooper**, *Beitrag zu unserer Kenntnis der Desinfektionswirkung*. III. Ungesättigte Verbindungen als Gernicide. (II. vgl. COOPER u. MASON, C. 1928. II. 1990.) Best. der tox. Eigg. von Phenol, Cyclohexanol, p-Kresol, p-, o- u. m-Methylcyclohexanol, Benzylalkohol, Tetrachloräthan, Trichloräthylen, Buttersäure, Crotonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Allylalkohol, Propylalkohol, Allylamin, Propylamin, p-Chlorphenol, o-Kresol, Resorcin, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure an Bakterien u. Protozoen ergibt, daß im allgemeinen ungesätt. Verbh. wirksamer sind als die entsprechenden gesätt. Bei Bakterien ist jedoch Allylamin viel weniger tox. als Propylamin, Trichloräthylen weniger tox. als Tetrachloräthan. Benzylalkohol ist ein sehr schwaches Desinfektionsmittel, auch weniger akt. als die Methylcyclohexanole. Fumarsäure ist toxischer als Maleinsäure; entsprechende Resultate bei Mesaconsäure u. Citraconsäure. Unters. der Fällung von *Eiweißniederschlag* durch Phenol, Cyclohexanol, m- u. o-Kresol, o- u. p-Methylcyclohexanol u. von *Lecithin-Vitellinniederschlag* durch Phenol, Cyclohexanol, o-, m- u. p-Kresol, Benzylalkohol, Resorcin, Hydrochinon, p-Chlorphenol, Pikrinsäure, Propylalkohol u. Allylalkohol zeigt, daß Flockungsvermögen u. baktericide Eigg. in gewissem Grade einander entsprechen. Allylalkohol besitzt nach längerem Stehen ein auffallend großes

Flockungsvermögen u. im Gegensatz zu allen anderen Stoffen Flockungszonen. Verteilungsverss. mit Allylkohol zwischen koaguliertem Eialbumin u. W. ergeben ein konstantes Verteilungsverhältnis ohne Andeutung von mol. Assoziation oder chem. Verb.; Allylkohol ist ca. 3,7-mal löslicher in Albumin als in W. Die Überlegenheit von Phenol über Allylkohol als germicides Mittel scheint mit seiner größeren Löslichkeit in den Proteinbestandteilen der Zelle zusammenzuhängen. Die tox. Wrkg. des Allylkohols beruht nicht auf spezif. chem. Rk. mit den Zellproteinen, sondern auf seiner denaturierenden Wrkg. auf ihre kolloiden Suspensionen. Chem. Rk. zwischen Allylkohol u. Aminosäuren in wss. Lsg. konnte nicht festgestellt werden. (Journ. physical Chem. 33. 720—28. Mai 1929. Birmingham, Univ.) KRÜGER.

**Chong-Eang Lim** und **T. J. Kurotchkin**, *Eine Studie über die wasserlösliche Substanz von Friedländers Bacillus in Hinsicht auf die Identität der Antikörper*. Die aus FRIEDLÄNDERS Bacillus gewonnene spezif. wasserlösliche Substanz besitzt gegenüber spezif. Präcipitin adsorptive Eigg. Nach Entfernung des Präcipitins besitzt das Serum weder agglutinierende noch sensibilisierende Eigg.; andererseits verliert das Serum durch Entfernung seines Agglutinins seine präcipitierenden u. sensibilisierenden Eigg. Das Komplementbindungsvermögen wird durch die Entfernung des Präcipitins vernichtet. (Chinese Journ. Physiol. 3. 409—17. Okt. 1929. Peping, Div. of Bacteriol. Departm. of Pathol., Peking, Union Med. Coll.) WADEHN.

**John F. Kessel**, *Einwirkung von Milch, Lactose und Milchsäure auf Darmbakterien und -protozoen*. Eine ausschließliche Milchdiät oder Zufügung von Lacto-Kelpol (eine besonders bereitete Emulsion aus Milchsäure in Agar-Agar u. Mineralöl) u. Lactose in großen Mengen zur gewöhnlichen neutralen Kost verursacht eine Verminderung des pH-Wertes im Coloninhalt u. eine Vermehrung der grampositiven Organismen u. des *B. acidophilus*, X-Typus. Häufig nimmt die Menge der Trichomonaden u. Amöben im Darm ab. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 113—18. Nov. 1929. Los Angeles, Univ. of California, School of Med. Univ. of South-Calif., Los Angeles Gen. Hosp.) WAD.

**G. Ruschmann** und **R. Koch**, *Untersuchungen über den Nachweis und die Verbreitung der Milchsäurebakterien auf den zur Einsäuerung gelangenden Grünfutlerpflanzen*. (Vgl. C. 1930. I. 2113.) Von den untersuchten Pflanzen wurden folgende 8 Bakterienarten isoliert u. genau charakterisiert: *Str. lactis* Lister, *B. Delbrücki* Leichmann, *B. casei* Leichmann, *Str. lactis innocuus* Löhnis, *B. lactis innocuus* Wilde, *Str. albicans* Migula, *Micrococcus lactis acidii* Marpmann u. *Pediococcus acidii lactici* Lindner. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 80. 1—29. 22/1. 1930.) KOBEL.

**C. Coolhaas**, *Zur Kenntnis der Dissimilation fettsaurer Salze und Kohlenhydrate durch thermophile Bakterien*. II. Die Dissimilation von Stärke und Zuckerarten durch thermophile Bakterien. (I. vgl. C. 1928. II. 1342.) Aus Anbaukulturen in anorgan. Kulturfl. mit Kartoffelstärke bei 60° konnten 2 Varietäten einer *Bac. thermoamylolyticus* benannten Bakterie isoliert werden. Bei 55° wird 3%ig. Stärkekleister durch die Bakterien nach 9 Tagen zu 80% in Maltose verwandelt; hierbei fand keine Gasentw. u. nur geringe Säurebildg. statt. In zuckerhaltigen Nährlsgg. wurde bei hoher Temp. eine kräftig gärende thermophile Bakterie isoliert; bei der Gärung von Glucose, Rohrzucker u. Stärke wurde die Bldg. von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. einer Mischung von Buttersäure, Essigsäure, Milchsäure u. geringer Mengen Propionsäure nachgewiesen. Die Bakterie wird als *Bac. thermobutyricus* beschrieben. Die Unters. der Endprodd. der Gärung ergab, daß die Gärung des Rohrzuckers u. der Stärke nicht von einer einfachen Inversion eingeleitet sein konnte. *Brenztraubensaures Ca* kann nicht als ein Zwischenprod. der thermophilen Buttersäuregärung betrachtet werden. Bei der Gärung fler Zuckerarten u. des brenztraubensauren Ca war mittels Na-Sulfit Acetaldehyd abzufangen. Vf. warnt vor der Auffassung, daß das Anzeigen von Acetaldehyd durch das Abfangverf. als ein Beweis für seine Bldg. als Zwischenprod. der Gärung betrachtet werden muß. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 75. 344—60. 1928. Wageningen, Landw. Hochsch.) SCHÖNFELD.

**Handbuch der pathogenen Mikroorganismen**. Begr. von Wilhelm Kolle u. August v. Wassermann. 3., erw. Aufl. Neu bearb. u. hrsg. v. W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Lfg. 41. Bd. 7. S. 487—752. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1930. 49. M. 32.—.

#### Eg. Tierphysiologie.

**Fritz Laquer**, *Chemie der Vitamine und Hormone. Nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung*. Zusammenfassende Darst. (Klin. Wchschr. 9. 97—102. 18/1. 1930. Elberfeld.) WADEHN.

**Ernst Preissecker**, *Versuche zur Feststellung der Natur und Herkunft der Ovariallipide*. In den Ovarien verhungerrter Ratten oder solcher Ratten, die infolge ungenügender Ernährung starben, war eine Abnahme des Lipoidgeh. nicht festzustellen. Die im Ovar sichtbaren Lipide sind also am Fettstoffwechsel nicht beteiligt. Diese schwere Resorbierbarkeit läßt vermuten, daß die Lipide mit den Hormonen, die ja zeitweise innerhalb weniger Stdn. in den Organismus ausgeschüttet werden müssen, nichts zu tun haben. (Ztrbl. Gynäkologie 1928. 2740—43. Wien, II. Univ.-Frauenklinik. Sep.) WADEHN.

**J. H. Burn**, *Gegenwärtiger Stand der Forschung über Ovarialhormon*. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 63—76. Jan./März. 1929. Pharmacol. Labor. of the Pharmac. Soc. of Great Britain.) WADEHN.

**H. O. Wiles**, *Adsorption des Ovarialhormons im Urin*. Das Ovarialhormon läßt sich an einer ausreichenden Menge  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  vollständig adsorbieren. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 125—26. Nov. 1929. Minneapolis, Labor. of Physiol. Chem. Univ. of Minnesota.) WADEHN.

**D. I. Macht**, **A. E. Stickels** und **H. P. Leach**, *Die Wirkung des Extraktes aus vorverdautem Corpus luteum auf den isolierten Vas deferens*. Corpus-luteum-Körper wurden mit Ä. extrahiert u. nacheinander mit Pepsin u. Trypsin in Lsgg. von passendem  $\text{pH}$  behandelt. Die entstehende M. wurde mit A. bis zu einem Geh. von 60% versetzt u. der Nd. abfiltriert. Der Nd. wurde mit A. ausgezogen u. dann die vereinten alkoh. Auszüge mit Bleiacetat gereinigt. Die entstehenden, vom Pb befreiten Lsgg. hatten dieselbe Wrkg. auf den Vas deferens wie Auszüge aus nicht mit proteolyt. Enzymen behandelten Corpus-luteum-Körpern. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 152—54. Nov. 1929. Baltimore, Maryland, Pharmacol. Res. Labor. Hynson, Westcottu Dunning.) WADEHN.

**Walter P. Kennedy**, *Untersuchungen über die Eigenschaften und die biologische Auswertung von Östrin*. Die Auswertung in Ratten- oder Mäuseeinheiten gibt nur angenähert richtige Resultate; Ratten- u. Mäuseeinheit sind prakt. gleich groß. — Zu empfehlen ist der Uteruswachstumstest am Kaninchen, noch genauer arbeitet der NISSL-Test von POLL u. BLOTEVOGEL. (Quarterly Journ. exp. Physiol. 20. 71—93. 19/2. 1930. Edinburgh, Dept. of Physiol. Univ.) WADEHN.

**H. Allan**, **F. Dickens** und **E. C. Dodds**, *Standardisierung des wassergelösten, östrushervorrufenden Hormons*. (Journ. Physiol. 68. 348—62. 27/1. 1930. London, Courtauld Inst. of Biochem., Middlesex Hosp.) WADEHN.

**Gertrud Koehler**, *Klinische Erfahrungen mit dem Hypophysenvorderlappenhormon „Prolan“*. Nach Prolanbehandlung (etwa 90 Ratteneinheiten pro Tag) war in 7 Fällen eine Senkung des Grundumsatzes von 8—17% u. eine Steigerung der spezif.-dynam. Wrkg. von 2—17% zu erzielen. 2 Fälle unbeeinflusst. Bei einem Basedow sank der Umsatz von +43,7 auf +24,9%. Bei 3 Fällen von Amenorrhöe traten nach Prolan Blutungen auf. Bei einem 11-jährigen Jungen mit Dystrophia adiposogenitalis war durch die Behandlung ein Größerwerden des im Wachstum zurückgebliebenen Penis zu beobachten. Bei 3 Fällen von hochgradiger hypophysärer Magersucht ließ sich durch Prolan Gewichtsanstieg erreichen. Prolan ist also nicht nur ein die Sexualsphäre beeinflussendes, sondern auch ein den Stoffwechsel regulierendes Hormon. (Klin. Wehschr. 9. 110—12. 18/1. 1930. I. Innere Abt. Krankenh. am Urban.) WAD.

**Karl Ehrhardt**, *Hormonale Urinanalysen nach Transfusion von Schwangerenblut. Beitrag zur Hypophysenvorderlappenreaktion*. (Vgl. C. 1930. I. 869.) Nach Transfusion von 500 ccm Schwangerenblut wurde bei nichtgraviden Frauen im Urin, der in den ersten 24 Stdn. entleert wurde, eine positive Hypophysenlappenrk. I gefunden. Die quantitative Unters. des Spenderblutes ergab 1—20 M.E. Vorderlappenhormon pro ccm Citratblut, eine Transfusion von 500 ccm Schwangerenblut würde demnach einer intravenösen Zufuhr von 500—5000 M.E. Vorderlappenhormon entsprechen. Irgendwelche, insbesondere ovarielle Schädigungen, wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wehschr. 56. 431—32. 14/3. 1930. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

**Masanosuké Watanabé** und **Hiroshi Sato**, *Über die colorimetrischen und biologischen Auswertungen des Epinephringehalts von Nebennieren-, insbesondere Rindextrakten des normalen Kaninchens*. Der nach FOLIN bestimmte Adrenalingeh. der Nebennieren von Kaninchen ergab 1,16 mg pro g Nebenniere. Die biolog. Methoden geben viel kleinere Werte als die colorimetr., u. zwar die Kaninchendarmmethode nur 0,33 mg pro g Nebenniere u. die Krötenschenkelmethode 0,45 mg pro g. Für reine Rindensubstanz ergab die Methode nach FOLIN 1 mg Adrenalin pro g. (Tohoku

Journ. of experimental Med. **11**. 433—48. 1928. Sendai, Physiol. Labor. Tohoku Reichsuniv. Sep.) WADEHN.

**M. Dörle**, Über die Einwirkung von Muskelbewegung und Adrenalininjektion und Reizung mit mittleren galvanischen und faradischen Strömen auf den Blutzuckerspiegel. (Ztschr. ges. exp. Medizin **69**. 242—54. 17/12. 1929. Freiburg i. Br., Med. Univ.-Poliklin.) WADEHN.

**G. Popoviciu** und **H. Popescu**, Beiträge zum Tetanieproblem. III. Mitt. Blutserum-Ca und -P in der Hyperventilationstetanie mit Adrenalin oder Ergotamin. In 13 Vers. stieg das Ca im Serum nach 15 Min. Hyperventilation um im Mittel 11,1%, bei Hyperventilation + Ergotamin um 4,4%, bei Hyperventilation + Adrenalin (Ephetonin) um 3,8% (12,0%). Nach 15 Min. Hyperventilation sank der Serum-P um 27,6%, mit Ergotamin um 15,4%, mit Adrenalin (Ephetonin) um 31% (34%). (Ztschr. ges. exp. Medizin **69**. 1—13. 17/12. 1929. Cluj, Rumänien, Pharmakol. Inst.) WAD.

**A. C. Chaudhuri**, Der Jodgehalt der Schilddrüse des Huhns in Hinsicht auf Alter und Geschlecht. Der J-Geh. der Schilddrüse des 7 Wochen alten Hähnchens beträgt etwa 0,2%; mit 14 Wochen, bei Beginn der Geschlechtsreife, steigt er an u. beträgt beim Hahn  $0,647 \pm 0,049\%$ , beim Huhn  $0,563 \pm 0,033\%$ . Bei Vögeln ist der J-Geh. der Schilddrüse höher als bei Säugetieren. (Brit. Journ. Exp. Biology **5**. 366—70. 1928. Edinburgh, Animal Breeding Res. Dept. Sep.) WADEHN.

**Leo von Dobkiewicz**, Der Einfluß von Schilddrüsenfütterung auf Entwicklung, Wachstum und Fortpflanzung des Speckkäfers (*Dermestes Frischii* Kg.). Bei der ausschließlichen Verfütterung von Schilddrüsensubstanz an Larven des Speckkäfers treten keine anderen Eigg. der Schilddrüse zutage als die einer mehr oder weniger zur Fütterung fleischfressender Insekten geeigneten tier. Eiweißsubstanz. Die durch acht Generationen fortgesetzte Massenzucht der Speckkäfer auf Schilddrüse hat weder eine Wirkung auf die Größenverhältnisse noch auf die Vermehrungsstärke der Tiere ausgeübt. (Wilhelm Roux' Arch. Entwicklungsmechanik Organismen **114**. 458—99. 1928. München, Abt. f. exper. Biol., Anat. Anst. Sep.) WADEHN.

**Chiao Tsai** und **Fong-Yen Hsu**, Versuche über die Pathogenese der parathyreoiden Tetanie. IV. Einwirkung der Darmfäulnis. Nach Thyreoparathyreoidektomie sank die Ausscheidung von freiem u. gebundenem Phenol im Harn. Nach Darmverschluß blieb die Ausscheidung des freien Phenols unverändert, ebenso die des gebundenen Phenols, wenn der Verschluß im Duodenum oder oberen Teil des Jejunums stattfand. Bei Verschluß des Ileums oder Colons stieg das gebundene Phenol stark an. (Chinese Journ. Physiol. **3**. 399—404. Okt. 1929. Woosung, Shanghai, Dept. of Physiol. Coll. of Med., Nation. Centr. Univ.) WADEHN.

**Karl Freudenberg**, **Wilhelm Dirscherl** und **Hermann Eyer**, Beiträge zur Chemie des Insulins. 5. Mitt. über Insulin. (4. vgl. C. 1929. I. 2323.) Hochwertige amorphe, sowie krystalline Insulinpräparate koagulieren in h. verd.  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, besonders bei Ggw. von 1% NaCl. Der Nd. — HCl-Insulin — enthält fast die ganze Wirksamkeit des Ausgangsmaterials, u. zwar ziemlich konstant ungefähr 20 Stander Einheiten im mg. HCl-Insulin enthält gewöhnlich 3% weniger N als das Ausgangsmaterial. Die Geschwindigkeit der Inaktivierung des Insulins durch  $\text{CH}_2\text{O}$  nimmt mit fortschreitender Reinheit rasch zu. Krystallisiertes Insulin wird nach 20 Min. u. bei  $\text{pH} = 7$  nahezu unwirksam, während ein amorphes Präparat, das  $\frac{1}{3}$  der Wirksamkeit des krystallisierten Insulins aufwies, nach der gleichen Zeit noch etwa 30% seiner Wirksamkeit besaß. Bei genügend langer Einw. des  $\text{CH}_2\text{O}$  werden alle Insuline inakt. Die formolbehandelten Insuline werden aus der wss. Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{A}$ . ausgefällt u. sind nach Auswaschen des  $\text{CH}_2\text{O}$  in W. unl. Die durch  $\text{CH}_2\text{O}$  inaktivierten Insuline lassen sich durch kurzdauernde Behandlung mit verd. HCl bei Wasserbadtemp. wieder aktivieren. Der reaktivierbare Anteil beträgt aber nur 35—45% bzw. 25—30%, je nachdem  $\frac{1}{1000}$ -n. oder  $\frac{1}{10}$ -n. HCl verwendet wurde. Diese Schädigung trifft das Formolinsulin selbst, da freies Insulin bei der gleichen Behandlung höchstens auf 75% abgeschwächt wird. Parallel mit der teilweisen Regenerierung wird etwa 2%  $\text{CH}_2\text{O}$  abgespalten, was auf etwa 1% Amino-N schließen läßt. Die Best. nach VAN SLYKE ergibt ebenfalls 1%  $\text{NH}_2\text{-N}$ , die Formoltitration ca. 1,35%. Zum Vergleich wurden einige definierte Aminoverbb. formoltriiert. Von Glykokoll, Cystein, Acetyl-glycylglycin, Dicyandiamid werden je eine, von Glycylglycin, Diketopiperazin je 2, von Arginin, Tyrosin je 3  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen aufgenommen.  $\text{CH}_2\text{O}$  wird aus diesen Verbb. unter den gleichen Bedingungen wieder abgespalten wie beim Formolinsulin.  $\alpha$ -Methylindol, von dem 2 Moll. mit 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{O}$  reagieren, spaltet letzteren nicht



wieder ab. Auch Guanidin liefert nicht alles  $\text{CH}_2\text{O}$  zurück. Oxaminsäureäthylester u. Phenylcarbaminsäureäthylester nehmen kein  $\text{CH}_2\text{O}$  auf. Aus dem Verh. des Insulins gegen  $\text{CH}_2\text{O}$  wird geschlossen, daß die gegen  $\text{CH}_2\text{O}$  reaktionsfähige Gruppe nur wenige % des Mol. ausmacht u. daß die Einw. des  $\text{CH}_2\text{O}$  sich nicht allein auf die spezif. wirksame Gruppe erstreckt. Die partielle Reaktivierbarkeit des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Insulins erklärt sich durch irreversible Bindung eines Teiles des  $\text{CH}_2\text{O}$  oder durch Veränderung des Formolinsulins. Bei der Acetylierung des Insulins (C. 1928. I. 2510) bleibt stets 5—10% der Aktivität des Insulins erhalten, was auf eine nicht vollständige Acetylierung, durch eine im Organismus erfolgende partielle Spaltung oder durch eine geringe Eigenaktivität des *Acetylinsulins* zurückgeführt werden kann. Die mangelhafte Regenerierbarkeit des Acetylinsulins läßt sich nicht durch eine Abspaltung von S erklären, da die Menge des abgespaltenen S nur 1—2% des Gesamt-S beträgt. Glycinanhydrid nimmt unter den Bedingungen der Insulinacetylierung leicht zwei Acetylgruppen auf, N-p-Oxyphenylhydrazin nur eine am Phenolhydroxyl.  $\alpha$ -Methylindol u. sein Dihydroderiv. reagieren erst beim Erhitzen. Acetylglykokoll, Acetylglycylglycin, sowie die Acetylderiv. von  $\alpha$ -Methylindol u. Dihydro- $\alpha$ -methylindol spalten unter den Bedingungen der Regenerierung des Acetylinsulins kein Acetyl ab. Diacetyltyrosin spaltet nur das am O befindliche Acetyl ab. Acetyläpfel-, Acetylmilch- u. Acetyl-p-oxybenzoesäure verlieren die Acetylgruppe sehr leicht, ebenso Monoacetylguanidin u. Acetylalbumin mit 7,5% O- oder NH-Acetyl. Diacetylglycinanhydrid wird mit verd. Alkali zu Acetylglycin gespalten. Zur Unterscheidung von O- u. N-Acetyl erwies sich die Verkohung mit alkoh. Toluolsulfosäure brauchbar. Die Modellverss. zeigen, daß die Regenerierung des Acetylinsulins wahrscheinlich nicht in der Spaltung einer Acetyl-Aminogruppe besteht. Das Verh. gegen Form-aldehyd schließt das Vorhandensein von Acetoxygruppen aus, so daß nur Acetyliminogruppen mit den experimentellen Befunden im Einklang stehen. *Methyliertes Insulin*, entstanden durch Einw. von Diazomethan in äth. Lsg. auf eine alkoh. Lsg. von Insulin, war in W. l. u. biolog. unwirksam. Mit Alkali läßt sich die Wrkg. teilweise regenerieren. Durch 3—4-std. Einw. von  $\frac{1}{30}$ -n. Lauge bei 34° wird Insulin inaktiviert, wobei die Linksdrehung  $[\alpha]_{578}$  von  $-64^\circ$  zuerst auf  $-84^\circ$  ansteigt, dann abfällt u. bei  $-59^\circ$  konstant wird. Die Inaktivierung verläuft parallel mit der Bldg. der hochdrehenden Phase. Bei 0° bewirkt  $\frac{1}{30}$ -n. Alkali weder Drehungsänderung noch Aktivitätsverminderung. Arginin, Ornithin, Histidin u. Prolin im Peptidverband racemisieren sich unter ähnlichen Bedingungen. Bei zunehmender Reinheit steigt der S-Geh. des Insulins an u. beträgt 3,0% beim kryst. Insulin. Mit der Wirksamkeit steigt auch der Anteil an labilem S. Bei 0° wird durch 48-std. Einw. von  $\frac{1}{30}$ -n. NaOH nur 1—2% des Gesamt-S abgespalten, ohne daß Abschwächung erfolgt, bei 34° ist trotz der vollständigen Inaktivierung die S-Abspaltung nicht größer. Die Abspaltung des S hat also mit der Inaktivierung des Insulins nichts zu tun. Nach der Best. von ZEISEL u. KIRPAL-BÜHN wird in amorphen Insulinpräparaten etwa 0,9%  $\text{CH}_3\text{-S}$  gefunden, der auf das Vorhandensein von *Methionin* ( $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -thiomethylbuttersäure) gedeutet wird. In krystallisiertem Insulin u. HCl-Insulin fehlt dieser  $\text{CH}_3\text{-S}$ , findet sich jedoch in deren Mutterlauge. Wahrscheinlich ist der methioninhaltige Körper eine indifferente Beimengung, der die Krystallisation des Insulins verhindert. Bei der Inaktivierung des Insulins mit  $\frac{1}{30}$ -n. Alkali wird eine geringe Menge  $\text{NH}_3$  oder flüchtiges Amin abgespalten. Bei krystallisiertem u. HCl-Insulin erhöht sich dessen Menge nach der Inaktivierung nicht mehr u. beträgt je nach der Aktivität des verwendeten Präparats 0,12—0,19% des Insulingewichts, beim krystallisierten Insulin ca. 0,20%, woraus sich ein Mol.-Gew. von 8000 berechnet. Aus dem  $\text{CH}_3\text{O}$ -Geh. des formolinaktivierten Insulins berechnet sich 0,4%  $\text{NH}_2$  u. ein Mol.-Gew. von mindestens 4000. Bei der Behandlung von Insulin mit  $\frac{1}{30}$ -n.  $\text{NH}_3$  bei 34° wurde innerhalb 3 Stdn. ein Abfall der Drehung u. der Wirksamkeit nicht beobachtet. 15%ig.  $\text{NH}_3$  inaktivierte in 4 Stdn. bei 80° vollständig, bei 34° zu 85%. 0,1-n. HCl u. Zn inaktivieren nach 7 Stdn. nahezu vollständig, wobei die Drehung von  $-70$  auf  $-24^\circ$  fällt.  $\text{H}_2\text{S}$  verhält sich ähnlich, reagiert aber langsamer. Auch aus den Red.-Verss. ergibt sich demgemäß ein Zusammenhang zwischen Aktivität u. Asymmetriezentrum. Durch Oxydation läßt sich die Aktivität nicht regenerieren. Im ultravioletten Licht wird Insulin unwirksam. Die Absorption des Insulins im Ultraviolet läßt sich aus dem Tyrosin- u. Cystingeh. erklären. Eine charakterist. Absorptionsbande der wirksamen Gruppe im nahen Ultraviolet läßt sich nicht feststellen. Das krystallisierte Insulin zeigt keine Röntgeninterferenzen. Die Moll. sind einander

ähnlich, brauchen aber nicht ident. zu sein. Die Krystallisation des Insulins bietet keine Gewähr für die völlige Gleichmäßigkeit krystallisierter Präparate. Wenn die vermutete Iminogruppe dieselbe ist, wie die durch Alkali als  $\text{NH}_3$  abspaltbare, so wäre die wirksame Gruppe des Insulins als eine Substanz von unausgeprägtem Absorptionsvermögen gekennzeichnet, die eine säurefeste, aber alkaliempfindliche Iminogruppe in Nachbarschaft zu mindestens einem asymm. Kohlenstoffatom enthält u. an derselben Stelle leicht hydrierbar ist. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 89—119. 5/2. 1930.) GUGGENHEIM.

**J. A. Collazo und P. Rubino**, *Primäre glykogenisierende Leberwirkung peroraler Insulingaben*. Inhalt eines Vortrages. Vff. haben im Tiervers. (Kaninchen) die primäre glykogenisierende Leberwrkg. peroraler Insulingaben bewiesen. Die Glykogenanhäufung in der Leber war unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nach enteraler Insulinzufuhr bedeutend größer als nach parenteraler Insulininjektion. (Klin. Wchschr. 9. 217—18. 1/2. 1930. Montevideo.) FRANK.

**M. Bürger und H. Kramer**, *Die primäre initiale Insulinhyperglykämie nach Nebennierenexstirpation*. Auch nach Exstirpation der Nebennieren bleibt die Hyperglykämie nach intravenöser Insulininjektion nicht aus. Die initiale Insulinhyperglykämie ist also eine direkte Folge der Einw. des Insulins auf die Leber. (Ztschr. ges. exp. Medizin 69. 57—63. 17/12. 1929. Osnabrück, Innere Abt. Städt. Krankenh.) WAD.

**Max Bürger**, *Die klinische Bedeutung der initialen Insulinhyperglykämie*. (Vgl. auch C. 1930. I. 1959.) Lebergesunde Personen reagierten regelmäßig nach intravenöser Insulininjektion (30—50 Einheiten) mit einer wenige Min. anhaltenden Steigerung des Blutzuckers, im Durchschnitt von 22 Verss. um 22,2%. Bei Kranken mit Lebercirrhose oder bei Fällen von schwerem Ikterus ist diese Hyperämie minimal u. betrug durchschnittlich 2,7 bzw. 5,7%. Bei Myxödemkranken, bei denen ein hoher Glykogenvorrat in der Leber zu erwarten ist, betrug die Hyperglykämie z. T. bis zu 70%. Vorbehandelte u. diätet. geordnete Diabetiker reagierten auf Insulin regelmäßig schwach bis normal, bei nicht vorbehandelten Diabetikern blieb die Hyperglykämie völlig aus. Die nach intravenöser Injektion von Insulin (Insulin WELLCOME gibt die gleichmäßigsten Resultate) auftretende Hyperglykämie ist durchaus abhängig von dem Glykogenbestand der Leber der Versuchsperson. (Klin. Wchschr. 9. 104 bis 108. 18/1. 1930. Osnabrück, Stadt Krankenhaus, Innere Abt.) WADEHN.

**Anast. A. Christomanos**, *Über den Einfluß des Insulins auf die Fettverteilung im Serum*. Insulin bewirkt eine Senkung der ungesätt. ätherlöslichen Verbindungsmengen u. des Gesamtfettes im Normalserum u. Diabetikerserum, dagegen eine Steigerung der gleichen Stoffmengen nach der Auto klavisierung des Serums. Unter Insulinwrkg. soll Fett an Eiweiß oder ähnliche Stoffe gebunden (maskiert) werden, nicht effektiv verschwinden. (Biochem. Ztschr. 214. 482—87. 22/10. 1929. Berlin, Urban-Krankenhaus.) PAAL.

**Elisio Milheiro**, *Der Aminostickstoff des menschlichen Blutes*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 2457.) Bei Abwesenheit äußerer Einflüsse ist der Amino-N des Blutes bei einem Individuum von bemerkenswerter Konstanz. Der Geh. des Blutes an Amino-N beim nüchternen Menschen schwankt von 42—70 mg im Liter. Der Geh. des Blutes an Amino-N nimmt nach den Mahlzeiten (bis zur Absorption) ab. Bei N-armer Diät sinkt der Geh. des Blutes an Amino-N sehr merklich. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 3. 164—81. Juli—Sept. 1928.) WILLSTAEDT.

**Elisio Milheiro**, *Der Aminostickstoff des menschlichen Blutes*. III. *Ausscheidung des Aminostickstoffs. Hypothesen über den Ursprung des Harnammoniaks*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Ausscheidung des Amino-N wird durch seine Menge im Blut nicht beeinflusst. Der Amino-N des Harns nimmt während der Magenverdauung zu u. während der Darmverdauung ab, aber nur, wenn die Nahrung eine genügende Menge Albuminoide enthält. Der Amino-N des Harns nimmt während Tätigkeitsperioden leicht zu. — Der Ammoniakgeh. des Harns wird durch Tätigkeit u. Mahlzeiten ebenfalls beeinflusst. Seine Schwankungen verlaufen denen des Amino-N umgekehrt. Wahrscheinlich ist der Amino-N des Blutes der Vorläufer des Ammoniaks im Harn. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 4. 27—47. Jan.—April 1929. Porto, Med. Fakult.) WILLSTAEDT.

**M. K. Dalmatow**, *Der Reststickstoff des Blutes und der Organe und das Reservealkali des Blutes bei experimenteller Urämie*. An Hunden vorgenommene Verss. über die Retention des Rest-N im Blut u. in Organen bei experimenteller Urämie ergaben folgendes: Der Rest-N der Organe ist in der Norm etwa 5—6-mal höher als

im Blut. Die Anhäufung des Rest-N im Blut erfolgt bei experimenteller Urämie im allgemeinen gleichmäßig, manchmal auch sprunghaft. Der Rest-N der Organe u. der Cerebrospinalfl. steigt bei experimenteller Urämie, in der Leber u. Niere mehr als im Gehirn. Die relative Anhäufung des Rest-N ist im Blut u. in der Cerebrospinalfl. bei Urämie größer als in den Organen. Die Anhäufung des Rest-N im Organismus bei Urämie kann in zweierlei Richtung vor sich gehen: 1. vorwiegende u. frühere Anhäufung im Blut, 2. vorwiegende u. frühere Anhäufung in den Organen. Die Reservealkalität des Blutes nimmt bei Urämie ab. (Journ. exp. Biologie Med. [russ.: Shurnal exp. Biologii i Mediziny] **11**. Nr. 31. 8—17. 1929. Moskau.) SCHÖNFELD.

**Emmerich Haam** und **Richard Stöhr**, *Über den Phosphorgehalt des Blutes beim infektiösen Hühnersarkom (Peyton Rous)*. Während der P-Geh. im Blute n. Hühner sehr konstant ist, schwankt er beim Sarkomhuhn ziemlich stark. Das Maximum der Erhöhung des P-Quotienten wurde in der 1. u. 2. Woche nach der Überimpfung gefunden, zu einer Zeit, wo der Tumor kaum oder eben nachweisbar war. Vff. erblicken in diesem veränderten chem. Verh. tumorkrankter Individuen ein wichtiges differentialdiagnost. Moment. (Klin. Wchschr. **8**. 2382. 17/12. 1929. N. J., Physiatrie Inst. Wien, Univ.) FRANK.

**Hans Jacoby**, *Der Einfluß von Nahrungsmitteln auf den Gallenfarbstoffspiegel des Blutes. Grundlagen für ein Probefrühstück zur Funktionsprüfung der Leber*. Vff. prüfte eine Reihe von Nahrungsmitteln bzgl. ihrer Wrkg. auf die Steigerung des Blutbilirubins, wobei sich das *Bigelb* als ganz besonders befähigt erwies, das Blutbilirubin innerhalb 3 Stdn. in die Höhe zu treiben. (Klin. Wchschr. **9**. 307—08. 15/2. 1930. Köln, Univ.) FRANK.

**O. W. Barlow**, *Der Einfluß von Rindermuskeln, Rinderleber und Leberextrakt auf die Anämie bei hungernden oder an der Reiskrankheit leidenden Tauben*. Die Wirksamkeit auf die Blutregeneration fiel in folgender Reihe: reines Körnerfutter, Rindfleisch, 75% Rindfleisch u. 25% Leber, 25% Rindfleisch u. 75% Leber. — Körnerfutter enthält besonders wenig B-Vitamin. — Leberextrakt, der für menschliche Therapie empfohlen wird, zu einer Kost von poliertem Reis zugesetzt, wirkte nicht einmal in der 10-fachen Menge, wie sie für den Menschen vorgeschrieben wird. (Amer. Journ. Physiol. **91**. 429—35. 1/1. 1930. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., School of Med., Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

**H. S. Mayerson** und **Henry Laurens**, *Versuche über die Anämie nach Acetylphenylhydrazin bei Hunden*. Hunde erhielten 40—100 mg Acetylphenylhydrazin (*Pyrodin*) auf 100 ccm Geh. an roten Blutkörperchen subcutan injiziert. Die Anämie war am ausgesprochensten zwischen dem 5. u. 9. Tage nach der Injektion; die roten Blutkörperchen u. Hämoglobin waren auf 33 u. 67% des n. Wertes gesunken. Erholung pflegte zwischen dem 12. u. 16. Tage zu beginnen u. etwa nach 3—5 Wochen vollendet zu sein. — Der Geh. an Retikuloeyten steigt 2—3 Tage nach der Injektion auf etwa das Doppelte an u. erhebt sich bei Beginn der Erholung erneut um etwa 33%. — Die weißen Blutkörperchen sind um 50—100% auf der Höhe der Anämie vermehrt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **27**. 81. Nov. 1929. New Orleans, Labor. of Physiol., School of Med., Tulane Univ.) WADEHN.

**W. R. Skljär**, *Einfluß des kolloidalen Arsenpräparats „Ardiacol“ auf das Kaninchenblutbild*. Die Wrkg. des Ardiacols äußert sich in einer rascheren Regeneration der Erythrocyten. 0,05—0,06 pro kg wird von Kaninchen leicht vertragen. (Journ. exp. Biologie Med. [russ.: Shurnal exp. Biologii i Mediziny] **11**. Nr. 29. 21—29. 1929. Moskau.) SCHÖNFELD.

**E. Kohn-Abrest** und **Lupu**, *Schicksal der Cyanwasserstoffsäure im Blut*. Von Glucose befreites u. mit 300 mg Glucose pro 200 ccm versetztes Schweineblut bzw. Blutsrum wurden mit je 24 mg HCN behandelt u. die HCN-Verluste bei 20 u. 37° beobachtet. Bei 20° trat bei glucosefreiem Serum nach 7 Tagen kein HCN-Verlust ein, glucosehaltiges Serum verlor nach 2 Tagen 31, nach 7 Tagen 70,1% des zugesetzten HCN. Bei 37° verlor glucosefreies Serum nach 7 Tagen 17,1% HCN, glucosehaltiges Serum 88,5% des HCN. Glucosefreies Blut verlor bei 20° nach 7 Tagen 10,8% glucosohaltiges Blut 21,8% des HCN. Bei 37° waren die Verluste resp. 26,2 u. 82,7%. Die Abwesenheit von HCN im Blut von Vergifteten läßt sich nicht auf den Einfluß des Blutzuckers zurückführen. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 362—64. 1928.) SCHÖNF.

**L. M. Krasnjanski**, *Tageschwankungen des Blutzuckergehalts bei Menschen*. (Journ. exp. Biologie Med. [russ.: Shurnal exp. Biologii i Mediziny] **11**. Nr. 30. 33—36. 1929. — C. 1929. I. 2199.) SCHÖNFELD.

**H. Bierry**, *Untersuchungen über die Natur des Proteinzuckers*. Gereinigte Eiweißkörper des Blutplasmas wurden bei 120° im Autoklaven der Einw. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterzogen; nach Neutralisierung der abgekühlten Lsg. u. Entweißung wird die im Vakuum eingeengte Fl. mit konz. A. versetzt, das alkoh. Filtrat ergibt nach Verdampfung des A. im Vakuum einen Rückstand, der wieder mit A. aufgenommen wird; daß der Wrkg. so fortschreitend zu einer farblosen, rechtsdrehenden, stark reduzierenden Lsg., aus der außer den bereits früher isolierten Zuckern, d-Glucose u. d-Mannose, noch ein drittes Kohlehydrat gewonnen werden konnte, von dem Vf. annimmt, daß es sich um Galaktose handelt; weitere Unters. sollen die Natur dieses Zuckers bestimmen. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 1066—68. 13/8. 1930.) H. WOLFF.

**E. Hartmann und St. Weiss**, *Über die Wirkung der Alkaloide auf die Blutgerinnung*. Die Verss. erstrecken sich auf *Atropin, Pilocarpin, Strychnin, Cholin, Chinin, Nicotin, Cocain, Pikrotoxin* u. *Ephelonin*. Es stellte sich heraus, daß die Wrkg. der Alkaloide lediglich von ihrer absol. Menge abhing. Wurden beispielsweise 0,5 cem recalcifiziertes Oxalatplasma mit physiolog. NaCl-Lsg. auf das zehnfache verdünnt, so blieb die zur Gerinnungshemmung erforderliche Alkaloidmenge die gleiche. Es ergab sich, daß die geprüften Substanzen sämtlich eine Blutgerinnungsverzögerung hervorriefen, wobei der Effekt lediglich durch ihre absolute Menge bedingt war. Ihr Wirkungsmechanismus wich wesentlich von den bekannten gerinnungshemmenden Substanzen, wie *Hirudin*, Heparin ab. Vff. nehmen an, daß die Alkaloide entweder durch katalyt. oder durch ihre fermentvergiftenden Fähigkeiten imstande sind, den n. Verlauf der Blutgerinnung aufzuhalten. (Klin. Wchschr. 9. 347—49. Febr. 1930. Breslau, Wenzel-Hanke-Krankenh.) FRANK.

**V. Ducceschi**, *Geschichtete Sedimentierung von Erythrocytensuspensionen*. Wird Citratblut mit formolhaltiger 1%ig. NaCl-Lsg., Ringer- oder Tyrodelslg. verdünnt u. in gewöhnlichen Reagensgläsern bei niederer Temp. (nicht über 10°) stehen gelassen, so ist bisweilen eine schichtenförmige Sedimentierung der *Erythrocyten* zu beobachten. In Röhren größeren oder kleineren Durchmessers u. bei Temp. über 20° tritt Schichtung selten oder gar nicht ein. Öfter als bei Formolzusatz erfolgte Schichtung bei Zusatz kleiner Mengen Gelatine, Traubenzucker, Seife oder Glycerin zu den Suspensionsfl. Negative Proben geben, wenn sie nach 24—48 Stdn. geschüttelt werden, manchmal am nächsten Tage die charakterist. Schichtungen. Die Schichten bestehen aus zahlreichen *Erythrocyten*, die z. T. durch die Wrkg. der Suspensionsfl. verändert sind, ferner aus einigen weißen Blutkörperchen u. Blutplättchen. Wesentlich für das Phänomen sind jedoch die *Erythrocyten*. — Die Beobachtungen sind mit keiner der bekannten, für leblose Suspensionen aufgestellten Theorie befriedigend zu erklären. (Kolloid.-Ztschr. 48. 78—79. Mai 1929. Padua, Physiolog. Inst.) KRÜGER.

**P. Lecomte du Noüy**, *Transmission und Beugung von Licht durch normales Serum als Funktion der Temperatur*. (Vgl. C. 1929. II. 444.) Messung des von den Moll. u. Teilchen im Serum absorbierten u. im rechten Winkel gestreuten Lichtes bringt einen weiteren Beweis für die starken physiko-chem. Veränderungen bei ca. 55°. 10 Min. langes Erhitzen auf 55° bedingt keine Zunahme im gestreuten Licht, bei 10 Min. auf 60° etwa Verdreifachung. Wird nach der RALEIGH'schen Formel die gestreute Lichtmenge mit dem Vol. des streuenden Teilchens in Beziehung gesetzt u. werden die Daten für verschiedene Temp. gegen die Erhitzungsdauer aufgetragen, so verflachen sich die Kurven bei ca. 40 Min. Werden dieselben Daten gegen die Temp. aufgetragen, so sind die Kurven parallel, u. die Zunahme des Teilchenvol. bei 5, 10, 20 oder 40 Min. langem Erhitzen ist der Temp. sehr nahe proportional. Die Unters. des gestreuten Lichtes ist eine viel empfindlichere Methode zum Studium der Vorgänge im Serum als die Unters. des durchgelassenen Lichtes. (Science 71. 108. 24/1. 1930. Paris, Inst. Pasteur.) KRÜGER.

**Walther F. Goebel und Oswald T. Avery**, *Chemo-immunologische Studien an Kohlehydratproteinverbindungen*. I. *Die Synthese von p-Aminophenol-β-glucosid, p-Aminophenol-β-galaktosid und ihre Kupplung mit Serumglobulin*. Die Glucoside wurden dargestellt durch Umsetzung von Acetobromglucose mit dem Ag-Salz des p-Nitrophenols, alkal. Verseifung u. Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe zur NH<sub>2</sub>-Gruppe. — Das Ag-p-Nitrophenolat wurde hergestellt durch Schütteln einer absol. äth. Lsg. von p-Nitrophenol mit Ag<sub>2</sub>O. Ziegelrotes Krystallpulver. — *Tetracetylnitrophenol-β-glucosid*, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>N, aus Acetobromglucose mit Ag-Nitrophenolat in Xylol bei 20°, aus absol. A. Krystalle vom F. 172—173°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = —40,8° (Chlf.; c = 1,055), unl. in W., ll. in Xylol. Wird von verd. Säuren leicht zu p-Nitrophenol u. Tetracetylglucose hydroly-

siert. Daraus mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in W. bei  $4^\circ$  *p-Nitrophenol- $\beta$ -glucosid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ , aus absol. A. Krystalle vom F.  $165^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -79,6^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $c = 0,974$ ). — Daraus durch Hydrierung mit Pt in 95%ig. A. *p-Aminophenol- $\beta$ -glucosid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$ , aus absol. A. Krystalle vom F.  $160-161^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -64,1^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $c = 0,867$ ). Wird von verd. Säuren u. Alkalien leicht hydrolysiert. Gibt nach der Diazotierung mit  $\alpha$ -Naphthol in alkal. Lsg. einen glänzenden roten Azofarbstoff. — *Tetracetyl-p-nitrophenol- $\beta$ -galaktosid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_{12}\text{N}$ , aus absol. A. lange, hellgelbe Nadeln vom F.  $144-145^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -8,3^\circ$  (Chf.;  $c = 1,022$ ). — *p-Nitrophenol- $\beta$ -galaktosid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ , aus absol. A. Nadeln vom F.  $181-182^\circ$ . — *p-Aminophenol- $\beta$ -galaktosid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$ , aus absol. A. Krystalle vom F.  $158-159^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -40,5^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $c = 0,914$ ). Zur Kupplung mit den Aminophenolglucosiden wurde Serumglobulin aus n. Pferdeserum verwendet, das durch Fällung mit Essigsäure, Lösung in physiolog. NaCl-Lsg. u. nochmalige Fällung gereinigt wurde. Die Kupplung mit den diazotierten Glucosiden erfolgt in alkal. Lsg. bei  $0^\circ$  in 30 Min. Die Azoverb. fällt mit  $1/50$ -n. HCl aus, wird durch Extraktion mit physiolog. NaCl-Lsg. gereinigt, dann in physiolog. NaCl-Lsg. vorsichtig durch Zusatz von  $1/20$ -n. NaOH in Lsg. gebracht, dialysiert u. im Vakuum eingetrocknet. Das *Diazophenolglucosidprotein* zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -43,2^\circ$  (physiolog. NaCl-Lsg.,  $c = 0,9725$ ), das *Diazophenolgalaktosidprotein*  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -30,7^\circ$  ( $c = 0,52$ ). Das *Glucoprotein* lieferte nach der Hydrolyse 17% reduzierende Zucker, berechnet als Glucose, das Galaktosid 10%<sub>0</sub>. (Journ. exp. Med. **50**. 521—31. 1/10. 1929. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

OHLE.

**Oswald T. Avery** und **Walther F. Goebel**, *Chemo-immunologische Studien an Kohlehydratproteinverbindungen*. II. *Immunologische Spezifität der synthetischen Zucker-eiweißantigene*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. Mitteilung beschriebenen Kupplungsprodd. von diazotiertem *p-Aminophenol- $\beta$ -glucosid* u. -galaktosid mit Albumin (Ei), u. Globulin (aus Pferdeserum) lösen nach der Injektion in Kaninchen die Bldg. von spezif. Antikörpern aus. Es entstehen dabei zwei verschiedene Antikörper, der eine ist auf die Zuckerkomponente abgestimmt, der andere auf denjenigen Anteil des Proteins, der nicht mit dem diazotierten Glucosid reagiert hat. Das mit Phenol- $\beta$ -glucosidazoglobulin gewonnene Immuneserum gibt spezif. *Präcipitinkk.* mit Phenol- $\beta$ -glucosidoazoglobulin selbst u. mit Phenol- $\beta$ -glucosidoazalbumin, aber nicht mit Phenol- $\beta$ -galaktosidoazalbumin, u. umgekehrt. Phenol- $\beta$ -galaktosidoazoglobulin gibt zwar auch eine Präcipitinkk., jedoch gelangt hierbei nur der durch das Globulin induzierte Antikörper zur Rk. — Die freien Aminophenolglucoside u. -galaktoside regen nicht die Bldg. von Antikörpern an, wirken aber als *Haptene*, d. h., sie verhindern spezif. die Präcipitinkk. der entsprechenden Immunsersa. Die Fällung des mit Glucoprotein erzeugten Immuneserums mit Glucoprotein tritt also nicht ein, wenn dem Immuneserum vorher das *p-Aminophenolglucosid* zugesetzt wird. *p-Aminophenolgalaktosid* wirkt in diesem Falle nicht, wohl aber bei Immunsersa, die mit dem Galaktoprotein erzeugt worden sind. Die Bldg. von Immunkörpern durch Kohlehydrate erfolgt also nur, wenn diese an Eiweiß gebunden sind. Schon so geringe ster. Unterschiede, wie sie bei Glucose u. Galaktose bestehen, sind von maßgebender Bedeutung für die Spezifität der Proteinrk. — Durch spezif. Absorption mit Protein gelingt es, die beiden Antikörper zu trennen. Das mit *Glucoalbumin* erzeugte Immuneserum scheidet bei Behandlung mit Albumin zunächst den *Albuminantikörper* aus, während der *Glucoalbuminantikörper* gel. bleibt, u. erst auf Zusatz von Glucoalbumin oder Glucoglobulin gefällt wird. (Journ. exp. Med. **50**. 533—50. 1/10. 1929. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

OHLE.

**William S. Tillett**, **Oswald T. Avery** und **Walther F. Goebel**, *Chemo-immunologische Studien an Kohlehydrat-Eiweißverbindungen*. III. *Aktive und passive Anaphylaxie mit synthetischen Zuckerproteinen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die in der 1. Mitt. beschriebenen *Zucker-Eiweißverb.* sind auch dazu befähigt, bei Meerschweinchen *Anaphylaxie* in spezif. Weise hervorzurufen. Die Sensibilisierung kann akt. u. passiv erfolgen. Die *Aminophenolglucoside* selbst erzeugen bei den sensitivierten Meerschweinchen *keine anaphylakt.* Schock, können aber die anaphylakt. Erscheinungen verhindern. Jedoch ist diese Schutzwirkg. nur von kurzer Dauer (2 Stdn.), aber ebenso spezif. wie die anaphylakt. (Journ. exp. Med. **50**. 551—67. 1/11. 1929. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

OHLE.

**Shoji Nishimura**, *Die Antikörperbildung durch Polysaccharide*. Durch Komplementbindungsverss. wird gezeigt, daß Inulin, l. Stärke u. Dextrin bei der Injektion in Kaninchen spezif. Antikörper erzeugen, jedoch geben alle so gewonnenen Immunsersa

eine negative Fällungsreaktion. Von den Dextrinen regen nur solche die Bildung der Antikörper an, welche in ihrem Bau der Stärke noch nahe stehen. Die Antikörperbildung erfolgt bei allen drei Kohlenhydraten auch ohne Vehikel. Nur beim Dextrin findet die Immunkörperbildung schneller u. besser statt, wenn es zusammen mit Meerschweinchen Serum injiziert wird. Inulin ist als Antigen am stärksten wirksam, dann folgen 1. Stärke u. schließlich Dextrin. — Alle drei Polysaccharide gaben negative Proteinfärbereaktionen. Alle enthielten jedoch N. Der N-Geh. der 1. Stärke ist zum großen Teil auf Proteine zurückzuführen. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß dieser geringe Eiweißgehalt bei der Antikörperbildung eine Rolle spielt. (Journ. exp. Med. 50. 419—30. 1/10. 1929. Tokio, Kitasato-Inst. for Infectious Diseases.) OHLE.

**K. Landsteiner und J. van der Scheer, Serologische Differenzierung sterischer Isomere.** (Weinsäurehaltige Antigene.) II. (vgl. C. 1928. II. 2259.) In Fortsetzung ihrer Immunisierungsstudien haben Vff. neue Antigene dargestellt, u. zwar durch Kupplung von diazotierter p-Aminotranilsäure mit geeigneten Proteinen. Die direkte Kondensation der 3 Weinsäuren mit p-Phenylendiamin gelang nicht. Dagegen konnten die Mono-p-nitroanilide durch Erhitzen der 3 Weinsäuren mit p-Nitranilin bei 170°, dann bei 155—160° in guter Ausbeute gewonnen werden. p-Nitroanilid der Lävoweinsäure,  $C_{10}H_{10}O_7N_2$ , aus W. feine gelbe Nadeln vom F. 211—212°,  $[\alpha]_D^{22} = -120^\circ$  ( $CH_3OH$ ; c = 1). — Dextro-p-nitrotartrianilsäure, aus W. feine gelbe Nadeln vom F. 212 bis 213°,  $[\alpha]_D^{22} = +120^\circ$  ( $CH_3OH$ ; c = 1). — Meso-p-nitrotartrianilsäure, aus W. hellgelbe mkr. Plättchen vom F. 193—194°. — Die entsprechenden Aminoverbb. wurden durch Red. mit Zn-Staub u. HCl bei Zimmertemp. gewonnen. Lävop-aminotartrianilsäure,  $C_{10}H_{12}O_5N_2$ , aus W. mkr. Nadeln oder Platten,  $[\alpha]_D^{25} = -98,6^\circ$  (als Hydrochlorid in W.). — Dextrop-aminotartrianilsäure, aus W. mkr. Nadeln oder Platten,  $[\alpha]_D^{25} = +99,2^\circ$  (als Hydrochlorid in W.). — Mesop-aminotartrianilsäure, aus W. mkr. rechteckige Plättchen. Alle drei Verbb. schwärzen sich bei 285°, ohne zu schm. Die 3 Aminoverbb. wurden in üblicher Weise diazotiert u. in Ggw. von  $Na_2CO_3$  mit Pferdeserum gekuppelt. Dauer 2,5 Stdn. Die Mesoverb. kuppelt schneller als die opt.-akt. Formen. Reinigung durch Fällung mit verd. HCl, Lösen in  $Na_2CO_3$ -Lsg. u. Fällung mit viel A. — Die Azoverbb. aus Pferdeserum dienen zur Immunisierung der Kaninchen, während zum Nachweis der Antikörper in analoger Weise hergestellte Azoverbb. aus Hühnerserum verwendet wurden. Dieses Verf. schließt eine Täuschung durch nebenher gebildete reine Proteinantikörper aus, so daß die beobachtete Spezifität der Fällungsreaktion ausschließlich auf die Weinsäurekomponente zurückzuführen ist. Das mit dem l-Antigen (= Lävotartrianilsäureazoprotein) hergestellte l-Immunserum gibt nur mit dem l-Antigen, nicht mit dem d-Antigen eine Fällung, u. umgekehrt spricht das d-Immunserum nur auf das d-Antigen an, dagegen zeigen beide Immunsera keine ausgesprochene Spezifität gegenüber dem m-Antigen (Mesotartrianilsäureazoprotein). Dagegen ist die Spezifität des m-Immunserums stark ausgeprägt. Es reagiert nur mit dem m-Antigen. — Noch stärker kommt die Spezifität der Immunsera bei den Verss. zum Ausdruck, die Fällungen durch Zusatz verschiedener verwandter Stoffe zu verhindern. Weder die 3 Weinsäuren selbst, noch Bernsteinsäure, l-Äpfelsäure, d,l-Äpfelsäure, Milchsäure, Benzoesäure oder Essigsäure entfalten eine spezif. hemmende Wirksamkeit. Dagegen wird die Fällung des l-Immunserums spezif. aufgehoben von l-p-Aminotartrianilsäure u. l-p-Nitrotartrianilsäure, die des d-Immunserums durch die entsprechenden d-Formen der Tartrianilsäuren, u. die des Mesoimmunserums durch Meso-p-aminotartrianilsäure. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Antikörper nicht nur auf die Weinsäurekomponente, sondern auch auf den arom. Kern eingestellt sind. Die auf diesem Wege künstlich erzeugten Antikörper zeigen also eine ähnliche ster. Spezifität wie die Fermente. (Journ. exp. Med. 50. 407—17. 1/10. 1929. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) OHLE.

**A. Wl. Elmer und M. Scheeps, Die Behandlung des Diabetes Insipidus mit Pituitrin und Vasopressin auf endonasalem und subcutanem Wege.** Inhalt eines Vortrages. Pituitrin als Schnupfpulver übt einen günstigen Einfluß auf den Diabetes insipidus aus. Vasopressin wirkt stärker, verursacht aber unangenehme Nebenerscheinungen. (Münch. med. Wchschr. 76. 1917—20. 15/11. 1929. Lemberg, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**Barnett Sure, Nahrungserfordernisse für Fruchtbarkeit und Lactation.** XXI. Weitere Versuche über die Rolle des Weizenöls bei der Lactation. (XX. vgl. C. 1929. II. 764.) Es war noch nicht zu entscheiden, ob im Weizenöl neben dem Antisterilitätsvitamin E ein eigenes Lactationsvitamin vorkommt u. inwieweit die nach Zugabe des Weizenöls zur Standardkost eintretende Wrkg. dem in ihm ebenfalls enthaltenen Vitamin A

zuschreiben ist. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 148—50. Nov. 1929. Fayetteville, Labor. of Agricult. Chem., Univ. of Arkansas.) WADEHN.

**Ernest Tso**, *Ein Vergleich des Nährwertes von Sojabohnen-, Milch- und Kuhmilch.* Die Sojamilch enthielt Protein 4,4%, Fett 1,8%, Kohlehydrate 1,5%, Ca 0,018%, P 0,067%, Gesamtasche 0,41%. Wachsende Ratten wurden mit Sojamilch unter Zulage von Hefe u. Stärke oder Casein, Lebertran u. CaCO<sub>3</sub> u. NaCl ernährt, andere Tiere mit aus Trockenmilch hergestellter Milch mit u. ohne Zulagen aufgezogen. Sojamilch hat einen ähnlichen Geh. an Vitamin A wie Kuhmilch, ist aber reicher an Vitamin B. Besteht 22% der calor. Zufuhr aus Sojamilcheiweiß, so ist dieses dem in einer Menge von 11% der calor. Zufuhr verfütterten Kuhmilcheiweiß überlegen, in einer Menge von 14% zugefüttert, dem Kuhmilcheiweiß unterlegen. Die Zufügung von Ca-Salz u. NaCl zur Sojamilch ist notwendig, um sie vollwertiger zu machen. (Chinese Journ. Physiol. 3. 353—61. Okt. 1929. Peping, Peking Union Med. Coll. Div. of Pediatr., Departm. of Med.) WADEHN.

**St. Engel**, *Zur Praxis der Säuglingsernährung mit Buttermilch.* Eledon-Trockenbuttermilch erwies sich als ein sehr gutes Präparat zur leichten u. schnellen Herst. von Buttermilch für Säuglingsernährungszwecke. (Dtsch. med. Wchschr. 56. 433. 14/3. 1930. Dortmund, Städt. Krankenh.) FRANK.

**H. Menschel**, *Über eine Behandlungsmethode mit D-Vitamin (Vigantol) bei offener Lungentuberkulose.* (Vgl. auch C. 1930. I. 999.) Klin. Bericht über günstige Erfolge bei Behandlung der Lungentuberkulose mit Vigantol. Die Entzündungen gingen vielfach zurück, der Stoffwechsel wurde angeregt u. das Blutbild günstig beeinflusst. Auf die sekundäre Anämie der Tuberkulösen hat Vigantol keine Einw., seine optimale Dosis liegt bei 1—2-mal 5 Tropfen eines 1%ig. Vigantolöls. (Münch. med. Wchschr. 77. 239—42. 7/2. 1930. Zwickau i. S., Krankenstift.) FRANK.

**Benjamin Kramer, Harold G. Grayzel und M. J. Shear**, *Vitamin D bei Tuberkulose.* Tägliche Verabfolgung von 4 mg bestrahltem Ergosterin (0,0001 mg heilte Rattenrachitis) über 4 Monate u. von 7 mg über 8 Monate an tuberkulöse Kinder hatte keinen Einfluß auf den Krankheitsverlauf. Tox. Symptome wurden nicht beobachtet. Serum-Ca u. -P wurden nicht erhöht. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 144—46. Nov. 1929. New York, Pediatr. Res. Labor., Jewish Hospital of Brooklin.) WADEHN.

**John C. Brougher**, *Viosterol (bestrahltes Ergosterin) bei Behandlung von parathyroider Tetanie.* Bericht über 5 Fälle von parathyroider Tetanie, die durch Verabfolgung von Lebertran u. Viosterol von ihren Anfällen geheilt wurden oder deren Anfälle sich an Zahl u. Heftigkeit verminderten. (Journ. Amer. med. Assoc. 94. 471—73. 15/2. 1930. Vancouver, Wash.) WADEHN.

**J. Aiquier, L. Asselin, M. Kogane und G. Silvestre de Sacy**, *Veränderungen der mineralischen Zusammensetzung des Knochengewebes bei der normalen, rachitischen und geheilten rachitischen Ratte.* Bei den n. Tieren steigt bei gleichbleibendem P-Geh. der Knochen das Verhältnis von Asche zu Calcium mit zunehmendem Gew. u. Alter der Tiere. Bei den rachit. Ratten, deren Gew. am Ende des Vers. 90 g nicht überschreitet, bewahren die Knochen annähernd ihren n. Geh. an Asche, Ca u. P. Bei den rachit. Ratten von 100—110 g ist der Ca- u. P-Verlust der Knochenasche sehr bedeutend. Bei den klin., radiolog. u. histolog. geheilt erscheinenden rachit. Ratten kehrt der Mineralgeh. nicht regelmäßig wieder zur Norm zurück. Die Heilung durch bestrahltes Ergosterin u. Lebertran fällt mit einer deutlichen Remineralisation der Knochen zusammen. Der Ca-Geh. übersteigt sogar den n. Durchschnittswert. Bei den durch die bestrahlte rachitogene Kost geheilten Ratten, welche ein verlangsamtes Wachstum aufweisen, bleiben Aschen- u. P-Geh. stets gering, nur der Ca-Geh. nähert sich der Norm. Die Zulage von 5% bestrahlter Trockenmilch bewirkt eine ausgesprochenere Remineralisation als der Lebertran u. das bestrahlte Ergosterin, so daß Aschen- u. Ca-Geh. die Norm übersteigen. Diese Wrkg. der Trockenmilch zeigt sich selbst an nicht geheilten Ratten. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 334—36. 3/2. 1930.) GUGGENHEIM.

**H. Edin**, *Verdaulichkeit und Nährwert des Itaminfutters bei Kälbern.* Itaminfutter (eine nach dem Verf. von NYROP hergestellte feste Fettemulsion) soll bei der Aufzucht von Kälbern das MilCHFett ersetzen. Das Fett besteht aus 90 Teilen Sojaöl u. 10 Teilen Dorschlebertran. Zum Gebrauch wurde das Itaminfutter in abgerahmter Milch verührt. (40—50 g Futter auf 820 g Milch.) Wenn die Menge Itaminfutter 300—350 g auf 100 kg Körpergewicht überschritt, traten Verdauungsstörungen auf. Das Präparat

soll aber noch verbessert werden. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 1929. 164—83. 1929.)

WILLSTAEDT.

**H. Edin**, Fortsetzung der Untersuchungen über die Brauchbarkeit von Fettemulsionen vom Itaminfüttertyp zur Aufzucht von Kälbern. (Vgl. auch vorst. Ref.) Es werden Verss. mit Itaminfütterpräparaten verschiedener Zus. beschrieben. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Verss. haben ergeben, daß die Faktoren, die die Eigg. solcher Präparate beeinflussen, noch nicht genügend bekannt sind, bzw. bei der Fabrikation noch nicht so zu beherrschen sind, daß es möglich wäre, völlig standardisierte u. für Kälber ganz ohne Gefahr verwendbare Itaminpräparate herzustellen. (Kungl. Landbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 1929. 763—93. Stockholm, Zentralanst. f. landwirtschaftl. Versuchswesen.)

WILLSTAEDT.

**J. Lefèvre und A. Auguet**, Die Beeinflussung des Stoffwechsels durch die Feuchtigkeit der Luft. Über den Hypotonus im warmfeuchten Milieu. (Vgl. C. 1929. I. 1970.) In einer geeigneten calorimetr. Kammer wurde durch Verss. am Schaf festgestellt, bis zu welchem Grade der Feuchtigkeitszustand der Luft gesteigert werden kann, ohne die Abgabe von Calorien durch Verdampfung zu verändern u. ob der homöotherme Organismus Störungen erleidet, wenn sich die w. Atmosphäre der Sättigung nähert. Bis zu 80—85% Feuchtigkeit kann das Tier ungehemmt seine Verdampfungs-Wärme entwickeln u. dieselbe von 26 auf 38 Calorien erhöhen. Erreicht jedoch die Luftfeuchtigkeit 90% u. mehr, so erschwert sich die Verdampfung u. die Abgabe der Wärme immer mehr. Um im Wärmegleichgewicht zu bleiben, vermindert der Organismus seinen Stoffwechsel von 80 auf 65 Calorien. Es folgt daraus, daß sich der Grundumsatz bei erhöhter Außentemp. erniedrigen kann, ohne daß patholog. Verhältnisse vorhanden sind. Die Tatsache gibt ferner eine Erklärung für den physiolog. Hypotonus, der sich in feuchtwarmem Klima u. in schlecht ventilierten w. Räumen einstellt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 326—28. 3/2. 1930.)

GUGGENHEIM.

**K. Felix**, Die Oxydation der Harnsäure im Tierkörper. Vortrag. (Klin. Wehschr. 9. 292—95. 15/2. 1930. München.)

FRANK.

**E. Toenniessen**, Die Bildung der Bernsteinsäure aus Brenztraubensäure bei der Durchströmung überlebender Säugetiermuskulatur. Brenztraubensäure geht bei der Durchströmung von Säugetiermuskulatur in Bernsteinsäure über, wobei regelmäßig Ameisensäure nachweisbar ist. Es entsteht höchstwahrscheinlich zunächst unter Dehydrierung ein Polymerisationsprod. der Brenztraubensäure, welches durch hydrolyt. Spaltung in Ameisensäure u. Bernsteinsäure zerfällt. (Klin. Wehschr. 9. 211—13. 1/2. 1930. Kassel, Landeskrankenh.)

FRANK.

**E. O. Gaeßler**, Zur Frage der Beteiligung des Retikuloendothels der Leber an der Resynthese der Milchsäure. Kaninchen erhielten 6 ccm 5%ig. Milchsäure in die Ohrvene injiziert. Der Milchsäurespiegel des Blutes steigt schnell an u. beginnt bereits nach wenigen Min. zu sinken. Ist das Retikuloendothel in der Leber blockiert (durch intravenöse Tuscheinjektion), so erfolgt das Absinken des Milchsäurespiegels wesentlich langsamer als n. Dem Retikuloendothel der Leber kommt daher eine wesentliche Rolle bei der Resynthese der Milchsäure zu. Die bei letaler Puerperalsepsis beobachtete Steigerung der Blutmilchsäure muß auf eine Schädigung vorwiegend des retikuloendothelialen Gewebsteils der Leber zurückgeführt werden. Die beschriebene Milchsäurebelastung kann als Funktionsprobe des Retikuloendothels der Leber benutzt werden. (Ztschr. ges. exp. Medizin 69. 105—12. 17/12. 1929. Dresden, Staatl. Frauenklinik.)

WADEHN.

**R. Fosse, A. Brunel und P. de Graeve**, Neue Fermentation von Harnsäure, die durch Leber verschiedener Tiere bewirkt wird. Bei Einw. einer 2%ig. Suspension von frischer Pferdeleber auf harnsaurer Kalium wird eine vollständige Überführung der Harnsäure in Allantoin beobachtet. Bei dem Vers. muß die ohne Zusatz von Harnsäure durch die Leber selbst gebildete Menge Allantoin in Abzug gebracht werden. Bei folgenden Tieren (Leber) wurde eine andersartige Umwandlung der Harnsäure, nämlich Bldg. von Allantoinsäure, beobachtet: *Rana viridis*, *Rana temporaria*, *Raja clavata*, *Raja punctata*, *Cyprinus carpio*, *Tinca vulgaris*, *Gadus merlangus*, *Scomber scombrus*, *Clupea harengus*, *Mullus barbatus*, *Pleuronectes limanda*. Bei diesen Tieren war bereits früher das Vorhandensein von Allantoinase nachgewiesen. Zum Nachweis der Bldg. von Allantoinsäure schüttelt man 100 ccm einer Lsg. von harnsaurem Kalium (entsprechend 1,008 g Harnsäure pro l) mit 2 g gemahlener Leber u. 1 ccm  $\text{CHCl}_3$  bei 40° in Ggw. einer großen Menge Luft in Gefäßen mit eingeschlifenen Glasstopfen.



Es gibt also zwei Wege des Harnsäureabbaues: in einem Fall (bei Pflanzen u. gewissen Tieren) nur Bldg. von Allantoin unter dem Einfluß der *Uricase*, im anderen Falle weitere Umwandlung unter Einfluß der Allantoinase zu Allantoinensäure. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 79—82. 6/1. 1930.)

HESSE.

**Hsi-Chang und Schmorl. M. Ling, Untersuchungen über den Glutathiongehalt des Magens.** Die Unterschiede im Glutathiongehalt der einzelnen Magenteile u. die Veränderungen, die während der Verdauung u. nach Histamin auftreten, sind unerheblich. Die Werte schwanken zwischen 50—80 mg SH pro 100 g Gewebe. (Chinese Journ. Physiol. 3. 341—50. Okt. 1929. Peking, Peking Union Med. School, Departm. of Physiol. a. Med.)

WADEHN.

**Gustav Embden, Julie Hefter und Margarete Lehnartz, Untersuchungen über das Verhalten der Pyrophosphorsäure und des Lactacidogens bei der Muskelarbeit.** Froschgastrocnemien, welche durch schonende Reizung unter Aufspaltung der Pyro- zu Orthophosphorsäure ermüdet worden waren, bilden bei der Erholung unter Luftzutritt die  $H_4P_2O_7$  wieder zurück. Die ermüdeten u. erholten Muskeln zeigten den gleichen hohen Lactacidogengeh. Bei stärkerer Reizung bleibt die Rückverwandlung von  $H_3PO_4$  in  $H_4P_2O_7$  aus. Die nach schonender Reizung zurückgebildete  $H_4P_2O_7$  übertrifft bisweilen die gleichzeitig verschwindende  $H_3PO_4$ , was durch eine während der Erholung stattfindende Abspaltung von  $H_4P_2O_7$  aus einer noch nicht bekannten Vorstufe erklärt werden kann. Bringt man belastete u. unbelastete Gastrocnemien in fl. Luft zur Kontraktion, so besitzen beide ungefähr den gleichen Geh. an Lactacidogen. Die ersteren weisen jedoch einen höheren Geh. an Phosphorsäure ( $H_3PO_4$  u.  $H_4P_2O_7$ ) auf, welche wahrscheinlich der Muskeladenylsäure bzw. Inosinsäure entstammt. Die im erschlafften Zustande erfrorenen Muskeln zeigen gegenüber den kontrahierten einen erheblichen Mehrgeh. an Hexosemonophosphorsäure bei gleichzeitiger Minderung der  $H_4P_2O_7$  u.  $H_3PO_4$ . Die Minderung der  $H_4P_2O_7$  ist wahrscheinlich durch den Wiederaufbau einer weiteren organ. Phosphorsäurevorstufe mitbedingt. Der reversiblen Spaltung der übrigen phosphorsäurehaltigen Tätigkeitssubstanzen im Kontraktionsmoment entspricht also die reversible Synthese der Pyrophosphorsäure (oder der Adenylsäurepyrophosphorsäure) bei der Kontraktion. Der Aufbau von Pyrophosphorsäure im Kontraktionsmoment muß ebenso wie die Spaltung der Hexosemonophosphorsäure in Hexose u. Phosphorsäure, die Desaminierung der Muskeladenylsäure u. der Zerfall des Phosphokreatins auf die  $[H^-]$  in der Richtung der Alkalisierung einwirken. (Ztschr. physiol. Chem. 187. 53—83. 5/2. 1930. Frankfurt, Univ.)

GUGGENHEIM.

**F. Haffner, Die biologischen Wirkungen der sichtbaren und ultravioletten Strahlen.** Über die Einzelheiten der biolog. Strahlenwrkg. sind heute nur unbestimmte theoret. Vorstellungen möglich. Sicher gelten die Gesetze der Photochemie auch im biolog. System, doch sind sie hier durch die Besonderheit der Struktur u. der Zus. modifiziert; die Bedeutung der Absorption des Wrkg.-Substrats kann durch die Absorption vorgeschalteter Strukturteile vollständig verdeckt sein. Infolge der Zus. der biolog. Objekte aus leicht oxydablen Substanzen stehen Oxydationsvorgänge im Vordergrund. Die Transformierung der von dem Wrkg.-Substrat absorbierten Energie bis zum biolog. faßbaren Primäreffekt geschieht teils photochem., teils auf dem Umwege über Wärmebldg. Nach dem ersten Modus verlaufen die spezif. biolog. Strahlenwrkgg. Die meisten am tier. Organismus in die Augen fallenden Erscheinungen nach Bestrahlung stellen einen hinsichtlich der Ursache ganz unspezif. Wrkg.-Komplex dar; es handelt sich, soweit man heute sieht, um Folgeerscheinungen einer durch Licht erzeugten Zellschädigung, die wiederum auf eine unspezif. Eiweißdenaturierung als Primäreffekt zurückgeht. Die neue Erkenntnis von der Möglichkeit einer spezif. *photogenet. Vitaminbldg.* im Organismus (Entstehung des D-Vitamins bei Ultraviolettbestrahlung) muß nunmehr dazu auffordern, zwischen dem unspezif. Wrkg.-Komplex nach weiteren spezif. Wrkgg. zu fahnden, womöglich solche zu erzeugen. (Strahlentherapie 34. 558—63. 4/12. 1929. Tübingen, Univ.)

WRESCHNER.

**Georges Lakhovsky, Erklärung der therapeutischen Wirkung der offenen oscillierenden Ströme auf den Organismus von Lebewesen.** In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. 1929. II. 2211) wurden die oscillierenden Ströme bei verschiedenen Krankheitsfällen mit sehr gutem Erfolg angewandt. Vermutlich wirken diese Ströme auf den Organismus in gleicher Weise ein, wie der Radiozellenoscillator des Vfs. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 657—58. 25/2. 1929.)

SCHÖNFELD.

**Carl Bachem**, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (Juli bis September 1929)*. Forts. von C. 1929. II. 3161. (Ztrbl. inn. Med. 50. 1121—25. 1137—50. 30/11. 1929.) PFLÜCKE.

**R. A. Lyon** und **T. E. Reynolds**, *Beschleunigung der Heilung durch Benzoylperoxyd und andere Mittel*. Hautstellen wurden durch Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  oder durch Berühren von h. Metall gereizt u. der Verlauf der Entzündung nach Bestreichen dieser Stellen mit Benzoylperoxyd, Benzoylperoxyd + Äthylaminobenzoat u. andern Mitteln, wie Zinksalbe, Tannin, beobachtet. Ein endgültiges Urteil konnte nicht abgegeben werden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 122—24. Nov. 1929. San Francisco, Dep. of Pharm., Univ. Calif., Med. School.) WADEHN.

**H. Chükri**, *Versuche über die Einwirkung von Novasurol auf die Trichineninfektion der Ratte*. Im Rattenvers. übte Novasurol keine schädigende oder abtötende Wrkg. auf Darm-, Blut- u. Muskeltrichinen aus. Eine wesentliche Beeinflussung des Krankheitsverlaufes der Rattentrichinen durch Novasurolinjektionen konnte nicht festgestellt werden. (Klin. Wchschr. 9. 298—99. 15/2. 1930. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) FRANK.

**Olga Lestschinskaja**, *Über den Einfluß des Nicotins auf die Körpertemperatur und über den Mechanismus seiner Einwirkung*. Kaninchen u. Meerschweinchen erhielten subcutan 1 mg Nicotin pro kg Körpergewicht z. T. über viele Wochen injiziert. Bedeutende Gewichtsänderungen blieben aus, bei vielen Weibchen kam es zur Unterbrechung der Schwangerschaft. 1—2 Stdn. nach der Injektion sank die Körpertemp. der Tiere in den meisten Fällen, z. Teil um 1—2°, ab. Diese Temp.-Senkung ist nicht durch eine vermehrte Wärmeabgabe hervorgerufen. Nach Durchtrennung der Halsteile der sympath. Nerven ist die Senkung der Körpertemp. wesentlich schwächer u. bleibt nach Durchschneidung der Vagusnerven völlig aus. Das Nicotin dürfte also über das Zentralnervensystem die Wrkg. auf den Wärmeaustausch entfalten. (Ztschr. ges. exp. Medizin 69. 14—28. 17/12. 1929. Moskau, Labor. f. exp. Biol. Staatsinst. f. Arbeiterschutz.) WADEHN.

**H. H. Anderson**, *Die Wirkung des peroral verabfolgten Morphiumsulfats auf den Sauerstoffverbrauch gesunder Menschen*. Es wurden 0,1—0,5 mg Morphiumsulfat gegeben. In der folgenden Stde. war der Puls beschleunigt (um 6—12 Schläge in der Min.), der Blutdruck in den meisten Fällen erhöht (4—14 mm Hg) u. der Grundstoffwechsel fast durchgängig vermindert bis zu 15%. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 102—03. Nov. 1929. San Francisco, Pharmacol. Labor. Univ. of California, Med. School.) WADEHN.

**J. M. D. Olmsted** und **George Giragossintz**, *Die Wirkung der Amyltalanästhesie auf die Glucosetoleranz*. Hunde erhielten 2 g Glucose pro kg Körpergewicht. Der Blutzucker stieg innerhalb der ersten Stde. bis zu 300 mg-% u. war nach 3 Stdn. erst auf 180 mg gefallen. Wurde die gleiche Menge Glucose mit Amytal narkotisierten Hunden in den Magen eingeführt, so blieb jede Erhöhung des Blutzuckers aus. Durch die Amytalwrkg. schließt sich der Pylorus; der Zucker bleibt im Magen. Bei Einführung von Glucose in das Duodenum des amytalisierten Hundes wird eine, wenn auch wesentlich geringere als normale, Blutzuckersteigerung bewirkt. Bei Aufarbeitung des Darminhalts des nach 3 Stdn. nach der Zuckerzuführung getöteten Hundes fand sich noch  $\frac{1}{5}$  der zugeführten Glucose wieder. Der n. Hund hat innerhalb dieser Zeit in gleicher Menge zugeführte Glucose völlig resorbiert. (Proceed. Soc. exp. biol. Med. 27. 103—06. Nov. 1929. Berkeley, Calif., Divis. of Physiol., Univ.) WADEHN.

**A. Alke**, *Zweieinhalb Jahre Pernoktonmarkosen*. Mit kleineren als bisher angegebenen Pernoktondosen läßt sich ein voller Erfolg erzielen. Bei kleinen Kindern u. Säuglingen ist nach dem Körpergewicht zu injizieren. (Dtsch. med. Wchschr. 56. 440. 14/3. 1930. Köln-Kalk, St. Joseph-Hospital.) FRANK.

**Helmuth Richter**, *Perkain, das neueste Ersatzpräparat für das Blättercocain*. *Perkain* (Ciba) wird als vollwertiges Ersatzpräparat für Cocain zur Oberflächenanästhesie empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 56. 267—70. 14/2. 1930. Erlangen, Univ.) FRANK.

**Hans Killian**, *Über die Analyse der Avertintodesfälle*. (Münch. med. Wchschr. 77. 227. 7/2. 1930. Freiburg, Univ.) FRANK.

**Rheinberger**, *Erfolge mit Bromaeax als Nervenberuhigungsmittel*. *Bromaeax* enthält NaBr, an Nährhefeextrakt gebunden. Das Präparat besitzt angenehmen Geschmack,

bei guter Bekömmlichkeit u. klin. Wirksamkeit. (Münch. med. Wchschr. 77. 227. 7/2. 1930. Karlsruhe.) FRANK.

**C. Neis**, *Auffallende Besserung eines Falles von Paralysis agitans nach Behandlung mit Neurosmon*. Klin. Bericht über günstige Erfolge bei Paralysis agitans einer 72-jähr. Patientin mit Neurosmon (Chem. Fabr. Promonta - Hamburg). (Therapie d. Gegenwart 71. 140—41. März 1930. Köln.) FRANK.

**Adriano Valenti**, *Weitere Untersuchungen über chronischen Morphinismus: Die Wirkung gefäßerweiternder Pharmaka bei morphinistischen Hunden nach Unterbrechung der Morphiumverabreichung*. Bei morphinist., im Zustande der Abstinenz befindlichen Hunden wurde nach wiederholten Injektionen von gefäßerweiternden Mitteln, u. zwar Schilddrüsenextrakt u. Natriumnitrit, die dem Blutsrum solcher Hunde eigene Fähigkeit der Gefäßverengung (gemessen am Kaninchenohr) stark vermindert gefunden. Die Tatsache, daß Schilddrüsenextrakt diese Veränderung bewirkt, bestärkt Vf. in der Vorstellung, daß die Drüsen mit innerer Sekretion beim Zustandekommen der Abstinenzerscheinungen eine wichtige Rolle spielen. (Minerva Medica 8. 8 Seiten. 14/6. 1928. Mailand, Kgl. Univ., Istituto di Farmacologia, Toxicologia e Terapia Sperim.-Sep.) BURCHARD.

**H. Ritter und C. L. Karrenberg**, *Über Ichtozyl*. Ichtozyl, eine Kombination von Ichthyol mit O<sub>2</sub>, bewährte sich bei Behandlung von Ekzemen u. anderen Dermatosen. (Münch. med. Wchschr. 77. 221—23. 7/2. 1930. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) FK.

**R. Dühr**, *Ein interessanter Fall von schwerer Anämie und deren erfolgreiche Bekämpfung durch Martol*. Bericht über günstige Erfolge bei Behandlung der perniziösen Anämie mit dem Leberpräparat „Martol“. (Dtsch. med. Wchschr. 56. 439—40. 14/3. 1930. Fürstenberg, Mecklenb.) FRANK.

**E. Krieg**, *Neuere Erfahrungen mit Digestomal-Moser*. Die Präparate Digestomal-Moser I (Elixier) u. II (Tabletten) enthalten aromat. Bitterstoffe aus Coca, China, Rheum u. vielen anderen, das Elixier außerdem noch Pepsin, HCl, Aminobenzocain, Ca-Na-Glycrophosphat, Casein u. Alum. subarectic. Die Präparate bewährten sich bei Behandlung dyspept. Zustände. (Med. Welt 4. 166. 1/2. 1930. Freiburg i. B., St. Josefkrankeh.) FRANK.

**Karl Meyer-Nobel**, *Über die Behandlung von Kreislaufkranken mit Recresal und Traubenzucker*. Bei Kreislaufkranken wurden durch Zufuhr von Recresal in Kombination mit Traubenzuckerinjektionen gute Erfolge erzielt. (Med. Welt 4. 165. 1/2. 1930. Frankfurt a. M.) FRANK.

**René Hazard**, *Untersuchungen über den Antagonismus der Base Tropin (Tropanol) und des Pilocarpins am Herzen*. (Vgl. C. 1930. I. 1325.) Tropanol hebt den Pilocarpinherzstillstand auf. Am Herzvagus sind beide ausgesprochene Antagonisten. Tropanol besitzt darüber hinaus erregende Wrkgg. auf die Acceleratoren. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 874—76. 18/11. 1929.) OPPENHEIMER.

**W. Fregonneau**, *Ergotaminbehandlung des Morbus Basedow*. Gynergen ist in der konservativen BASEDOW-Therapie in Verb. mit äußerer Ruhe u. diätet. Maßnahmen das Mittel der Wahl. (Med. Welt 3. 1838. 21/12. 1929. Karlsruhe, Krankenh.) FRANK.

**S. Loewe und F. Lange**, *Entgiftetes Phenolphthalein*. Verss. an Mäusen. Agarol, eine innige physikal.-chem. Vereinigung von Phenolphthalein mit Paraffinöl u. Agar-Agar, zeigte eine wesentlich geringere Allgemeingiftigkeit des Phenolphthaleins bei verstärkter Abführwrkg. (Klin. Wchschr. 9. 207—09. 1/2. 1930. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.) FRANK.

**S. Schönberg**, *Zur Kenntnis der Kohlenoxydvergiftung*. Verss. zur Erklärung des Zustandekommens von CO-Vergiftungen bei Frauen, die in der meist kleinen Küche ihrer Wohnung tot aufgefunden wurden. In all diesen Fällen konnte einwandfrei an der Leiche als Todesursache eine CO-Vergiftung festgestellt werden. Aus den Tierverss. ergab sich, daß das Zustandekommen der Vergiftung von folgenden Momenten bedingt ist: kleiner Raum mit geschlossenen Fenstern u. Türen, u. ohne sonstige Luftwelle, mangelhafte Konstruktion der Brenner u. Abdecken der Flamme durch ein Gefäß von mindestens 30 qcm Flächenmaß. Die Ggw. des W.-Dampfes, welcher durch das Kochen des W. entstand u. in allen Fällen sehr reichlich vorhanden war, dürfte bei Zustandekommen des tödlichen Ausgangs mitwirkend sein. Jedoch haben Verss., bei denen statt Kochtöpfen große Platten benutzt wurden, gezeigt, daß auch ohne W.-Bldg. gleich große CO-Entw. u. tödliche Wrkg. auf die Vers.-Tiere eintritt. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 14. 517—19. 14/1. 1930. Basel, Gerichtlich-medizin. Inst.) FRANK.

**A. J. Ferreira da Silva**, *Bericht über den forensisch-medizinischen Fall Gonçalves*. Ausführlicher Bericht über einen tödlichen Vergiftungsfall durch ein Wurmmittel, in das versehentlich Strychnin statt Santonin verarbeitet war. (Revista de Chimica pura e applicada [2] 5. 259—69. 1920. Porto.) WILLSTAEDT.

**L. Justin-Besançon**, *Recherches physiologiques sur l'acétylcholine*. Paris: Masson & Cie. 1929. (162 S.) 8°.

Uitgaven van den Volkenbond. 's-Gravenhage: Martinus Nijhoff.

**C. H. 734. Knafil-Lenz, E.**: Mémoire sur les médicaments cardiaques, les préparations de thyroïde, les préparations d'ergot de seigle, la fougère mâle (filix mas), les préparations surrénales, les vitamines, l'hypophyse, les arsénobenzènes, l'essence de chénopodium, l'insuline. Commission permanente de standardisation des sérums, des réactions sérologiques et des produits biologiques. (76 S.) 8°. fl. 1.—

**C. H. 832. Prausnitz, C.**: Memoranda on the international standardisation of therapeutic sera and bacterial products. Permanent commission on standardisation of sera, serological reactions and biological products. (60 S.) 8°. fl. 1.—

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**E. Ubrig**, *Eine einfache Apparatur zur Herstellung von Aqua redestillata in der Apotheke*. Es wird eine Apparatur zur Herst. von Aqua redestillata beschrieben u. abgebildet, bestehend aus einem Rundkolben, der einen Birnenkühler mit senkrechtem Abflußrohr trägt. Der von SCHOTT & Gen., Jena, zu beziehende App. ist billig, gut zu reinigen u. nimmt wenig Platz weg. (Apoth.-Ztg. 45. 222. 19/2. 1930. Gera, Stadt-Apoth.) HERTER.

**Ludwig Kroeber**, *Pharmakochemische Ergebnisse der Untersuchung heimischer Arzneipflanzen*. Ergebnisse der Unterss. über die Fluidextrakte aus Calendula off. (Ringelblume), Chelidonium majus (Schellkraut), Menyanthes trifol. (Bitter-Fiebertee), Mercurialis annua (Bingelkraut), Origanum vulg. (Dost), Polygala amara (bittere Kreuzblume, Ramsel), Solanum dulcamara (Bittersüß), Stachys betonica (Betonie, Ziest), Symphitum off. (Beinwell) u. Verbena off. (Eisenkraut). (Pharmaz. Ztg. 75. 229—30. 15/2. 1930. München-Schwabing.) HERTER.

**W. Peyer**, *Über Lactucarium*. Der Anbau von Lactuca virosa u. die Gewinnung von Lactucarium daraus im Moselgebiet (Zell, Kaimt, Pünderich) wird beschrieben. Die vom Vf. bestimmten Konstanten der Droge weichen erheblich von den in der älteren Literatur angegebenen ab. Die Anwendung des Lactucariums wird unter Angabe einiger Rezeptformeln erläutert. (Apoth.-Ztg. 45. 236—37. 22/2. 1930. Halle a. S.) HER.

**A. Vrgoč**, *Mazedonisches Opium*. Beschreibung der Gewinnung von Opium in Mazedonien, einige Angaben über Zus., Erntemengen u. Preis. (Chemist and Druggist 112. 100—102. 25/1. 1930. Zagreb, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) HERTER.

**C. B. Gnadinger und C. S. Corl**, *Untersuchungen über Pyrethrumblüten*. II. Die Beziehung zwischen der Reife und dem Pyrethringehalt. (I. vgl. C. 1930. I. 414.) Die weitverbreitete Ansicht, daß unreife (geschlossene) Pyrethrumblüten wirksamer sind als reife, hat sich durch Unters. von Pyrethrum roseum in verschiedenen Reifestufen u. von offenen u. geschlossenen Blüten von P. cinerariaefolium aus Japan, Dalmatien u. Amerika als irrtümlich erwiesen: die offenen Blüten enthalten 18—61% mehr wirksame Bestandteile als die geschlossenen. Da zudem die offenen Blüten doppelt so schwer sind, ist es möglich, den Ertrag von Pflanzungen durch Ausreifenlassen auf das 3- bis 4-fache zu steigern. — Die Wurzeln, Stengel u. Blätter enthalten keine Pyrethrine, bevor die Blütenknospen gebildet sind. Die Achänen enthalten über 90% des wirksamen Materials der Blüten, der Rest verteilt sich auf Blumenböden u. Hüllblättchen. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 680—84. Febr. 1930.) OSTERTAG.

**C. B. Gnadinger und C. S. Corl**, *Untersuchungen über Pyrethrumblüten*. III. Der Pyrethringehalt verschiedener Handelssorten. (II. vgl. vorst. Ref.) 64 Muster japan., dalmatin. u. amerikan. Herkunft (von Pyrethrum cinerariaefolium u. roseum) werden auf Pyrethringeh. der Blüten von verschiedenen Reifegraden, der einzelnen Blütenbestandteile usw. untersucht. Die japan. Blüten haben die doppelte Wirksamkeit der dalmatin., die amerikan. sind den japan. z. T. gleichwertig. P. roseum weist denselben Pyrethringeh. auf wie P. cinerariaefolium. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 684 bis 688. Febr. 1930. Minneapolis [Minn.], Lab. der McLAUGHLIN GORMLEY KING Co.) OSTERTAG.

—, *Standardisierter Lebertran (Vigantollebertran)*. Nach einer Zuschrift der Hersteller — I. G. Farbenindustrie u. E. MERCK — wird der Vigantol-Lebertran physiolog. auf einen konstanten Geh. an Vitamin A u. D eingestellt, der etwa doppelt so hoch ist wie der einer guten norweg. Durchschnittsware. (Pharmaz. Ztg. 75. 215—16. 12/2. 1930.)  
HERTER.

**Albert**, *Untersuchung von Tinctura Digitalis*. Um festzustellen, ob eine *Digitalis-tinktur* wirklich mit *absol. A.* hergestellt ist, fügt man zu 3 ccm Tinktur etwa 0,03 g entwässertes  $\text{CuSO}_4$ , schüttelt um, gießt nach einigen Minuten ab u. wäscht den Bodensatz mit *absol. A.*, bis die grüne Farbe der Tinktur verschwunden ist. Das  $\text{CuSO}_4$  darf keine blaue Farbe angenommen haben. Unter Verwendung von 10 ccm Tinktur konnte W. in einer Tinktur nachgewiesen werden, die mit *absol. A.* in einem feuchten Gefäß hergestellt worden war. (Apoth.-Ztg. 45. 288. 5/3. 1930. Rheine i. W.)  
HERTER.

**S. L. Malowan**, *Kontrastmull*. Der *Kontrastmull* nach N. CAHN enthält in der Kette alle 2 cm einen stärkeren, mit einem Thoriumsals getränkten Faden. Bleibt er bei einer Operation in einer Wunde liegen, so ist er durch Röntgenunters. leicht aufzufinden. Im übrigen besitzt er dem bisherigen Mull gegenüber keine Nachteile, ist ihm durch seine Elastizität eher überlegen. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 119—20. 20/2. 1930.)  
HERTER.

**Th. Janss**, *Liquor Ferri concentratus, vereinfachte Herstellungsmethode*. Die Darst. von *Liquor Saccharati ferrici conc.* nach dem Holland. Spezialitätenbuch ist sehr unständig. Vf. gibt eine einfachere Vorschrift an, die ein gleichwertiges Prod. liefert, das er *Liquor Ferri conc. (loco Idozan)* nennt. 245 Teile Saccharat. ferric. werden mit 20 Teilen Citrat. natic. gemischt, unter gutem Rühren 727,5 Teile Oxyd. ferric. dialys. liq. u. zum Schluß 7,5 Teile Tinct. Aurant. zugefügt. (Pharmac. Weekbl. 67. 99. 1/2. 1930. Maastricht.)  
HERTER.

**Lawrence W. Bass**, *Untersuchungen über die Anwendungen von Jod*. Das Jodine Education Bureau hat im Januar 1928 mehrere Forschungsstellen im MELLON-Inst. begründet zum Zwecke der Erforschung technolog. Verwendungsmöglichkeiten für das J. Am Pennsylvania State College wird seit September 1929 der Wert des J für die Tiernahrung an Rindern, Schafen u. Schweinen systemat. untersucht. Am Philadelphia College of Pharmacie and Science wurde gleichfalls eine Forschungsstelle geschaffen zum eingehenden Studium von Trägersubstanzen u. Lösungsm. für J im pharmazent. Gebrauch. Auch eine medicin. Forschungsstelle am Mellon-Inst. ist geplant. (Science 71. 37—38. 10/1. 1930. Mellon-Inst. f. industrielle Forschung.)  
WRESCHNER.

**Alec Rae**, *Die Herstellung von Peptonlösung zur Injektion*. Genaue Vorschrift zur asept. Herst. von *Peptonlsgg.* zu Injektionszwecken. Wichtig ist, die Lsg., die meist sauer reagiert, mit 4%ig. NaOH gegen Lackmus schwach alkal. zu machen. (Pharmac. Journ. 124. 7. 4/1. 1930. Liverpool, Tuberkulose-Hospital.)  
HERTER.

**C. Bonz**, *Über die Unabhängigkeit der Bildung von Peroxyd in belichtetem reinem Äther vom Luftsauerstoff*. In weißen Flaschen dem Licht ausgesetzt, enthält reiner Äther nach 14 Tagen soviel *Peroxyde*, daß er die KJ-Probe des D. A. B. VI. nicht mehr hält, gleichgültig, ob die Flaschen ganz oder halb gefüllt sind. Die Bldg. der Peroxyde ist demnach vom Luftsauerstoff unabhängig. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 70. 128—29. 4/3. 1930. Böblingen, Fa. BONZ & Sohn.)  
HERTER.

**H. Stanley Redgrove**, *Glycerincremes und -gallerten*. Es werden einige Vorschriften zur Herst. von glycerinhaltigen Hautcremes mit Hilfe von Traganth, Gelatine u. Stärke sowie zur Parfümierung solcher Cremes gegeben. (Pharmac. Journ. 124. 3—4. 4/1. 1930.)  
HERTER.

**C. A. Rohahn und Erich Wirth**, *Mamillionsalbe*. In *Mamillionsalbe* der Firma OBERMEYER & Co., Hanau, deklariert Vaseline med. 39%, Adeps Lanae 19%, Ol. Caps. burs. past. 15½%, Ol. rutae ½%, Clematis 8½%, Herniaria 7½%, wurden gefunden 4,5% äther. Öle, 21% W., 3% Wachs o. dgl., 39% Vaseline, 19% Adeps Lanae, 13,5% fette Öle u. nicht ermittelte Stoffe. (Apoth.-Ztg. 45. 288—89. 5/3. 1930. Halle, Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.)  
HERTER.

**R. Maeder**, *Untersuchung neuerer Arzneimittel. Mexicaly*. Das als Desinfektionsmittel zur Mundspülung empfohlene *Mexicaly*, Herst. in Europa Dr. J. MODROW, Greifswald, dürfte ein alkoh. Auszug von thymol- u. mentholhaltigen Pflanzen, versetzt mit etwas Salicylsäure, von ca. 37 Gew.-% Geh. an A. sein. (Pharmaz. Ztg. 75. 248—49. 19/2. 1930.)  
HERTER.

**J. H. Frydlander**, *Haarfarben*. Nach einigen Bemerkungen zur Geschichte des Haarfärbens werden einige natürliche Haarfarben, besonders *Henna*, Entfärbungsmittel u. metall. Färbemittel besprochen. Am ausführlichsten werden behandelt die künstlichen organ. Farben, insbesondere *Phenylendiamin* u. seine Homologen. (Rev. Produits chim. 32. 681—85. 15/11. 1929.)  
HERTER.

**F. Amelink**, *Sterilisation in der Apotheke unter Verwendung eines Autoklaven*. Die Technik der Sterilisation im Autoklaven wird beschrieben, die Vorteile der Methode hervorgehoben. (Pharmac. Weekbl. 67. 168—72. 15/2. 1930.)  
HERTER.

**C. de Groot**, *Sterilisation in der Apotheke unter Verwendung eines Autoklaven*. (Vgl. vorst. Ref.) Ein prakt. Verschuß für die Sterilisation im strömenden Wasserdampf wird beschrieben u. abgebildet. (Pharmac. Weekbl. 67. 207—08. 1/3. 1930.)  
HERTER.

**Chesavon-Fabrik Chem.-Techn. Pharm. Präparate G. m. b. H.**, Berlin, *Reinigungsmittel, insbesondere zum Abschminken*. Das Mittel besteht in der Hauptsache aus *Seife, Alkalibicarbonat* u. W. — Die Menge an Bicarbonat übertrifft diejenige der Seife. (Schwz. P. 135 604 vom 18/10. 1927, ausg. 2/12. 1929. D. Prior. 19/10. 1926.)  
SCHÜTZ.

**Ida Bachmann-Stachel**, Basel, *Haarentfettungspapier*. Man verleiht dem Papier ein *Haarentfettungsmittel*, z. B. *Talk, Reispuder* oder *Tonerde* ein. (Schwz. P. 135 607 vom 16/10. 1928, ausg. 2/12. 1929.)  
SCHÜTZ.

**Hermann Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Ärzte, Drogisten u. Medizinalbeamte**. Vollst. neu bearb. u. hrsg. von Georg Frerichs, Georg Arends, Heinrich Zörnig. [2 Bde.] Bd. 1. Berlin: J. Springer 1930. gr. 8°.  
1. bericht. Neudruck (XI, 1573 S.) Hldr. M. 63.—

## G. Analyse. Laboratorium.

**Juan Belda**, *Die dreilinearen Koordinaten bei chemischen Untersuchungen*. Die Anwendung u. die Vorzüge eines aus drei Linien bestehenden Koordinatensystems zur Darst. gewisser chem. Prozesse werden an einigen Beispielen erklärt. (Afinidad 10. 102—06. Jan. 1930.)  
WILLSTAEDT.

**J. W. Stillman** und **T. L. Bartleson**, *Bequeme Anordnung eines Titriertisches*. Beschreibung u. Abb. eines Titriertisches, bei dem die mit der Bürette verbundenen größeren Vorratsflaschen für die Normallsgg. sich unterhalb der Tischplatte befinden, so daß das Arbeiten auf dem Tische selbst nicht durch größere Gefäße u. Zuleitungsrohre behindert wird. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 108—09. 15/1. 1930. Wilmington, E. I. Du Pont de Nemours u. Co.)  
SIEBERT.

**Harold B. Friedman** und **Victor K. La Mer**, *Eine verbesserte Gewichtsbürette*. Beschreibung u. Abb. einer verbesserten Gewichtsbürette mit horizontalem Absperrhahn u. einem schützenden Verschuß über der Auslaufspitze, der mittels Schliff an dem Auslaufrohr festgehalten wird u. Verdunstungsverluste während der Wägung vermeidet. Kleine Glasknöpfe an dem oberen Teil der Bürette gestatten die vertikale Aufhängung an der Waage. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 54. 15/1. 1930. New York, Columbia Univ.)  
SIEBERT.

**S. W. Parr**, *Natriumperoxyd als Schmelzmittel und einige neue Faktoren bezüglich seiner Verwendung*. Vf. bespricht die Verwendung von *Natriumperoxyd* als Schmelzmittel in der *Calorimetrie* u. beschreibt einen Mantelhalter für calorimetr. Schmelzschalen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 10—12. 15/1. 1930. Urbana, Ill., Univ.)  
SIEBERT.

**J. T. Nichols**, *Einige Verbesserungen bei der Konstruktion von Waagen*. Es wird eine Waage mit „sogenannten elast. Schneiden“ u. automat. Einstellung beschrieben. Bewirkt wird die automat. Einstellung durch Reiter, deren Stellung durch einen Motor, mit dem sie durch ein Schraubengewinde gekoppelt sind, verändert wird. (Instruments 2. 423—24. Dez. 1929.)  
DÜSING.

**Harold Simmons Booth** und **Lucile Mc Intyre**, *Bariumoxyd als Trockenmittel*. Durch Tieftemp.-Red. mittels Kohle aus  $\text{BaCO}_3$  hergestelltes  $\text{BaO}$  erfüllt alle Anforderungen, die an ein gutes *Trockenmittel* zu stellen sind. Es besitzt hohe Aktivität u. großes Aufnahmevermögen, ist in poröser, fester Form bequem im Gebrauch u. wird nicht schleimig, kann allerdings nicht reaktiviert werden. Infolge seiner körnigen

Beschaffenheit sind etwas längere Trockenröhren als bei Verwendung von feinpulverigem  $P_2O_5$  erforderlich. BaO für Trockenzwecke muß gut verschlossen aufbewahrt werden, da die Absorptionsfähigkeit eines durch  $CO_2$  carbonisierten Prod. rasch nachläßt. Die Feuchtigkeitsabsorption von frischem BaO ist vollständig u. seine Trockenkraft besteht unverändert auch bei  $1000^\circ$ . Es liefert bei dcr Rk. mit W. im Gegensatz zu dem im elektr. Ofen gewonnenen, stets carbidhaltigen BaO keine gasförmigen Prodd. u. kann für alle analyt. Arbeiten, auch zur Füllung von Exsiccatoren, vorteilhaft verwandt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 12—15. 15/1. 1930. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) SIEBERT.

**Sam Lenher und Guy B. Taylor**, *Wasserfreies Magnesiumperchlorat als Trockenmittel*. Bei der Herst. von wasserfreiem Magnesiumperchlorat durch Erhitzen des Trihydrates auf  $250^\circ$  erhält man eine pastöse M., die nicht leicht in körnige Form gebracht werden kann. Vf. fanden, daß die Entwässerung unterhalb des Schmelzpunktes erfolgen kann, wenn man die Erhitzung bei vermindertem Druck (0,1 mm Hg) vornimmt. Die Entwässerung des Trihydrates bei einem Vakuum unter 0,1 mm u. einer Temp. von  $140$ — $250^\circ$  geht rasch vor sich. Sie ist für eine Probe von 10 g bereits nach 1 Stde. vollständig. Das auf diese Weise erhaltene, nicht geschmolzene Prod. ist zur Trocknung von Gasen besser geeignet u. besitzt erhöhte Trockenwrkg. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 58. 15/1. 1930. Wilmington, Del.) SIEBERT.

**A. Kämpf und O. Schrenk**, *Beschreibung eines neuen Viscosimeters*. (Jentgen's artificial Silk Rev. 2. 62—67. Jan. 1930. — C. 1930. I. 751.) SÜVERN.

**A. Slawinski**, *Elektrische Methode zur Messung der Konzentration von Suspensionen*. (Vgl. C. 1927. I. 1417.) Von 2 Röhren mit gleichen Dimensionen, die mit derselben Suspension gefüllt u. durch Metallkapseln, die als Elektroden fungieren, verschlossen sind, wird eins horizontal, das andere vertikal gestellt u. nach Absitzen der suspendierten Teilchen das Verhältnis der Leitfähigkeiten beider Röhre u. die Höhe des Nd. im vertikalen Rohr bestimmt. Daraus kann die Konz. der Suspension mit Hilfe von Tabellen gefunden werden. Anwendung der Methode auf Suspensionen von Quarz, Kaolin, Glaskügelchen, Blut, Milch u. Emulsionen von Dorschleberöl ergibt Unabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Form der Teilchen, wenn die mittlere Orientierung der Teilchen nach allen Richtungen hin gleich ist. (Journ. Chim. physique 26. 368—73. 25/7. Poznan, Polen, Univ.) KRÜGER.

**H. Gardien und W. Jubitz**, *Über einen Apparat zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei hohen Temperaturen*. (Vgl. C. 1930. I. 1501.) Um dilatometr. Messungen bis in das Gebiet oberhalb der Erweichungstemp. der bekannten feuerfesten Massen zu ermöglichen, wird an Hand von Zeichnungen folgender App. beschrieben: In einem horizontal gelagerten Ofen befindet sich der Prüfstab, dessen Längenänderung durch eine intermittierende Tasteinrichtung mit wassergekühlten Tastern gemessen wird. Nach Eichung des Apparates an einem Silberstab wurden die Ausdehnungskurven für Nickel, Flußeisen u. Pythagorasmasse aufgenommen u. die mittleren Ausdehnungskoeffizienten mit aus der Literatur bekannten Werten verglichen. (Ztschr. techn. Physik 10. 614—20. Physikal. Ztschr. 30. 826—27. 1929. Forschungslabor. d. Siemenswerke.) DÜSING.

—, *Neues Präzisionspotentiometer*. Das Potentiometer für den Meßbereich von 1 Mikrovolt bis 1,8 Volt enthält 1 Widerstandssatz u. einen Schleifdraht, erforderliche Stromstärke 0,002 Ampère. Die Handhabung ist bequemer als bei den hochohmigen Apparaten. (Instruments 2. 415—16. Nov. 1929. Gray Instrument Comp.) WRESCHN.

**W. H. Keesom**, *Methoden und Apparate im Kältelaboratorium*. XXI. Eine durch Motor betriebene Eismühle. (XX. vgl. C. 1929. I. 1238.) (Communicat. physical Lab. Univ. Leiden 1929. Nr. 195. 11—14.) SKALIKS.

**R. Holm**, *Wärmeleitfähigkeitsmessung nach einer für hohe Temperaturen geeigneten Variation der Kohlrauschschen Methode*. Vf. berichtet von einer Unters. gemeinsam mit **R. Störmer** über eine Variation der KOHLRAUSCH-DIESELHORST-MEISSNERSchen Methode zur Best. der Wärmeleitfähigkeit von Metallen bei hohen Temp. Mit dieser Methode wird die Wärmeleitfähigkeit einer Platinprobe bis zu etwa  $1000^\circ$  gemessen u. danach mit demselben Platin u. derselben Vers.-Anordnung Kontaktmessungen vorgenommen, wobei sich ergab, daß bei den hier in Frage kommenden Kontakt- drucken der Kontaktwiderstand, wenn es überhaupt einen gibt, höchstens 2% vom Ausbreitungswiderstand beträgt. (Ztschr. techn. Physik 10. 621—23. 1929. Siemensstadt.) DÜSING.

**Franz Skaupy**, *Versuche zur technischen Herstellung monochromatischen Lichtes*. Vff. beschreibt einen techn. Monochrometer ohne Eintrittsspalt, in dem die Aussonderung eines Spektralbereichs unter guter Ausnutzung der Lichtquelle im wesentlichen wie folgt geschieht: Die Lichtstrahlen der Lichtquelle werden durch einen Kondensator parallel gerichtet u. passieren ein Prisma. Hinter diesem ist eine Art Makroskop. Filter angebracht, das aus senkrecht zur Strahlungsrichtung angeordneten geschwärzten Platten besteht, welche an genau korrespondierenden Stellen Löcher oder Schlitzze besitzen. Da die verschiedenen Farben des Lichtes hinter dem Prisma verschiedene Richtung besitzen, werden vom Filter nur die hindurchgelassen, die den Kanälen parallel oder fast parallel laufen, während die übrigen absorbiert werden. Durch Neigung des Filters kann der Spektralbereich gewechselt werden. (Ztschr. techn. Physik 10. 627—29. 1929. Berlin-Lichterfelde.) DÜSING.

**Donald C. Stockbarger** und **Laurence Burns**, *Über Methoden der Strahlungsmessung mit Filtern*. Vff. weisen einen prinzipiellen Fehler bei der quantitativen Strahlungsmessung mit Filterausblendung nach, der auf den langsam sich verflachenden, absteigenden Durchlässigkeitskurven der gebräuchlichen Filter beruht u. damit die Grenzen der durchgelassenen Spektralbezirke nur undefiniert bestimmen läßt. Vff. zeigen, daß bei der oft gemachten Annahme, daß „das Abschneiden“ des Filters dort erfolgt, wo seine Transmission Null wird, die beobachtete Strahlungsintensität des damit abgegrenzten Spektralbereichs sich falsch ergibt; dieser Fehler kann vermieden werden, wenn das „Abschneiden“ des Filters in einem anderen Spektralbereich angenommen wird. Dieser „effektive“ Wert des Abschneidens eines Filters liegt bei derjenigen Wellenlänge, unterhalb welcher die vom Filter durchgelassene Strahlungsenergie gleich ist derjenigen, die oberhalb derselben von ihm selektiv absorbiert wird. Dadurch erhält die Transmissionskurve des Filters eine rechtwinklige Form, so daß es scharf bei der „effektiven“ Wellenlänge abschneidet. Es wurden mit Hilfe zweier Glasfilter zwei einfache Analysen der wassergefilterten Strahlung einer Quarzquecksilberlampe ausgeführt. Der durch Transmission Null charakterisierte Abschneidepunkt des ersten fiel mit dem „effektiven“ des zweiten zusammen, so daß ein Vergleich zwischen beiden Berechnungsmethoden möglich war. Bei Zugrundelegung des ersten Grenzwertes ergab sich nach Anbringen des gewöhnlichen Korrektionsfaktors ein beträchtlicher Fehler; nach Einsetzen des aus Messungen der Linienintensitäten gewonnenen richtigen Korrekturfaktors deckten sich aber die Ergebnisse beider Methoden bis auf  $\frac{1}{2}\%$ . Die Best. der „effektiven“ Abschneidegrenze ist hiernach für exakte Strahlungsmessungen mit Filterausblendung notwendig. (Physical Rev. [2] 34. 1263—70. 1/11. 1929. Massachusetts Inst. of Technol.) FRANKENBURGER.

**G. E. Trease**, *Filtrierte ultraviolette Strahlen in der Analyse*. I. *Fluoreszenz und die Analysenquarzlampe*. Kurze Ausführungen über Theorie u. Praxis des Arbeitens mit der Analysenquarzlampe. (Pharmac. Journ. 124. 162—63. 15/2. 1930.) HERTER.

**G. E. Trease**, *Filtrierte ultraviolette Strahlen in der Analyse*. II. *Untersuchungen in Pharmazie und Pharmakognosie*. (I. vgl. vorst. Ref.) Einige Angaben über die lumineszenzanalyt. Unters. reiner Substanzen, z. B. *Alkaloide*, von Drogen, z. B. der verschiedenen Arten *Rhabarber*, von Fetten, Ölen u. Wachsen u. von galen. Zubereitungen. (Pharmac. Journ. 124. 187—88. 22/2. 1930.) HERTER.

**Jesse W. M. DuMond** und **Harry A. Kirkpatrick**, *Der vielfache Krystall-Röntgenstrahlenspektrograph*. Es wird ein App. beschrieben, der aus 50 kleinen SEEMANN-Spektrographen zusammengesetzt ist, die zusammen ein einziges Spektrogramm geben. Der App. ist für Unterss. des COMPTON-Effekts u. verwandter Probleme geeignet, da er die Intensität u. Kontrastwirkg. der Spektrogramme beträchtlich erhöht. (Rev. scient. Instruments 1. 88—105. Febr. 1930. Pasadena, Californien, Technol. Inst.) WRESCHNER.

**Earle R. Caley**, *Filtrationspipette für Tüpfelindikatoranalysen*. Beschreibung einer Pipette zur Entnahme von kleinen Fl.-Mengen unter gleichzeitiger Filtrierung der trüben Fl., die besonders für Titrationsen geeignet ist, bei denen die Tüpfelmethode angewandt wird. Die Pipette besteht aus einem T-förmigen Glasrohr von wenigstens 6 mm Innendurchmesser, dessen kurzer Seitenzweig mit einem kleinen Gummiball versehen ist; das eine Ende ist zu einer Tropfspitze ausgezogen, während in das andere Ende ein kurzes Stück eines starkwandigen Gummischlauches eingesetzt wird. Auf den Schlauch legt man eine kleine Scheibe Filtrierpapier, die durch den leicht nach innen gebogenen Glasrand festgehalten wird u. saugt mittels des Gummiballes durch dieses Filter einen Tropfen der Titrationsfl. ein, der nach Drehen der Pipette durch



die Spitze derselben auf die Tüpfelplatte ausgeblasen wird. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 77. 15/1. 1930. Princeton, Univ.) SIEBERT.

**Arnold H. Johnson und Jesse R. Green, Modifizierte Methylrot- und Natrium-alizarinsulfonatindikatoren.** Der Gebrauch verschiedener blauer u. grüner Farbstoffe in Kombination mit *Methylrot* u. *alizarinsulfonsaurem Na* bewirkt eine Erhöhung der Empfindlichkeit, mit der der Endpunkt bei Titrationen von Säuren u. Basen bestimmt werden kann. Die besten Resultate ergaben *Methylenblau* u. *Guineagrün* mit *Methylrot* u. zwar mit 1,250 g *Methylrot* u. 0,825 g *Methylenblau* oder 0,750 g *Methylrot* u. 0,625 g *Guineagrün* im Liter. Bei Anwendung von *Guineagrün* oder *Indigocarmin* mit *alizarinsulfonsaurem Na* wurden mit 0,625 g *Guineagrün* u. 5,000 g *Na-Alizarinsulfonat* u. mit 1,250 g *Indigocarmin* u. 5,0 g *Alizarinsulfonat* im Liter die besten Ergebnisse erhalten. Bei diesen Mengenverhältnissen wird der schärfstmögliche Umschlagspunkt beim selben  $pH$ -Wert wie bei Anwendung der Indikatoren allein erreicht. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 2—4. 15/1. 1930. Bozeman, Mont. Montana Agricultural Exp. Station.) SIEBERT.

—, *Eine neue Verbrennungspipette.* In einem Gefäß aus Pyrexglas befinden sich dicht unter der oberen capillaren Öffnung zwei Glühkörper aus Pt-Draht, der auf Stäbchen aus hochschmelzendem Stoff aufgewickelt ist. Die Enden sind durch Pt-Kügelchen verstärkt. Den unteren Verschluss des Gefäßes bildet ein Gummistopfen. Ein Glasrohr, das durch diesen geführt ist, enthält, voneinander isoliert u. am oberen Ende gasdicht eingeschmolzen, drei Stromzuführungsdrähte, die zugleich als Halter für die Glühkörper dienen. Einer der Zuführungsdrähte ist beiden Wendeln gemeinsam. Der Vorteil der neuen Pipette besteht in der geringeren Gefahr des Durchbrennens (kein Durchhang, keine lokale Überhitzung) u. der Möglichkeit beim Durchbrennen die Analyse unter Benutzung des zweiten Glühkörpers zu Ende zu führen. (Instruments 2. 363—64. Okt. 1929.) DÜSING.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. E. Korvezee und N. H. J. M. Voogd, Einige Bemerkungen zur Abhandlung von Goudriaan: Größe der Beobachtungsfehler bei chemischen Analysen.** (Vg. C. 1928. I. 1304.) Für die korrekte Best. der Genauigkeit chem. Analysen werden Berechnungen angeführt. (Chem. Weekbl. 25. 242—47. 1928. Delft.) SCHÖNFELD.

**Nelson Allen, Quantitative Bestimmung geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ozon.** Vf. diskutiert die bekannten Methoden zur Best. kleinster Mengen  $H_2O_2$  u. *Ozon* u. fand für  $H_2O_2$  eine Methode am besten geeignet, die auf der Entfärbung einer sehr verd. sauren  $KMnO_4$ -Lsg. beruht. Die  $KMnO_4$ -Lsg. soll eine geringe Menge  $MgSO_4$  enthalten, das als Katalysator wirkt u. einen besseren Vergleich der Färbung gestattet. Für quantitative Best. wird die unbekannte Lsg. mit Standards verglichen, die bekannte Mengen  $H_2O_2$  enthalten. Es gelingt, hiernach noch Lsgg. zu bestimmen, die 1 Teil  $H_2O_2$  in 10 Millionen Teilen Lsg. enthalten. Die Methode ist einfach, da nur eine Lsg. erforderlich ist, deren Konz. an  $KMnO_4$  nicht bekannt zu sein braucht. — Zur Best. kleinster Mengen *Ozon*, die bei Einw. ultravioletter Strahlen auf  $O_2$  entstehen, schlägt Vf. gleichfalls eine colorimet. Methode vor. Der ozonhaltige  $O_2$  wird durch Waschflaschen geleitet, die verd. alkal. KJ-Lsg. enthalten. Der Lsg. wird eine aliquote Menge entnommen, angesäuert, mit Stärkelsg. versetzt u. die Färbung mit Standardlsgg. von Jod in KJ verglichen. Nach dieser Methode können noch etwa 0,000001 g *Ozon* festgestellt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 55—56. 15/1. 1930. Danville, Ky., Centre College.) SIEBERT.

**Stephen Popoff und E. W. Neuman, Mikroskopische Prüfung von Niederschlägen als Hilfsmittel bei genauen Analysen. I. Bestimmung von Sulfaten als Bariumsulfat.** Unters. über die quantitative Best. von *Sulfaten* als  $BaSO_4$  nach verschiedenen Methoden ergaben, daß theoret. Werte dann erhalten werden, wenn  $BaSO_4$  auf dem umgekehrten Wege durch Zugabe der Sulfatlsg. zu der angesäuerten  $BaCl_2$ -Lsg. gefällt wird. Nach dem üblichen Verf. der Fällung einer sauren Sulfatlsg. durch  $BaCl_2$  werden z. B. bei  $K_2SO_4$  bis 1% zu niedrige Werte erhalten. Durch Mikrophotographien der nach verschiedenen Verff. dargestellten  $BaSO_4$ -Ndd. konnte festgestellt werden, daß die Umkehrmethode in allen Fällen gleichmäßigere u. dieselbe Art von Krystallen ergab, die sich in ihrem allgemeinen Aussehen von den nach dem üblichen Fällungsverf. erhaltenen Krystallen unterscheiden. Diese Gleichmäßigkeit in der krystallinen Struktur ist auf die relativ größere Konstanz der Fällungsbedingungen bei dem Umkehrverf. zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse ihrer Unters. über den Ein-

fluß der verschiedenen Fällungsbedingungen schlagen Vff. folgende Arbeitsweise vor: Zu der sd.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., die 4—8 ccm 3-n.  $\text{HCl}$  u. 5 ccm überschüssige  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., etwa 0,1 g  $\text{BaCl}_2$ , enthält, läßt man innerhalb 4 Min. unter Rühren die Sulfatlsg. zutropfen. Man hält 1 Stde. lang unter öfterem Umrühren nahe beim Sieden. Der Nd. wird durch Dekantieren u. auf dem Filter mit h. W. chlorfrei gewaschen. Das Gewicht des  $\text{BaSO}_4$  soll ungefähr 0,8 g betragen u. das Endvolumen nicht über 350 ccm. Ein GOOCH-Tiegel kann Verwendung finden, in dem der Nd. 1 Stde. lang auf  $800^\circ$  erhitzt wird. Höhere Temp. haben Verluste zur Folge. Bei Ggw. von Fe-Salzen ist nach der Fällung unmittelbar zu filtrieren. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 45—54. 15/1. 1930. Iowa, Univ.)

SIEBERT.

**O. Tomiček und A. Jaňský**, *Argentometrische Studien. II. Bemerkung zur Bestimmung von Halogeniden in Gegenwart von Sulfiten.* (I. vgl. C. 1929. II. 1944.) Die potentiometr. Titration von Halogenionen mit  $\text{AgNO}_3$  (0,1—0,02-n.) wird in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{pH}$  ca. 8,0) u. von  $\text{NaHSO}_3$  ( $\text{pH}$  ca. 6,0) untersucht. Die Best. von  $\text{J}'$  gelingt in ersterem Falle gut bei n. Verlauf der Titration u. n. Einstellungsgeschwindigkeit konstanten Potentials, jedoch nicht die von  $\text{Br}'$  u.  $\text{Cl}'$ ; in Ggw. von  $\text{NaHSO}_3$  ist außer  $\text{J}'$  auch  $\text{Br}'$  genau bestimmbar, in angesäuerten Lsgg. (0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) alle drei Halogene. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 582—84. Nov. 1929. Prag, Karls-Univ., Inst. f. pharm. u. angew. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**O. Tomiček und A. Jaňský**, *Die Bestimmung von Jodiden und Bromiden in Chloriden.* Vff. prüfen die Verf. von WINKLER (Ztschr. angew. Chem. 28 [1915]. 494. 30 [1917]. 114), SCHULEK (C. 1925. II. 1702), LANG (C. 1922. IV. 819. 1925. I. 2637) u. HIBBARD (C. 1926. I. 2390. II. 1889), teilweise mit apparativen Änderungen nach u. bestätigen deren Anwendbarkeit. Spuren  $\text{J}'$  (1 mg/l) können mit  $\text{AgNO}_3$  direkt potentiometr. in 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NaCl-Lsg. bestimmt werden, wenn 1 mg  $\text{Br}'$  zugegen ist. Für  $\text{Br}'$  werden nach dem Verf. von WINKLER gute Ergebnisse erhalten, wenn  $\text{J}$  entfernt wird; durch Übergang von  $\text{J}$  in das  $\text{Br}$ -Dest. können zu hohe  $\text{Br}'$ -Werte vorgetauscht werden. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 585—605. Nov. 1929. Prag, Karls-Univ., Inst. f. pharm. u. angew. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**Friedrich L. Hahn**, *Die Bestimmung chlorentwickelnder Stoffe.* Vf. beschreibt eine Modifikation des BUNSENSchen Chlorbest.-Apparates, die ein einfaches u. doch zuverlässiges Arbeiten gewährleistet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 579—82. 5/3. 1930. Frankfurt-Main, Univ.)

A. HOFFMANN.

**Hugo Ditz und Rudolf May**, *Die chlorometrische, bromometrische und jodomometrische Bestimmung des bleichenden Chlors in Hypochloriten (Bleichlauge) und im Chlorkalk.* II. (I. vgl. C. 1930. I. 1831.) Die von MOHR vorgeschlagene Modifikation der PENOT-Methode zur Best. des bleichenden Chlors, welche darin besteht, daß zur Hypochloritlsg. Arsenitlsg. im Überschuß zugesetzt u. dieser Überschuß durch Titration mit Jodlsg. ermittelt wird, wurde von anderen Forschern sehr verschieden beurteilt. Vff. haben nun gefunden, daß die PENOT-MOHR-Methode gegenüber der jodometr. nur einen Minderwert von 0,08% ergab. Sie liefert also höhere Werte als die PENOT-Methode in der Ausführungsform von LUNGE u. auch höhere Werte als die Modifikation von RODT. Die PENOT-MOHR-Methode wurde dann noch mit denen von BECKURTS, CLARENS u. KOLTHOFF verglichen. Sie erwies sich prakt. als genau genug, so daß sie nur empfohlen werden kann. (Ztschr. analyt. Chem. 79. 371—88. 1930. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

**I. P. Alimarin**, *Qualitative Bestimmung kleiner Fluormengen in Silicatmineralien und Gesteinen.* Die Methode beruht darauf, daß beim Glühen von F-haltigen Stoffen mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  in schwer schmelzbaren Glasröhren das F sich als  $\text{BF}_3$  verflüchtigt, das sich, ohne das Glas anzugreifen, mit Wasserdampf u. teilweise mit Borsäure, in den kälteren Teilen des Glasrohres ansammelt.  $\text{BF}_3$  löst sich in W. unter Bldg. von  $\text{HBF}_4$ , u. in dieser Lsg. wird F mit dem Reagens von DE BOER (C. 1926. I. 3562) bestimmt. 0,2 bis 0,5 g Substanz werden mit 1 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  fein vermahlen u. in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr gebracht; das offene Ende wird mit einem mit W. gefüllten Sicherheits-Uröhrchen in Verb. gebracht. Das Rohr selbst wird im PENFIELD-Ofen bis zur Schmelztemp. des Glases 10—15 Min. erhitzt, während der außerhalb des Ofens befindliche Teil des Rohres mit einem feuchten Lappen gekühlt wird. Hierauf wird das W. aus dem U-Rohr in ein Reagensglas umgegossen, der Rohrinhalt mit W. ausgespült, die Fl. mit  $\text{HCl}$  angesäuert u. mit BOER-Reagens versetzt. Bei einem F-Geh. von 0,000 05 g in 0,2 g Substanz tritt noch eine starke Gelbfärbung ein. (Mineral. Rohstoffe u. Nicht-eisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyrje i Zvetnyje Metally] 4. 1012—15. 1929.) SCHÖNF.

**Colin W. Whittaker, F. O. Lundstrom und Albert R. Merz, Schnellbestimmung von Stickstoffperoxyd in Stickstoffperoxyd-Luft-Gemischen.** Die Methode besteht in der Messung des Volumens des Gasgemisches bei 156,2°, Absorption des *Stickstoffperoxyds* in konz.  $H_2SO_4$  u. Messung des Restgases in einer Gasbürette bei Zimmertemp. Die Temp. von 156° wurde gewählt, da hierbei prakt. alles  $N_2O_4$  in  $NO_2$  zerlegt ist u. die weitere Zers. in  $NO$  u.  $O_2$  noch nicht störend einwirkt. Die Pipette zur Volumenmessung des Gasgemisches ist von einem Mantel umgeben u. wird durch sd. Monobrombenzol auf 156,2° gebracht. Als Sperrfl. für die Gasbürette hat sich ein unter dem Namen „Nujol“ im Handel befindliches Mineralöl bewährt, das bei 156° sehr beweglich ist u. von  $N_2O_4$  nicht zu rasch angegriffen wird; es besitzt einen Dampfdruck, der niedrig genug ist, um eine Verwendung als Sperrfl. zu gestatten. Abb. im Original. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 15—18. 15/1. 1930. Washington.) SIEBERT.

—, *Ein neuer Apparat zur volumetrischen Kohlenstoffbestimmung.* App. zur Best. von C in Eisen u. Stahl, bestehend aus elektr. Widerstandsofen, Gaskühlvorr. in Gestalt einer Capillarglasschlange mit Wassermantel, Meßbürette, Absorptionsgefäß u. automat. Regelung der Gasströmungsgeschwindigkeit. Die Dauer einer Best. bei 1 g Einwaage beträgt  $3\frac{1}{2}$  Min., die Genauigkeit  $\frac{1}{100}$ %. (Instruments 2. 475—76. Dez. 1929.) DÜS.

**Wilfred W. Scott und Paul W. Jewel, Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten.** Zur Best. von  $CO_2$  in Carbonaten hat sich eine Methode bewährt, bei der das Gewicht des  $CO_2$  indirekt bestimmt wird. Ein 50 ccm-Erlenmeyerkolben trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen, in dem ein etwa 7,5 cm langes  $CaCl_2$ -gefülltes Rohr sitzt u. durch den ein Luftleitungsrohr führt, dessen Capillarspitze in der im Kolben befindlichen verd. HCl mündet. Die abgewogene Substanz befindet sich in einem Glasiegel, der in den Kolben eingesetzt wird. Die gesamte Apparatur wird gewogen, dann der Tiegel mit dem Carbonat durch Kippen des Kolbens mit der Säure in Berührung gebracht. Nach Beendigung der  $CO_2$ -Entw. wird etwa 15 Min. Luft durch den App. gesaugt. Der Gewichtsverlust entspricht der  $CO_2$ -Menge. Zweckmäßig werden 0,3 bis 0,5 g des Carbonates eingewogen. Die Best. ist in 20 Min. vollendet, die Fehlergrenze beträgt 0,1%. Für bas. Carbonate u. Bleicarbonat hat sich diese Methode nicht bewährt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 76—77. 15/1. 1930. Los Angeles, Univ.) SIEB.

**M. Lora y Tamayo, Die volumetrische Bestimmung des Kupfers mit Kaliumcyanid.** Vf. beschreibt eine Methode zur direkten Titrimetr. Best. des Cu in alkal.-weinsaurer Lsg. Man fügt zur zu prüfenden Fl. eine Lsg. von 21,4 g Seignettesalz u. 6,6 g NaOH in 500 ccm W., bis maximale Blaufärbung erreicht ist. (Bei der angegebenen Konz. der Tartratlg. schadet ein geringer Überschuß von ihr nichts.) Dann wird mit einer KCN-Lsg. bis zur Entfärbung titriert. Da der Entfärbungspunkt nicht ganz leicht zu erkennen ist, verfährt Vf. folgendermaßen: Man gibt einen geringen Überschuß an KCN-Lsg. (ca. 2 ccm) zu und titriert diesen Überschuß mit einer  $AgNO_3$ -Lsg. bis zur bleibenden Trübung zurück. In der alkal. Lsg. würde sich dabei  $Ag_2O$  bilden u. die Best. stören. Vf. hat aber das optimale pH ermittelt, bei dem die  $Ag_2O$ -Bldg. nicht auftritt. Es entspricht dem Umschlagspunkt des Thymolphthaleins. Man fügt also zur entfärbten cyanidhaltigen Lsg. einige Tropfen Thymolphthaleinlg., fügt tropfenweise verd. Essigsäure bis zur Entfärbung hinzu u. titriert dann erst das überschüssige KCN mit  $AgNO_3$  zurück. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 63—75. Jan. 1930. Sevilla, Provinzialhospital, Analyt. Labor. d. Apotheke.) WILLSTAEDT.

#### Organische Substanzen.

**Maurice Nieloux, Über die Mikrobestimmung des Kohlenstoffs, ein Mittel zur Verhinderung der Kohlenoxydbildung und die Möglichkeit, ohne Mikrowaage auszukommen.** (Vgl. C. 1927. II. 138; vgl. auch C. 1930. I. 2471.) Die CO-Bldg. kann durch Oxydation der mit anhydr.  $Na_2SO_4$ ,  $Ag_2SO_4$  u.  $H_2SO_4$  versetzten Substanz in zwei Stufen: 1. mit  $KJO_3$ , 2. mit  $K_2Cr_2O_7$ , das in einem sackförmigen Ansatz im mittleren Teil des Rohres untergebracht ist, vermieden werden. Die Substanz wird mit einem bekannten Überschuß von anhydr.  $Na_2SO_4$  vermischt u. dann auf der gewöhnlichen Waage eingewogen. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 693—96. 29/11. 1929. Faculté de médecine.) KRÜGER.

**W. F. Faragher, J. C. Morrell und I. M. Levine, Bestimmung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.** Vff. beschreiben eine Methode zur analyt. Best. von Olefinen u. aromat. KW-stoffen in Crackbenzinen u. a. Zur Best. des Gesamtgeh. an Olefinen u. aromat. KW-stoffen werden zunächst 100 ccm des Mineralöls mit dem

3-fachen Volumen 91<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 Min. lang geschüttelt. Nach Trennung von der Säure wird die Volumenverringering festgestellt. Hierauf wird das Öl zur Trennung von Polymeren u. Kondensationsprodd. destilliert. Nach Wiederholung der Behandlung des Destillates mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird die gesamte Volumenverringering bestimmt, die dem Geh. an Olefinen u. aromat. KW-stoffen entspricht. — Zur indirekten Best. des Olefingeh. fügt man zu 100 cem Mineralöl tropfenweise 30 cem Schwefelchlorür u. läßt über Nacht stehen. Nach Kühlung mit Eis wäscht man mehrfach mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkalilsg. u. W. u. destilliert zunächst bei 120—125<sup>0</sup>, dann im Vakuum. Hierdurch werden die Rk.-Prodd. der Olefine mit Schwefelchlorür entfernt, u. das Destillat enthält nur aromat. KW-stoffe, die auf bekanntem Wege durch Nitrierung bestimmt werden. Der Geh. an Olefinen errechnet sich aus der Differenz. Einzelheiten u. Tabellen vgl. Original. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 18—24. 15/1. 1930. Chicago, Universal Oil Prod. Co.) SIEBERT.

**Howard J. Lucas**, *Ein neues Reagens zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole*. Die niedrigeren gesätt. aliph. prim., sek. u. tert. Alkohole können gut mittels des schon früher (C. 1929. I. 1320) benutzten HCl-ZnCl<sub>2</sub>-Reagenses voneinander unterschieden werden. Das Reagens wird dargestellt durch Lösen von 136 g (1 Mol.) wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in 105 g (1 Mol.) konz. HCl unter Köhlen. Zur Prüfung werden 12 ml des Reagenses bei 26—27<sup>0</sup> schnell zu 2 ml Alkohol im Reagensglas zugegeben. Prim. Alkohole geben keine Rk., höchstens eine Verdunkelung, während bei sek. Alkoholen innerhalb 5 Min. die klare Lsg. trüb wird u. sich nach 1 Stde. eine ausgeprägte obere Schicht zeigt, außer bei *Isopropylalkohol*. Tert. Alkohole reagieren so rasch, daß das unl. tert. Chlorid sich sofort abscheidet, u. sich gleich nach dem Mischen 2 Schichten bilden. Zur sicheren Unterscheidung von sek. u. tert. Alkoholen wird eine andere Probe des Alkohols mit konz. HCl allein gemischt, wobei mit sek. Alkoholen erhaltene Lsgg. klar bleiben, während *tert. Butyl-* u. *Amylalkohole* sofort das unl. Chlorid bilden. *Allylalkohol* ähnelt in seinem Verh. einem sek. Alkohol. Wenn die Konz. nicht zu gering ist, kann die Ggw. eines sek. oder tert. Alkohols in einer anderen Verb. nach diesem Verf. ermittelt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 802—04. Febr. 1930. Pasadena, Cal. Inst. of Techn.) BEHRLE.

**Allan D. Dickson, Henry Otterson und Karl Paul Link**, *Eine Methode zur Bestimmung von Uronsäuren*. In Ergänzung u. Verbesserung der sich auf der Originalmethode von LEFÈVRE u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 2569. 40 [1907]. 4153) aufbauenden Uronsäurebest.-Verf. von NANJI, PATON u. LING (C. 1925. II. 394), DORE (C. 1926. I. 2610) u. Mc KINNIS (C. 1928. II. 871) beschreiben Vff. einen App. u. eine Methode, die auf der Aufspaltung der Uronsäuren durch Erhitzen mit 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. HCl auf 135—140<sup>0</sup> (4—5 Stdn.) unter Bldg. von Furfurol u. CO<sub>2</sub> beruht. Sie prüfen die quantitative CO<sub>2</sub>-Abspaltung nach diesem Verf. an *d-Galakturonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, F. 159<sup>0</sup>, u. deren Ba-Salz, *d-Glucuronsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, F. 156<sup>0</sup>, *d-Glucuronsäurelacton*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, F. 175—176<sup>0</sup>, *Digalakturonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>, u. einigen Pektinpräparaten. Am Schluß vergleichen sie ihre Ergebnisse mit denen von EHRLICH u. SCHUBERT (C. 1929. II. 2670). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 775—79. Febr. 1930. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Agric. Chem.) BEHRLE.

**Edward Lee Howes**, *Colorimetrische Bestimmung von Acriflavin und Neutralacriflavin*. Vf. beschreibt eine colorimetr. Methode zur Best. von *Neutralacriflavin* (3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid) u. von *Acriflavin* (Monochlorhydrat), basierend auf der Purpurfärbung von Acriflavinlsgg. bei Zugabe von konz. rauchender HNO<sub>3</sub>. Standardlsgg., enthaltend 10 mg in 100 cem W., wurden mit verschieden stark verdünnten HNO<sub>3</sub>-Proben bei verschieden starkem Zusatz geprüft. Die beste Intensität u. Dauer der Farbenrk. wurde bei Anwendung von 1 cem 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. HNO<sub>3</sub> auf 1 cem der Standard-Acriflavinlsg. oder auf 2 cem der Neutralacriflavinlsg. festgestellt. Die Säure soll stets frisch aus rauchender HNO<sub>3</sub> hergestellt werden. Die geeignetste Konz. der zu verwendenden Säure wird zweckmäßig jeweils festgestellt. Der Vergleich soll innerhalb 10 Min. nach Beginn der Rk. beendet sein. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 114. 15/1. 1930. New Haven, Conn., Yale Univ.) SIEBERT.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**L. Rapkine, A.-P. Struyk und R. Wurmser**, *Das Oxydations-Reduktionspotential einiger Vitalfarbstoffe*. (Journ. Chim. physique 26. 340—48. 25/7. 1929. — C. 1929. II. 1049.) KRÜGER.

**Alexis Carrel**, *Die Messung der H-Ionenkonzentration der Kulturmedien mit Hilfe der Glaselektrode*. Beschreibung der Elektrode von MAC INNES u. DOLE (C. 1929. II. 457) zur Unters. der  $p_H$ -Veränderungen in Gewebskulturen. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 639—41. 29/11. 1929. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) KRÜGER

**I. M. Robertson** und **A. M. Smith**, *Eine Capillarelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration an einem Punkt in Pflanzengewebe*. Über einer Einstechelektrode, an deren Ende ein Pt-Draht u. eine Capillare mit KCl-Agarlsg. mündet, ist, durch diese Lsg. verbunden, eine gesätt.  $Hg_2Cl_2$ -Elektrode angeordnet; der ganze App. ist handlich gebaut (14 cm lang, 40 g). Bei der Anwendung, z. B. zur  $p_H$ -Best. in Kartoffelknollen, werden einige Krystalle Chinhydron an die zu untersuchende Stelle gebracht. Die mit dieser Elektrode im Kartoffelgewebe gefundenen  $p_H$ -Werte sind im allgemeinen niedriger als in Brei aus derselben Knolle, vermutlich weil bei dessen Herst.  $CO_2$ -Verluste eintreten. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 120—21. 28/2. 1930. Edinburgh.) R. K. MÜLLER.

**Giulio Dolfini**, *Zur Glykogenfärbemethode nach Vastarini-Cresi*. Vf. betont die Vorzüge der Glykogenfärbung nach VASTARINI-CRESI u. nimmt Stellung gegen ROMEIS, welcher (Taschenbuch der mkr. Technik, 12. Aufl., S. 274) die BESTSCHE Methode vorzieht. Er empfiehlt zur Abkürzung des Verf. die sonst übliche Fixation fortzulassen, da der Farbstoff ohnehin in alkoh. Lsg. verwandt werde. Er hat bei dieser Vereinfachung weder den Ausfall der Färbung noch die Haltbarkeit der Präparate leiden sehen. (Monitore Zoologico Italiano 40. 123—27. 1929. Padua, Kgl. Univ., Istituto di Patologia Generale.-Sep.) BURCHARD.

**P. W. Danckwortt**, *Über den Nachweis des Chlorophylls mit Hilfe der Lumineszenz-Analyse*. Durch seine rote Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe ist Chlorophyll in äther. Auszügen aus Drogen leicht nachweisbar. In vielen Chlorophyllpräparaten des Handels u. chlorophyllhaltigen Arzneispezialitäten versagte dieser Nachweis. Als Gründe hierfür werden angegeben Sprengung des Adsorbats von Chlorophyll an das Chloroplasteneiweiß u. Überführung des Farbstoffs in kolloiden Zustand, Vorliegen von nicht fluoreszierenden Cu-Substitutionsprodd. des Chlorophylls oder von durch Verseifung von Rohchlorophyll gewonnenem „wasserlöslichem“ Chlorophyll. (Apoth.-Ztg. 45. 207—09. 15/2. 1930. Hannover, Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) HER.

**Elisio Milheiro**, *Der Aminostickstoff des menschlichen Blutes*. I. (Vgl. auch C. 1930. I. 2438.) Die Verf. nach VAN SLYKE u. SÖRENSEN werden besprochen u. die Fehlerquellen bei der Anwendung zur Best. des Amino-N im Blut werden diskutiert. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 3. 85—101. April—Juni 1928. Porto, Med. Fak.) WILLSTAEDT.

**Dorothy C. Y. Shen**, *Bestimmung des Cholesterins in kleinen Blutmengen*. Die Colorimetrie erfolgt erst 8 Stdn. nach der Zugabe von  $H_2SO_4$  konz. u. Essigsäureanhydrid. In dieser Zeit tritt eine Umwandlung des zuerst auftretenden grünen, labilen Farbtons in ein Braun ein, das seine Farbtiefe stundenlang beibehält. Die Färbung ist proportional dem vorhandenen Cholesterin. (Chinese Journ. Physiol. 3. 405—07. Okt. 1929. Peking, Dep. of Med. Peking Union Med. Coll.) WADEHN.

**Marguerite Champagne** und **Gilberte Mourot**, *Die Bestimmung von Allantoin in tierischem Urin*. Die quantitative Best. von Allantoin im Harn wird folgendermaßen vorgenommen. Man verd. 50 ccm Harn so weit, daß die Fl. nur noch 0,5% Harnstoff enthält. Zu 50 ccm der Verdünnung fügt man 5 ccm einer Mischung von Eisessig u. 4-n.  $H_2SO_4$ . Nach Zusatz von soviel Phosphorwolframsäure, daß die größte Menge der N-Verbb. ausgefällt ist, läßt man 1 Stde. stehen u. filtriert dann. Zum Filtrat setzt man Bleiglätte bis zum Erreichen von  $p_H = 7,2$ — $7,4$ , was mit Hilfe von Bromkresolpurpur u. Phenolrot bestimmt wird. Nach Filtration wird ein aliquoter Teil der Fl. (20 oder 40 ccm) mit 5—10 ccm einer Lsg. von Quecksilberacetat in Natriumacetat versetzt. Nach 1-stdg. Stehen wird der Nd. auf einem Filter gesammelt u. der Gesamt-N mit der Mikro-Kjeldahlmethode bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 82—84. 6/1. 1930.) HESSE.

**A. Cardoso Pereira**, *Bemerkung zum forensisch-chemischen Nachweis von Morphin*. Zur Extraktion von Morphin eignet sich besonders ein Gemisch von Chlf. u. A. im Verhältnis 9:1, das schon von KIPPENBERGER (Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtl.-chem. Unters., Berlin 1897) empfohlen wurde. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 4. 1—5. Jan.—April 1929. Lissabon, Inst. f. gerichtl. Med.) WILLSTAEDT.

—, *Farmacopea ufficiale del Regno D'Italia Quinta Edizione*. Kurze Besprechung des neuen italien. Arzneibuchs, besonders der allgemeinen Bestst. (Pharmaz. Ztg. 75. 213—15. 12/2. 1930.) HERTER.

**J. Deininger**, *Beiträge zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Capillarbilder und der Analysenquarzlampe*. Eine größere Anzahl von Tinkturen u. Fluidextrakten wurde capillar-lumineszenzanalyt. untersucht. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. — *Collargol* ließ sich von seinen Ersatzpräparaten nicht unterscheiden. — Bei *Protargol* zeigte der Streifen am oberen Rande eine schwach violettrote Zone, während die Streifen der verschiedenen Sorten von *Argentum proteinicum* auf der ganzen Länge schwach rötlich leuchteten. Das Schutzkolloid bei Protargol scheint daher ein anderes zu sein als bei den Ersatzpräparaten. Von Konservierungsmitteln lassen sich nur *Salicylsäure* u. *Benzoessäure* nachweisen, also gerade die, deren Nachweis auch mit anderen Mitteln leicht möglich ist, so daß auf diesem Gebiet die Analysenlampe keine Vorteile bietet. (Pharmaz. Ztg. 75. 247—48. 19/2. 1930. München.) HERTER.

**Svend Aage Schou** und **Ingeborg Bendix Nielsen**, *Reinheitsprüfungen von Paraffinölen*. Die Veränderung der Viscosität mit der Temp. läßt keine Schlüsse bzgl. der Herkunft u. Reinheit von Paraffinölen zu. Dagegen kann man zu diesem Zweck die Absorption im Ultraviolett heranziehen. Alle untersuchten Paraffine hatten ein Absorptionsmaximum bei etwa 2730 Å u. ein Minimum bei etwa 2500 Å. Dessen Höhe geht parallel mit der Schwefelsäureprobe auf organ. Verunreinigungen, hat aber den Vorzug, eine zahlenmäßige Aussage über den Reinheitsgrad des Paraffins zuzulassen. (Dansk Tidsskr. Farmaci 4. 1—11. Jan. 1930.) HERTER.

**J. H. Franklin**, *Mitteilung über Liquor Acidi arsenicosi B. P. C.* Verss., die zum Teil von **G. J. W. Ferrey** ausgeführt wurden, zeigten, daß der *Liquor Acidi arsenicosi* B. P. C., eine 1%<sub>0</sub>ig. wss. Lsg. von  $As_2O_3$ , nach einiger Zeit Arsenikkristalle ausscheidet. Wegen der dadurch bedingten Ungewißheit der Zus. sollte er in die nächste Ausgabe nicht wieder aufgenommen werden. (Pharmac. Journ. 124. 50. 18/1. 1930.) HERTER.

—, *Chloretum calcicum und Chloretum calcicum siccatum*. Der *Liquor Calcii chlorati* des D. A. B. VI., eine Lsg. von 1  $CaCl_2 \cdot 6HO$  in 1 W. entspricht einer Lsg. von 1  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Chloretum calcicum des Dän. Arzneibuchs) in 2 W. Zur Prüfung auf Reinheit werden die Vorschriften des D. A. B. empfohlen, zur Gehaltsbest. Titration mit  $AgNO_3$ . (Arch. Pharmac. og Chem. 37. 16—17. 15/1. 1930.) HERTER.

**H. Friede**, *Über den Jodkaliverbrauch bei jodometrischen Eisenbestimmungen*. Bei der Gehaltsbest. von *Liquor Ferri sesquichlorati* kommt man mit 1,0 g KJ statt der vorgeschriebenen 1,5 g zu demselben Resultat; es ist jedoch angebracht, dabei die Menge der  $HCl$  von 2 auf 3 ccm zu erhöhen. (Apoth.-Ztg. 45. 222. 19/2. 1930. Würzburg, Einhorn-Apoth.) HERTER.

**M. Wagenaar**, *Mikrochemische Reaktionen auf Hydrastin*. Die physikal. Eig. von *Hydrastin*, seine Darst. durch Sublimation u. Fällung u. seine Rkk. mit Kaliumferrocyanid, Brombromkalium u. Pikrolonsäure werden angegeben, die Empfindlichkeiten der Rkk. gegenübergestellt. (Pharmac. Weekbl. 67. 57—58. 18/1. 1930.) HERT.

**M. Wagenaar**, *Mikrochemische Reaktionen auf Berberin*. Die physikal. Konstanten von *Berberin*, seine Darst. durch Sublimation u. durch Fällung u. seine Rkk. mit Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium u. Brombromkalium werden beschrieben, die Empfindlichkeiten der Rkk. tabellar. zusammengestellt. (Pharmac. Weekbl. 67. 77—79. 25/1. 1930.) HERTER.

**M. Wagenaar**, *Mikrochemische Reaktionen auf Aconitin*. Die physikal. Eig. von *Aconitin* werden angegeben, seine Darst. durch Sublimation u. durch Fällung beschrieben, ferner seine Rkk. mit  $AgNO_3$ , Kaliumdichromat, Alkalihalogeniden,  $NH_4CNS$ , Jodjodkalium, Brombromkalium,  $KMnO_4$  u.  $NaClO_4$ . Die Empfindlichkeiten der Rkk. sind tabellar. zusammengestellt. (Pharmac. Weekbl. 67. 165—68. 15/2. 1930.) HERTER.

**M. Wagenaar**, *Beitrag zur Mikrochemie des Cytisins*. Die physikal. Eig. von *Cytisin*, seine Darst. durch Sublimation u. durch Fällung u. seine Rkk. mit Sublimat, Kaliummercurijodid, Cadmiumjodid, Goldchlorid u. Platinchlorid werden beschrieben, die Empfindlichkeiten der Rkk. tabellar. zusammengestellt. (Pharmac. Weekbl. 67. 205—07. 1/3. 1930.) HERTER.

**J. R. Walmsley**, *Die Trockenrückstände der officinellen Tinkturen und ihr beschränkter Wert als analytischer Faktor*. Es wird gezeigt, daß der Trockenrückstand einer Tinktur wenig beweisend für ihre Güte oder die der angewandten Droge ist,

einerseits weil er starken Schwankungen unterliegt — die Angaben einzelner Autoren weichen bis zu 50% voneinander ab —, andererseits weil oft äther. Öle oder andere flüchtige Stoffe das wirksame Prinzip der Tinktur sind. Für einzelne Tinkturen wird ein Farbstandard (Eisenalaun + KCNS) vorgeschlagen, für Tinctura Quininae ammoniata eine Chininbest., für die beiden Jodtinkturen eine Best. des KJ angeregt. (Pharmac. Journ. 123. 459—61. 16/11. 1929.)

HERTER.

**F. Hallermann**, *Zur Prüfung von Jodtinktur*. (Vgl. FRERICHS, C. 1930. I. 1982.) Im Juli 1929 abgeschlossene Verss. führten zu folgender Vorschrift zur Best. des Gesamt-Jods in Jodtinktur: Man wägt ca. 2 g Tinktur genau ab, fügt 10 ccm Chlf. u. 10 ccm Eisenchloridlsg. hinzu u. läßt unter wiederholtem Umschwenken 1½ Stde. stehen. Darauf setzt man 25 ccm 25%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu u. titriert mit 0,1-n. Thioisulfat bis zur Entfärbung des Chlf. (Apoth.-Ztg. 45. 252—53. 26/2. 1930. Freiburg, Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.)

HERTER.

**E. M. Chamot and C. W. Mason**, *Handbook of chemical microscopy*; V. I. New York: Wiley 1930. (474 S.) 8°. \$ 4.50.

**Karl Dieterich**, *Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie*. Zum Gebr. in wissenschaftl. u. techn. Untersuchungslaboratorien unter Berücks. d. älteren u. neuesten Literatur. 2., verm. u. verb. Aufl., hrsg. von d. Chem. Fabrik Helfenberg A. G. vorm. Eugen Dieterich. Neu bearb. von Erich Stock. Berlin: J. Springer 1930. (X, 456 S.) gr. 8°. Lw. M. 44.—

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. E. Gibbs**, *Oberflächenenergie und chemische Industrie*. III. *Adsorption*. (II. vgl. C. 1930. I. 1192.) Übersicht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 78—82. Febr. 1930.)

BEHRLE.

**H. Danneel und Hugo Stoltzenberg**, *Über die Kompressibilität des Äthylens*. Äthylen eignet sich in manchen Fällen zum Schweißen u. Schneiden von Metallen besser als Acetylen. Vff. bestimmen die Äthylensmenge, die in einer Gasflasche von 40 l versandt werden kann, ohne daß der Druck bei 40° die als Maximum vorgeschriebenen 190 at überschreitet. Zu dem Zweck wurde die Abhängigkeit des Druckes von der Temp. bei verschiedenen DD. des Äthylens bestimmt u. gefunden, daß  $dp/dt$  bei allen Gasdichten eine lineare Funktion ist. Der Temp.-Koeffizient steigt aber stark beschleunigt mit der D. des Gases. Die erhaltenen Werte weichen etwas von denen AMAGATS ab. Die Isothermen des Druckes steigen mit zunehmender D. des Gases zunächst schnell, aber verzögert, durchlaufen einen Wendepunkt, um dann stark beschleunigt zu steigen. Es wurde aus den Messungen durch Interpolation eine Tabelle nebst Kurvenschar aufgestellt, die den Druck des Äthylens für die DD. von 30—360 g/l bei Temp. von 15, 20, 25, 30, 35, 40 u. 45° wiedergibt. (Ztschr. angew. Chem. 42. 1121—23. 7/12. 1929. Hamburg.)

BRAUNS.

**Rudolf Eberhard**, Deutschland, *Herstellung von Humuskolloiden* (Nachtrag zu E. P. 312 233; C. 1930. I. 270) durch Einw. von humosen Stoffen auf wasserlösliche organ. Verbb., welche N<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>- u. S-haltig sind, mit Ausnahme der Amide von einbas. Säuren. Event. werden diese Verbb. mit Lsgg. von anorgan. S-Verbb. vermischt, insbesondere von solchen mit alkal. Rk. Auch können die Humuskolloide mit solchen organ., anorgan., metallorgan. oder metalloidorgan. Verbb. gekuppelt werden, die wl. sind, sofern dabei keine S-Ausscheidung erfolgt. — 2 Teile Torfpulver, 2 Teile Formamid u. 20 Teile W. werden 1 Stde. lang auf 90° erhitzt. Man verd. mit h. W., trennt die erhaltene tiefbraune Lsg. vom Rückstand u. engt ein. — 4 Teile Harnstoff, 4 Teile Torfpulver u. 40 Teile W. werden 2 Stdn. auf 95° erhitzt, filtriert u. die Lsg. zur Krystallisation gebracht. Man erhält braune Krystalle, die sich mit dunkelbrauner Farbe zu einer kolloiden Fl. von neutraler Rk. auflösen. Die Humuskolloide werden event. wie oben beschrieben, mit anderen Verbb. gekuppelt, insbesondere mit reduzierenden Stoffen, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Hefe, Leim, Tannin, Silbernitrat, Arsensäure, HgCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> u. salzartige Verbb. von Harnstoffen. — 5 Teile Harnstoffhumatkrystalle werden in 20 Teile W. gel. u. 1 Teil AgNO<sub>3</sub> zugesetzt. Man erhält eine klare, braune Fl. von neutraler Rk. Event. wird das gewonnene Prod. gekuppelt mit Chlorophyll, Jod, Anilin, Kieselsäurehydrat, Fluorcalcium, Aluminium-

hydroxyd, Quecksilbersulfid etc. — 10 Teile *Thioharnstoff* u. 2 Teile Na-Thiosulfat werden in 50 Teilen W. gel. u. mit 15 Teilen *Torf* vermisch. Nach 2 Stdn. Erhitzen auf 90° wird eine braungelbe kolloide Lsg. erhalten. (F. P. 675 318 vom 17/5. 1929, ausg. 8/2. 1930. D. Prior. 22/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Vogt Instant Freezers Inc.**, V. St. A., *Apparatur zur Herstellung von Emulsionen* aus pflanzlichen oder tier. Ölen etc. event. unter Durchleiten von Luft oder CO<sub>2</sub> unter Druck u. unter Regelung der Temp., bestehend aus einer Anzahl von hintereinandergeschalteten Kammern, durch die die M. event. mehrmals hindurchgepumpt wird. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben u. der Gang des Verf. näher erläutert. (F. PP. 674 244 u. 674 245 vom 29/4. 1929, ausg. 24/1. 1930.) M. F. Mü.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **A. E. Mitchell**, Norton-on-Tees, England, *Salzmischungen*. Bas. Stoffe oder zersetzliche Salze werden mittels einer überschüssigen Säure oder Base umgewandelt, das Erzeugnis innerhalb eines Turmes durch eine im Gegenstrom (von unten her) zugeführte flüchtige Base oder Säure neutralisiert u. eingedampft. (E. P. 310 594 vom 16/2. 1928, ausg. 23/5. 1929.) KÜHLING.

**Alexander Henry Roehr**, V. St. A., *Apparatur zum Reinigen von Öl*, bestehend aus einem geschlossenen zylindr. Behälter, der im oberen Teile eine eingehängte Filterkammer u. am Boden eine Wasserscheidovorr. enthält. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben. (F. P. 673 630 vom 20/4. 1929, ausg. 17/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**R. R. Stolley Corp.**, V. St. A., *Verfahren zum Reinigen von Lösungsmitteln* unter Durchleiten durch eine Alkalilsg., dann durch W. u. durch nachfolgende Behandlung mit einem Entwässerungs- u. Neutralisationsmittel, z. B. CaCl<sub>2</sub>. (F. P. 674 626 vom 6/5. 1929, ausg. 30/1. 1930. A. Prior. 6/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **M. Alexandrowski**, *Technisch-chemische Rezepte aus verschiedenen Produktionsgebieten*. Moskau-Leningrad: Staatlicher technischer Verlag 1929. (376 S.) Rbl. 2.25.  
**Grafes Handbuch der organischen Warenkunde** mit Einschluß der mechanischen Technologie und technischen Warenprüfung. Hrsg. von **Victor Grafe**. In 5. Bden. zu je 2 Halbbden. Bd. 4, Halbbd. 1. Stuttgart: C. E. Poeschel 1930. 4°. 4,1. Narkotische Genußmittel. Drogen. Gewürze. Harze. Unter Mitwirkung v. **Victor Grafe** u. **Richard Wasicky** hrsg. von **Victor Grafe**. (XXV, 688 S.) Subskr.-Pr. M. 41.—; Lw. M. 44.50; f. Bezieher d. Gesamtwerkes Subskr.-Pr. M. 36.50; Lw. M. 40.—; 4. Vollbd. Hldr. M. 64.—.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**W. Dean Keefer**, *Praktische Maßnahmen zum Schutz gegen Säuren und Ätzalkalien*. Prakt. Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit Säuren u. Ätzalkalien. Zusammenstellung der wichtigsten in der Industrie gebrauchten Chemikalien u. die durch sie hervorgerufenen Unglücksfälle u. ihre Vermeidung. (Textile Colorist 52. 42—45. Jan. 1930.) BRAUNS.

**E. Bertarelli**, *Die Behandlung der Matratzenwolle mit Bariumchlorid als Problem der Hygiene*. Die Beizung der Matratzenwolle mit BaCl<sub>2</sub> bietet, wie Vf. experimentell zeigt, Vorteile: Die gebeizte Wolle hat einen geringeren Feuchtigkeits- u. Fettgeh. als unbehandelte Wolle, der prozentuale Geh. der Ware an reiner Wolle ist höher, die Wolle wird durch die Behandlung elast., weicher, weißer u. haltbarer, sie widersteht besser der Desinfektion mit Dampf. Die in der Literatur geäußerten Bedenken wegen einer Vergiftungsmöglichkeit der Arbeiter u. Verbraucher durch Aufnahme von l. Bariumsalz sind unbegründet. Weder bei der Beizung der Wolle noch durch Staubinhalation bei dem darauffolgenden Kämmen werden Mengen aufgenommen, welche tox. wirken könnten. (Annali Igiene 39. 813—24. Nov. 1929. Pavia, Aus dem Hygien. Inst. d. Kgl. Univ.) BURCHARD.

**J. H. Milliken**, *Luftreinigung durch Ablenkung und Adsorption der Verunreinigungen*. Vf. beschreibt die Verwendung von geölten Metallfiltern. (Iron Steel Engineer 6. 521—25. Sept. 1929. Louisville, Ky., Reed Air Filter Co.) SPLITZGERBER.

**A. Wolff**, Berlin, *Luftreinigung*. Die zu reinigende Luft wird mit O<sub>3</sub> gemischt u. die Mischung in möglichst innige Berührung gebracht mit einer fein verteilten wss. Lsg. eines Erdalkalichlorides, welcher FeCl<sub>3</sub> oder ein ähnlicher, katalyt. wirkender Stoff zugesetzt ist. (Schwed. P. 62 494 vom 28/9. 1925, ausg. 1/3. 1927.) KÜHLING.



**K. Szilvay**, Budapest, *Schaumlöschverfahren*, dad. gek., daß man den Gase bildenden Stoff ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in pulverförmigem Zustand erst in dem Mundstück des Löschschlauches mit den schaumgebenden Substanzen (Oxalsäure, W., Saponine) mischt. Man kann auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein als Löschpulver verwenden. (Zeichnung.) (Ung. P. 97 921 vom 30/6. 1928, ausg. 15/7. 1929.) G. KÖNIG.

**Pyrene-Minimax Corp.**, Delaware, übert. von: **Rudolf Schnabel**, Berlin, *Apparatur zur Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke*. (A. P. 1 740 840 vom 23/4. 1927, ausg. 24/12. 1929. D. Prior. 12/6. 1925. — C. 1929. I. 1487 [E. P. 297 782].) M.F.Mü.

**K. Szilvay**, Budapest, *Feuerlöschpulver*, dad. gek., daß man ein Festzins des Pulvers in den Vorratsgefäßen vermeidet, indem man kleine Kügelchen (Sand) von 2—3 mm Durchmesser in der Menge von 5—10% dem Pulver beimengt. Diese Kügelchen können auch aus der Substanz des Feuerlöschpulvers mittels eines Bindemittels hergestellt werden. (Ung. P. 97 942 vom 30/6. 1928, ausg. 15/7. 1929.) G. KÖNIG.

### III. Elektrotechnik.

**F. Krüger**, *Periodische Intensitätsschwankungen der Strahlung von gasgefüllten Glühlampen*. Nach gemeinsamen Versuchen mit **J. Schmekel** und **G. Langenfeld**. Vff. weisen period. Intensitätsschwankungen der Strahlung gasgefüllter Glühlampen nach, wobei die Temp.-Änderung des Drahtes durch die damit verbundene Widerstandsänderung gemessen wurde. Die Schwankungen sind abhängig von der Anordnung des Drahtes in der Lampe u. der Lage der Lampe selbst. Sie bestehen nach dem Einschalten aus Grundschwingung u. Oberschwingungen; diese klingen schnell ab, so daß sich die Kurve der Sinusform nähert. Mit steigender Temp. des Drahtes nimmt die Schwingungsdauer ab, mit steigendem Druck der Gasfüllung zu. (Ztschr. techn. Physik 10. 629—34. 1929. Greifswald, Univ.) DÜSING.

**Jakob Kunz** und **V. E. Shelford**, *Formen gasgefüllter photoelektrischer Zellen: ihre Eigenschaften und Kalibrierung*. Für Unterss. über die Wrkg. des Lichtes auf Tiere wurden von den Vff. verschiedene photoelektr. Zellen (aus Rb, Na u. K) ausgeprobt. Flache sphär. Zellen mit konvexer sensibler Oberfläche waren am besten geeignet, derartige Zellen können leicht mit sphär. Strahlenfiltern bedeckt werden. Es wird vorgeschlagen, Zellen mit mehreren Metallen (an Stelle eines Metalls) herzustellen, um das Gebiet der Farbenempfindlichkeit zu vergrößern bei Unterss. der Wrkg. gefärbten Lichtes auf Organismen. (Rev. scient. Instruments 1. 106—17. Febr. 1930. Urbana, Illinois, Univ.) WRESCHNER.

**Sakae Makio**, *Charakteristica sekundärer Batterien unter vermindertem Luftdruck*. Die Kapazität einer Akkumulatorzelle wächst bis zu einem gewissen Grade durch wiederholte Entladungen bei vermindertem Druck. Bei Drucken von 10—11 mm beträgt diese Zunahme ca. 9%. Die Kapazität erreicht einen Maximalwert u. sinkt nach einigen Entladungen bei gewöhnlichem Druck wieder auf ihren ursprünglichen Wert. Dies wird als „Persistenz der Batterieplattenkapazität“ bezeichnet. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57. 6 Seiten Sep. Japan. Verkehrsministerium, Elektrotechn. Labor.) WRESCHNER.

**L. Dunoyer**, *Die photoelektrische Zelle und ihre Anwendungen*. I. *Herstellung und Eigenschaften photoelektrischer Zellen*. II. *Die Messung photoelektrischer Ströme*. Zusammenfassung. (Technique mod. 22. 137—44. 179—82. 15/2. 1930. Paris, Univ.) LESZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Ausführung photochemischer Umsetzungen*, dad. gek., daß die zu behandelnden Stoffe der Einw. mindestens einer langgezogenen Metalldampfbogenlampe als Strahlungsquelle unterworfen werden, die durch die ganze Länge des Rk.-Raumes hindurchgeführt ist, u. an das zu bestrahlende Rk.-Gemisch in ihrer ganzen Länge angrenzt u. so durch den Rk.-Raum hindurchgeführt ist, daß die Schichtdicken der durchstrahlten Räume allseitig zu prakt. völliger Absorption der wirksamen Strahlung ausreichen. — Eine 1%ig. wss. Lsg. von *Cyclohexanon* wird dabei in *Capronsäure* übergeführt, ferner *Ergosterin* in *Vitamin D* oder *Isopren* oder andere ungesätt. Verbb., wie *Vinylchlorid* oder *Vinylacetat* in kautschukartige Substanzen. (Schwz. P. 135 733 vom 3/4. 1928, ausg. 16/12. 1929. D. Prior. 20/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Société d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais chimiques**, Frankreich, *Diaphragma*. Poröses Siliciumcarbid ist ein chem. unangreifbares Diaphragma für jede Elektrolyse. Es wird durch Mischen des Pulvers mit ca. 30% Dextrin

u. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Kaolin, Pressen u. Sintern der M. bei 1100<sup>0</sup> hergestellt. (F. P. 671 466 vom 14/3. 1929, ausg. 13/12. 1929.) HEINE.

**Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Deutschland, *Isoliermittel*. Die Drähte elektr. Heizkörper werden mit Glimmer überzogen, welcher selbst bei hohen Temp. die Elektrizität nicht leitet. (F. P. 673 541 vom 18/4. 1929, ausg. 16/1. 1930. D. Prior. 2/5. 1928.) KÜHLING.

**Marie Irle**, Frankreich, *Galvanisches Element*. An Stelle eines Diaphragmas zur Trennung der Fl. wird eine dritte Fl. hoher D. verwendet. Das Element besteht z. B. aus verd. HCl, welche das Zn bei geöffnetem Stromkreis fast gar nicht angreift, CaCl<sub>2</sub> als Zwischenschicht u. H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>. Der Verbrauch an Zn wird herabgesetzt u. die Abnutzung an Material bei geöffnetem Stromkreis ermäßigt. (F. P. 674 622 vom 6/5. 1929, ausg. 30/1. 1930.) HEINE.

„**Diamco**“ **Akt.-Ges. für Glühlicht**, Berlin, *Trockenelemente*. An Stelle der üblichen Isolation von Pappe in Trockenbatterien soll mindestens die Hälfte aller Elemente in einem wasserdichten Behälter aus z. B. Gummi oder dgl. eingebaut werden. Kurzschlüsse u. Stromverluste durch den Elektrolyten infolge beschädigter Isolierung werden vermieden. (Aust. P. 18 425/1929 vom 15/2. 1929, ausg. 1/10. 1929.) HEINE.

**Jeigs Ainstein**, genannt **Wladimir I. Einstein**, London, *Elektrischer Leiter*. Auf elektr. nicht leitende Gegenstände wird galvan. ein Überzug aus einer Mischung von Graphit u. Wasserglas aufgetragen. Der Graphit wird vorher mit A. behandelt, um eine möglichst feine Verteilung zu gewährleisten. Der Überzug ist billig herzustellen u. ergibt eine elektr. gut leitende Schicht. (Aust. P. 17 468/1928 vom 19/12. 1928, ausg. 19/11. 1929. E. Prior. 21/12. 1927.) HEINE.

**Associated Telephone & Telegraph Co.**, V. St. A., *Magnetkerne*. Als Isolierschicht für die magnet. Pulver wird Eisenphosphat verwendet. Die Schicht wird durch Kochen des pulverisierten Fe oder von Fe-Legierungen in einer Zinkphosphatlg. gebildet. Unter Zusatz eines Bindemittels wird das Pulver in bekannter Weise zu Magnetkernen gepreßt, die für Belastungsspulen Verwendung finden. (F. P. 674 510 vom 3/5. 1929, ausg. 29/1. 1930. E. Prior. 13/6. 1928.) HEINE.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**H. E. Jones**, *Industrielles Wasser und seine Behandlung*. I. Beschreibung der in natürlichem W. möglichen Verunreinigungen u. ihres ungünstigen Einflusses auf die Kesselspeisung. (Canadian Textile Journ. 47. No. 7. 24—25. 13/2. 1930.) SPL.

**David Brownlie**, *Neuzeitliche Wasserreinigungsanlagen. Das Patersonverfahren und das Bobysystem*. Die PATERSON-Co. liefert Dosierungseinrichtungen für das Kalksodaverf. u. ein Basez. genanntes künstliches Zeolithmaterial (Na-Al-Silicat). — Die BOBY-Gesellschaft empfiehlt Einrichtungen zur Enthärtung mittels Kalksoda, mittels *Azed* (gleichfalls Na-Al-Silicat) oder mittels einer Kombination beider. (Dyer Calico Printer 63. 165—67. 269. 1/3. 1930.) SPLITTGERBER.

**Karl Henning**, *Regeleinrichtung bei Schnellfilteranlagen*. Nach Erörterung der Grundsätze für die Anwendung der Regeleinrichtungen werden die hauptsächlichsten Konstruktionsarten beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 73. 103—09. 1/2. 1930. Berlin-Charlottenburg.) SPLITTGERBER.

**Armando Laroze**, *Das Mangan im Gebrauchswasser*. Die Bedeutung der Mn-Best. im Trinkwasser wird besprochen. Vf. führt die Best. nach der TILLMANN'S-MILDNER'Schen Modifikation der MARSHALL'Schen Methode aus (Oxydation des Mn in salpetersaurer Lsg. mittels Persulfat zu Permanganat, bei Ggw. von AgNO<sub>3</sub> als Katalysator u. nachfolgende colorimetr. Best. des Permanganats im Vergleich mit durch wechselnde Mengen Phenolsphthalein gefärbten Lsgg. von NaOH). (Revista de Chimica pura e applicada [3] 3. 158—63. Juli—Sept. 1928. Porto, Pharmazeut. Fak.) WILLST.

**Armando Laroze**, *Das Mangan im Wasser von Porto*. Mit der im vorst. Ref. angegebenen Methode wird das W. verschiedener Brunnen u. Leitungen der Stadt Porto auf seinen Mn-Geh. untersucht. Tabelle der Ergebnisse. (Revista de Chimica pura e applicada [3] 3. 181—83. Juli—Sept. 1928. Porto, Pharmaz. Fak.) WILLST.

**M. Starr Nichols**, *Stabilisierter Stärkeindicator*. Für die WINKLER-Methode zur Best. des gel. O<sub>2</sub> in Wässern wird eine empfindliche, haltbare Stärkelsg. in folgender Weise hergestellt: 50 g Kartoffelstärke mit 250 ccm k. W. anrühren, allmählich unter Rühren in 20 l sd. W. eingießen, 15 Min. kochen, etwas abkühlen lassen u. 25 g Salicylsäure unter Rühren darin auflösen. Anzuwenden 2 ccm auf 200 ccm Fl. Angaben über

die Empfindlichkeit des Stärkereagens allein u. in Ggw. von KJ, NaCl, KBr im Original. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 215—16. 15/10. 1929. Madison [Wis.], State Lab. of Hygiene.) KRÜGER.

E. A. Cooper und S. D. Nicholas, *Untersuchungen über die Absorptionsprobe auf gelösten Sauerstoff*. IV. (III. vgl. C. 1929. I. 1490.) Verss., den wirksamen Bestandteil der mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aktivierten Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Lsgg. („Permolybdat“) zu isolieren, schlugen fehl. Dagegen wird der Effekt der Lsg. bei der Oxydation von Dextroselsg. mit Luft bestätigt. Die Zuckeroxydation wird auch durch 1/500-n. NaOH beschleunigt, für die Wrkg. der Permolybdatlsg. spielt jedoch die Alkalität keine wesentliche Rolle, da sie sich auch in sorgfältig neutralisierten u. sogar schwach sauren Lsgg. bemerkbar macht; ihre Aktivität wird im Gegenteil in Ggw. von Alkali manchmal geschwächt. Der katalyt. wirksame Stoff scheint sehr instabil, evtl. schon während Ausübung seiner Wrkg. zers. zu sein. Bei der Hydrolyse von Lipase aus Ricinussamen zeigt eine Lsg. von reinem Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> etwas stärker hemmende Eig. als die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorbehandelte Lsg. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 119—20. 28/2. 1930. Birmingham, Univ.) R. K. MÜLLER.

Karl Morawe, Berlin, *Verfahren zum Enthärten von Wasser* unter Vorreinigung desselben mittels zurückgeführten Kesselwassers u. darauffolgender Restenthärtung durch Basenaustausch, dad. gek., daß aus dem dem Fällungsvorreinerer zugeführten Rohwasser die Carbonathärte nur teilweise oder gar nicht entfernt wird, dadurch, daß die Menge u. Konzentration des in den Vorreinerer zurückgeleiteten Kesselwassers entsprechend bemessen wird, worauf das so vorgereinigte W. im Basenaustauschverf. völlig enthärtet wird, wobei gegebenenfalls zwischen Vorreinerer u. Basenaustauschfilter ein beispielsweise vom Speisewasser durchflossener Wärmeaustauscher zur Abkühlung des durch das h. Kesselwasser erwärmten vorgereinigten W. auf eine für die Haltbarkeit des Basenaustauschmaterials unschädliche Temp. eingeschaltet ist. Die Abkühlung des auf das Basenaustauschfilter zu leitenden vorgereinigten W. erfolgt durch Zusatz von Frischwasser o. dgl. Das vorgereinigte W. wird zuerst in einem Wärmeaustauscher u. darauffolgend durch Zusatz von Frischwasser o. dgl. abgekühlt. (D. R. P. 492 145 Kl. 85b vom 29/1. 1925, ausg. 18/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

Max Prüss, Deutschland, *Einrichtung zur mechanischen Reinigung von Abwässern*, bestehend in der Hauptsache aus einer Kammer, die mit Bodenschabern ausgerüstet ist, die die Sinkstoffe nach der Mitte befördern, von wo diese abgesaugt, bzw. mit einer Pumpe fortgeschafft werden. An Hand von mehreren Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben. (F. P. 675 247 vom 16/5. 1929, ausg. 7/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

W. Christen & Cie., Zementwarenfabrik Schänzli, Muttenz b. Basel, *Filter zur mechanischen und biologischen Reinigung von Abwasser*, dad. gek., daß in einem zur Aufnahme von Filtermaterial dienenden Filterschacht eine horizontale Abscheiderinne mit Überläufen nach dem Filtermaterial angeordnet u. dieser Rinne ein höher gelegener Abwasserzulauf unter Zwischenschaltung einer die Verunreinigungen, die leichter sind als das Abwasser zurückhaltenden, unten durchbrochenen Stauwand vorgebaut ist. Durch Skizzen ist das Filter beschrieben. (Schwz. P. 134 629 vom 17/10. 1928, ausg. 16/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

W. Butler und E. H. Tabor, London, *Verfahren und Apparatur zur Durchlüftung von Abwässern, Schlamm etc.*, die freie Humusstoffe enthalten. Das W. etc. wird durch Gefäße geleitet, die durch diagonale Zwischenwände derart unterteilt werden, daß die Fl. zunächst im oberen Teil u. dann im unteren Teil des Gefäßes fließt u. dabei unter gewöhnlichen oder erhöhten Druck gesetzt wird. An Hand von Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben. (E. P. 323 156 vom 1/3. 1929, ausg. 16/1. 1930.) M. F. MÜ.

[russ.] W. N. Sakatow, Typen von Chloratoren zur Unschädlichmachung von Wasser mit flüssigem Chlor. Moskau: Erste Moskauer Gewerkschaftsdruckerei 1929. (30 S.) Rbl. 0.50.

## V. Anorganische Industrie.

Francisco Figueras Puig, *Die Industrie des Jods*. Entdeckung des Jods, Möglichkeiten seiner Anwendung, die wirtschaftliche Lage der Jodproduktion sowie der Gang der techn. Jodfabrikation werden kurz besprochen. (Afinidad 10. 109—10. Jan. 1930.)

WILLSTAEDT.

**E. L. Larison**, *Herstellung von hochwertigen Phosphaten*. Beschreibung der Anlage der Anaconda Copper Mining Co. zur Gewinnung von Tricalciumphosphat u.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  aus den Rohphosphaten von Conda (Idaho). (Ind. engin. Chem. 21. 1172—75. Dez. 1929. Anaconda, Mont.)  
R. K. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Arbeiten mit Ammoniakgas*. Beim Arbeiten mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  bei  $600^\circ$  u. darüber tritt in eisernen Gefäßen beträchtliche Zers. des  $\text{NH}_3$  ein. Diese wird vermieden, wenn die Innenwände der das  $\text{NH}_3$  enthaltenden Gefäße aus Si oder Legierungen des Si oder aus Stoffen, wie Zement, bestehen, welche fein verteiltes Si oder Legierungen des Si enthalten. Um Brüche dieser Wandteile zu vermeiden, werden sie mit Fe umhüllt. (F. P. 673 136 vom 16/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. D. Prior. 28/4. 1928.)  
KÜHLING.

**Imperial Chemical Industries**, London, und **K. Gorton**, Norton-on-Tees, England, *Ammoniumphosphat*. Fein verteiltes Rohphosphat wird im Gegenstrom mit einer gegebenenfalls h. wss. Lsg. ausgelaugt, welche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthält. Die Einw. kann durch Rühren unterstützt werden. Durch Abkühlen der gegebenenfalls zunächst erwärmten Lsg. wird das entstandene  $\text{CaSO}_4$  in Gips verwandelt u. aus diesem mittels  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gewonnen. (E. P. 316 428 vom 19/7. 1928, ausg. 22/8. 1929.)  
KÜHLING.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Eisenfreies Ammoniumsulfat*. Bei der Gewinnung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  werden die Mutterlauge von den ersten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Krystallisationen zwecks Abscheidung von während des Eindampfens der Reaktionslsg. aufgenommenem Fe den noch alkal. Reaktionsfl. späterer gleichartiger Herstellungsverf. zugesetzt u. das ausgeschiedene Fe abgetrennt. Empfehlenswert ist die Herst. der Eindampfgefäße aus Nickel- oder Chromstahl. (F. P. 672 796 vom 8/4. 1929, ausg. 7/1. 1930. E. Prior. 11/4. 1928.)  
KÜHLING.

**Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Reinigen von chromhaltigem Titandioxyd*. Das zu reinigende  $\text{TiO}_2$  wird mit etwas Ätz- oder kohlen-saurem Alkali u. gegebenenfalls einem Oxydationsmittel gemischt, geglüht u. ausgewaschen. (F. P. 673 074 vom 13/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. D. Prior. 14/4. 1928.)  
KÜHLING.

**Harold Alden Auden**, *Sulphuric acid and its manufacture*. New York: Longmans 1930. (239 S.) 8°. \$ 6.—.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**F. Chalamel**, *Die wissenschaftlichen Methoden in der keramischen Industrie Anwendung dieser Methoden auf die Industrie der Steinzeugfliesen*. (Vgl. C. 1930 I. 1197.) Vf. schildert hier eingehend die Magerungsmittel, die Farbstoffe u. ihre Zubereitung u. die Aufbereitung der Massen. (Science et Ind. 13. 646—50. 729—34. Okt. 1929.)  
SALMANG.

**W. E. Box**, *Die neuere Entwicklung von Spezial-Elektromagnetabscheidern und ihre Anwendung in der Keramik*. (Trans. ceramic. Soc. 28. 447—57. Dez. 1929.) SALM.

**Richard Hempel**, *Emailtechnik und Emailforschung im Lichte der Patentliteratur*. Fortsetzung von C. 1928. II. 2048. (Keram. Rdsch. 36. 722—26. 925—27. 958—59. 1928.)  
SCHÖNFELD.

**Hans Melzer**, *Bemerkungen zu Eyers neuer Hafttheorie*. (Vgl. C. 1929. II. 925.) Vf. diskutiert die von EYER wieder aufgegriffene Theorie, daß Red. von  $\text{CoO}$  zu Metall, welches sich mit dem Blech legiert, die Ursache der Haftfähigkeit sei. (Glashütte 60. 94—95. 10/2. 1930.)  
SALMANG.

**M. A. Besborodow**, *Über das Zusammenschmelzen des Emails mit Glas*. Zwei Gläser, deren empir. bestimmter u. nach den Konstanten von WINKELMANN & SCHOTT berechneter Ausdehnungskoeffizient übereinstimmen, brauchen darum nicht verschmelzbar zu sein. Die Dauerhaftigkeit des Verschmelzens hängt von den Größen u. geometr. Formen der zusammenschmelzbaren Körper ab. Bei gleichen Ausdehnungskoeffizienten  $K_1$  unterhalb der krit. Zone hängt die Dauerhaftigkeit der Verschmelzung von dem Grade der Verschiedenheit von  $K_2$ , dem Ausdehnungskoeffizienten oberhalb des krit. Punktes, ab, ebenso von der Größe des Elastizitätsmoduls u. von der Zugfestigkeit der beiden Gläser. Bei gleichen Elastizitätsmodul ist die Dauerhaftigkeit der Verschmelzung am größten, wenn  $K_1$  u.  $K_2$  beider Gläser wenig von-

einander abweichen. (Sprechsaal 63. 80—83. 102—06. 30/1. 1930. Glaswerke Drusch-naja Gorka, U. d. S. S. R.)  
SALMANG.

—, *Versuche mit türkisfarbigen Glasuren für niedrige Brenntemperaturen*. Leuch-tende türkisblaue Glasuren müssen sehr viel Alkali enthalten, weshalb sie leicht wasserl. sind. Um für Glattbrand bei Segerkegel 07a bis 05a haltbare Glasuren zu bekommen, ist viel SiO<sub>2</sub> neben PbO nötig. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind fern zu halten. Um Zers. beim Mahlen zu verhüten, wird statt W. A. zugegeben. Solche Glasuren werden zweckmäßig auf dichten Scherben aufgetragen. Bei der beschriebenen Arbeitsweise wird das Blau aber grünlich. Die Reinheit der Töne wird am besten, wenn die Grund-glasur durchscheinend u. der Scherben weiß ist. (Keram. Rdsch. 38. 51—54. 23/1. 1930.)  
SALMANG.

Franz Carl Weber, *Der keramische Tiefdruck*. (Keram. Rdsch. 38. 85—88. 6/2. 1930.)  
SALMANG.

J. D'Ans, *Öfen für hohe Temperaturen*. Vf. beschreibt die Hochtemp.-Öfen von SALMANG u. BRORS, v. WARTENBERG u. den Kohlegrieswiderstandsofen der Auer-Gesellschaft. (Chem. Fabrik 1930. 41—43. 5/2. 1930. Berlin.) SALM.

F. H. Stang, *Aus der Praxis des Fourcaultglasbetriebes*. Vf. gibt Anweisungen zum Wannenbetrieb u. empfiehlt die Verwendung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Glases. (Keram. Rdsch. 38. 20—23. 56—57. 9/1. 1930.)  
SALMANG.

Everett P. Partridge, *Kontinuierlicher Prozeß für Flachglas in der Fordfabrik von River Rouge*. Beschreibung mit vielen Abbildungen des ausgezeichnet mechanisierten Werkes. (Ind. engin. Chem. 21. 1168—71. Dez. 1929. Ann Arbor, Mich.) SALM.

André Thuret, *Untersuchung über die Kühlung der Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur*. Durch Wiedergabe von drei Kühlvers. wird die Temp.-Abhängigkeit der Kühlung gezeigt. Sie ist bei hoher Anfangstemp. leicht durchzuführen. (Chim. et Ind. 21. No. 2 bis. 488. Febr. 1930.)  
SALMANG.

J. T. Littleton und F. W. Preston, *Eine Festigkeitstheorie thermisch gehärteten Glases*. Vf. entwickelt die einzelnen Stufen der Härtung u. der Zertrümmerung, besonders durch Biegung, wobei Bruch von außen u. von innen her berücksichtigt wurde. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 336—49. Dez. 1929.)  
SALMANG.

Lowell H. Milligan, *Die Festigkeit von Glas, welches Sprünge enthält*. Die Anwesenheit von W. im Riß minderte die Festigkeit um etwa 20%. Fast ebenso stark war die Abnahme, wenn das Glas feucht gesätt. Luft ausgesetzt wurde. Stangen, welche angefeuchtet u. dann getrocknet wurden, hatten etwas größere Festigkeit als vorher. Mit A.-Dampf gesätt. Luft verhielt sich ebenso wie mit Dampf gesätt. Durch trockenes Paraffinöl im Riß wurde die Festigkeit um etwa 20% vermehrt. Ebenso wirkte Füllung mit Wasserglaslg. u. Trocknung. Die Wrkg. von W. u. von Paraffinöl war so plötzlich, daß nur an eine physikal., nicht aber an eine chem. Wrkg. gedacht werden kann. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 351—60. Dez. 1929. Worcester, Mass., U. S. A., Norton Co.)  
SALMANG.

Violet Dumbleby, Michael Parkin, W. E. S. Turner und Francis Winks, *Die Wirkung von Borsäure auf die Schmelzgeschwindigkeit und einige physikalische Eigenschaften farblosen Flaschenglases*. Diskussion zu C. 1930. I. 879. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 259—62. Dez. 1929.)  
SALMANG.

C. W. Parmelee und A. J. Monack, *Die Entglasung von Glas: 1. Relative Stabilität verschiedener Gläser. 2. Zeit-Temperatur-Kurven der sichtbaren Entglasung. 3. Vorschlag einer Klassifizierung von Gläsern*. Von 15 untersuchten Gläsern waren drei Gläser mit über 70% SiO<sub>2</sub>, 15—19% Alkali u. dem Rest als CaO u. MgO am beständigsten gegen Entglasung. Ebenso waren zu bewerten zwei Blei-Silicagläser mit über 52% PbO u. ein Glas aus 12 ZnO, 60 SiO<sub>2</sub> u. 28 Alkali. Gläser mit über 8% CaO, mit weniger PbO als eben angegeben, mit 30% BaO, entglasen leicht. Pyrex-glas entglast nach einmaligem Erhitzen schwer. Die unter 1000° entglasten Soda-Kalkgläser enthielten das Silicat 1:3:6. Zuweilen enthielten sie Tridymit u. Cristobalit. Leichtflinte u. Ba-Kron gaben auch Tridymit. Letzteres nach längerem Erhitzen auch BaO-2 SiO<sub>2</sub>. Pyrexglas schied Tridymit u. Cristobalit aus. Die Bedeutung der Zeit-Temp.-Kurven der Entglasung für die Betriebsführung wird hervorgehoben. Sie sind hier nur unvollkommen entwickelt worden. Da, wo nach 2 Stdn. keine Vermehrung der Entglasung eintrat, kann auch auf ihr Ausbleiben bei längerer Erhitzung geschlossen werden. Vf. geben eine Klassifizierung der Gläser bzgl. ihrer Entglasungs-neigung an, die dem Original zu entnehmen ist. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 322—36. Dez. 1929. Univ. of Illinois.)  
SALMANG.

**Kozo Tabata**, *Die Krystallisationsgeschwindigkeit in Soda-Kalkgläsern*. Vff. weist auf den Einfluß von Zeit u. Oberfläche auf die Entglasung hin. Entgegnung von **E. Zschimmer**: Es wird auf die C. 1929. II. 339 ref. Arbeit verwiesen. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 350—51. Dez. 1929. Tokyo, Elektrotechn. Labor. d. Verkehrsministeriums.) SALMANG.

**C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger**, *Die Beugung der Röntgenstrahlen durch gewöhnliches Glas von verschiedener Vorbehandlung*. Es werden eine große Reihe von Verss. an verschiedenen vorbehandelten Gläsern wiedergegeben, die allerdings keine Kennzeichen für diese Gläser hinterlassen. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 285—90. Dez. 1929. Univ. of Illinois.) SALMANG.

**G. L. Clark und C. R. Amberg**, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung von Feldspatgläsern*. In allen Fällen wurden zwei Ringe erhalten, deren innerer die größte Intensität hatte. Bei Silicaglas wiesen alle Anzeichen darauf hin, daß es wie Cellulose in lang gestreckten Fäden vorliegt, wie **SOSMAN** es angibt. Die Abstände betragen 0,222 Å. Die Volumeinheit enthält nur 1 Mol. SiO<sub>2</sub>. Es ist sehr lang gestreckt, entsprechend den gefundenen Werten für Länge u. Breite des Mol. von 6,928 Å u. 2,52 Å. Die Fäden sind zu Bündeln vereinigt. In Gläsern aus Na-Feldspat wurde die Abhängigkeit von Länge u. Breite der Moll. von der Temp. ermittelt. Nach eingetretener Schmelzung nahmen beide erst ab, dann zu, u. näherten sich schließlich den Werten für SiO<sub>2</sub>-Glas. Die Abstände sind kleiner als in Silicaglas. Nach Auflösung der fremden Moll. nähert sich das Feldspatglas den Vol.-Verhältnissen des reinen Silicaglasses. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 290—96. Dez. 1929. Univ. of Illinois.) SALMANG.

**C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger**, *Die Färbung von Glas durch Röntgenstrahlen*. Vff. geben eine Übersicht über alle früher gemachten Beobachtungen über Verfärbung von Gläsern durch Strahlung. Eine Reihe von Verss. mit gefärbten Boraxperlen zeigen den Einfluß der Oxyde. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 279—85. Dez. 1929. Univ. of Illinois.) SALMANG.

**Uebler und Höfer**, *Glasschliffe*. Besprechung des Normenblatts Nr. 25. Es bringt den Einheitsschliff in kon. Ausführung. Vff. diskutieren den Plan- u. Kugelschliff. (Chem. Fabrik 1930. 43—44. 5/2. 1930. Berlin.) SALMANG.

**Carl Loeser**, *Tonmassen und ihr Verhalten beim Trocknen. Beitrag zur gemeinverständlichen Einführung in das künstliche Trocknen*. (Sprechsaal 63. 77—79. 99 bis 102. 30/1. 1930. Zwickau, Sa.) SALMANG.

**Fritz Kästner und Fritz K. Mayer**, *Röntgenographische Studie an Kaolinen und Tonen*. Gut kryst. Feldspäte u. ein Granit aus den K<sup>ön</sup>igshainer Bergen bei Görlitz wurden  $\frac{3}{4}$  Jahre in feuchte Gartenerde vergraben, um gleichzeitige Einw. von Humus u. W. hervorzurufen. Der Granit zeigte starke Zers.-Erscheinungen, die pegmatit. Feldspäte nicht. Die feinen Teile wurden abgeschlämmt, der Rest einige Monate über der Witterung ausgesetzt. Nach jedesmaligem Abschlämmen der feinen Teile blieben schließlich die Quarze übrig. Die Schlämnrückstände hatten das Aussehen, Verh. u. die Analyse von Kaolin. Vergleichende DEBYE-SCHERRER-Diagramme von diesem Prod., von Zettlitzer Kaolin u. von drei Tonen ergaben dieselben Spektren. Es ist also tatsächlich möglich, in etwa Jahresfrist einen Granit in Kaolin umzuwandeln, wobei nur Hydrolyse u. Zers. durch CO<sub>2</sub> gewirkt haben kann. Ferner zeigen die Röntgenogramme, daß Tone u. Kaoline dasselbe Mineral Kaolin enthalten. Vff. schlagen vor, die Bezeichnung Ton nur für das Gestein zu verwenden. (Sprechsaal 63. 118—20. 13/2. 1930. Leipzig u. Jena.) SALMANG.

**Josef Wolf**, *Zur Kenntnis der Porphyre des Teplitzer Beckens*. Die Porphyre können als Flußmittel in der Töpferei u. als Bestandteile des Gemenges für Flaschenglas benutzt werden. (Sprechsaal 63. 135—38. 20/2. 1930. Teplitz-Schönau, Staatsschule f. Keramik.) SALMANG.

**W. N. Schwjetzow**, *Untersuchung von Ssyrostaner Talksteinen*. Vor der Verwendung für feuerfeste Massen muß Talk auf 1000—1300° gebrannt werden; er ist dann gegen scharfe Temp.-Änderungen wenig empfindlich. (Mineral. Rohstoffe u. Nichtisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyryje i Zwetnyje Metally] 4. 1019—24. 1929.) SCHÖNFELD.

**H. E. White**, *Die Entwicklung moderner feuerfester Stoffe*. (Fuels and Furnaces 8. 107—10. Jan. 1930.) SALMANG.

**G. Chaudron, M. Garvin und A. Villachon**, *Apparat für den Druckerweichungsversuch feuerfester Stoffe bei sehr hohen Temperaturen. Studium der geschmolzenen Magnesia*. In einem Kohlespiralofen wurde ein Zylinder aus geschmolzener MgO

mit verschiedenen Zusätzen bei verschieden hohen Temp. gedrückt. MgO hielt bis über 2200° Stand, Zusätze verminderten unter Druck die Standfestigkeit beträchtlich. (Chim. et Ind. 21. No. 2 bis. 330. Febr. 1930.)

SALMANG.

**O. Philipp**, *Die Temperaturwechselempfindlichkeit feuerfester Baustoffe und ihre Prüfung*. Schilderung der Bedeutung u. der Ausführung der Prüfung. (Tonind.-Ztg. 54. 54—56. 75—76. 13/1. 1930. Grünstadt.)

SALMANG.

**Erich Schirm**, *Die Staubplage beim Zementbrennen in Drehrohrröfen*. Schilderung der Staubplage in der Zementindustrie, der verschiedenen, mit dem Drehrohrverbunden Möglichkeiten der Staubbeseitigung u. deren Nachteile u. Vorteile. (Gesundheitsing. 53. 121—25. 22/2. 1930. Berlin.)

SALMANG.

**H. Engel**, *Über neuzeitliche Naßverfahrenfabriken in den Vereinigten Staaten von Amerika*. Schilderung der Neuerungen, von denen besonders die Filteranlagen interessieren, welche vor den Drehöfen die Entwässerung des Schlammes besorgen. (Zement 19. 72—78. 96—102. 23/1. 1930.)

SALMANG.

**P. P. Budnikow, G. W. Kukolew und W. M. Leschojew**, *Einfluß der Flußmittel auf den Zermahlungsgrad der Zementrohstoffe bei Naßmahlung*. Die Fl. des Dünnschlammes hängt in weitem Maße von dem Zusatz von verflüssigenden Stoffen ab. Vf. mahlte mit W. ein Rohmehl in einer Kugelmühle zurecht, welcher einmal nichts, einmal eine 0,04-n. Sodalslg. u. eine 0,1%<sub>0</sub>lg. Melasselslg., auf das Schlammgewicht bezogen, zugesetzt worden war. In Ggw. der Verflüssigungsmittel war die Mahlung viel feiner, z. B. betrug der Anteil unter 0,01 mm 70%<sub>0</sub> gegen nur 58,5%<sub>0</sub> bei fehlenden Verflüssigungsmitteln. (Zement 19. 96. 30/1. 1930.)

SALMANG.

**W. W. Scheljain**, *Kaustischer Magnesit*. Die bestehenden zwei Theorien der Erhärtung von *Sorelzement* [Bldg. von Oxychloriden u. einer festen Lsg. Mg(OH)<sub>2</sub> mit MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O] entsprechen nicht dem quantitativen Verlauf des Prozesses. Vf. zeigte, daß die beiden Theorien vereinigt werden können, indem die Bldg. von festen Lsgg. von Mg(OH)<sub>2</sub> u. 3 MgO·MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O bei dem Erhärtungsvorgang angenommen wird. Diese Annahme ermöglicht die prakt. Berechnung der ihrer Zus. nach festesten u. bei der Erhärtung zuverlässigsten Massen. Die beim Arbeiten mit Sorelzement beobachteten Defekte sind größtenteils auf falsche Rezeptur zurückzuführen. Bei der Beurteilung der Qualität des kaust. Magnesits ist die richtige Dosierung der MgCl<sub>2</sub>-Lsg. von wesentlicher Bedeutung, die Prüfzeiten sollen, wie bei gewöhnlichem Zement, 28 Tage betragen. (Mineral. Rohstoffe u. Nichteisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyrje i Zwetnyje Metally] 4. 1131. 1929.)

SCHÖNFELD.

**Thaddeus Merriman**, *Dauerhaftigkeit von Portlandzement*. Durch Herauslösen des Kalkes aus einem Zement durch Rohrzuckerlsg. kann man die Zerstörung durch Sulfatlsg. nachahmen. Um die Verhältnisse bei einer angreifenden Sulfatlsg. zu treffen muß auch der Zuckerlsg. eine Menge Kalk vorher zugesetzt werden. Bei der Titration des Kalkes mit Methylorange erhält man höhere Werte als mit Phenolphthalein, weil der an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebundene Kalk mittitriert wird. Dieser Unterschied entspricht auch den Unterschieden der Zemente im chem. Angriff. Vf. schlägt deshalb vor, diesen Unterschied in der Titration als Prüfmethode abzuerkennen. Die Dauerhaftigkeit ist auch abhängig vom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. Die Erprobung erfolgte an 32 Zementen. (Engin. News-Record 104. 62—64. 9/1. 1930. New York City, Board of Water Supply.)

SALMANG.

**A. Poulsen**, *Portlandzement und Puzzolane*. Für Meerbauten darf Portlandzement nur mit Puzzolanzusatz verwendet werden. Besonders der vor 40 Jahren vom Vf. entdeckte dän. Moler ist geeignet. (Tonind.-Ztg. 54. 161—62. 3/2. 1930. Kopenhagen.)

SALMANG.

**H. Richartz**, *Traßportlandzement*. Wegen der groben Struktur der Traßkörner verschlechtert er Zuschlag das Gefüge. Wird er aber mit dem Klinker feingemahlen, so fällt dieser Einwand weg. Die Zugfestigkeiten der Traßzemente lagen teils über, teils unter denen von Portlandzementen. Die Erhöhungen finden meist in Ggw. von Normsand statt u. sind auf die bessere Porenausfüllung durch den feingemahlener Traß zurückzuführen. Die Zugfestigkeiten lagen besonders nach langer W.-Lagerung hoch. Die Druckfestigkeiten liegen meist unter denen der entsprechenden Portlandzemente. Traß wird vorzügliche Wrkgg. entfalten, wenn er mit besonders kalkreichen Klinkern zusammen vermahlen wird. (Zement 19. 120—23. 144—48. 6/2. 1930.)

SALM.

**A. Steopoe**, *Der Einfluß von Traß auf die Abbindezeit von Zementen*. Im allgemeinen verzögert Traß die Abbindung. Auf hochwertiger Portlandzement wirkt Traß schwächer als auf gewöhnlichen Zement ein. Der Erhärtungsbeginn des Kühl-

zements wird durch Traßzusatz ständig beschleunigt, während das Ende durch kleinere Zusätze verzögert, durch größere zuerst beschleunigt, dann aber wieder stark verzögert wird. Verschiedene Trasse wirken verschieden stark. (Tonind.-Ztg. 54. 237—39. 20/2. 1930. Bukarest.) SALMANG.

**Gustav Streck**, *Das Trocknen der Ziegel*. (Tonind.-Ztg. 54. 203—06. 13/2. 1930.) SALMANG.

**H. Nitzsche**, *Beton unter dem Mikroskop*. (Vgl. C. 1929. II. 1730.) Es werden 12 mkr. Bilder von Betonschädigungen wiedergegeben. (Tonind.-Ztg. 54. 193—94. 10/2. 1930.) SALMANG.

**Jean Mundorf**, *Beton feucht halten!* An Hand von drei Kurven über den Festigkeitsanstieg von Zement bei trockener, gemischter u. nasser Lagerung empfiehlt Vf. die nasse Lagerung. Die trockene Lagerung ist besonders verwerflich. (Tonind.-Ztg. 54. 179. 6/2. 1930. Troisdorf.) SALMANG.

**C. R. Platzmann**, *Wasserglas als Beton- und Steinschutzmittel*. Wasserglas als Schutzmittel bewährt sich, wenn es nachträglich als Lsg. aufgetragen wird, nicht aber, wenn es dem Anmachewasser zugesetzt wird. Die Oberflächenhärtung läßt sich am besten durch Abschleifvers. erfassen. Sie ist bei verschiedenen Zementen verschieden. Verss. sind nicht entbehrlich. Natursteine können nicht so behandelt werden. (Tonind.-Ztg. 54. 73—75. 16/1. 1930.) SALMANG.

**J. D. Cauwood, J. H. Davidson und Violet Dimbleby**, *Zusätzliche Mitteilung über die Analyse von Gläsern, welche Phosphat enthalten*. Die Entfernung von  $P_2O_5$  durch  $AgNO_3$  u. Carbonat oder durch  $Pb(CH_3 \cdot COO)_2$  u. Carbonat ist nicht immer anwendbar. Meist kann  $P_2O_5$  durch  $(NH_4)_2MoO_4$  gefällt werden, dessen Überschuß wird durch  $Pb(NO_3)_2$  entfernt, dessen Überschuß wieder durch  $H_2S$ . In Gläsern ohne Pb u. Ba kann das  $PbMoO_4$  in Ggw. von  $CH_3COOH$  gefällt werden, wobei der Geh. an  $R_2O_3$  6—7% nicht überschreiten darf. Wenn das doch der Fall ist, muß statt  $CH_3COOH$  HCl genommen werden. Bei Pb- u. Ba-haltigen Gläsern ist auch dieses Hilfsmittel nicht zuverlässig genug. Mo wird dann besser als Sulfid gefällt. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. 270—79. Dez. 1929.) SALMANG.

**E. Lux**, *Auf dem Wege zur Gütenormung feuerfester Steine*. Bestst. des spezif. Gewichts, des Raumeinheitsgewichts, des Porenraums u. der W.-Aufnahme derselben feuerfesten Steine wurden in 9 Laboratorien feuerfester Fabriken untersucht. Die D. kann in Pyknometern verschiedenen Inhalts u. verschiedener Art bestimmt werden. Eine abgeseibte Fraktion darf nicht benutzt werden. Bei Silica genügt grobe Zerkleinerung, sehr dichte Schamottesteine müssen auf Zementfeinheit gebracht werden. Das Raumeinheitsgewicht kann besonders bei großen Stücken gut nach der W.-Methode bestimmt werden. Die Hg-Methode sollte nur bei kleinen Stücken in Frage kommen. Bei grobporigen Körpern sollte vor dem Eintauchen in Hg eine Schicht Wachs aufgetragen werden, welches wenige Grad über dem F. erhitzt wurde, um Eindringen von Hg zu vermeiden. Das Volumen des Wachses soll abgezogen werden. Durch W.-Aufnahme werden die feinsten Poren nicht erfaßt. (Tonind.-Ztg. 54. 158—60. 179—81. 207—08. 3/2. 1930. Essen.) SALMANG.

**Paul Erculisse**, *Kritische Untersuchung der Methoden der Analyse und Prüfung der Zemente*. Nach einer Analyse der Verb. in den Zementen u. deren Abbindeprodd. schlägt Vf. einfache Mol.-Formeln vor, die den Geh. an wirklich vorhandenen Verb. ausdrücken. z. B.  $(3 CaO \cdot Al_2O_3)_5,4$   $(2,6 CaO \cdot SiO_2)$ . Dementsprechend soll auch die W.-Zugabe genau bemessen werden. Z. B. 40—50 Teile W. auf 100 Zement. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 475—87. Febr. 1930. Brüssel.) SALMANG.

**G. Baire**, *Das Flourometer. Ein Apparat zur Bestimmung der Malfseinheit der Zemente*. Der App. besteht aus einer 122 cm hohen Glasröhre von 10 cm Durchmesser, welche oben u. unten angespitzt ist. Von unten tritt ein Luftstrom von bekannter Geschwindigkeit ein, welcher den Staub mitreißt. Der Rückstand wird gewogen. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 472—74. Febr. 1930.) SALMANG.

**George J. Griesenauer**, *Ein Ersatz für den Druckversuch an Beton*. Vf. arbeitet eine Methode aus, welche es gestattet, aus dem frisch angemachten u. noch nicht erhärteten Beton sofort die 28-Tage-Festigkeit zu errechnen. Der frische Beton wird nach sorgfältiger Abwägung einer Probe in W. aufgeschlämmt, in die verschiedenen Korngrößen zerlegt u. aus dem Anteil an Zement, Sand, Grobzuschlägen u. W. die Festigkeit errechnet. Diese Zahlen stimmten mit den experimentell ermittelten Werten überraschend gut überein. (Engin. News-Record 103. 846—47. 28/11. 1929. Chicago.) SALM.



**O. Drögsler** und **K. Drögsler**, *Werksproben an Ziegeln*. (Vgl. BURCHARTZ, C. 1927. II. 1386. 1930. I. 728.) Ziegel wurden in verschiedenen Würfelgrößen u. nach verschiedenen Verff. auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Es ergaben sich beträchtliche Unterschiede zwischen den ermittelten u. den berechneten Körper- u. Würfelfestigkeiten. Die Einzelheiten s. Original. (Tonind.-Ztg. 54. 157—58. 177—78. 3/2. 1930. Wien.)

**G. Haegermann**, *Die Prüfung plastischer Mörtel*. Vf. gibt eine Geschichte der Prüfmethode u. Vorschläge einer eigenen Methode. (Zement 19. 167—74. 20/2. 1930.)

SALMANG.

—, *Die Schnellbestimmung von Feuchtigkeit in feuchten mörtelartigen Aggregaten ohne Rechnung*. Bringt man ein bestimmtes Vol. der zu untersuchenden M. mit dem gleichen Vol. einer gesätt. NaCl-Lsg. zusammen, so wird alle freie Feuchtigkeit aus dieser M. in die Lsg. gezogen; das spezif. Gewicht der resultierenden Lsg. ist ein Maß für den gesuchten Feuchtigkeitsgeh. Das COLLINS-Hydrometer besteht aus einem Glasrohr, das unten mit einem Filter verschlossen ist, u. oben einen Gummiball zum Einsaugen der NaCl-Lsg. trägt; ein Aräometer im Innern des Glasrohres wird je nach Bedarf geeicht, so daß die gewünschten Werte direkt abgelesen werden können. (Instruments 2. 414—15. Nov. 1929. Tappan, Collins.)

WRESCHNER.

**C. M. Jovellanos**, *Die Bestimmung der nutzbaren Alkalität in Handelskalk*. Bei der Titration von sehr reinem Kalk hat man einen scharfen Endpunkt der Titration. Bei techn. Kalk kehrt die rote Farbe des Phenolphthaleins immer wieder, weil der an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebundene Kalk langsam hydrolysiert, wodurch immer wieder Farbstoff gebunden wird. Der an SiO<sub>2</sub> gebundene Kalk verzögert die Titration am meisten. Nach den Verss. des Vfs. kann die Hydrolyse dadurch zurückgedrängt werden, daß die Titration in möglichst konz. Lsg. erfolgt. In einer zweiten Probe kann die Titration des gesamten l. Kalkes vorgenommen werden. (Philippine Journ. Science 41. 71—74. Jan. 1930. Manila, Bureau of Science.)

SALMANG.

**Ignaz Kreidl**, Wien, *Weißstrübungsmittel für Emailen, Gläser u. dgl.* (D. R. P. 492 708 Kl. 48c vom 16/1. 1927, ausg. 26/2. 1930. Oe. Prior. 4/1. 1927. — C. 1928. I. 1904.)

KÜHLING.

**William Arthur Laming**, Victoria, Kanada, *Glasuren und Baustoffe*, bestehend aus Talkum, Kieselgur u. einem Flußmittel bzw. einem Füllstoff u. einem Bindemittel. (Can. P. 273 140 vom 15/12. 1926, ausg. 16/8. 1927.)

KÜHLING.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt G. m. b. H. vormalig Roessler**, Deutschland, *Verzieren von keramischen und metallenen Gegenständen*. Die Gegenstände werden zuerst mit einer Farbschicht (Metallfarben) versehen; auf diese wird eine Deckschicht aus einer M. aufgebracht, die bei Erhitzung fl. wird u. sich stärker spannt als die Unterschicht. Durch Erhitzung der Gegenstände bilden sich in der Oberschicht netzartige Figuren, welche die Unterschicht verdrängen. Die Oberfläche der Gegenstände ist dann mit einer Farbschicht bedeckt, die von farblosen Netzlinsen unterbrochen ist. Die Deckschicht besteht beispielsweise aus folgender Lsg.: 14 Tle. Glycerin, 12 Tle. Gummi arabicum, 5 Tle. Zucker, 20 Tle. A. u. 49 Tle. W. (F. P. 674 595 vom 16/3. 1929, ausg. 30/1. 1930. D. Prior. 19/3. u. 9/11. 1928.) GROTE.

**Nathan Kaminski**, Berlin, *Herstellung von Glasschaum*, dad. gek., daß der Schaum in einem Raume erzeugt wird, in welchem ein der Temp. der M. entsprechender Überdruck herrscht u. daß während des Erstarrens der schaumigen M. dieser Überdruck entsprechend der sinkenden Temp. der M. bis auf Atmosphärendruck gesenkt wird. — Es wird Entstehung von Unterdruck im Innern der Glasschaummasse u. die dadurch bedingte Zerstörung der Glaszellwände vermieden. (D. R. P. 492 004 Kl. 32b vom 21/4. 1927, ausg. 17/2. 1930.)

KÜHLING.

**George Baker Riley**, London, *Verbundglasplatte*. (D. R. P. 489 316 Kl. 39a vom 1/5. 1925, ausg. 15/1. 1930. E. Prior. 13/5. 1924. — C. 1926. I. 1470 [E. P. 237179].)

ENGEROFF.

**Francis Joseph Osborn Howe** und **Myer Misener**, England, *Verfahren zum Verschließen der Kanten von Verbundglas*, bei dem längs der Kanten des Glases ein Streifen der die Glasscheiben verbindenden Zwischenschicht entfernt u. der erhaltene Hohlraum mit einem Kitt ausgefüllt wird, dad. gek., daß die Kanten der Verbundglasplatte mit einer Fl. behandelt werden, die den Rand der Zwischenlage in genügender Tiefe in ein Gel verwandelt, das durch Abwischen entfernt wird. (D. R. P. 491 726 Kl. 39a vom 26/2. 1928, ausg. 13/2. 1930. E. Prior. 23/1. 1928.)

ENGEROFF.

**Gaetano Fava**, Frankreich, *Mittel zum Wasserdichtmachen von Betondecken*, insbesondere für Festungsbauwerke, bestehend aus Kolophonium, Leinöl u. Talk, die z. B. in folgenden Mengen zusammengeschmolzen werden: 30,25 Teile Kolophonium, 4,15 Teile Leinöl u. 65,60 Teile Talk. (F. P. 673 614 vom 20/4. 1929, ausg. 17/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Upson Co.**, V. St. A., *Leichte geformte Massen*. Leichtes (bas. ? D. Ref.)  $MgCO_3$  wird mit Wasserglas u. einem Füllmittel, wie Sand, gemahlene Schlacke, Schiefer o. dgl. gemischt. Die Erzeugnisse sind wasserdicht. (F. P. 673 503 vom 18/4. 1929, ausg. 16/1. 1930.) KÜHLING.

**Harry Swindells**, Port Alfred, Kanada, *Bodenbelagmassen*, bestehend aus  $MgCl_2$ ,  $MgO$ , Holzmehl, Bimsstein u. oxydhaltigem Eisenpulver. (Can. P. 273 165 vom 29/9. 1926, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

**Emil Teltschik & Co.**, Jogsdorf, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung einer steinholzartigen Kunststeinmasse* nach Patent 475859, dad. gek., daß neben Stein- u. Asbestmaterial andere, bei der Herst. soredimenthaltiger Kunststeinmassen gebräuchliche Füllstoffe als Zusatz zu Magnesia-zement Verwendung finden. — Neben Magnesia-zement können andere hydraul. Bindemittel benutzt werden. (D. R. P. 492 401 Kl. 80b vom 29/1. 1929, ausg. 21/2. 1930. Zus. zu D. R. P. 475859; C. 1929. II. 2847.) KÜHLING.

**Enzio Graf v. Plauen**, Wiesenburg, *Baustoffe*. Magnesit, Schwefelblume, Soda oder  $NaCl$ , Milch u. Füllmittel, wie Holzmehl, Sand, Torf u. gegebenenfalls Talkum oder Asbest werden gemischt, geformt u. dem Abbinden überlassen. (E. P. 310 312 vom 27/9. 1928, Auszug veröff. 19/6. 1929. Prior. 23/4. 1928.) KÜHLING.

**Louis Desmarquest**, Frankreich, *Hitzebeständige porige Stoffe*. Teilref. nach E. P. 312764 vgl. C. 1929. II. 1449. Nachzutragen ist: Der mit Zement zu mischende Ton wird zunächst ganz oder teilweise, um ihn zu entwässern, auf zwischen 200 u. 1100° liegende Temp. erhitzt u. dann gesiebt. (F. P. 673 279 vom 16/4. 1929, ausg. 13/1. 1930. E. Prior. 18/4. 1928. 18/1. 1929.) KÜHLING.

**Bituminous Compositions Ltd.**, England, *Plastische Massen*. Fl. oder verflüssigtes Bitumen wird unter Zusatz einer aromat. Sulfosäure oder eines hydrierten Phenols mittels Seifenlsg. emulgiert u. in eine durch Verrühren von gepulverten mineral. Stoffen in W. u. Zusatz eines emulsionzerstörenden Mittels, wie Essigsäure, hergestellte Mischung eingerührt. Es entsteht eine M., in welcher das Bitumen in feinsten Verteilung auf dem mineral. Stoff niedergeschlagen ist. (F. P. 673 904 vom 23/4. 1929, ausg. 21/1. 1930. E. Prior. 4/5. 1928.) KÜHLING.

**Soc. La Saponite**, Charenton, Frankreich, *Straßenbaustoffe*, bestehend aus Mischungen von Füllstoff, wie kalkfreiem oder kalkhaltigem Sand, Zement u. Wasserglas. (E. P. 310 414 vom 11/4. 1929, Auszug veröff. 19/6. 1929. Prior. 25/4. 1928.) KÜHLING.

**Victor Forestier**, Béton armé. 3<sup>e</sup> éd. Paris: Dunod 1929. (XVIII, 364, LXIV S.) 16<sup>e</sup>. Agenda Dunod 1930. 17 fr.

**Otto Graf**, Versuche über das Verhalten von Zementmörtel in heißem Wasser. Bericht. Berlin: W. Ernst & Sohn 1930. (III, 27 S.) 4<sup>o</sup>. = Deutscher Ausschub f. Eisenbeton. H. 62. M. 4.30.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Kazimierz Mystakowski**, *Einfluß von Torf auf die Ausnutzung der Phosphorite*. Topfverss. mit Hirsegras ergaben folgendes: Torf (aus Dublany) hat die  $P_2O_5$ -Assimilation aus Phosphorit günstig beeinflußt. Zusatz von  $K_2SO_4$  hat die  $P_2O_5$ -Ausnutzung ebenfalls erhöht, jedoch in geringerem Maße als Torf. Gleichzeitiger Zusatz von Torf u.  $K_2SO_4$  hat die Wrkg. des Phosphorits sehr stark erhöht, die Ernte betrug 59,09% der mit  $NaH_2PO_4$ -Düngung (bei gleichem  $P_2O_5$ -Geh.) erzielten. Der  $P_2O_5$ -Geh. des Samens wurde durch Zusatz von Torf u.  $K_2SO_4$  stark erhöht. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 23. 101—10. 1930.) SCHÖNFELD.

**W. H. Mac Intire** und **K. B. Sanders**, *Die Fixation von Kali einer Gründüngung durch Kalkung*. Lysimeterverss. mit Rotklee. Der Auswaschungsverlust von Kali wird durch Kombination von Gründüngung u. Kalkung verringert. Kalkhydrat, Kalkstein u. Dolomit haben dieselbe Wrkg. Die Auswaschung ist im übrigen der Regenhöhe proportional. Vf. diskutiert die Ergebnisse in Hinsicht auf die Wurzelentw. der Kulturpflanzen. (Soil Science 29. 109—16. Febr. 1930. Univ. of Tennessee.) TRÉNEL.

**F. J. Martin und H. C. Doyne**, *Laterit und lateritische Böden in Sierra Leone*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 962.) Beschreibung der Böden. (Journ. agricult. Science 20. 135—43. Jan. 1930. Sierra Leone, Lands- and Forests-Dep.) TRÉNEL.

**J. Clarens und S. Nikolitch**, *Beitrag zum Studium des Bodens*. VI. Über austauschbare saure Radikale. VII. Umwandlung von Ton. (V. vgl. C. 1930. I. 1358.) Vff. sind der Ansicht, daß Tonerde u. Kieselsäure komplexe Säuren bilden. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 104—09. 109—13. Jan. 1930.) TRÉNEL.

**Oswald Christensen**, *Ein Kennzeichen der Zerreibbarkeit von Böden*. VI. studiert die Druckfestigkeit verschiedener Böden in ihrer Beziehung zur Zus. u. Feuchtigkeit des Bodens. Die Zerreibbarkeit ist der reziproke Wert der Druckfestigkeit. Vf. entwickelt eine empir. Formel, der die erhaltenen Kurven gehorchen. (Soil Science 29. 119—34. Febr. 1930. Utah, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**W. H. Pierre**, *Die Neutralisation saurer Böden mit verschiedenen Gaben und Arten von Kalk*. Vf. studiert den Einfluß von gemahlenem Kalkstein, Austernschalen u. bas. Schlacken von verschiedener Mahlfineinheit auf saure Böden (pH 4,6—5,6) in Topfvers. im Gewächshaus. Je saurer der Boden, um so stärker ist die Einw. der Kalkung; je feiner der Kalk gemahlen ist, um so schneller wirkt er. Die gemahlene Austernschalen haben nahezu dieselbe Wrkg. wie der Kalkstein. Auf schwach sauren Böden betrug die neutralisierende Wrkg. der bas. Schlacken nach 2 Jahren nur 80% ihres Kalkgeh. (Soil Science 29. 137—58. Febr. 1930. Alabama, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**A. L. Strand**, *Messung der Giftwirkung von Insektenbekämpfungsmitteln*. Vf. bespricht die bisher gebräuchlichen Methoden zur Best. der Giftwrkg. von *Insektenbekämpfungsmitteln*. Der Vers. zur Best. der minimalen letalen Konz. verursacht bei diesen Methoden bedeutende Fehler. Vf. beschreibt eine Methode der Messung relativer Werte durch Vergleich der Konz., die 50% der Versuchstiere bei 5-std. Einw. abtöten. Die mittleren letalen 5-Stundenkonz. betragen für HCN 0,607 mg im Liter, für HCl 1,68 mg, für *Chlorpikrin* 4,70 mg, für NH<sub>3</sub> 7,93 mg, für CH<sub>3</sub>COOH 16,00 mg, für *Dichloräthylen* 33,00 mg u. für CS<sub>2</sub> 60,85 mg je Liter. Die Verss. wurden in einem Kolben von 6,4 l Inhalt vorgenommen, bei einer Temp. von 25° u. einer relativen Feuchtigkeit von 50—60% als Normalbedingungen. Die Methode liefert gut übereinstimmende Werte u. bietet größere Möglichkeiten für genaues Arbeiten als die bisher üblichen Verff. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 4—8. 15/1. 1930. St. Paul, Minn., Univ.) SIEBERT.

**L. B. Olmstead, Lyle T. Alexander und H. E. Middleton**, *Eine Pipettenmethode zur mechanischen Bodenanalyse auf Grund einer verbesserten Vorbehandlung zur Zerteilung des Bodens*. Nach der Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Essigsäure bzw. n. HCl wird der Boden ausgewaschen u. getrocknet, u. die Sedimentationsanalyse auf dieses Gewicht bezogen. (Chem. News 140. 114—17. 130—33. 21/2. 1930. U. S. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

**Alfred Smith und Fred W. Flint**, *Die Bestimmung der Bodenfeuchtigkeit durch die Alkoholmethode*. Vf. bestimmt den Wassergeh. durch Extraktion der Böden mit Methyl- u. Äthylalkohol nach der Methode von BOUJOUCOS. Auf schweren Böden u. auf Alkaliböden versagt die Methode. Vf. gibt deshalb der alten Trockenschrankmethode den Vorzug. (Soil Science 29. 101—07. Febr. 1930. Univ. of California.) TRÉNEL.

**Maurice Nicloux**, *Die Kohlenstoffbestimmung in Pflanzenerde*. (C. 1930. I. 887.) Die Anwendung der C. 1930. I. 2455 beschriebenen Methode auf die Unters. von Böden wird beschrieben u. einige Analysen mitgeteilt. (Compt. rend. Soc. Biol. 102. 697—99. 29/11. 1929. Faculté de médecine.) KRÜGER.

**Georges Truffaut**, Frankreich, *Düngemittel*, bestehend aus H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, HPO<sub>2</sub>, deren Salzen oder Gemischen dieser Stoffe. (F. P. 672 798 vom 8/4. 1929, ausg. 7/1. 1930.) KÜHLING.

**Soc. Vilain Frères**, Frankreich, *Düngemittel*, bestehend aus Mischung von Calcium- u. Magnesiumphosphat. Das Düngemittel wird erhalten durch Behandeln von Dolomit mit wss. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (F. P. 673 378 vom 3/8. 1928, ausg. 14/1. 1930.) KÜHLING.

**Kunstdünger-Patent-Verwertungs-Akt.-Ges.**, Glarus, Schweiz, übert. von: **F. G. Liljénroth**, Stockholm, *Düngemittel*. Bei der Umsetzung von CaSO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> entfallendes CaCO<sub>3</sub>, welchem geringe Mengen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhaften, wird bei hoher Temp. mit HNO<sub>3</sub> zers. u. das entstandene Semihydrat des CaSO<sub>4</sub> durch Abkühlung, Verdünnen u. Zusatz von Gipskrystallen in Gips verwandelt. (E. P. 310 276 vom

30/10. 1928, ausg. 16/5. 1929. Prior. 5/6. 1928. Zus. zu E. P. 301486; C. 1929. I. 2348.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Mischdüngemittel*. In geschmolzenen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  werden andere Düngemittel, wie  $\text{CaCO}_3$ , Ammoniumphosphat, Kaliumsalze u. dgl. eingerührt. Die Mischungen werden bei 15—35° oberhalb ihres F. liegenden Temp., z. B. durch Zentrifugieren, zerkleinert. (F. P. 673 134 vom 16/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. D. Priorr. 27/4., 14/8. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Mischdüngemittel*. H. konz. Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  werden mit  $\text{CaCO}_3$  innig gemischt. Es findet keine Rk. der Bestandteile statt. Die gleichförmigen gepulverten Massen sind streu- u. haltbar. Sie können zwecks Vergrößerung der Oberflächenspannung in geschmolzenem Zustand mit anderen, besonders düngend wirkenden Stoffen, z. B.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , gemischt werden. (F. P. 673 093 vom 15/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. D. Priorr. 18/4., 5/6. u. 22/8. 1928.) KÜHLING.

E. Bloch, Paris, *Frühbeetdüngemittel*. Pflanzliche Abfallstoffe, wie Stroh, Wollreste o. dgl., werden mit Prodd. der Autolyse tier. oder pflanzlicher Eiweißstoffe in fester, Brei- oder gel. Form vermischt, gegebenenfalls Kulturen zellstoffzersetzender Bakterien,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KNO}_3$  zugegeben u. die Mischungen bei Ggw. von W. der Vergärung überlassen. (E. P. 311 405 vom 6/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 12/5. 1928.) KÜHLING.

[russ.] G. W. Kondratjew, Kalken von Böden. Smolensk: Sap. Obl. Sem. Upr. Staatliche Druckerei Smirnow 1930. (8 S.)

[russ.] W. N. Panfilow, Chemische Zusammensetzung der Kalkgesteine und Kalkbedarf der Böden des Kaluscher Bezirks. Kaluga: Okr-Semupr-Nje 1929. (15 S.)

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. Bierbrauer, *Aus Praxis und Theorie der Flotation*. Nach einem histor. Überblick beschreibt Vf. die wichtigsten Flotationsreagenzien u. gibt einige Beispiele über die Ergebnisse der Flotationspraxis, sowie eine eingehende Betrachtung der Theorie der Flotation. (Kohle u. Erz 27. 60—64. 92—97. 14/2. 1930. Düsseldorf.) LÜDER.

G. O. Jertschikowski, *Flotationsreagenzien*. Die Eigg. der verschiedenen *Xanthogenate* werden beschrieben u. die russ. u. amerikan. Xanthate wurden einer vergleichenden Prüfung auf ihr Verh. bei der Erzflotation unterzogen. (Mineral. Rohstoffe u. Nicht-eisenmetalle [russ.: Mineralnoje Ssyryje i Zwetnyje Metally] 4. 258—66. 1929. Moskau.) SCHÖNFELD.

T. Iyoku und H. Ushio, *Der Schaum-Schwimm-Betrieb in den Yawata-Stahlwerken, Japan*. Beschreibung der Anlage in Wort u. Bild. (Fuel 8. 371—75. Aug. 1929.) BÖRNSTEIN.

J. B. Nealey, *Härte- und Anlaßöfen auf den Fordwerken*. (Fuels and Furnaces 8. 227—30. Febr. 1930.) LUEB.

Wm. J. Merten, *Glühen nitrierter Stähle*. Vortrag. Nitrierte Stähle verlangen zum Weichglühen mehr als 1100°; Gefahr des Verziehens. Vf. hat Glühvers. mit einem *Al-Mo-Stahl* in einem gasgeheizten Verbrennungsraum bei 980° u. in einem Salzbad (50% NaCl, 50% KCl) bei 820° durchgeführt. Etwas über dem F. der Salzmischung werden an der Oberfläche der Probe die Nitride zers.; der Kern bleibt unverändert. Rk. zwischen  $\text{MoFeN}_2$  u.  $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ , wobei gasförmiges  $\text{NCl}_3$  gebildet wird. Aus den unteren Schichten diffundieren Nitride in die N-freie Oberfläche; Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit der Temp. u. ist bei 820° prakt. groß genug. Nitrierte *Cr-Al-Stähle* wurden ebenfalls mit Erfolg im Salzbad behandelt. — Werkstücke mit dicker nitrierter Schicht hält man im Salzbad 2—3 Stdn. auf 750—820°, läßt dann bis kurz unter F. erkalten. Luft härter (Stähle mit mehr als 0,3% Mo) dürfen nur langsam abkühlen. Die N-freie Oberfläche hat weniger als 250 Brinelleinheiten, ist also bearbeitbar. Anhaftende Salzreste müssen mit kochendem W. entfernt werden, sonst Korrosionsgefahr. — Vers., nitrierte Stähle nach dem gewöhnlichen Glühverf. zu behandeln, waren erfolglos. (Fuels and Furnaces 8. 199—200. Febr. 1930.) LUEB.

P. F. Lee und H. A. Schade, *Wärmebehandlung von Baustählen*. Stähle mit weniger als 0,20% C u. wenigstens 0,60% Mn, die vollständig desoxydiert sind, erhalten ihre besten Festigkeitseigg. nach geeigneter Wärmebehandlung, wobei die prozentuale Zunahme der Zerreißfestigkeit größer ist als die prozentuale Abnahme der Zähigkeit, gemessen an der Dehnung. Soll eine gute Zähigkeit mit hoher Zerreißfestigkeit ver-

bunden sein, so sind Stähle dieser Art nach einem Glühen bei 870° in k. W. abzuschrecken u. auf 590° anzulassen, wodurch eine Zerreißfestigkeit von 64 kg/qmm bei einer Elastizitätsgrenze von 50 kg/qmm u. einer Dehnung von 30% bei 2 Zoll Meßlänge erreicht wird. Ist die Zähigkeit weniger wichtig, so genügt eine niedrigere Anlaßtemp. Wird der Stahl unterhalb 480° angelassen, so wird er zu spröde, während eine Anlaßtemp. von mehr als 700° die Zugfestigkeit kaum steigert. — Schweißungen dürfen nach der Wärmebehandlung nur mit groter Vorsicht ausgeführt werden, u. sind tunlichst vorher zu erledigen; es empfiehlt sich eine Legierung aus Kupfer u. Wolfram. (Iron Age 125. 510—14. 13/2. 1930.) LUEB.

**A. L. Norbury**, *Die Erstarrung von Gußeisen und abgeschreckten Sthlen*. Erweiterung früherer Arbeiten (vgl. C. 1929. II. 2059). Vf. bringt 3 Fe-C-Schaubilder für 0, 2 u. 4% Si u. bespricht den Einfluß der Menge u. des Verteilungsgrades des Graphits auf die Carbidzersetzung. Sekundärer Graphit vergroert den eutekt. Graphit. Verh. von unterkhlttem Graphit im grauen Eisen. Diagramm für die Unterkühlung u. Übersättigung abgeschreckter Stähle; Unterkühlung verfeinert Perlitstruktur. Auswertung einiger Versuchsergebnisse von HANEMANN u. SCHRADER. (Fuels and Furnaces 8. 93—100. Jan. 1930.) LUEB.

**Albert Sauveur und C. H. Chou**, *Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Dendriten- und Mikrostruktur einiger untereutektoider Stähle*. Infolge der Verunreinigung der Handelsstahlqualitten sind die Dendriten schärfer ausgeprägt, ist das Makrogefüge feiner ausgebildet als bei reinem Stahl. Bei langsamer Abkühlung im krit. Bereich zeigen besonders die reinen Stähle eine deutliche WIDMANNSTTTENSCHESche Struktur. Je langsamer die Handelssthle erstarren, um so groer die Dendriten, während bei reinen Sthlen die Abkühlungsgeschwindigkeit keinen Einfluß ausübt. Mit sinkender Abkühlungsgeschwindigkeit in der Granulationszone (Aufteilung der Dendriten in einzelne Körner) wird die Makrostruktur groer. Das WIDMANNSTTTENSCHESche Gefüge tritt um so mehr hervor, je groer die Makrostruktur u. je langsamer die Abkühlung im krit. Bereich ist, während große Dendriten bei langsamer Abkühlung ein groeres WIDMANNSTTTENSCHESches Gefüge verursachen. Langsame Abkühlung im krit. Bereich erzeugt ein WIDMANNSTTTENSCHESches Gefüge, rasche Abkühlung Netzstruktur. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1930. Nr. 299. 16 Seiten. Cambridge, Mass.) LUEB.

**H. G. Keshian**, *Dendritischer Stahl*. Die Ausbildung der Dendritenstruktur im Stahl ist abhängig von der Gietemp., der chem. Zus. u. der Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Bldg. von Dendriten geht aus von Kristallkeimen; während der Abkühlung im festen Zustand findet eine Aufteilung der Dendriten in kleine Körner statt. Die Mikrostruktur u. nicht die ursprüngliche Makrostruktur (Dendritenstruktur) ist maßgebend für die physikal. Eigg. des Materials. Dendritenstruktur braucht nicht mit Segregation verknüpft zu sein; auch in einem reinen Metall läßt sich Dendritenstruktur nachweisen. Sowohl dendrit., als auch nichtdendrit. Cr-Ni-Stähle zeigen längs der Bearbeitungsrichtung bessere mechan. Eigg. als quer dazu, wobei die nichtdendrit. Stähle prozentual etwas höhere Werte aufweisen als dendrit. Ermdungsverss. ergeben bei dendrit. C-Stahl etwas schlechtere Eigg. als bei nichtdendrit. Bei Verschleiverss. ist kein Unterschied festzustellen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 17. 321—82. März 1930.) EDENS.

**J. Sorenson**, *Beziehung der Zeit und der Temperatur zu der Schichtdicke bei der Zementation von Kohlenstoffstählen*. Beschreibung einiger Methoden der Praxis, die Schichtdicke zu messen. Es empfiehlt sich, den Fortgang der Zementation an Kontrollstcken zu überwachen, die mit eingepackt werden. Ist  $A$  die Schichtdicke in Zoll,  $C$  die Kohlenszeit in Std.,  $u$  eine Konstante, deren Groe durch die Zementart, den Stahl, die Temp., den Ofen usw. bedingt ist, so gilt  $A = K \cdot C$ . Diese Formel gestattet, mit genügender Sicherheit die Schichtdicke oder die Zementationszeit zu bestimmen, wenn die Konstanten für die betreffende Betriebsverhältnisse bekannt sind. (Fuels and Furnaces 8. 41—43. Jan. 1930.) LUEB.

**Henry D. Hibbard**, *Mangan in einfachen Sthlen*. Die Rolle des metall. Mn im Bad ist mehr oder weniger geklärt, während über das Verh. des gebildeten Manganoxys kaum etwas bekannt ist. Wrkg. des Mn beruht auf der höheren Verbrennungswärme der Mn-Oxyde gegenüber den Oxyden des Fe. Für jede Stahlsorte ist der günstigste Mn-Geh. ein anderer. Erst die Anwendung des Mn gestattete es, niedriggekohlte Stähle herzustellen. Vf. führt den Mißerfolg BESSEMERS in England auf den

niedrigen Mn-Geh. des dort verwandten Roheisens zurück, während das schwed. Roh-eisen genügend Mn enthält. (Fuels and Furnaces 8. 51—54. Jan. 1930.) LUEB.

**Henry D. Hibbard**, *Mangan in einfachen Stählen*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine saure Charge benötigt weniger Mn als eine bas., weil sie weniger Oxyde im Metall hat. Ein Stahl, der lebhaft kochen soll (rimming steel), verlangt weniger Mn als ein ohne ausgesprochene Kochperiode erzeugter Stahl (killed steel). Mn reguliert das Kochen. Der Mn-Geh. ist so einzustellen, daß im Metallbad keine unzulässigen Mengen an Oxyden zurückbleiben, andererseits muß so viel Mn vorhanden sein, daß das Bad genügend kocht. Bei der Herst. von „killed steel“ wird der Prozeß so geführt, daß in dem geschmolzenen Metall kein Gas entwickelt wird. Vf. erläutert weiterhin das Verh. des Mn im Herdprozeß. (Fuels and Furnaces 8. 217—19. Febr. 1930.) LUEB.

**Robert D. Pike, George H. West, L. V. Steck, Ross Cummings** und **B. P. Little**, *Elektrolytischen aus sulfidischen Erzen*. Nach einer geschichtlichen Übersicht beschreiben die Vff. ein Verf., fast chem. reines Eisen in dichter, homogener Form aus sulfid. Erzen oder Fe-haltigen Stoffen herzustellen. Der Prozeß verlangt Diaphragmazellen u. einen h. Elektrolyten. Skizzierung einer Methode, reines Elektrolyt-eisen aus Schrott als poröse Kathode unter Verwendung eines k. Elektrolyten u. einer einfachen Zelle ohne Diaphragma herzustellen. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1930. Nr. 268. 35 Seiten. Emeryville, Calif.) LUEB.

**Naoto Kameyama** und **Tokichi Noda**, *Elektrolytische Raffination von Kupfer unter Benutzung eines Komplexsalzes des Kupferchlorürs*. V. (IV. vgl. C. 1930. I. 281.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurden Verss. bei Ggw. von As in der Elektrolyt-lsg. u. im Anodenmaterial ausgeführt. Ist As in der Lsg. vorhanden, so lassen sich As-Spuren auch im kathod. Cu nachweisen, doch bleibt diese As-Menge innerhalb der zulässigen Grenzen, wenn in der Lsg. der As-Geh. nicht mehr als einige % des Cu-Geh. beträgt. Ist As im Anodenmaterial enthalten, so wird der größte Teil davon als Anodenschlamm niedergeschlagen, u. das kathod. Cu enthält nur Spuren von As innerhalb der zulässigen Grenzen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 11B—12B. Jan. 1930. Tokio, Univ.) WRESCHNER.

**José Escudé**, *Das Monelmetall und seine Anwendungen in der Textilindustrie*. Die günstigen Eigg. des Monelmetalls (Widerstandsfähigkeit gegen chem. Agentien usw.) werden hervorgehoben. (Afinidad 9. 58—59. Juli 1929.) WILLSTAEDT.

**G. Tammann** und **W. Crone**, *Zur RekrySTALLISATION der Metalle*. Die Vff. geben in dieser Arbeit einen Teil der experimentellen Grundlagen für die Arbeit von TAMMANN „Zur Theorie der RekrySTALLISATION“ (C. 1930. I. 1425). Sie untersuchen die Korngrößenverhältnisse von Sn, Zn, Cd, Fe (Elektrolyt), Cu (Elektrolyt) u. Al nach dem Guß, nach primärer RekrySTALLISATION (isotherm, Einfluß des Walzgrades, der metall. Beimengungen u. der Abkühlungsgeschwindigkeit) u. nach sekundärer RekrySTALLISATION (nach geringer Beanspruchung u. zwar Biegen um 30° oder Recken um 20%). Sie finden: Während die Korngröße des Gusses nach der GAUSSSchen Verteilung schwankt, folgt die der rekrySTALLISIERTEN Metalle der MAXWELLSchen Verteilung. Bei konstanter Temp. nimmt die Kornzahl in rekrySTALLISIERENDEN Metallen mit der Zeit auf einer unsymm. Hyperbel ab; der Bldg. des neuen Kornes in der Struktur des harten Metallstückes geht voraus das Weichwerden (Abnahme der Zugfestigkeit, Zunahme des elektr. Leitvermögens), aber schon nach sehr kurzer Glühdauer kann das neue Korn entstehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 187. 289—312. 7/3. 1930. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) FABER.

**J. Galibourg**, *Über Alterungserscheinungen von bearbeiteten Metallen*. Der Vf. setzt seine früheren Unterss. (C. 1929. II. 90) fort u. untersucht nunmehr Alterungs-erscheinungen von beanspruchten Ni-Proben bei Zimmertemp., 175—180° u. 225 bis 235°; als Maß dient die Änderung der Elastizitätsgrenze, Zugfestigkeit u. Länge mit der Zeit. Er findet, daß der Alterungseffekt weniger ausgeprägt ist u. langsamer vor sich geht wie bei dem früher untersuchten Stahl. (Compt. rend. Acad. Sciences 190. 168—70. 20/1. 1930.) FABER.

**Hans Rudolph**, *Verbundmetall als Konstruktionsmaterial*. Vf. beschreibt die Eigg. der neuerdings immer mehr in Aufnahme kommenden Verbundmetalle (Double, Triple), bei denen ein unedles, oder weniger edles Metall mit Edelmetallen oder -legierungen überzogen wird. Solche Werkstoffe vereinigen die höhere Festigkeit der unedlen Metalle (Cu u. dessen Legierungen) mit der Korrosionsbeständigkeit der Edelmetalle (Ag, Au), u. werden deshalb z. B. im Apparatebau verwendet. Schwierigkeiten bereitet das Löt-

u. Schweißen, u. Vf. beschreibt einige Methoden, die diesen Nachteil beheben. (Metall-Wirtschaft 9. 189—91. 28/2. 1930. Pforzheim.) LÜDER.

—, *Metallpreßteile*. An Hand von Beispielen aus verschiedenen Industrien werden die wirtschaftlichen u. techn. Vorteile der Anwendung von Metallpreßteilen erkört. (AEG.-Mitt. 1930. 277—79. März.) LESZYNSKI.

**Bengt Kjerrman**, *Über Sparbeize und säurebeständigen Stahl beim industriellen Beizen*. Unter Sparbeizen versteht man Zusätze zu Beizbädern für Eisen u. Stahl, die sowohl eine Schonung des Materials als auch einen sparsamen Säureverbrauch bewirken sollen. Ihrer allgemeinen Anwendung stand bisher der hohe Preis im Wege. Vf. zeigt, daß man durch Behandeln von Schlachtabfällen (Schnauzen oder Ohren) mit  $H_2SO_4$  von 60° Bé vorzüglich wirkende u. äußerst billige Sparbeizen erhält. (1 kg Schlachtabfälle mit 1,5 l  $H_2SO_4$  2 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen.) Vf. gibt auf mehreren Tabellen Vergleiche mit dem Sparbeizmittel „Pickelette“ nach Wirksamkeit u. Wirtschaftlichkeit. — Es wurden ferner Verss. zur Herst. von säurefestem Stahl unternommen. Es bewährte sich eine Sorte „S“, die 0,54% Cu, 0,08% C u. 3,48% Cr enthielt. Die allerbesten Resultate gab jedoch ein Stahl, der 0,30% C u. 0,50—0,60% Cu (kein Cr) enthielt. (Teknisk Tidskr. 59. Bergvetenskap. 65—72. 14/9. 1929.) WILLSTAEDT.

**G. Grube**, *Die elektrolytische Abscheidung von Goldlegierungen*. Vf. beschreibt die Vorgänge bei der Abscheidung von Au-Cu-, Au-Ag- u. Au-Ag-Cu-Legierungen bei der Elektroplattierung von unedlen Metallen. Bei der Verwendung l. Anoden treten starke Abweichungen von der theoret. Stromausbeute auf, die mit höherer Temp. noch zunehmen. Sie sind bedingt durch eine durch chem. Einw. des Elektrolyten herbeigeführte Konz.-Erhöhung der Lsg. während der Elektrolyse. Konz.-Änderungen verursachen Ablättern des Kathodennnd. Infolgedessen muß dafür gesorgt werden, daß die Konz. des Elektrolyten konstant gehalten wird, z. B. durch Fernhalten der Luft u. Arbeiten in indifferenter Atmosphäre. Wenn unter diesen Bedingungen weiter dafür gesorgt wird, daß sich die Legierungsbestandteile anod. im gleichen Verhältnis auflösen, wie sie kathod. abgeschieden werden, u. daß an der Anode kein CN oder  $O_2$ , an der Kathode kein  $H_2$  entsteht, so gelingt es, an der Kathode Legierungen von bestimmter Zus. u. Farbe dauernd abzuscheiden, deren Dicke etwa 0,005—0,01 mm entspricht. (Festschrift zum 70. Geburtstag von WILHELM HERAEUS 1930. 34—44 [Hanau, G. M. ALBERTI].) ASCHERMANN.

**O. Bauer und H. Arndt**, *Der Einfluß des Einwalzens von Rohren auf gewöhnliches Kesselblech und auf Izztblech*. Durch das Quetschen wird die spezif. Schlagarbeit auch beim Izztmaterial herabgedrückt, der Abfall ist jedoch geringer als beim gewöhnlichen Kesselblech. Mit steigender Anlaßtemp. tritt bei beiden Materialien eine gewisse Alterung ein, die sich durch ein weiteres Absinken der Kerbzähigkeit bemerkbar macht. Bei 250° Anlaßtemp. ist der Mindestwert der Kerbzähigkeit bei beiden Materialien erreicht; er liegt beim Izztmaterial bei rund 6,2 mkg/qcm u. beim gewöhnlichen Kesselblech bei 1,7. Bei 400° Anlaßtemp. zeigte das Izztmaterial bereits eine beträchtliche Steigerung der Kerbzähigkeit (11 mkg/qcm), gewöhnliches Kesselblech blieb noch unter 4. Das Izztmaterial ist danach als wesentlich unempfindlicher gegenüber Quetschung anzusehen als das gewöhnliche Kesselblech. (Mitt. dtsh. Materialprüf.-Anstalten Berlin-Dahlem 1930. 48—53.) WILKE.

**Wawrziniok**, *Neue Methode zur Feststellung der Korrosion von Metallblechen durch Motorenkraftstoffe*. Um den Bedingungen der Praxis möglichst nahezukommen, hat Vf. zur Ausführung seiner Korrosionsverss. eine neue Apparatur geschaffen, die hauptsächlich der Spülbewegung der Kraftstoffe Rechnung trägt. Die Verss. erstreckten sich auf den Angriff von dest. W., absol. A. u. verschiedenen Mischungen von A., Bzl., Bzn. u. Ä. auf Bleche von Zn, Al, Fe, Messing, Pb, Sn u. Weißblech. Es ergab sich, daß eine Versuchsdauer von 15—30 Tagen genügt, um ein stichhaltiges Urteil über das Verh. des betreffenden Werkstoffes abzugeben; jedoch ist es dabei zweckmäßig, den Angriff der Fl. öfter zu unterbrechen u. die Metallproben nötigenfalls zu putzen, damit die event. abgelagerten Korrosionsprodd. den weiteren Angriff nicht verhindern. Die Versuchsanordnung ist abgebildet, die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Automobiltechn. Ztschr. 33. 28—30. 58—60. 112. 10/2. 1930. Dresden.) LÜDER.

**Henry W. Hough**, *Wichtige Fortschritte in der Kenntnis der Bodenkorrosion*. Allgemeinverständliche Besprechung von Arbeiten des Bureau of Standards u. von H. D. HOLLER; Analysemethoden u. ihre Verwertung zur Vorausbst. der Korrosion. (Scient. Monthly 30. 132—40. Febr. 1930.) SKALIKS.

**Robert J. Mc Kay**, *Eigenschaften von Nickel bei der Alkaliverdampfung*. (Vgl. C. 1929. II. 2826.) Vf. bespricht die Korrosionsbest. bei Ni u. Ni-Legierungen u. ihre Auswertung für die Wahl eines geeigneten Werkstoffs für Alkaliverdampfer. (Ind. engin. Chem. 21. 1283—87. Dez. 1929. New York, Internat. Nickel Co.) R. K. MÜ.

**George Harrison Wigton**, Eureka, V. St. A., *Schwimmverfahren*. Als Schwimmtmittel für oxyd. Erze des Cu, Pb, Ag u. Au wird das Rk.-Prod. von Aminoverbb. u.  $P_2S_5$ , vorzugsweise in alkoh. Lsg. zugesetzt. Das Ausbringen ist hoch u. der Verbrauch an Zusatzmitteln gering, da die Bldg. eines Sulfidfilms nicht erfolgt. (Aust. P. 17 676/1929 vom 7/1. 1929, ausg. 27/8. 1929. A. Prior. 21/6. 1928.) HEINE.

**J. Barnitzke**, Clausthal, *Schaumschwimmverfahren*. Dem Schaumschwimmverf. zu unterwerfende oxyd. oder angeröstete sulfid., vorzugsweise Zinnerze, werden vor oder während des Schaumschwimmverf. mit einem gel. oder gasförmigen Red.-Mittel, vorzugsweise  $H_2$  oder  $H_2$  enthaltenden Gasgemischen, behandelt. (E. P. 311 239 vom 7/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 7/5. 1928.) KÜHLING.

**Stanley Cochran Smith**, England, *Auslaugen von Nickel und Kupfer enthaltenden Rohstoffen*. Fein verteiltes metall. Ni u. Cu enthaltende Rohstoffe werden, gegebenenfalls nach vorherigem Rösten u. Mahlen über einem Filterboden ausgebreitet, gegebenenfalls erhitzt u. verd. Mineralsäure durch sie hindurchfiltriert. Der Filterrückstand wird belüftet, wobei er sich erhitzt, von neuem als Filter für Säure verwendet, wieder belüftet usw. (F. P. 673 119 vom 15/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. E. Prior. 18/4. 1928.) KÜHLING.

**Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Verarbeitung von sulfidischen Erzen und Hüttenprodukten*, wobei zinkhaltige Erze in getrennten Öfen geröstet u. unter Bldg. von Zinkoxyddampf entzinkt werden, worauf dann die Röstgase u. der Zinkoxyddampf in Ggw. von Luft zur Bldg. von  $ZnSO_4$  vereinigt werden, dad. gek., daß der Röstprozeß derart durchgeführt wird, daß nur so viel  $SO_2$  entwickelt wird, als man zur Bldg. von  $ZnSO_4$  aus den bei der Verflüchtigung frei werdenden Zinkoxyddämpfen benötigt, worauf die Verflüchtigung nach dem Verf. des Hauptpatentes unter Bindung des im Röstgase noch vorhandenen Schwefels an schwefelbindende Mittel durchgeführt wird. — Es werden Verluste an Schwefel vermieden. (D. R. P. 492 697 Kl. 40a vom 13/7. 1926, ausg. 26/2. 1930. Zus. zu D. R. P. 475 115; C. 1929. I. 2918.) KÜHLING.

**Ture Robert Haglund**, Stockholm, *Herstellung von Metallen und Legierungen im elektrischen Ofen*. (D. R. P. 492 947 Kl. 40c vom 24/1. 1928, ausg. 28/2. 1930. Schwed. Prior. 1/2. 1927. — C. 1930. I. 1216.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Metallgewinnung aus Carbonylen*. Das bei der Zers. der Metallcarbonyle zurückgebildete CO wird in an sich bekannter Weise von Beimengungen, vorzugsweise  $CO_2$  u. Metallstaub befreit u. zur Herst. weiterer Mengen von Metallcarbonyl verwendet. (F. P. 671 320 vom 12/3. 1929, ausg. 11/12. 1929. D. Prior. 26/3. 1928.) KÜHLING.

**Annener Gußstahlwerk Akt.-Ges.**, Annen, *Gußstücke*. Starke mechan. Einw. ausgesetzte Gegenstände, wie Eisenbahnschienen, werden aus 2 Metallen verschiedener Härte hergestellt. Z. B. gießt man zunächst den unteren Teil unter Verwendung von Manganstahl u. bringt, nachdem dieser Anteil breiförmig geworden ist, das weichere Metall hinzu. (E. P. 311 393 vom 22/10. 1928, ausg. 3/7. 1929. Prior. 12/5. 1928.) KÜ.

**Cammell Laird & Co., Ltd.**, J. M. Allan und A. P. Hague, Cyclops Works, England, *Oberflächenhärtung von Stahlgegenständen*. Die zu härtenden Gegenstände werden in einen 1100—1500° h. Ofen gebracht u. unter Drehung des Ofens oder der Gegenstände so lange erhitzt, bis die letzteren gleichmäßig Temp. von etwa 800° angenommen haben, worauf sie abgeschreckt werden. Durch Regelung der Temp. in den einzelnen Teilen des verwendeten Ofens können die Gegenstände verschieden tief gehärtet werden. (E. P. 310 347 vom 23/1. 1928, ausg. 23/5. 1929.) KÜHLING.

**T. R. Haglund**, Stockholm, *Eisen- und Stahllegierungen*. Oxyd. Eisenerze werden mittels solcher Mengen siliciumfreier, chrom- oder manganreicher Legierungen reduziert, daß außer dem zur Red. erforderlichen noch Cr bzw. Mn vorhanden ist, welches sich mit dem Fe legiert. Hilfsweise kann Kohle als Red.-Mittel mitverwendet werden. Der Geh. der als Rohstoffe verwendeten Erze an  $SiO_2$  soll derart sein, daß die Schlacke weniger als 20%  $SiO_2$  enthält. Der Geh. der letzteren an Cr oder Mn soll mehr als 30% betragen. Andere Legierungsmetalle, wie Ni, können zugefügt werden. (E. P. 311 256 vom 7/2. 1928, ausg. 29/5. 1929.) KÜHLING.



**Aubert & Duval Frères**, Frankreich, *Ferroaluminium*. Geschmolzenes Fe oder geschmolzener Stahl wird zunächst mit der erforderlichen Menge Al reduziert u. dann mit so viel geschmolzenem Al gemischt, daß die Mischung etwa 60% Al u. 40% Fe enthält u. ihre Zus. etwa der Formel  $Al_3Fe$  entspricht. Die Legierung dient zur Herst. aluminiumärmerer Eisenaluminiumlegierungen. (F. P. 673 352 vom 1/8. 1928, ausg. 14/1. 1930.) KÜHLING.

**H. H. Alexander**, Westfield, V. St. A., *Reinigen von Kupfer*. In geschmolzenes Cu wird ein fein verteilter, kohlenstoffhaltiger Stoff, wie Steinkohle, Koks oder Holzkohle eingepreßt. (E. P. 310 356 vom 16/1. 1928, ausg. 23/5. 1929.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Kupfergewinnung aus Ablaugen*, besonders der Kunstseideindustrie. Die Ablaugen werden mit säurebeständigen Stoffen von großer Oberflächenentw., wie Silicagel, Aktivkohle o. dgl., verrührt oder durch aus solchen Stoffen bestehende Filterbetten gefiltert. Das adsorbierte Cu wird den Stoffen mittels Säure entzogen. (F. P. 673 921 vom 23/4. 1929, ausg. 21/1. 1930. D. Prior. 25/4. 1928.) KÜHLING.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.** (Erfinder: Hellmut Fischer), Berlin, *Herstellung von Berylliumlegierungen, insbesondere solchen mit hohem Berylliumgehalt, mittels Schmelzflußelektrolyse*, 1. dad. gek., daß das mit Be zu legierende Metall durch anod. Auflsg. in die Schmelze eingeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Temp. der Schmelze unter dem F. des mit Be zu legierenden Metalls gehalten wird. — Man bringt z. B. in einen anod. geschalteten Tiegel eine aus Fluoriden des Be u. eines oder mehrerer Erdalkalimetalle gebildete Schmelze u. setzt in Absätzen ein Metall, z. B. Cu, Ni oder Fe, hinzu, welches eine höhere D. als die Schmelze hat. (D. R. P. 486 452 Kl. 40c vom 14/11. 1928, ausg. 1/3. 1930.) KÜHLING.

**Haybes Stellite Co.**, Kokomo, übert. von: William A. Wissler, Jackson Heights, V. St. A., *Schneidwerkzeuge*. Die Schneiden der Werkzeuge bestehen aus Legierungen aus 15—40% Cr, 15—35% W, 0,5—2,5% B, 0,75—2,5% C u. weniger als 50% Ni. (Can. P. 273 209 vom 4/4. 1927, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

**International Nickel Co., Inc.**, New York, *Herstellung von Gegenständen, die starken Temperaturschwankungen ausgesetzt sind*. (D. R. P. 492 461 Kl. 40d vom 18/3. 1926, ausg. 24/2. 1930. A. Prior. 31/5. 1925. — C. 1926. II. 643.) KÜHLING.

**Richard Blasberg**, Merscheid, *Herstellung von Lagermetallen* unter Zusatz eines kupferangelagerten Graphits zu den im Schmelzfluß befindlichen Metallen, dad. gek., daß ein Graphit verwendet wird, der gleichzeitig mit metall. Cu aus wss. Lsgg. von Salzen des Cu niedergeschlagen wird. — Der kupferhaltige Graphit mischt sich gleichmäßig mit den metall. Bestandteilen der Lagermetalle. (D. R. P. 492 698 Kl. 40b vom 30/12. 1928, ausg. 28/2. 1930.) KÜHLING.

**Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Verlöten von Schmiedeeisen und Gußeisen oder Stahl*. In beliebiger Weise verlötete Metallgegenstände der angegebenen Art werden nacheinander bei zwischen 750 u. 1000° u. zwischen 700 u. 750° liegenden Temp. nacherhitzt. (F. P. 673 222 vom 2/4. 1929, ausg. 13/1. 1930. A. Prior. 2/4. 1928.) KÜHLING.

**J. Bauer**, Paris, *Verchromen*. Die zum elektrolyt. Verchromen verwendeten Bäder bestehen aus wss. Lsgg. von  $CrO_3$ , welche kleine Mengen eines Sulfatrestes u. die Verb. einer seltenen Erde, besonders des Ce u. Y enthalten. (E. P. 310 427 vom 25/4. 1929, Auszug veröff. 19/6. 1929. Prior. 25/4. 1928.) KÜHLING.

**Vulcan Detinning Co.**, Sewaren, V. St. A., *Verfahren zur elektrolytischen Verzinnung*. (D. R. P. 492 790 Kl. 48a vom 14/4. 1927, ausg. 27/2. 1930. A. Prior. 14/4. 1926. — C. 1927. I. 649.) KÜHLING.

**Carrier Engineering Co. Ltd.** und **K. J. R. Robertson**, London, *Entfernung von Fett von Metallen und anderen Gegenständen* durch Eintauchen in Lösungsmitteldämpfe oder durch Darüberleiten der Dämpfe von Fettlösungsmm. unter Einhaltung solcher Temp., daß die Dämpfe sich auf den Gegenständen kondensieren u. das Fett auflösen. An Hand mehrerer Zeichnungen ist die Arbeitsweise näher beschrieben. (E. P. 322 797 vom 13/6. 1928, ausg. 9/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**American Machine & Foundry Co.**, New York, *Schutzüberzüge auf Metallen*. Die zu schützenden Metalle werden nacheinander in geschmolzene Legierungen getaucht, welche neben P 4,5% Zn u. 0,5% Al bzw. 2% Phosphorzinn u. zweckmäßig 0,1% Bleiphosphid enthalten. (E. P. 321 407 vom 29/6. 1928, ausg. 5/12. 1929.) KÜHLING.

**Max Ow**, Wien, *Belegen von elektrisch nicht leitenden Unterlagen, wie Filmen aus Celluloseestern oder -äthern, mit Metallschichten*, die aus Metallsalzlsgg. chem. ab-

geschieden werden, dad. gek., daß die Unterlagen vor Anwendung des an sich bekannten reduzierbaren Metallbades in ein von Füllmitteln freies reduzierbares Metallbad eingetaucht werden, dessen Red.- u. Lösungsm. je für sich die Unterlagen nicht lösen, vereint jedoch eine oberflächliche Quellung derselben hervorrufen, so daß das Red.-Mittel nach Verflüchtigung des Lösungsm. wie ein Gelatinierungsmittel ohne Schwächung oder Verseifung der Unterlagen in der Oberflächenschicht zurückbleibt. — Diese Oberflächenschicht haftet fest auf der Unterlage. Die vorbereitete Unterlage wird z. B. in eine Pyrogallol enthaltende alkoh. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> getaucht. (D. R. P. 492 621 Kl. 48a vom 28/9. 1926, ausg. 27/2. 1930. Ung. Prior. 25/9. 1926.) KÜHLING.

[russ.] Alexander Iwanowitsch Burkow, Kaltbearbeitung von Metallen. Teil I. Moskau: Gewerbeakademie 1930.

Heinrich Krökel, Die elektrischen Schweißverfahren. Unter Mitarb. von Hans Niese. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1930. (136 S.) kl. 8°. = Sammlung Götschen 1020. Lw. M. 1.80.

[russ.] Institut der mechanischen Bearbeitung von bergmännischen Erzeugnissen, Leningrad. Materialien zur Anreicherung der nichtmetallischen nützlichen bergmännischen Produkte. Gesammelte Abhandlungen. Teil I. Leningrad: Staatlicher Technischer Verlag 1930. (252 S.) Rbl. 5.—

[russ.] Metallinstitut Leningrad, Materialien zur Kenntnis der Resistenz der Metalle gegen Oxydation. Moskau: Staatlicher Technischer Verlag 1930. (80 S.) Rbl. 1.60.

## IX. Organische Präparate.

Siegfried Malowan, Die Darstellung des Vanillins nach neueren Verfahren. Referat über Darst. von Vanillin, ausgehend von verestertem u. alkyliertem Dioxypheylpropenyl (SPURGE, D. R. P. 192 565), von Guajacol nach GEIGY (D. R. P. P. 105 798 u. 105 103) u. a., von Safrol nach E. PP. 285 156 u. 285 551, von 3-Methoxymethyl-1-propenyl-3,4-brenzcatechin, ferner von 3-Alkoxyethyl-1-propenyl-3,4-brenzcatechin. (Riechstoffind. 4. 174—76. Nov. 1929.) ELLMER.

—, Vanillinpatente. Ausführliche Besprechung der E. PP. 317 381 (C. 1930. I. 587), 317 347 (C. 1930. I. 587) u. 319 747 (C. 1930. I. 893). (Perfumery essent. Oil Record 20. 485—88. 23/12. 1929.) ELLMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Martin Luther und Kurt Pieroh, Mannheim, Wiedergewinnung von Dehydrierungsprodukten. Der bei der katalyt. Dehydrierung von Alkoholen mit wenigstens 3 C-Atomen zu Aldehyden oder Ketonen entweichende H<sub>2</sub> wird durch Waschen mit den zu dehydrierenden Alkoholen oder den mitgerissenen Rk.-Prodd. befreit. Die ausgewaschenen Prodd. können durch Erwärmen aus den alkoh. Lsgg. wieder ausgetrieben werden. (A. P. 1 723 458 vom 23/11. 1926, ausg. 6/8. 1929. D. Prior. 27/11. 1925.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Bei der Gewinnung von Olefinen u. Diolefinen durch therm. Zers. sollen die h. Teile der Vorr. hergestellt aus oder bekleidet werden: mit den Legierungen der Metalle der Fe-Gruppe unter sich oder mit den Metallen, die sich auf oder in der Nähe der großen Minima der Atomvolumenkurve der Elemente befinden, oder mit Legierungen dieser Elemente mit anderen Metallen. Geeignet sind besonders Cr, V, Mn u. Spezialstähle mit hohem Geh. an Cr, Ni, V, Mn, Co, Mo u. W, besonders V<sub>2</sub>A-Stahl. Man kann die h. Teile auch mit Fritten anorgan. Stoffe, wie der Verbb. der Alkali-, Erdalkali- u. Erdmetalle mit oder ohne Zusatz der Salze des Cr, Mn, Cn, u. von Silicaten, Phosphaten oder Boraten auskleiden. Geeignet ist z. B. ein Rohr aus V<sub>2</sub>A-Stahl, gefüllt mit Spänen derselben Legierung, oder aus CuMn-Bronze, gefüllt mit stückigem CuO u. Stücken von Cr. Man erhält so aus Hexahydrobenzol bei 650° zu 40% ein Gemisch von Butadien, Butylen, Propylen u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. (F. P. 653 646 vom 1/5. 1928, ausg. 23/3. 1929. D. Prior. 3/5. u. 14/10. 1927. Belg. P. 351 044 vom 3/5. 1928, Auszug veröff. 7/11. 1928. D. Prior. 3/5. u. 4/10. 1927.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Luther und Hans Franzen, Mannheim), Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren aus Oxydationsprodukten der Paraffinkohlenwasserstoffe, Wachs usw., dad. gek., daß man die Oxydationsprodd. mit einem solchen Überschuß eines verseifenden Mittels unter weitgehendem Ausschluß von W. verseift, daß die entstehende Seife sich ohne weiteres zu einem feinen Pulver vermahlen läßt, aus diesem Pulver das Unverseifbare extrahiert u. danach gegebenenfalls aus dem Rückstand die organ. Säuren in freier Form ab-

trennt. Z. B. wird durch Verrühren mit trockenem Ca(OH)<sub>2</sub> die trockene Ca-Seife hergestellt u. das Seifenpulver mit Bzn. extrahiert. (D. R. P. 492 755 Kl. 12o vom 1/12. 1927, ausg. 27/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

E. Briner und P. Schnorf, Genf, *Herstellung eines Gemisches von Säuren und Aldehyden* aus ungesätt. gasförmigen KW-stoffen durch Behandlung mit Ozon u. Zers. der Ozonide mit W. — Z. B. werden Crackgase aus mexikan. Masut, enthaltend 35% ungesätt. KW-stoffe mit 15% Äthylen, 12% Propylen u. 8% Butylen, mit Luft auf ein 3,2%ig. Gasgemisch verd., durch h. W. geleitet u. 13 Sek. lang mit ozonisiertem Sauerstoff mit 2,5% Ozongen. behandelt. Das behandelte Gas enthält 1,25% Ozon, 1,6% ungesätt. KW-stoffe u. 8% W.-Dampf. Die Ozonide werden mit W.-Dampf gespalten. Es werden dabei H·COOH, CH<sub>3</sub>·COOH u. H·CHO, CH<sub>3</sub>·CHO gewonnen. (Schwz. P. 134 937 vom 29/3. 1928, ausg. 1/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

American Cyanamid Co., New York, *Darstellung von Dicyandiamid aus Calciumcyanamid*. (D. R. P. 491 790 Kl. 12o vom 18/6. 1924, ausg. 20/2. 1930. — C. 1927. II. 2113 [A. P. 1 618 504].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Alkaliferrocyanid*. Rohalkalicyanid, gewonnen aus Alkalicarbonat, Kohle u. N<sub>2</sub> bei Ggw. von Fe wird in W. eingetragen, die Mischung bis zum Verbrauch des vorhandenen Fe auf etwa 40° erwärmt u. die Umsetzung, wenn erforderlich, durch Zusatz von fein gepulvertem Fe oder Eisenverb. beendet. (F. P. 673 095 vom 15/4. 1929, ausg. 10/1. 1930. D. Prior. 21/4. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Harnstoff* aus COS u. NH<sub>3</sub> unter Ausschluß von W., wobei als Zwischenprod. thiocarbaminsaures Ammonium entsteht, das durch Druckerhitzung in Harnstoff übergeführt wird. — In einem Hochdruckautoklaven werden 7 l fl. NH<sub>3</sub> u. 4 l COS langsam auf 120° erhitzt, u. diese Temp. wird 3 Stdn. lang gehalten. Der Druck beträgt dabei 36 at. Nach dem Abkühlen wird der H<sub>2</sub>S abgeblasen, der Inhalt in W. gel., filtriert u. der Harnstoff daraus isoliert. (F. P. 675 489 vom 21/5. 1929, ausg. 10/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Frankfurt a. M., *Reduktion aromatischer Nitroverbindungen*. Zu 100 kg W. u. 60 kg HCl von 20°Bé werden 250 kg Fe-Späne gegeben u. bei 100° 200 kg NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zulaufen gelassen. Gegebenenfalls kann die Temp. durch Einleiten von Dampf auf 100° erhalten werden, doch ist dabei Sorge zu tragen, daß die Konz. der HCl über 6% bleibt. Das zur Anwendung gekommene Fe wird hierbei nach Abtrennung des Anilins im Gegensatz zu früher in fein verteilter Form gewonnen, so daß es leicht in rotes Eisenoxydpigment verwandelt werden kann. (E. P. 279 283 vom 21/4. 1926, ausg. 17/11. 1927.) ULLRICH.

Dow Chemical Co., übert. von: Joseph W. Britton und William W. Williams, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Arylaminen*. Halogenierte aromat. KW-stoffe u. eine wss. ammoniakal. Lsg. werden in Ggw. von Kupferverb. bei erhöhter Temp. u. bei erhöhtem Druck zur Rk. gebracht. — Z. B. wird eine bestimmte Menge Chlorbenzol mit einer 25—30%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. vermischt, so daß auf 1 Mol. Chlorbz. 4—5 Moll. NH<sub>3</sub> kommen. Hierzu werden 0,1—0,2 Mol. Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd oder Kupferchlorid gegeben u. das ganze auf 150—250° bei 500—1500 Pfund Druck unter Rühren erhitzt. Je nach der Höhe des Drucks u. der Temp. beträgt die Dauer des Erhitzens 4—12 Stdn. Nach Beendigung der Rk. wird das Rk.-Gemisch mit soviel Alkali versetzt, daß alles NH<sub>3</sub> aus dem NH<sub>4</sub>Cl verdrängt wird u. gegebenenfalls auch noch das in geringen Mengen entstandene Phenol gebunden wird. Alsdann wird mit W.-Dampf dest., wobei NH<sub>3</sub>, unverändertes Chlorbenzol, Anilin u. gegebenenfalls Phenol u. schließlich Diphenylamin übergeht. In der Lsg. verbleibt ein Nd., der durch Umsetzung von Alkali mit der Kupferammoniakverb. entstanden ist, der isoliert u. erneut als Katalysator in Anwendung kommt. — Man kann auch nach Beendigung der Rk. das Rk.-Gemisch einige Zeit stehen lassen, die untere Schicht, bestehend aus Anilin, Chlorbenzol, Phenol u. Diphenylamin, von der wss. Schicht, die NH<sub>4</sub>Cl u. NH<sub>3</sub> enthält, trennen u. beide Lsgg., getrennt mit Alkali behandeln. Die so aus der Anilinschicht erhaltene Cu-Verb. ist aktiver, als die aus der wss. Schicht gewonnene. Die getrennt ausgefällten Cu-Verb. können entweder für sich allein oder in Mischung miteinander erneut als Katalysator verwendet werden. (A. PP. 1 726 170 vom 1/3. 1926, ausg. 27/8. 1929. 1 726 171 vom 21/4. 1927, ausg. 27/8. 1929. 1 726 172 vom 22/4. 1927, ausg. 27/8. 1929. 1 726 173 vom 22/4. 1927, ausg. 27/8. 1929.) ULLRICH.

Soc. an. M. Naef & Cie., Genf, *Herstellung von Cyclohexadecen-8-on-1* durch Erhitzen des Yttriumsalzes der Pentadecen-7-dicarbonsäure im Vakuum auf 300—500°.

Das dabei übergangene Destillat wird fraktioniert dest. Der bei 110—170° bei 0,5 mm übergangene Anteil wird mit Semicarbazid zwecks Isolierung des Ketons behandelt. Das Cyclohexadecen-8-on-1 schm. bei 22°, Kp. 193° (19 mm);  $d^{45}_4 = 0,9122$ ;  $n_D^{12} = 1,4804$ . (Schwz. P. 135 921 vom 9/10. 1928, ausg. 16/12. 1929. Zus. zu Schwz. P. 113546; C. 1926. II. 1689.)

M. F. MÜLLER.

**Léon de Moltke-Huitfeldt** und **Hermann Gammay**, Deutschland, *Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit Phenolat in wss. Lsg. in Ggw. von überschüssigem Alkali oder Erdalkali auf 165°. Der Überschuß muß äquivalent der angewandten Menge Pinenchlorhydrat sein. — 172 kg Pinenchlorhydrat, 95 kg Phenol (98%ig), 90 kg Ätznatron u. 45 kg W. werden in einem Autoklaven allmählich auf 165° erhitzt. Nach 6 Stdn. wird das Camphen abdest. Die im Autoklaven verbleibende Lauge wird durch Krystallisation u. Abschleudern vom NaCl befreit u. das Phenolat wieder verwendet. (F. P. 675 125 vom 6/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.) M. F. MÜ.

**Léon de Moltke-Huitfeldt** und **Hermann Gammay**, Deutschland, *Darstellung von Campher aus Borneolen* durch Erhitzen mit höchstens 6% Metalloxyden in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydraten unterhalb 230°. — 100 Teile Isoborneol oder Borneol werden in einem neutralen Lösungsm. gel. u. nach Zusatz von 4 Teilen CuO u. 10 Teilen Ca(OH)<sub>2</sub> so hoch erhitzt, daß H<sub>2</sub> abgespalten wird, was bei 250° aufhört. Von Zeit zu Zeit wird etwas CuO nachgegeben. An Stelle von CuO können auch die Oxyde des Ni, Co, U verwendet werden. Der Campher wird zum Schluß extrahiert. (F. P. 675 124 vom 6/10. 1928, ausg. 6/2. 1930.)

M. F. MÜLLER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Das Beizen von Wolle im Stück*. Es werden das Beizen mit Chromsalzen für sich u. in Ggw. von Kupfersalzen, das Beizen mit Aluminium-, mit Zinn- u. mit Eisensalzen für sich u. in Ggw. von Kupfersalzen besprochen u. Vorschriften dafür gegeben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 7. 1397—1401. Dez. 1929.)

BRAUNS.

—, *Probleme im Färben und Fertigmachen*. (Vgl. C. 1930. I. 2480.) Das Behandeln von Mischgeweben aus Baumwolle u. Kunstseide u. aus Baumwolle u. Acetatseide ist besprochen. (Rayon Record 4. 209—13. 21/2. 1930.)

SÜVERN.

—, *Färben von Strümpfen aus verschiedenen Textilfasern*. Angaben über das Färben von Wolle, Wolle-Baumwolle, Wolle-Seide u. Baumwolle-Kunst- bzw. Naturseide. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 121—22. 9/2. 1930.)

SÜVERN.

**C. Vial**, *Notizen über das Färben und Appretieren von Calico mit Baumwollkette und Viscoseseidenschuß*. Die Behandlung erfolgt ähnlich wie die von Stoffen aus reiner Baumwolle, nur unterbleibt das Kochen unter Druck. Die einzelnen Stufen sind beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1691—92. Nov. 1929.)

SÜVERN.

**H. Brandenburger**, *Das Färben von Acetatkunstseide*. (Vgl. C. 1930. I. 1375.) Die älteren Vorbehandlungsverf. u. die neuerdings für das Acetatseidefärben verwendeten Farbstoffe sind besprochen. (Jentgen's artificial Silk Rev. 2. 78—82. Jan. 1930.)

SÜVERN.

**Herbert Brandenburger**, *Die Färberei der Acetatseide: Farbe und Glanz*. (Vgl. C. 1930. I. 742.) Die Benutzung des neuen PULFRICH-Photometers ist beschrieben. Weiter ist behandelt das Färben mit bas., Säure- u. Chromierungsfarbstoffen, Acetatdirekt-, Acetol-, Cellutyl-, Cellit- u. Cellitechtfarbstoffen, den Dispersions- u. Suspensionsfarbstoffen. Auch die Herst. klarer Lsgg. für colorimetr. Bestst. ist behandelt. (Kunstseide 12. 51—57. Febr. 1930.)

SÜVERN.

**J. Geispel**, *Schnelles Färben der Acetatseide mit direkten und mit sauren Farbstoffen in der Kleiderfärberei*. Der Stoff wird in einem schwachen NaOH-Bad 10 Min. auf 40° erwärmt, gespült, abgesäuert, in einem Seifenbade aviirt, wieder gespült u. mit direkten Farbstoffen gefärbt. Mischgewebe mit Wolle oder Seide sind natürlich ausgeschlossen. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 195. 2/3. 1930.)

BRAUNS.

**W. Gordon Young**, *Allgemeine Schwierigkeiten beim Färben von Acetatseidenfabrikaten*. Die bei den verschiedenen Geweben aus Acetatseide durch Faltenbildg. auftretenden Schwierigkeiten werden behandelt. (Canadian Textile Journ. 47. No. 4. 22. 23/1. 1930.)

BRAUNS.

—, *Etwas über die Halbwoollfärberei*. Es wird die Verwendbarkeit der Metachrombeize in der Halbwoollfärberei besprochen. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 194. 2/3. 1930.)

BRAUNS.

**Frank Lechliden, Harry Miller und Joseph F. Hartley, Über die Haltbarkeit von Weißfarben in verschiedenen Bindemitteln.** Zur Unters. gelangten Bleiweiß-, Zinkweiß-, Lithopone- u. Titanweißfarben, sowie Farben, die diese Pigmente in Mischungen enthielten. Die einzelnen Pigmente wurden in Rohlelnöl, Leinölstandöl u. in verschiedenen Mengen Lack abgerieben; von jeder der Anstrichfarben wurden zwei Mischungen hergestellt, deren Pigmentgeh. um 10% differierte. Die Farben wurden nach Verdünnung auf Streichkonsistenz mit entsprechend zusammengesetzten Verdünnungsmitteln auf Holztafeln aufgestrichen u. 6 Monate lang bei einer Neigung von 45° gegen Süden der Witterung ausgesetzt. Nach dieser Zeit zeigten die mit Zinkfarben hergestellten Anstriche das beste Aussehen, die Bleifarben waren nachgedunkelt u. kreideten, u. die Lithoponeanstriche waren stark vergilbt, am stärksten die Lithopone-Standölfarben, die ebenso wie die Lithoponelackfarben Reißbildg. aufwiesen. Die Titanoxfarben zeigten starkes Abkreiden. In allen Fällen wiesen die Anstriche mit höherem Pigmentgeh. ein besseres Aussehen auf als die mit geringeren Pigmentmengen hergestellten. Von den Farben, die mehrere Pigmente enthielten, waren die Anstriche mit Bleiweiß-Titanox schmutzig u. kreidig, die mit Lithopone-Titanox ebenfalls, während Zinkweiß-Titanox-Mischungen das beste Aussehen zeigten. (Drugs, Oils Paints 45. 226—27. Dez. 1929.) SIEBERT.

**L. J. Hooley, Technische Entwicklungen in Farbstoffen und Färberei 1929. II.** (I. vgl. C. 1930. I. 1863.) Zusammenstellung über Arbeiten u. Patente über Azo-, Chrom- u. Entwicklungsfarbstoffe, bas. u. Triarylmethanfarbstoffe, Celluloseacetat u. das Färben dieses Stoffes, Immungarn u. verschiedene Färbeverff. (Chem. Age 22. Dyestuffs Monthly Supplement 11—12. Febr. 1930.) SÜVERN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Neue Farbstoffe.** An neuen Farbstoffen wird der *Indanthrenscharlach GG Teig pat.* für Baumwolle u. Kunstseide mit sehr guten Echtheitseigg., der *Rapidechtscharlach LH Teig*, das *Helindonchromgrün G Küpenpulver pat.*, ein Wollküpenfarbstoff mit guten Echtheitseigg., der *Indigosolscharlach IB* für mercerisierte Baumwolle, Kunst- u. unerschwerete Seide, der sich auch für Drucke auf Viscose, Mischgewebe Viscose-Baumwolle, auf Wolle u. Seide eignet, das *Indigosol-braun IRRD* mit den gleichen Anwendungsgebieten wie der Indigosolscharlach u. das *Gallophenin HB*, ein Spezialfarbstoff für die Druckerei, besprochen. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 196. 2/3. 1930.) BRAUNS.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel (Schweiz), Neue Musterkarten.** Die Firma zeigt auf einer Musterkarte Beizenfarbstoffe auf loser Wolle u. auf einer anderen Karte Sandozen- u. Tetrazofarbstoffe auf Baumwollgarn. Ein neues Prod. der Artisildirektfarben der Firma ist das *Artisildirektrot 3 BT.* (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 124. 9/2. 1930.) SÜVERN.

—, *Eine Neuheit in der Herstellung von Blau mit Naphthol AS.* Die Verwendung von *V a r i a m i n b l a u B* ist behandelt. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1695—99. Nov. 1929.) SÜVERN.

**G. Raeman, Die Eosine und Rhodamine.** Vf. bespricht die Herst. u. Verwendung der *Eosine* u. *Rhodamine* u. die Herst. von Mischungen von *Rhodamin B* u. *Orange II* zur Erzeugung eines leuchtenden Scharlachs. (Dyer Calico Printer 63. 203—04. 15/2. 1930.) BRAUNS.

**König, Beanspruchung von Schutzanstrichen an Fahrzeugen.** Es wird über Erfahrungen mit Nitrocellulose- u. Leinölanstrichen u. über Anstrichverrs. an Güterwagen berichtet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 1213—20. 1928. Magdeburg. Vortrag.) SCHÖNFELD.

**E. J. Dunn jr., Mikroskopische Messungen zur Bestimmung der Teilchengröße von Pigmenten und Pulvern.** Vf. beschreibt eine Methode zur Messung der Teilchengröße von Pigmentfarben, bei der die Bilder durch ein Mikroskop auf einen Schirm projiziert werden, wo die Teilchen gemessen u. klassifiziert werden können. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 59—62. 15/1. 1930. Brooklyn, National Lead Co.) SIEBERT.

**George S. Haslam, Bestimmung der Kontrastausslöschung und aufhellenden Wirkung von weißen Pigmenten.** Mit Hilfe eines geeigneten Rotationsapp. werden durch Ausschleudern Filme von gleichmäßiger Dicke hergestellt u. deren Helligkeit mittels des PFUNDSCHEN Colorimeters bestimmt. Es wurden *bas. Bleicarbonat, Lithopone, Zinkoxyd, Titanweiß, Titandioxyd u. Zinksulfid* in dem gleichen Leinölstandöl als Bindemittel untersucht. Die erhaltenen Werte geben Aufschluß über die Deckkraft, die Vf. als Kontrastausslöschung (contrast obliterating power) definiert u. über die aufhellende Wrkg. (brightening power) dieser Pigmente. Beide Eigg. sind von aus-

schlaggebender Bedeutung, wenn es sich um den Auftrag von Anstrichfarben auf Flächen handelt. Die gefundenen Werte gelten unmittelbar für die untersuchten Weißpigmente u. sind in Kurven zusammengestellt, die untereinander vergleichbar sind. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 69—72. 15/1. 1930. Palmerton, New Jersey Zinc Co.)  
SIEBERT.

**D. L. Gamble und A. H. Pfund**, *Experimentelle Bestimmung von Helligkeit-Filmstärke-Kurven von Farbpasten*. Vff. besprechen eine hinreichend genaue Methode zur experimentellen Best. der Beziehungen zwischen Filmstärke u. Helligkeit von Farbpasten. Die Helligkeit der in wechselnder Schichtdicke aufgetragenen Farbpasten wurde mit einem MACBETH-Photometer bestimmt. Die Änderung der Helligkeit mit zunehmender Schichtdicke kann graph. dargestellt werden. Solche Helligkeit-Filmstärke-Kurven wurden aufgestellt für 50%ig. Zinkoxyd-, Lithopone- u. Zinksulfidpasten, deren Bindemittel je zur Hälfte aus mittlerem Standöl u. Lackleinöl bestand. Ähnliche Kurven werden für reine Leinölpasten von bas. Bleicarbonat gegeben, sowie für ein Zinkoxyd von besonders geringer Teilchengröße. Die Helligkeitswerte beziehen sich auf die gleich 1 gesetzte Helligkeit einer unendlich dicken Farbschicht. Es ergab sich, daß die Helligkeit der Fläche mit zunehmender Schichtdicke steigt u. schließlich einen Helligkeitsgrad annimmt, der sich asymptot. der Helligkeit einer unendlich dicken Farbschicht nähert. Die mittels dieser Kurven gewonnenen Werte für die krit. Schichtdicke, d. h. die Schichtdicke, die erforderlich ist, um die Helligkeit eines Farbfilmes bis auf 98% der Helligkeit der unendlich dicken Farbschicht zu nähern, ergaben eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe des PFUNDschen Kryptometers gefunden wurden. Vff. diskutieren die früher aufgestellten theoret. u. empir. mathemat. Gleichungen, die die Beziehungen zwischen Helligkeit u. Schichtdicke von Anstrichfarben darstellen sollen u. weisen deren Ungenauigkeiten nach. Es ist nicht anzunehmen, daß eine derartige empir. Formel mit Genauigkeit einem so komplizierten opt. System zu entsprechen vermag, wie es eine Pigment-Öl-Suspension darstellt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 63—66. 15/1. 1930. Baltimore, Johns Hopkins Univ.)  
SIEBERT.

**George S. Haslam und Lester D. Grady jr.**, *Messung der Verlauffähigkeit von Ölmalen und Emaillen*. Die Verlauffähigkeit einer Öl- oder Lackfarbe ist die Eig., die nach dem Auftragen einen gleichmäßigen Verlauf bedingt, wobei sich Pinselstriche u. andere Unregelmäßigkeiten der Oberfläche ausgleichen. Sie ist abhängig von den Ausflockungskräften des Pigmentes u. der Oberflächenspannung. Zur Messung der Verlauffähigkeit, die durch Konsistenzmessung nicht bestimmt werden kann, verwenden Vff. das Tensiometer von DU NOUY, dessen Brauchbarkeit für diese Zwecke durch Vergleich der hiermit erhaltenen Werte mit den nach verschiedenen Konsistenzmessungsverf. gefundenen erörtert wird. Das NOUY-Tensiometer mißt die Kräfte der Flockenbildung, welche bei geringer Scherkraft (shearing stress) wirksam u. für den Verlauf von Anstrichfarben maßgebend sind. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 66—69. 15/1. 1930. Palmerton, The New Jersey Zinc Co.)  
SIEBERT.

**Justin Hausner**, *Die Echtheit von Färbungen und ihre Beurteilung*. Der Begriff der Farbenechtheit u. die Echtheitsprüfungen werden behandelt. (Umschau 34. 84—86. 1/2. 1930.)  
BRAUNS.

**P. W. Cunliffe, I.** *Die Messung der Färbung von Textilien und einige Anwendungen auf Probleme des Ausbleichens*. Überblick über die Methoden u. Apparate zur Best. der Färbung von Textilien: Colorimeter; Spektrophotometer. (Journ. Soc. Dyers Colourists 45. 305—06. Nov. 1929. Brit. Res. Assoc. for the Woollen and Worsted Indd.)  
KRÜGER.

**P. W. Cunliffe und P. N. Lambert, II.** *Das Guildsche Dreifarben-Colorimeter*. (I. vgl. CUNLIFFE, vorst. Ref.) Theorie u. prakt. Anwendung des Colorimeters von GUILD (C. 1927. I. 2672) werden ausführlich behandelt u. 2 Methoden angegeben, um aus den Colorimeteereinstellungen die Oberflächenkonz. an Farbstoff nach dem Ausbleichen abzuleiten. Messungen an Färbungen von Chlorazol Echtröt K auf Baumwolle, Echtröt O auf Seide u. Brillant-Viktoriablau RB auf mercerisierter Baumwolle, Cardinalrot J u. Ponceau RG auf Wolle bei Belichtung, u. von Lissamingrün B u. Cyanol Echtröt G auf Wolle beim Ausbleichen durch Belichtung oder Waschen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 45. 306—13. Nov. 1929.)  
KRÜGER.

**P. W. Cunliffe und P. N. Lambert, III.** *Das Spektrophotometer. Mit einer Bemerkung über die spektrale Absorption gefärbter Wollfasern*. (II. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch CUNLIFFE u. FARROW, C. 1928. I. 608.) Messungen an Färbungen von

*Cyanol Echtgrün G, Cardinalrot J, Ponceau RG, Brilliantbordeaux B, Indigocarmin X konz., Coomassie Violett R, Coomassie Marineblau GNX.* Der prozentuale Farbstoffverlust beim Ausbleichen ist in einem beträchtlichen Bereich von der Anfangskonz. unabhängig. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf das Ausbleichen von Indigocarmin X-Färbungen ist nicht erheblich u. für alle Konz. von gleicher Größenordnung; ähnliche Messungen an *Naphtholgelb FY* auf Wolle. — An weiteren, auf Feuchtigkeitsempfindlichkeit untersuchten Farbstoffen zeigten die meisten einen ähnlichen oder geringeren Effekt als Indigocarmin X; größte Empfindlichkeit bei *Magenta, Brilliant-Viktoria-blau RB*, einigen anderen bas. Farbstoffen auf tanningebeizter Baumwolle u. bei *Chlorazol Violett WBX* auf Baumwolle. — An verschiedenen Stellen einer gefärbten *Wollfaser* ist die Absorption beträchtlich verschieden; das Verhältnis der Absorption bei 2 Wellenlängen ist bei gegebener Farbstoffkonz. nicht konstant; das Auftreten von Absorptionsbanden, die eine Identifizierung der Rk.-Prodd. beim Ausbleichen gestatten könnten, konnte nicht beobachtet werden. (Journ. Soc. Dyers Colourists **45**. 313—16. Nov. 1929.) KRÜGER.

**P. W. Cunliffe, IV.** *Das Lovibond-Tintometer.* (III. vgl. CUNLIFFE u. LAMBERT, vorst. Ref.) Behandlung der Theorie des LOVIBOND-Tintometers. Bei der Farbmessung von Textilien ist die Beziehung zwischen Skalenzahl u. Konz. nicht so einfach wie bei Lsgg., im allgemeinen besteht jedoch eine lineare Beziehung zwischen den Skalenzahlen u. dem log der Konz. Messung des Ausbleichens von Färbungen mit *Ponceau RG, Kitionrot G, Brilliantbordeaux B* (erhebliche Abweichungen von der linearen Beziehung), *Coomassie Marineblau 2 RNX* u. *Patentblau L*. Messung des Ausbleichens von Färbungen mit *Reinblau löslich* auf Wolle bei verschiedener Luftfeuchtigkeit ergibt, daß für einen begrenzten Expositionsbereich der Einfluß der Feuchtigkeit von der Expositionszeit unabhängig ist. (Journ. Soc. Dyers Colourists **45**. 316—19. Nov. 1929.) KRÜGER.

**P. W. Cunliffe, V. a)** *Vergleich der Ergebnisse mit dem Guild-Colorimeter, dem Spektrophotometer und dem Lovibond-Tintometer.* b) *Die Geschwindigkeit des Farbstoffverlusts.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die beim GUILD-Colorimeter nach der „Längen“-Methode abgeleiteten Werte für den prozentualen Farbstoffverlust stimmen mit den mit dem Spektrophotometer u. LOVIBOND-Tintometer gefundenen gut überein. Im allgemeinen ist der prozentuale Farbstoffverlust über einen beträchtlichen Bereich der Anfangskonz. fast konstant, zeigt jedoch deutliche Tendenz, bei niedriger Konz. größer zu sein als bei hohen, wenn die tatsächlichen Verluste unter 50% betragen. Während des Anfangsstadiums ist die Abnahme der Farbstoffkonz. annähernd proportional der Zeit  $t$ , nach Zerstörung von ca. 50% des Farbstoffs Proportionalität zwischen  $\log C_0/C_1$  u.  $t$ . Kurven für den Verlauf des Ausbleichens bei *Cardinalrot J* u. *Brilliantbordeaux B* sind angegeben. (Journ. Soc. Dyers Colourists **45**. 319—21. Nov. 1929.) KRÜGER.

**L. Blin Desbleds,** *Das photoelektrische Photocolorimeter und die Untersuchung des Ausbleichens von Färbungen auf Textilien.* (Vgl. CUNLIFFE, vorst. Ref.) Zur Widerlegung der von CUNLIFFE geäußerten Zweifel an der prakt. Verwendbarkeit des in der Technik viel benutzten App. (vgl. C. 1929. I. 677) werden die Ausbleichkurven einiger Färbungen auf Wolle mitgeteilt; die photoelektr. Zelle liefert Ströme hinreichender Größe, um genau meßbar zu sein. — Erwiderung von **Cunliffe.** (Journ. Soc. Dyers Colourists **46**. 12—13. Jan. 1930.) KRÜGER.

**C. D. O. Winslade,** *Bemerkungen zur Farbprüfung.* Vf. bespricht die bekanntesten Methoden zur Prüfung des Farbtones von *Pigmentfarben*, insbesondere den Einfluß des Ölgeh. der angeriebenen Pasten auf die Farbnuance bei zahlreichen organ. Farbstoffen sowie den natürlichen Eisenoxydfarben, wie Persischrot, Indischrot, Oxydrot u. bei Ockern u. den Vergleich der Färbekraft u. des Farbtons von schwarzen Farben durch Mischen mit Zinkweiß, Bleiweiß u. Lithopone. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. **13**. 3—7. Jan. 1930.) SIEBERT.

**G. Erdmann,** *Über Mahlfineinheit und deren Prüfung.* Vf. bespricht die Bedeutung der *Mahlfineinheit* von *Farben* in Trocken- u. Teigform, die Feinheitprüfung durch Herst. von Aufstrichproben von trockenem u. angeriebenen Farben auf Glas, die Best. der Korngröße, die Betriebskontrolle nach der Staffelsiebmethode u. die Vor- u. Nachteile des Siebnaßverf. (Farbe u. Lack **1930**. 112—13. 125—29. 5/3.) SIEBERT.

**Richard Kempf,** *Eine Methode zur Bestimmung der Stärke des Abkreibens von Anstrichen.* (Chem.-Ztg. **54**. 142—43. 19/2. 1930. — C. **1930**. I. 1226.) SIEBERT.

**Milton M. Loeserman**, *Schnellbestimmung der relativen Viscositäten opaker Flüssigkeiten*. Vf. empfiehlt zum Viscositätsvergleich von Farbemaillen u. Lackfarben die bekannte Luftblasenmethode im Konsistenzröhrchen, jedoch mit der Abänderung, daß bei diesen opaken Fl. nicht die Blase selbst beobachtet, sondern die Zeit gemessen wird, die die Luftblase benötigt, um die Oberfläche der Fl. zu durchbrechen. Die gefüllten Röhrchen werden mit den zugekorkten Enden nach unten gestellt, bis die Blasen an den oberen Enden gleichmäßig klar zu erkennen sind. Hierauf kehrt man die Röhren um u. entfernt gleichzeitig die Stopfen. Die relative Zeit, die jede Blase braucht, um durch die Oberfläche der Fl. durchzubrechen, ist ein Maß für die relativen Viscositäten der Fl. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 25. 15/1. 1930. San Francisco.) SIEB.

**Achille Serre Ltd. und Arthur Edward Hatfield**, Leytonstone, London, England, *Trockenreinigung*. (Can. P. 273 362 vom 2/10. 1926, ausg. 23/8. 1927. — C. 1927. II. 172 [E. P. 266 850].) FRANZ.

**Chemische Fabrik Pott & Co.**, Dresden, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser leichtlöslichen stark schäumenden Kondensationsproduktes der  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure* von hohem Netzvermögen, das die erwähnten Eigg. auch in Ggw. verhältnismäßig starker saurer, neutraler oder alkal. Elektrolyte nicht verliert, u. auch in Form seiner Alkalisalze leicht wasserlöslich u. in hohem Grade gegen Elektrolyte beständig ist, dad. gek., daß man Naphthalin, ein Sulfonierungsmittel u. Propylen in Ggw. eines Kondensationsmittels aufeinander einwirken läßt. Die Behandlung mit Propylen erfolgt bei Temp. unterhalb 100°. Event. wird das Naphthalin zuerst sulfoniert u. danach mit Propylen in Ggw. von Kondensationsmitteln behandelt, oder das Naphthalin wird zuerst mit Propylen kondensiert u. dann sulfoniert, oder die Kondensation u. Sulfonierung geschieht gleichzeitig. Die Einw. des Propylens auf Naphthalinsulfonsäure geschieht zweckmäßig unter Druck. Das Prod. findet als freie Säure oder als Salz Verwendung, wo es sich darum handelt, die Oberflächenspannung wss. Lsgg. herabzusetzen. (Schwz. P. 135 215 vom 27/12. 1926, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 31/12. 1925.) M. F. MÜLLER.

**Masa Gesellschaft m. b. H. zur Herstellung künstlicher Oberflächen**, Berlin (Erfinder: **Otto Albrecht Graf von Mandelsloh**, Berlin), *Bedrucken ebener Oberflächen, wie Bilderleisten, Rohre usw., mit Holzmaserung oder anderen Mustern*, dad. gek., daß das Muster von einer ebenen Druckform oder einem Druckzylinder mittels eines endlosen Gummibandes abgenommen u. dann durch eine Walze, die das zum Profil des zu bedruckenden Gegenstandes gehörende Gegenprofil aufweist, auf letzteren gedrückt u. so auf ihn übertragen wird. — Ein solches Verf. soll billiger u. einfacher sein als das Übertragen der Muster mittels Tiefdruck. (D. R. P. 492 991 Kl. 75c vom 20/9. 1928, ausg. 1/3. 1930.) GROTE.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Metallfarben, besonders Zinkoxyd, aus Erzen*. Die zerkleinerten Erze werden mit zweckmäßig der eben ausreichenden Menge eines Reduktionsmittels, wie Koks klein, u. einem Bindemittel, wie Sulfitablauge, Gips, Zement u. dgl., gemischt, welche keine das Erzeugnis verunreinigenden Dämpfe bilden, zu vorzugsweise eiförmigen Briketts geformt u. in bekannter Weise, gegebenenfalls unter Verwendung einer Hilfsflamme, auf Farboxyd verarbeitet. Brennbare Verunreinigungen werden, wenn erforderlich, dadurch entfernt, daß die aus den Öfen entweichenden Metalloxyddämpfe bei gesteigerter Temp. mit Luft behandelt werden. (F. P. 673 501 vom 18/4. 1929, ausg. 16/1. 1930. D. Prior. 7/5. 1928.) KÜHLING.

**Friedrich Kauba**, Österreich, *Zinkfarbstoffe*. Beim Auslaugen gerösteter, zinkhaltiger Erze gewonnene Lsgg. werden schwach sauer gestellt u. zunächst mit stark verd. H<sub>2</sub>S in solcher Menge, daß im wesentlichen nur Pb, Cu u. Cd gefällt werden u. dann mit konzentrierterem H<sub>2</sub>S-Gas behandelt, welches reines ZnS fällt. Letzteres wird gegebenenfalls in ZnO verwandelt. Der H<sub>2</sub>S wird durch Glühen von Pyriten in H<sub>2</sub> enthaltenden luftfreien Gasen u. Zers. des rückständigen FeS mit verd. Säure gewonnen. (F. P. 674 199 vom 27/4. 1929, ausg. 24/1. 1930.) KÜHLING.

**Hermann Frenkel**, Leipzig-Mölkau, *Schnellanstrichverfahren*, dad. gek., daß man die Gegenstände zunächst mit einem Grundanstrich aus einer M. versieht, deren Bindemittel aus fettem Öl besteht, das mit SCl<sub>2</sub> unter Zusatz von Lackverdünnungsmitteln u. von weiteren Mengen fetten Öles nur teilweise umgesetzt worden ist, worauf man zum mindesten einen weiteren Anstrich, der das gleiche Bindemittel enthält, vor der Trocknung des vorausgehenden Anstriches aufträgt. Event. wird auf zwei naß aufeinander gestrichene Schichten noch ein naß aufgetragener Endanstrich aufgetragen.



Zweckmäßig werden vorher geblasene fette Öle mit geringen Mengen  $\text{SCl}_2$  behandelt, z. B. 30 Teile geblasenes Leinöl mit 1—2 Teilen  $\text{SCl}_2$ , aber durch rechtzeitige Zugabe von Verdünnungsmitteln, wie Lackbenzin, u. weiteren Mengen fetten Ölen wird das vorzeitige Festwerden der M. verhindert. Nach Zugabe von Trockenstoffen u. Lösungsmitteln entsteht schließlich ein Anstrichmittel; dieses kann auch mit Farbstoffen angerieben werden. Die Endanstriche brauchen nicht unbedingt die Eigg. der ersten Schichten zu haben, vielmehr können hier, je nach dem Zweck, dem Aussehen etc., Anstrichmittel der verschiedensten Art, wie Ölfarben, Lackfarben, Nitrocellulosefarben u. -lacke angewendet werden. (Schwz. P. 135 531 vom 23/3. 1928, ausg. 2/12. 1929. D. Prior. 14/4. 1927.)  
M. F. MÜLLER.

**Paul Spieß**, Kleinkarlbach (Rheinpfalz), *Verfahren zur Herstellung von Malerfarben* in trockener Form, die durch Zusatz von W. eine streichfertige Farbe ergeben, aus anorgan. oder organ. Farbkörpern u. einem durch W. verquollenen Bindemittel, wie Casein oder pflanzliches Bindemittel, dad. gek., daß Farbkörper u. Bindemittel zwischen geheizten Walzen so lange verknetet werden, bis ein homogener Brei entstanden ist, worauf dieser Brei auf geheizten Walzen getrocknet wird. — 10 kg Lab-casein werden mit 200 g Borax, 150 g Farbstoff aus diazotiertem p-Nitro-o-toluidin u.  $\beta$ -Naphthol u. 40 l W. angerührt, der Teig zwischen zwei Walzen, wovon die eine Walze durch Dampf erhitzt ist, geknetet, durch Auswalzen zu dünner Schicht getrocknet, die dünne Farbschicht durch ein Messer abgeschabt u. gemahlen. Durch Zusatz von W. erhält man eine streichfertige Malerfarbe. — 10 kg Stärke werden mit 150 g Chromgelb, 100 g Türkischrotöl (50%ig) u. 45 l W. angerührt u. in der geschilderten Weise verarbeitet. (D. R. P. 491 803 Kl. 22g vom 3/3. 1925, ausg. 20/2. 1930.) M. F. Mü.

**Carnitt Rostschutz- und Farbstoff-G. m. b. H.**, Breslau, *Metallisch glänzende Anstrichfarbe* für Eisen, Holz usw., dad. gek., daß sie gemahlene Kohlenschlacke u. ein Bindemittel enthält. Event. wird die gemahlene Kohlenschlacke mit elektropositivem Zink u. einem Bindemittel vermischt. (Schwz. P. 134 949 vom 27/1. 1928, ausg. 1/11. 1929.)  
M. F. MÜLLER.

**Johann Billwiller**, Niederurnen, Glarus, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines wetterfesten Anstriches*, dad. gek., daß als Anstrichmittel eine Mischung von Wasser-glas, Metalloxyd u. Ätzalkali verwendet wird. Als Metalloxyd dient z. B. gebrannter Magnesit, Dolomit, Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd oder ein hydratisiertes Metall-oxyd. (Schwz. P. 135 482 vom 13/2. 1928, ausg. 2/12. 1929. D. Prior. 16/3 1927.)  
M. F. MÜLLER.

[russ.] A. B. Gilman, Bleichen und Färben. Moskau: Staatsverlag 1930. (110 S.) Rbl. 0.65.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Oscar Heim**, *Die Bestimmung von Kobalt in Trocknern, Lacken und Legierungen*. Zur Best. von Co in Lacken werden 10 g der Asche des Lackes in einem Kolben mit 40 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig.) versetzt. Nach Beendigung der heftigen Rk. verkocht man das W. bis zur Bldg. von weißen Säuredämpfen, kühlt ab u. wiederholt die Behandlung mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wenn die dunkle Fl. hell geworden ist u. keine organ. Substanzen mehr anwesend sind, verjagt man die Hauptmenge der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach dem Abkühlen u. Verdünnen gibt man  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. dann  $\text{HCl}$  zu, beides in leichtem Überschuß. Zu der verd. salzsauren Lsg. fügt man bei 50° reines  $\text{ZnO}$ , bis eine Spur davon ungel. bleibt. Wenn kein Eisen vorhanden ist, gibt man einige Tropfen einer 10%ig. Ferrichloridlsg. hinzu. Der Nd., bestehend aus Fe, Al, Cr, Cu, V, Ti u. etwas Pb, wird mit warmem W. gewaschen u. soll eine negative VOGEL-Rk. auf Co ergeben, die bis 0,02 mg empfindlich ist. Das Filtrat enthält Co, Ni, Mn u. etwas Pb. Man engt auf 20 ccm ein u. bringt die Fl. in einen Scheidetrichter, so daß das Gesamtvolumen hierin nicht mehr als 50 ccm beträgt. Dann gibt man etwa 30 g Rhodanmmon zu u. schüttelt die Lsg. mit einem Gemisch von 9 Tln. Ä. u. 1 Teil Amylalkohol aus, bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die äther. Lsg. wird mit 15—20 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. mehrmals mit W. gewaschen. Die wss. Lsg. wird stark eingengt, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralisiert u. Co elektrolyt. bestimmt. Co kann aus der Lsg. auch mit NaOH gefällt u. als Cobaltoxyd gewogen werden. — Wenn Co als einziges Metall in Lsg. ist, kann es auch mit einer 2%ig. Lsg. von 3,5-Dimethylpyrazol als  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Co}$  gefällt u. bestimmt werden. Nach diesem Verf. waren Co-Mengen bis zu etwa 20% der anorgan.

Bestandteile eines Trockners exakt zu bestimmen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 38. 15/1. 1930. Jamaika, Long Island, N. Y.) SIEBERT.

**J. D. Jenkins**, *Eine neue Anwendung des Abbe-Refraktometers zur Analyse von Lackverdünnungsmitteln*. Zur Schnellbest. von Toluol u. Bzl. in Lackverdünnungsmitteln läßt sich die Dispersionsskala des ABBE-Refraktometers verwenden. Vf. fand bei der Best. der Dispersion zahlreicher Lösungsm., daß die auf der Dispersionsskala abgelesenen Werte für aliph. Verb., Alkohole, Ester u. Ketone sehr nahe bei 41,4 liegen, diejenigen für arom. KW-stoffe jedoch bei 35,6. Die auf der Dispersionsskala des ABBE-Refraktometers abgelesenen Werte für Lösungsmittelgemische sind eine geradlinige Funktion ihrer Zus. u. gestatten daher eine annähernd genaue Best. des Bzl.- oder Toluolgehaltes. In einem Verdünnungsmittel, das als KW-stoff Toluol enthält, läßt sich dessen Geh. mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 127—28. 15/1. 1930. Milwaukee, Pittsburgh Plate Glass Co.) SIEBERT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., übert. von: **Hugh Stott Taylor**, Princeton, New Jersey, *Verfahren zum Polymerisieren von Olefinen, Polyolefinen, Vinylverbindungen*, evtl. in Berührung mit Metalldämpfen, durch Bestrahlung mit einer Metalldampflampe, z. B. mit einer Quecksilberlampe. Dabei werden harzähnliche oder Gummistoffe gewonnen. (A. P. 1746168 vom 28/5. 1928, ausg. 4/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Toledo Scale Mfg. Co.**, V. St. A., *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkunstharzen*. Die Kondensation wird zunächst in Ggw. von überschüssigem Formaldehyd durchgeführt, dann wird ein Teil des Formaldehyds mit so viel Harnstoff gebunden, daß immer noch ein Überschuß an Formaldehyd vorhanden ist. Im ersten Teil des Verf. wird bei einem pH 5 bis 6 u. nachher bei einem pH 7 bis 8 gearbeitet. — In eine 30%ig. Lsg. von 2 bis 2,2 Molen. Formaldehyd, deren pH durch Zusatz von Triäthanolamin auf ca. 5,5 eingestellt worden ist, wird 1 Mol. Harnstoff eingetragen. Die M. wird langsam zum Sieden gebracht u. nach beendeter Kondensation mit Triäthanolamin auf pH 7,5 eingestellt, worauf bis zur Sirupdicke eingedampft wird. Nach Zusatz eines nicht wss. Lösungsm., z. B. mit einer alkoh. OH-Gruppe, wie Butylalkohol, Äthylenglykolmonomethyläther etc., wird Harnstoff in kleinen Mengen zu der sd. Lsg. zugesetzt. Das Prod. wird im Vakuum getrocknet, zerkleinert, gemahlen u. h. verpreßt. (F. P. 674589 vom 4/5. 1929, ausg. 30/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Pollopas Ltd.**, England, *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten*. 34 Teile Harnstoff in 170 Teilen 30%ig. neutralisierter wss. Formaldehydlsg. gel. werden nach Zusatz von 0,5 Teilen 10%ig. Essigsäure zum Sieden erhitzt. Dabei wird tropfenweise innerhalb 1/2 Stde. eine 50%ig. Lsg. von 26 Teilen Harnstoff zugesetzt u. die M. noch 1 Stde. lang weiter erhitzt. Nach dem Neutralisieren wird die Lsg. in die gleiche Menge W. gegossen u. unter Rühren auf 20 bis 30° erkalten gelassen. Beim Stehen scheidet sich das Kondensationsprod. aus. Das restliche W. wird abdest. u. dabei eine formbare M. erhalten. An Stelle von Essigsäure können auch andere Säuren, wie 1/2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zugesetzt werden. (F. P. 674999 vom 13/5. 1929, ausg. 4/2. 1930. Oe. Prior. 7/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten* durch Ausfällen der Kondensationsprod. aus ihren Lsgg. in organ. Lösungsm. Die Prodd. werden evtl. nach Zusatz von Farbstoffen, Weichmachungsmitteln etc. heiß verpreßt oder zu Lacken gelöst. — 200 Teile eines Kondensationsprod. in Amylalkohol gel., werden bei 5 bis 10° mit PAc. verrührt, wobei das Kondensationsprod. sich abscheidet. Es wird mit Äther gewaschen u. in n-Propylalkohol gel. Der erhaltene Lack wird evtl. mit A. verdünnt. (F. P. 675075 vom 15/5. 1929, ausg. 5/2. 1930. D. Prior. 25/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung neuer Produkte aus Harzen*. Natürliche Harze oder Kondensationsprod. natürlicher Harze mit Phenolen werden in Ggw. wasserabspaltender Mittel, wie ZnCl<sub>2</sub>, für sich allein oder mit Aralkylhalogeniden, wie z. B. Benzyl- oder Xylylchlorid, erhitzt. — Z. B. werden 10 Tle. Kolophonium u. 5 Tle. Benzylchlorid mit 2% ZnCl<sub>2</sub> (auf Kolophonium bezogen) auf 120 bis 130° erhitzt, wobei HCl u. CO<sub>2</sub> entweichen u. W. abspalten wird. Man erhält nach dem Abkühlen ein gelbbraunes Harz, das in A., Ä. Bzl. u. Terpentinöl II. ist u. das die Storch-Morawskische Rk. nicht mehr zeigt. Durch Sulfonieren des Harzes bis

zur W.-Löslichkeit erhält man ein in W. ll. glänzendes Pulver, dessen wss. Lsg. Gelatine fällt. (E. P. 314 588 vom 31/3. 1928, ausg. 25/7. 1929.) ULLRICH.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: William Job Jenkins, Schottland, Nitrocelluloselösungen und Lacke. (Aust. P. 15 659/1928 vom 17/9. 1928, ausg. 18/6. 1929. E. Prior. 18/10. 1927. — C. 1929. I. 1052 [E. P. 298 914].) ENGEROFF.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Deutschland, Farb- und Lackenstrichentfernungsmittel, bestehend aus z. B. Aceton, Methylalkohol, Methylacetat u. einer Holzspiritusfraktion, die zu 80% zwischen 65 u. 95° siedet. Evtl. werden noch zugesetzt Kollodium u. eine Lsg. von Paraffin in Bzl., um das Prod. leicht streichfähig u. weniger flüchtig zu machen. (F. P. 674 289 vom 30/4. 1929, ausg. 27/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

[russ.] W. Kisselew, Lacke und Firnisse. Lack- u. Farbenproduktion. Moskau-Leningrad: Staatlicher Verlag 1929. (72 S.) Rbl. 0.45.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

A. R. Penfold und F. R. Morrison, *Das Vorkommen einer Anzahl von Arten von Eucalyptus dives, wie sie durch chemische Analyse der ätherischen Öle bestimmt wurden.* Teil II. (I. vgl. C. 1929. I. 947.) Durch eingehende Auswahl von Bäumen im Distrikt von T u m b a r u m b a u. Unters. der aus den Blättern u. Zweigen gewonnenen Öle auf *Phellandren*, *Piperiton*, *Cineol* u.  $\alpha$ -*Terpineol* konnte eine Auswahl der pharmazeut. verwertbaren getroffen werden, für welche vor allem der Typ von *Eucalyptus australiana* ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial ergab. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 62. 72—78. Mai 1929.) ELLMER.

A. R. Penfold und F. R. Morrison, *Die Chemie der Ausscheidungen des Holzes von Pentasporon Molleji.* Die Ausschwitzungen des Holzes von *Pentasporon Molleji* aus Neu Guinea stellen ein dunkelbraunes, viscoses Öl dar von folgenden Eigg.: D. 1,01;  $n_D^{20} = 1,5280$ — $1,5295$ ; SZ. 138,24—139,08; VZ. 142,09—146,64; l. in 2,5—2,6 Voll. 70%/ig. A.; SZ. nach Acetylierung 102,07—102,53; Jodzahl 192,1; gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. dunkelviolette Färbung. Der Hauptbestandteil (93%),  $C_{24}H_{36}O_4$ , läßt sich mit 8%/ig. NaOH ausschütteln. D. 1,0132;  $n_D^{20} = 1,5270$ ; l. in 3,3 Voll. 70%/ig. A.; SZ. 145,52; SZ. nach der Acetylierung 106,5; VZ. 152,90; VZ. nach Acetylierung 203,24; Jodzahl 188,3; Mol.-Gew. 384; an kristallinen. Derivv. konnte nur das Silbersalz erhalten werden; die Analysen des Silber- u. Kupfersalzes bestätigten die gefundenen Analysenwerte. Allem Anschein nach liegt eine einbas., stark ungesätt. Säure mit 2 Hydroxylgruppen (Verh. gegen Phenylisocyanat u. Naphthylisocyanat) vor. Das Prod. besitzt stark emulgierende Eigg., dürfte aber wegen seines beschränkten Vork. wenig Wert als Handelsobjekt besitzen. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 62. 218—24. Mai 1929.) ELLMER.

A. R. Penfold, *Das ätherische Öl einer Boronia der Gattung Pinnata von Frazer Island, Queensland.* Vf. gibt einen Überblick über Eigg. u. Vork. verschiedener *Boronia*-arten (*pinnata*, *thujona*, *Muelleri*, *safrolifera*), u. berichtet über das Öl der bisher als „dünnblättrige“ *Boronia pinnata* bekannten *Boronia*-art von Frazer Island (*B. thujona* var. „A“). Ausbeute an Öl 0,5—0,6% durch Wasserdampfdest. der Blätter u. Zweigenden; D.<sup>15</sup> 1,0563—1,0565;  $\alpha_D^{20} = -8,6^{\circ}$  bis  $-11,2^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1,5255$ — $1,5560$ ; l. in 5,5 Voll. 80%/ig. A. unter Paraffinabscheidung, u. klar in 9 Voll. 80%/ig. A. Nachgewiesene Bestandteile: *l-Limonen* (Tetrabromid, F. 104°); *Safrol* (Überführung in *Isosafrol* u. *Heliotropin*); kleine Mengen *Sesquiterpene* (Farbrkk.); ein *Phenol* ( $n_D = 1,5130$ ; *Ammoniumsalz*, F. 132—133°); *Paraffin*, F. 65—66°. Das Öl weicht in seinen Eigg. u. Zus., besonders durch seinen starken *Safrol*geh., beträchtlich von dem der verwandten Arten ab. In diesen (*B. pinnata*, *B. thujona*, *B. Muelleri*) wurde *Elemicin* zu 90% festgestellt (Oxydation mit alk.  $KMnO_4$ -Lsg. zu *Trimethylgallussäure*, F. 169 bis 170°). (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 62. 225—34. Mai 1929.) ELLMER.

A. R. Penfold, *Das ätherische Öl einer neuen ocimenreichen Art der anemonenblättrigen Boronia.* Aus Blättern u. Zweigenden von *Boronia anemonifolia* aus Neu Süd-Wales wurden durch Wasserdampfdest. 1,3—2,5% Ausbeute an Öl von angenehmem Estergeruch erhalten. D.<sup>15</sup> 0,8421—0,8466;  $\alpha_D^{20} = +10,2^{\circ}$  bis  $16,22^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1,4778$  bis  $1,4793$ ; l. in 7,5—10 Voll. 80%/ig. A. EZ. nach 1½ Stdn. Verseifung 14,9—34,2; EZ. nach Acetylierung 33,2—88,7. Nachgewiesene Bestandteile: *d- $\alpha$ -Pinen* (Oxydation zu *Pinonsäure*, F. 70°; *Semicarbazon*, F. 207°); *d-Limonen* (Tetrabromid, F. 104°); *Ocimen* (elektrolyt. Red. zu Dihydromyrcen mit Nickelkathode, Tetrabromid des Dihydro-

*myrcens*, F. 88—89°); *Äthylformiat*; *Äthylvalerianat*; *Caprinsäure*-, *Isovaleriansäure*-, *Essigsäureester des Darwinols* (Naphthylurethan des Darwinols, F. 86—87°; Silbersalz der Säuren); *Ester des Geraniols* in kleiner Menge; wenig *Sesquiterpene* (Farbrkk.); *Phenol* (0,3%), *Paraffin*, F. 64—66°. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 62. 263—72. Mai 1929.)

ELLMER.

—, *Praktische Parfümerienotizen*. *Cedernholzöl*. Referat über geschichtliche Daten, Herkunft u. Verwendung; *Rezepte*. (Perfumery essent. Oil Record 20. 483—84. 23/12. 1929.)

ELLMER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**H. Lloyd Hind** und **F. E. Day**, *Gärungsindustrien*. Zusammenfassung der im Jahre 1929 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der Brauerei. (Journ. Inst. Brewing 36. Report 1—32. 1929.)

HESSE.

**Erik Hägglund**, *Über die Gewinnung von Bäckereihefe aus Sulfitablaugen*. Die Einrichtung u. die Arbeitsweise der Hefefabrik W. ROSENLOW & Co. in Bjorneborg in Finnland, die nach dem Schwed. P. 64 498 Bäckereihefe aus Sulfitablaugen herstellt, wird beschrieben. Aus 1 cbm Lauge werden z. Z. 22 kg Hefe gewonnen. (Papierfabrikant 28. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 65—68. 2/2. 1930.)

BRAUNS.

**Alex F. Fuerst**, *Bestimmung von Alkohol mittels des Pyknometers*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des spez. Gew. von Alkohol mittels des Pyknometers, beruhend auf der gleichförmigen Ausdehnung von wss. A. in Konz. von 4,5—5% u. dest. W. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die Wägung bei Zimmertemp. vorgenommen werden kann. Man bestimmt das Gewicht von 100 ccm dest. W. bei Zimmertemp.; die Differenz zwischen diesem Gewicht u. dem Gewicht von 100 ccm W. bei 20° wird zu dem mittels des Pyknometers ermittelten Gewicht von 100 ccm des wss. A. addiert, bzw. von diesem subtrahiert, wenn das Gewicht des W. im Pyknometer höher ist als das W.-Gewicht bei der Standardtemp. Der Alkoholgeh. wird einer Tabelle entnommen. Die Resultate sind bis auf 0,01% genau. Bei höherem %-Geh. des wss. A. muß die Lsg. bis auf 4,5—5% verdünnt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 30—31. 15/1. 1930. Brooklyn.)

SIEBERT.

**André Cornillac** und **Henri Long**, Frankreich, *Apparatur zur Behandlung von vergärbaren oder anderen Getränken*, bestehend aus einem doppelwandigen zylindr. Gefäß, das vornehmlich innen versilbert ist u. in seiner ganzen Höhe Bänder als Wellenbrecher besitzt. In der oberen Kugelhaube ist ein Tauchrohr angeordnet, das knapp über die Oberfläche der Fl. reicht u. zum Einleiten oder Abziehen von Gasen dient. (F. P. 674 692 vom 7/5. 1929, ausg. 31/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**Maurice Louis Cros**, Frankreich, *Apparatur zum Pasteurisieren von in Metallfässern befindlichen Getränken*, z. B. von Bier, Wein, Fruchtsäften etc. durch Erhitzen auf die notwendige Temp. An Hand von Zeichnungen ist die App. beschrieben. (F. P. 674 042 vom 24/4. 1929, ausg. 22/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges.**, Halle a. S., *Verfahren zum Vergällen von Spiritus*, dad. gek., daß als Denaturierungsmittel die bei der Verschwendung von Braunkohle aus den Schwelgasen gewonnenen Leichtöle oder deren übelriechende Bestandteile verwendet werden. (D. R. P. 491 696 Kl. 6 b vom 12/5. 1927, ausg. 13/2. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**Andreas Grenda**, Eger, Ungarn, *Weinfiltriervorrichtung*, bei welcher im Innern eines Behälters ein Filtriereinsatz heraushebbar angeordnet ist, welcher aus zwischen Tragreifen befestigten, beiderseits mit einem Siebnetz überzogenen radial angeordneten Rahmen besteht, dad. gek., daß über dem Filtriereinsatz eine mit Durchlaßöffnungen versehene Scheidewand angeordnet ist, welche aus dem Behälter gehoben werden kann. Aus dem oberen Teil des Filtriereinsatzes ragt ein Luftrohr zur Herst. der Verb. zwischen dem Innenraum des Mittelkanals u. der Außenluft heraus. An Hand von Zeichnungen ist die Apparatur beschrieben. (Oe. P. 116 179 vom 18/6. 1928, ausg. 10/2. 1930.)

M. F. MÜLLER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

—, *Prüfungsbestimmungen für Genußmilchsäure und Weinsäure für Genußzwecke*. (Kohlensäure u. Mineralwasser 1930. 33—34. 4/1. — C. 1930. I. 2026.) GROSZFELD.

**J. H. Gurski**, *Untersuchungen über die Ausbackfähigkeit der Weizen*. Es wurde eine Abhängigkeit zwischen der Ausbackfähigkeit u. der Acidität u. dem Glutengeh. des Weizenmehles festgestellt; weniger klar war die Abhängigkeit der Ausbackfähigkeit vom N-Geh. u. der Viscosität des Mehles. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **23**. 15—26. 1930.) SCHÖNFELD.

**Barbara Dutkiewicz-Miczyńska**, *Unterscheidung der Weizenvarietäten durch Färbung der Körner mit Phenol*. Nach der Methode von PFUHL (Pflanzenbau 4 [1927]. Nr. 7) wurde versucht, die einzelnen Weizenvarietäten durch Färben mit Phenol zu unterscheiden. Die Methode ist zwar mit Vorbehalt zu verwenden, kann aber dennoch bei der Identitätsbest. von Weizenarten als Hilfsmittel dienen. Gefärbt wird durch Phenol nur das Pericarp u. Testa, während die inneren Schichten des Kornes (Nucellus) ungefärbt bleiben. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **23**. 93—100. 1930. Dublany.) SCHÖNFELD.

**Ernst Schnitzer**, Zürich, *Mittel zum Konservieren von Gemüse und Eiern*. Das Mittel besteht aus einer pulverförmigen Mischung aus NaCl, Citronensäure u. Na-Benzozat; es kann noch ein Zusatz von NaHSO<sub>3</sub> erfolgen. (Schwz. P. 136 031 vom 10/2. 1928, ausg. 16/12. 1929.) SCHÜTZ.

**Georges Fabre**, Frankreich, Aveyron, *Sterilisieren von eßbaren Pilzen*. Man behandelt die Pilze nach einer mehrstd. Belüftung bei 40° etwa 10 Stdn. mit Chlorpikrin, worauf sie zwecks Bleichung der Einw. von S-Dämpfen ausgesetzt werden. Schließlich werden sie durch Luftzufuhr vom Geruch der S-Dämpfe befreit u. in Büchsen verpackt. (F. P. 675 462 vom 21/5. 1929, ausg. 11/2. 1930.) SCHÜTZ.

**N. M. Hopkins**, New York, *Halbarmachen und Geschmacksverbessern von Zigarren und anderen Tabakwaren* durch Erhitzen u. Sterilisieren mittels HCN, HCHO oder CS<sub>2</sub> in einer App., die an Hand mehrerer Zeichnungen ausführlich beschrieben ist. (E. P. 322 799 vom 15/6. 1928, ausg. 9/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Stanley Fowler**, Bradford und **Edwin Edser**, London, *Eierkonservierung*. Man behandelt die Eier mit einem neutralen, unverderblichen W. abstoßenden wachsartigen Stoff, z. B. einer Cholesterinverbindung, der in einem geeigneten Lösungsm. gel. ist u. imstande ist, in die Poren der Schalen einzudringen, worauf das Lösungsm. verdampft wird u. das Wachs in den Poren zurückbleibt. (A. P. 1 742 386 vom 11/3. 1927, ausg. 7/1. 1930. E. Prior. 16/4. 1926.) SCHÜTZ.

**A. H. Templeton**, Dunedin, Neuseeland, *Geruchlosmachen und Sterilisieren von Milch*. Die während des Pasteurisierens frei werdenden Gase u. Dämpfe werden aus dem Apparat mittels eines Saugers entfernt, der unmittelbar über dem Pasteurisierungsapparat angebracht ist u. mit ihm mittels einer kurzen biegsamen Röhre verbunden ist. (E. P. 323 469 vom 28/9. 1928, ausg. 30/1. 1930.) SCHÜTZ.

**Soc. Anon. des Cares et des Producteurs Réunis & Soc. „L'Auvergne, Laitière“**, Aurillac, übert. von: **Marc Georges Joseph Fousassier**, Paris, *Käseherstellung*. Man zerkleinert entwässerten Quark, läßt ihn reifen u. schmilzt ihn, wobei man eine 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. w. Lsg. von Na-Tartrat während des Schmelzprozesses zusetzt. Das Prod. wird mit einem asept. Überzug versehen. (Can. P. 273 363 vom 18/1. 1926, ausg. 23/8. 1926.) SCHÜTZ.

**International Products Proprietary Ltd.**, Melbourne, Australien, *Herstellung von Trockenfutter aus Rohprodukten*. Man befeuchtet die zerkleinerte M. wiederholt mit k. u. w. W., worauf das W. durch Drainage entfernt u. die M. ausgepreßt wird. (Aust. P. 19 979/1929 vom 11/5. 1929, ausg. 17/9. 1929.) SCHÜTZ.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Tetsuro Mazume**, *Untersuchungen über die Hydrierung der Fette*. VIII. *Hydrierung des Methyl-esters der Ölsäure bzw. Linolsäure*. (VII. vgl. C. 1929. I. 1283.) *Ölsäuremethyl-ester* (die Ölsäure aus Cameliöl gewonnen) wurde bei 70, 100, 150 u. 200° mit 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ni-Kaolin u. H<sub>2</sub> hydriert. Es wurde gefunden, daß bei niedriger Temp. die maximale Anhäufung der Isoölsäure höher ist, u. daß die Bldg. der Isoölsäure besonders im Anfangsstadium stark ist. — *Linolsäuremethyl-ester* (die Säure aus Sesamöl isoliert) wurde bei 150 und 200° hydriert. Die Isoölsäure wurde, wie früher mitgeteilt, berechnet, u. aus der Jodzahl der fl. Fettsäuren wurde Linol- u. Ölsäure bestimmt. Im Anfangsstadium wurde eine große Menge Ölsäure gebildet, während Isoölsäure u. Stearinsäure sich nur wenig erkennen ließen. Im Vergleich mit 200° ist bei 150° die Anhäufung an Ölsäure im Anfangs-

stadium höher, u. die Isoölsäure- u. Stearinsäuremengen steigen allmählich ohne Änderung der Ölsäuremenge. Dementsprechend ändert sich bei 200° nach einer gewissen Zeit die Ölsäuremenge nicht, aber plötzlich steigt die Isoölsäuremenge, während die Stearinsäuremenge prakt. unverändert bleibt. Erst bei einer gewissen Anhäufung der Isoölsäure fängt die Bldg. von Stearinsäure an; die Linolsäure verschwindet bei einer Jodzähl von ca. 78 des Methylresters. Die Hydrierung könnte also nach dem Schema: Linolsäure → Ölsäure ⇌ Isoölsäure → Stearinsäure verlaufen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 112 B—13 B. 1928.)

SCHÖNFELD.

**José J. Cerdeiras**, *Wirkung von Halogenreagentien auf Äthylenkörper*. Vf. betont, daß bei den heutigen Methoden der Jodzählbest. nicht die JZ., sondern die Halogenzahl, als JZ. berechnet, bestimmt wird, u. tritt dafür ein, dies auch in der Nomenklatur zu berücksichtigen. — Ferner sucht Vf. nach einer für eine Einheitsmethode zur JZ.-Best. geeigneten Lsg. Bei den wegen ihrer Stabilität u. großen Rk.-Geschwindigkeit an sich geeigneten Lsgg. von WIJS u. von HANUS können durch den großen Ausdehnungskoeffizienten des Eg. Fehler entstehen, außerdem sind die Lsgg. unangenehm zu pipettieren. Vf. schlägt deshalb eine Lsg. von JCl in absol. A. (CERDEIRAS-Lsg.) vor, die bei befriedigender Stabilität u. Rk.-Geschwindigkeit den letztgenannten Nachteil vermeidet. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 56—62. Jan. 1930. Montevideo, Fak. f. Chem. u. Pharmaz.)

WILLSTAEDT.

**Colgate-Palm-Olive-Peet Co.**, übert. von: **J. A. Schwantes**, Amerika, *Herstellung von Seifenschnitzel*. Man drückt fl. Seife von 80° in ein Mischgefäß, in welches man Luft einpumpt. Von dort wird die fl. Seife einem Spritztopf zugeführt, der mit entgegengesetzt umlaufenden konz. Spritzöffnungen ausgerüstet ist. Die dort erzeugten, sehr feinen Schnitzel oder Bänder werden durch einen w. Luftstrom von etwa 127° getrocknet. (E. P. 314 482 vom 18/2. 1929, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 28/6. 1928. F. P. 670 992 vom 5/3. 1929, ausg. 6/12. 1929. A. Prior. 28/6. 1928. Aust. P. 18 960/1929 vom 19/3. 1929, ausg. 22/10. 1929. A. Prior. 28/6. 1929.)

ENGEROFF.

**Colgate-Palm-Olive-Peet Co.**, Amerika, übert. von: **J. A. Schwantes**, Amerika, *Herstellung von Seife in Form von Pulver oder Schnitzeln* durch Trocknen fein verteilter fl. Seife in einem der Seife entgegenströmenden erhitzten Luftstrom, wobei letzterer, nachdem er von den mitgerissenen Seifenteilchen befreit worden ist, in die Außenluft abgeführt wird. Temp. des Heißluftstroms ist 125°. Die Seife fällt durch den Trockner dem Luftstrom entgegen, der vor seinem Eintritt in den Behälter Erhitzer durchströmt. Die röhrenartige Erhitzervorr. bewirkt eine zentrifugale Bewegung des Luftstroms u. verhütet so das Ablagern von Seife an den Behälterwänden. Die Seife wird durch eine Klappe mittels Fördervorr. einem Kühlraum zugeführt. (E. P. 314 483 vom 18/2. 1928, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 28/6. 1928. F. P. 670 993 vom 5/3. 1929, ausg. 6/12. 1929. A. Prior. 28/6. 1928. Aust. P. 18 961/1929 vom 19/3. 1929, ausg. 22/10. 1929. A. Prior. 28/6. 1929.)

ENGEROFF.

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

**Albert H. Grimshaw**, *Molekulargewicht und Nomenklatur einiger wichtiger Textilchemikalien*. (Vgl. C. 1930. I. 1553.) Aufzählung einer Reihe von Textilchemikalien mit Angabe des Molekulargewichts u. ihres Verwendungszweckes. (Canadian Textile Journ. 47. No. 4. 25—26. 23/1. 1930.)

BRAUNS.

**Thos. J. Kerr**, *Die Tätigkeit des Chemikers in der Textilfinishindustrie*. Vf. betont die Wichtigkeit der chem. Kontrolle bei den verschiedenen Finishprozessen von Textilwaren. (Textile Colorist 52. 23—24. Jan. 1930.)

BRAUNS.

**K. Stirm**, *Die Entwicklung und der heutige Stand der Mottenechtimprägnierung mit Eulan*. Nach kurzer Schilderung der Entw. der Mottenschutzmittel werden Vorschriften zur Mottenechtimprägnierung mit den verschiedenen Eulanpräparaten u. Verss. im Großbetrieb mit Eulan neu beschrieben. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 99—102. 2/2. 1930. Aachen.)

BRAUNS.

**Wilhelm Kegel**, *Das Schlichten kunstseidener Gewebe*. Nach Schilderung des Zweckes des Schlichtens kunstseidener Gewebe werden einige Grundlinien, die beim Schlichten solcher Ware zu beachten sind, besprochen. Bei gefärbten Garnen muß die Färbung gegen die Schlichte u. gegen die Entschlichtungsmittel genügende Echtheit besitzen. (Ztschr. ges. Textilind. 33. 130—31. 19/2. 1930.)

BRAUNS.

—, *Das Avivieren von Kunstseideweben*. Als besonders vorteilhaft wird das Arbeiten mit Brillanta viroten hingestellt. (Jentgen's artificial Silk Rev. 2. 82—83. Jan. 1930.)  
SÜVERN.

—, *Glänzendmachen von Teppichgarnen*. Teppichgarne lassen sich glänzend machen, indem man sie  $\frac{1}{4}$  Stde. in einem HCl-Bad, das  $1\frac{1}{2}$  l HCl von 22 Bé in 100 l Flotte enthält, umzieht, dann ohne zu spülen  $\frac{1}{2}$  Stde. in einem Chlorkalkbad von 0,3—0,6 Bé behandelt. Dann geht man nochmals in das Salzsäurebad zurück u. spült nach 20 Min. gut ab. Zum Schluß wird die Ware in einem Bisulfitbad nachbehandelt. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 194. 2/3. 1930.)  
BRAUNS.

**Bernhard Teufer**, *Gewichtsverlust der Textilwaren bei der Veredlung*. (Ztschr. ges. Textilind. 33. 135. 19/2. — C. 1930. I. 1243.)  
BRAUNS.

**S. G. Barker** und **M. H. Norris**, *Eine Bemerkung über die physikalische Beziehung der Kräuselung der Wolle*. Die Kräuselung der Wollfaser kann berechnet werden durch hypothet. Annahme zweier period. oder einzeln harmon. Kräfte, die im rechten Winkel zur Haarwurzel angreifen unter Hinzunahme der Kraft, die ausgeübt wird, um das Wachstum zu fördern. Ein u. dieselbe Art der Kräuselung kann reproduziert werden durch Wechsel der Phasendifferenz der beiden period. Kräfte, was an Hand eines mechan. Modells ausgeführt wird. Unter Berücksichtigung der Anzahl  $n$  von Kräuselungen pro Zoll u. der Faserdicke wird gezeigt, daß für die kreisförmige Faser die Beziehung  $K = n d^2$  u. für die ellipt. Faser  $k = n A \sqrt{a/b}$ , worin  $A$  die Fläche des ellipt. Querschnittes,  $n$  die Anzahl von Kräuselungen pro Zoll,  $d$  der Durchmesser der Faser,  $a$  u.  $b$  die Achsen der Ellipse u.  $k$  eine Konstante ist.  $k$  ist im allgemeinen gleich  $9 \times 10^{-6}$ , für südafrikan. Wolle nähert sich der Wert mehr  $8 \times 10^{-6}$ . Es ist daher klar, daß in der Faseranalyse u. bei irgendeiner möglichen Beziehung der Faserdicke zur Wollqualität die Fläche des Querschnittes gemessen werden muß u. nicht der sogenannte Durchmesser. Für die kreisrunde Faser kann die Beziehung zwischen Kräuselung u. Faserdicke dahin definiert werden, daß das Quadrat des Durchmessers umgekehrt proportional der Anzahl der Kräuselungen pro Zoll ist. Die Arbeit bildet die physikal. Grundlage für die weitere biolog. Forschung. Das Wachstum der Wollfaser scheint von Seite zu Seite unterbrochen zu werden. Die Natur der Kräfte, die ein solches period. Wachstum verursachen, sind noch unbekannt. (Journ. Textile Inst. 21. T. 1—17. Jan. 1930. London.)  
BRAUNS.

**W. Bosshard**, *Die Seidenindustrie Kaschmirs*. Die Entw. u. der gegenwärtige Stand der Seidenindustrie in Kaschmir werden behandelt. (Silk Journ. Rayon World 6. Nr. 68. 37—38. 20/1. 1930.)  
BRAUNS.

**G. Henke**, *Reinigen und Färben der Bourretteseide*. Bourretteseide wird im neutralen Seifenbad 1 Stde. abgekocht, abgeschleudert u. mit sauren Farbstoffen ausgefärbt. Nach dem Färben wird im schwach sauren Bade umgezogen, gespült u. in W. von 25°, dem etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Glycerin zugesetzt ist, aviviert. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 195. 2/3. 1930.)  
BRAUNS.

**Hans Arnold**, *Beiträge zur Theorie des Filzprozesses*. (Vgl. C. 1930. I. 1071.) Beschreibung einer Reihe von Stapelvers., die Einw. chem. Zusätze auf die Schrumpfung, wobei gefunden wurde, daß es Haare gibt, die unter normalen Umständen überhaupt nicht quellen. Der Filzprozeß ist ein rein physikal. Vorgang, er beschränkt sich nur auf tier. mit Epithelschuppen ausgerüstete Haare. Der Druck der Filzmaschine bringt die Fasern in engste Berührung, wodurch ihre Schuppen den nötigen Widerstand an Einschlag Tuch u. Nachbarhaaren finden. Die reibende Bewegung schiebt die Haare in Richtung der Wurzelenden im ganzen oder teilweise vorwärts, wobei sie gedehnt werden. Infolge ihrer Elastizität ist die feuchte Faser bestrebt, diese Dehnung wieder aufzuheben. Das geschieht, da das Wurzelende durch die Schuppen festliegt, in Richtung auf dieses, wodurch das Haar stetig vorwärts bewegt wird. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 507—12. 540—53. 1929.)  
BRAUNS.

**Bruno Wieger**, *Neuere Probleme der Stoffleimung*. (Papierfabrikant 28. Vereiner der Zellstoff- u. Papier-Chemiker- u. Ingenieure. 113—16. 23/2. 1930. — C. 1930. I. 1555.)  
BRAUNS.

**Herbert Levinstein**, *Cellulose und ihre Derivate. Einige Bemerkungen über die Fasern und Filme*. (Chem. Trade Journ. 86. 127—29. 7/2. 1930. — C. 1930. I. 2031.)  
BRAUNS.

**Rudolf Lorenz**, *Regeneration des Kaustifizierschlammes in Sulfat- und Natronzellstoff-fabriken*. Überblick über die Verff. der Rückverwertung des Kaustifizierkalkes. (Papier-

fabrikant **28**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 97—103. 16/2. 1930.)  
BRAUNS.

—, *Die Herstellung von Kunstseidenzellstoff*. Es werden die Anforderungen, die an Kunstseidenzellstoff gestellt werden, u. die Herst. von Zellstoff nach dem Soda-, Sulfat- u. Sulfitverf. kurz geschildert. (Silk. Journ. Rayon World **6**. Nr. 69. 49—50. 52. 20/2. 1930.)  
BRAUNS.

**Chas. E. Mullin**, *Die Kunstseiden und Acetatseide*. In einem Vortrag werden die verschiedenen Arten von Kunstseide, die Acetatseide, die Unterschiede in den Eigg. der verschiedenen Kunstseiden, die Entw. der Celaneseide, die Beschwerung mit Zinn u. die neuesten Fortschritte in der Kunstseidenindustrie behandelt. (Textile Colorist **52**. 17—20. Jan. 1930.)  
BRAUNS.

**Fritz Ohl**, *Das Naßspinnen von Acetatseide*. (Jentgen's artificial Silk. Rev. **2**. 72—73. Jan. 1930. — C. **1930**. I. 773.)  
SÜVERN.

**Otto Krebs**, *Die Wiedergewinnung wertvoller Lösungsmittel bei der Kunstseidenherstellung*. Forts. von C. **1930**. I. 1556. (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 74—77. Jan. 1930. — C. **1930**. I. 773.)  
SÜVERN.

**Georges Genin**, *Die Fabrikation künstlichen Hirschleders*. Vf. beschreibt die Herst. eines hirschlederähnlichen Kunststoffes aus einem Fasermaterial u. Kork- oder Lederpulver unter Verwendung eines geeigneten Bindemittels. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1929**. 372—75. 15/12.)  
STATHER.

**Alois Herzog**, *Neue Vorrichtungen für die mikroskopische und chemische Analyse von Fasermaterialien*. Forts. von C. **1930**. I. 1247. (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 67—72. Jan. 1930. — C. **1930**. I. 610.)  
SÜVERN.

—, *Einige Anhaltspunkte zur Bestimmung von Appreturen*. Bei der Trennung u. Best. der in Appreturen möglichen Fette u. Seifen muß man Fette, die durch ein organ. Lösungsm. entfernt werden können, wasserl. Substanzen u. Unl. unterscheiden. (Ztschr. ges. Textilind. **33**. 132. 19/2. 1930.)  
BRAUNS.

**W. Humm**, *Zur Festigkeitsprüfung von Papierhalbstoffen*. An Stelle der Reißfestigkeit wird die Stanzfestigkeit mit einem einfachen, an den SCHOPPERSchen Festigkeitsprüfungsapp. anzubringenden Einsatz bestimmt u. nach der Formel  $R_s = P/g$ , worin  $R_s$  die Stanzreiblänge,  $P$  der für den Umfang von 15 mm aufzuwendende Druck in g u.  $g$  das Gewicht eines Streifens von 15 mm Breite u. 1 m Länge ist, berechnet. Mit Hilfe solcher Stanzfestigkeitsbest. werden Rückschlüsse auf die Festigkeit der Einzelfaser gezogen. Als ein Vorzug der beschriebenen Methode wird die Ausschaltung des Papiergefüges hervorgehoben u. es werden Vergleiche mit der Best. der Reißlänge angestellt. (Papierfabrikant **28**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 116—19. 23/2. 1930. Attisholz, Schweiz.)  
BRAUNS.

**G. Teschner** und **K. Pawletta**, *Die Berstblattzahl, ein absolutes Maß für die Berstfestigkeit von Papier*. Als absol. Maß für die Berstfestigkeit von Papier wird die Berstblattzahl vorgeschlagen, das ist die Anzahl Blättchen, die dem auf die Gesamteinspannfläche ausgeübten Berstdruck des Mullenstestes entspricht. Als Einheit werden 1000 Blättchen gewählt. Die Berstblattzahl errechnet sich nach folgender Formel:  $BZ = 703 \cdot p/g$ , worin  $p$  der Berstdruck in Pfund/Quadratzoll (1 engl. Pfund/Quadratzoll = 0,0703 kg/qcm),  $g$  das Quadratmetergewicht des Papiers ist. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **26**. 180—81. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. **60**. 30/11. 1929.)  
BRAUNS.

**Erich Richter**, *Die Berstdruckprüfung*. Im Anschluß an die Arbeit über den Einfluß der neuen Cu-Zahl auf die Festigkeit eines Zellstoffes unter Zugrundelegen der sogenannten R-Zahl (vgl. C. **1930**. I. 1248) beschreibt Vf. Verss. über die Beziehung der neuen Cu-Zahl zur Berstfestigkeit (Mullentest) u. kommt zu folgendem Ergebnis: Der Berstdruck erreicht unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmendem Gewicht der Blätter sowohl bei Mahlungen in der ABBÉschen Kugelmühle, wie im Versuchsholländer ein Maximum, dann fällt er, erreicht dann ein zweites Maximum u. fällt wieder ab. Die R-Zahl schwankt um etwa 10%. Auch hier wird wieder Übereinstimmung der R-Zahlen zwischen Mühlen- u. Holländerarbeit nachgewiesen, trotzdem der Berstdruck im letzteren Fall um etwa  $\frac{1}{3}$  höher ist. Für die Kugelmühle wird nachgewiesen, daß verschiedener W.-Zusatz wohl den Berstdruck ändert, aber nicht die R-Zahl. Bisher ist es nicht möglich gewesen, Beziehungen zwischen Berstdruck oder R-Zahl unter Berücksichtigung der den Blättern mit verschiedenen Mahlungszuständen u. Dicken eigentümlichen Schrumpfung herzustellen. Der für die Verss. gebrauchte App. u. die Arbeitsmethode wird beschrieben u. die Vor- u. Nachteile erörtert. (Technologie u.



Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 27. 1—9. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. 61. 8/2. 1930. Port Alice, Canada.) BRAUNS.

H. Evers, *Zur Bestimmung des Einzeltiters von Kunstseiden mit besonderer Berücksichtigung einer neuen Methode*. Die benutzte Untersuchungsmethode beruht auf der Feinheitsbest. der Fasern durch Ermittlung des Gewichts einer bekannten Faserlänge. Der App. diente ursprünglich zur Feinheitsmessung an Kammzügen. Tabellen mit Messungen. (Seite 35. 64—68. Febr. 1930.) SÜVERN.

W. Coördt, *Titer- und Oberflächenbestimmung aus Kunstseidenquerschnitten*. Schluß von C. 1930. I. 1557. Die mitgeteilte Methode ermöglicht die Messung von Fläche u. Umfang von Kunstseidequerschnitten. Verss. mit verschiedenen Kunstseiden werden mitgeteilt. Die Beziehung von Umfang zu Titer wurde errechnet u. danach eine Einteilung der Kunstseiden in verschiedene Gruppen vorgenommen. Aus diesen Ergebnissen wurde noch die absolute Oberfläche der einzelnen Kunstseiden bestimmt, was für färber. Unters. von Bedeutung ist. (Seite 35. 61—64. Febr. 1930.) SÜVERN.

A. K. Gyzander, *Die Unterscheidung der Kunstseiden*. Acetatseide läßt sich von den anderen Kunstseiden mit *National Erieschwarz GXOO* unterscheiden, erstere färbt sich damit gelb bis orange an, die übrigen werden schwarz angefärbt. Zur Unterscheidung von Cu- u. Viscoseseide eignet sich eine Lsg. von 20 mg *National Eriegelb F*, 50 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 g Olivenölseife u. 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 50 ccm W. Wird Cu- u. Viscoseseide einige Minuten mit einer solchen Lsg. erwärmt, so wird erstere stark gelb, letztere kaum angefärbt. (Dyestuffs 31. 1—2. Jan. 1930.) BRAUNS.

Chas. E. Mullin, *Das Denierometer*. Beschreibung eines neuen App. zum Vergleichen der Denier von Seide- u. Kunstseidegarnen u. von verschiedenen Teilen desselben Garnes. Die Theorie u. der Gebrauch des App. werden besprochen. (Silk Journ. Rayon World 6. Nr. 69. 29—30. Textile Colorist. 52. 108—10. 20/2. 1930.) BRAUNS.

Vivatex Processes, Inc., Lodi, übert. von: Clarence B. White, Montclair, und Eugene Schaefer, Englewood, New Jersey, *Appretieren von Geweben*. Man setzt den Appreturmitteln Verb. der seltenen Erden, des Thoriums, Zirkoniums u. Urans, vorteilhaft *Thoriumfluorid*, zu. Die hiermit appretierte Faser ist gegen schädigende Angriffe von Bakterien geschützt. (A. P. 1 745 134 vom 23/10. 1926. ausg. 28/1. 1930.) FRANZ.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: Arthur Herman Huiskens, La Grange, und Frank Louis Roman, Chicago, Illinois, *Durchscheinendmachen von Faserstoffschichten*. Man verwendet hierzu eine Lsg. von Cocosnußöl, leichtem Paraffinöl, Bzn. u. CCl<sub>4</sub>. (A. P. 1 744 767 vom 9/4. 1925, ausg. 28/1. 1930.) FRANZ.

Vickers Ltd., England, übert. von: Owen David Lucas, England, *Gewinnung spinntbarer Pflanzenfasern aus Flachs*. (A. P. 1 739 683 vom 11/12. 1928, ausg. 17/12. 1929. E. Prior. 8/12. 1927. — C. 1929. II. 3083 [F. P. 664 523].) ENGEROFF.

Ludwig Thomas, Ostafrika, und Egon Elöd, Karlsruhe, Baden, *Gewinnung weicher Kokosfasern*. (Aust. P. 18285/1929 vom 8/2. 1929, ausg. 8/10. 1929. — C. 1929. II. 1241 [E. P. 308 720].) ENGEROFF.

Carl Weißhuhn & Söhne, Tschechoslowakei, *Gewinnung von Halbstoff aus Holz zwecks Herst. von Papier u. Kartonpappe*. Das Holz wird in groben Stücken, z. B. von 20 bis 100 cm Länge, soweit als möglich getrocknet u. dann nach dem Tränken mit einer Lsg. eines Reduktionsmittels, z. B. NaHSO<sub>3</sub>, in einem Kochof unter Druck so lange erhitzt, bis es sich leicht zerfasern läßt. (F. P. 674 807 vom 10/5. 1929, ausg. 3/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

Mason Fibre Co., Laurel, V. St. A., *Verfahren zum Zerkleinern lignin- und cellulosehaltiger Stoffe (wie z. B. Holzschnitze)*. (D. R. P. 492 795 Kl. 55 b vom 30/1. 1926, ausg. 1/3. 1930. — C. 1926. II. 2247 [A. P. 1 578 609].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Weichmachen von Papier*. Nachtrag zu dem E. P. 310 340; C. 1929. II. 1364.) Vor dem Imprägnieren mit geschmolzenem Wachs wird das Papier mit einer undurchlässigen Schicht überzogen, z. B. von Leim, Gelatine oder Lacken von Cellulosederivv. (F. P. 673 900 vom 23/4. 1929, ausg. 21/1. 1930. D. Prior. 23/4. u. 19/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

J. Chamberlain, London und H. Periam, Bromley, Kent, *Herstellung von durchsichtigem Papier*, insbesondere für Papierbeutel u. ähnliches Verpackungsmaterial, aus sehr fein gemahlenem Papierstoff, der mit einer Lsg. von *Ricinusöl* oder eines ähnlichen Öles in einem aromat. KW-stoff, wie Bzl., gel. u. nach dem Trocknen mit einer Lsg. eines natürlichen oder künstlichen Harzes imprägniert wird, z. B. von

Schellack, Kopal oder eines Phenolkondensationsprod. in Spiritus. (E. P. 323 302 vom 30/10. 1928, ausg. 23/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Leopold Radó**, Berlin-Wannsee, *Verfahren zum beiderseitigen Belegen von Stoffbahnen, wie Papier, Pappe, Geweben u. dgl., mit Metallschichten*, wobei die eine Metallschicht in durchlässiger Form aufgebracht wird, dad. gek., daß als durchlässige Metallschicht eine auf mechan. Wege, z. B. mittels Prägewalzen, fein durchbrochene Metallfolie verwendet wird. Evtl. wird die Metallfolie gemeinsam mit einer damit verbundenen dünnen Papierunterlage durchbrochen. Die Durchbrechungen der Metallfolie u. gegebenenfalls ihrer Unterlage werden nach dem Austrocknen der Stoffbahn mittels eines an sich bekannten Lacküberzugs verschlossen. (D. R. P. 491 453 Kl. 55 f vom 10/12. 1927, ausg. 13/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Heinrich Quittner**, Wien, *Verfahren zum Überziehen von Stoffen verschiedener Art, insbesondere von Faserstoffen, wie Papier oder Pappe, mit Kautschukmilch*. (D. R. P. 492 386 Kl. 55 f vom 11/5. 1926, ausg. 21/2. 1930. Oe. Prior. 30/12. 1925. — C. 1927. I. 371 [Oe. P. 104 398].) M. F. MÜLLER.

**Mason Fibre Co.**, Laurel, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Pflanzenfaserstoffen*. (D. R. P. 492 796 Kl. 55 b vom 30/1. 1926, ausg. 27/2. 1930. — C. 1926. II. 956 [A. P. 1 586 159].) M. F. MÜLLER.

**Henri du Boistesselin**, Frankreich, *Gewinnung eines cellulosereichen Produkts und brauchbarer Nebenprodukte aus Stroh* durch Behandlung mit  $\frac{1}{2}$ -n. HNO<sub>3</sub> bei 80 bis 85°, Abtropfenlassen, Waschen u. evtl. Trocknen. — 100 kg klein gehacktes Stroh werden mit 900 l warmer  $\frac{1}{2}$ -n. HNO<sub>3</sub> 3 Stdn. auf 80—85° erhitzt. Die abgezogene Lauge wird auf 300 l eingedampft u. mit dem ersten Waschwasser (300 l h. W.) vereinigt u. nach dem Aufstärken auf  $\frac{1}{2}$ -n. HNO<sub>3</sub> zum Verkochen von weiteren 100 kg Stroh benutzt. Das Kochprod. wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Vor dem Verkochen werden evtl. geringe Mengen FeSO<sub>4</sub> oder HgNO<sub>3</sub> als Katalysatoren zugesetzt. Durch Neutralisation der faserstofffreien Lauge wird ein phenol. Prod. u. insbesondere durch Dialyse Oxalsäure gewonnen. (F. P. 674 410 vom 18/9. 1928, ausg. 28/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Soc. an. Papeteries Navarre**, Frankreich, *Gewinnung von reiner Cellulose aus Stroh, Holz u. dgl.* durch Extraktion des zerkleinerten Materials nacheinander mit mehreren alkal. Laugen, von denen die ersten Laugen einen hohen Geh. an organ. Stoffen u. einen geringeren Alkaligeh. besitzen, während die späteren Laugen immer weniger oder gar keine organ. Stoffe gel. enthalten, dafür aber einen höheren Alkaligeh. Die Behandlung findet in Autoklaven mit doppeltem Boden bei 70 bis 95° statt, indem die Lauge andauernd umgepumpt wird. An Hand einer Zeichnung ist die App. beschrieben. (F. P. 675 083 vom 28/9. 1928, ausg. 5/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Arthur Fredrik Zennstroem**, Frankreich, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Zellstoff aus harzhaltigen Hölzern* unter gleichzeitiger Gewinnung von Terpentinöl u. Harz, wobei die Verflüchtigung des Terpentinöls u. das Auflösen des Harzes in verschiedenen Zonen desselben Kochers stattfindet, durch den die Holzschmitzel von oben nach unten geführt werden. Der eingeleitete Dampf reißt aus dem oberen Teil des Kochers das Terpentinöl mit, während die tiefer eingeleitete Lauge das Harz auflöst u. am Boden des Kochers abfließt. An Hand von mehreren Zeichnungen ist die App., die aus einer größeren Zahl von senkrechten zylindr. Kesseln besteht, näher beschrieben. (F. P. 673 649 vom 10/8. 1929, ausg. 17/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**E. C. Benthall** und **E. Spencer**, Calcutta, Indien, *Verfahren zum Verkochen von cellulosehaltigem Material* in einem Kocher, der im unteren Teil mit Abflußstutzen u. Hähnen mit Umlaufleitungen versehen ist, um eine Zirkulation der Kochfl., insbesondere während des Kochens, zu ermöglichen. (E. P. 322 754 vom 10/9. 1928, ausg. 9/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Carl Gustav Schwalbe**, Eberswalde, *Verkohlung der organischen Bestandteile der Sulfitablauge*. Zwecks Nutzbarmachung der in der Sulfitablauge der Zellstoff-Fabrikation enthaltenen organ. Stoffe als Brennmaterialien wird die Abblauge mit einer gewissen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die der zur Absättigung des in der Lauge vorhandenen Kalkes entspricht oder auch geringer als diese sein kann, auf etwa 180° bei 10 at Druck ca. 8 Stdn. lang erhitzt, wobei Verkohlung der organ. Stoffe eintritt. Durch Filtration wird dann der C von der Lauge getrennt. Der in der Lauge dann noch verbliebene Rest organ. Substanz wird durch nochmalige Erhitzung der Lauge auf 180° mit Kohle, Absorptionskohle, Erden usw. zu C reduziert. (A. P. 1 731 354 vom 4/4. 1927, ausg. 15/10. 1929. D. Prior. 13/3. 1926.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland (Erfinder: Josef Haller, Wiesdorf), *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Celluloseverbindungen*, darin bestehend, daß man auf Alkalicellulosen Halogenacyane einwirken läßt. (D. R. P. 491 972 Kl. 12o vom 18/8. 1927, ausg. 15/2. 1930.) ENGEROFF.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Äthyl-derivate der Cellulose*. Verf. zur Herst. von in W. von 16° u. darüber unl., in W. unterhalb dieser Temp. insbesondere in W. unterhalb 10° l. oder quellbaren Äthyl-deriv. der Cellulose oder ihrer Umwandlungsprodd., 1. dad. gek., daß in W. von 16° u. darüber l. Äthyl-deriv. der Cellulose oder ihrer Umwandlungsprodd. oder solche Äthyl-deriv. enthaltende Rk.-Gemische bei Ggw. von W. mit Äthylierungsmitteln u. solchen Mengen von Ätzalkali behandelt werden, daß der Geh. des Rk.-Gemisches an Ätzalkali nicht weniger als ein Zehntel u. nicht mehr als ein Viertel der Menge des in ihm enthaltenen W. ausmacht. — 2. dad. gek., daß auf ein Gewichtsteil trockener in W. von 16° u. darüber l. Äthylcellulose 2—5 Gewichtsteile W. u. nicht weniger als 0,3 u. nicht mehr als 1 Gewichtsteil Ätzalkali verwendet werden. — 3. dad. gek., daß auf ein Gewichtsteil trockener u. in W. von 16° u. darüber l. Äthylcellulose 5—10 Gewichtsteile W. u. nicht weniger als 0,75 u. nicht mehr als 2,5 Gewichtsteile Ätzalkali verwendet werden. — 4. dad. gek., daß auf 1 Gewichtsteil trockener in W. von 16° u. darüber l. Äthylcellulose 10—20 Gewichtsteile W. u. nicht weniger als 2 u. nicht mehr als 5 Gewichtsteile Ätzalkali verwendet werden. — 5. dad. gek., daß Ätzalkali u. Äthylierungsmittel in mehreren Portionen zugesetzt werden. (D. R. P. 488 781 Kl. 12o vom 8/6. 1922, ausg. 8/1. 1930. Oe. Prior. 13/6. 1921. Vgl. auch C. 1924. II. 2807 [Oe. P. 96996].) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Benzylthern der Cellulose*, darin bestehend, daß man Cellulose-Alkali-Salze oder Cellulose u. Alkalien mit Benzylhalogeniden oder deren Deriv. u. Substitutionsprodd. in der Wärme behandelt. — An Stelle von Benzylchlorid können auch dessen Homologe, wie Xylylchlorid, Xylylbromid, ferner die Nitro-Halogen- usw. Substitutionsprodd. des Benzylchlorids u. dessen Homologe Verwendung finden. (D. R. P. 492 062 Kl. 12o vom 26/9. 1919, ausg. 15/2. 1930.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Acetonlösliches Celluloseacetat*. Man behandelt abgeschiedenes primäres Cellulosetriacetat mit Gemischen verd. Mineralsäuren, z. B. mit HNO<sub>3</sub> von 10%, die 0,5—1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, während 8 Stdn. bei 30—35°. (F. P. 674 478 vom 2/5. 1929, ausg. 29/1. 1930. D. Prior. 22/5. 1928.) ENG.

**J. Frenkel**, Moskau, *Herstellung von Viscose* unter Zusatz geringer Mengen salpetriger Säure, z. B. in Form von NaNO<sub>2</sub>. Das Nitrit, welches z. B. in Mengen von 0,3 bis 0,4% zugesetzt wird, bleibt während des Reifens unverändert, übt aber beim Verspinnen einen oxydierenden Einfluß aus u. verhindert die Bildung schädlicher Gase, insbesondere von H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub>. (E. P. 323 213 vom 24/9. 1928, ausg. 23/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Eller, Berlin, und Totila Madlung, Dessau), *Verfahren zum Reinigen von Cellulose-xanthogenat*. (D. R. P. 489 939 Kl. 12o vom 22/3. 1927, ausg. 23/1. 1930. — C. 1930. I. 1074 [Schwz. P. 134 361].) M. F. MÜLLER.

**Spinnstoffabrik Zehlendorf G. m. b. H.**, Berlin-Lichterfelde (Erfinder: Alwin Jäger, Chemnitz), *Verfahren zur Erzeugung feiner Viscoseseide*, dad. gek., daß der Cellulosegeh. der Spinnlsgg. im Verhältnis der Feinheitgrade der zu erzeugenden Fäden verringert wird, wobei die Spinnfl. infolge Verwendung eines von der Viscose nicht angreifbaren Baustoffes für die Spinnmaschinenteile frei von nicht l. Verunreinigungen ist u. der Düsenquerschnitt dem des zu spinnenden Fadens entspricht. (D. R. P. 490 961 Kl. 29a vom 24/7. 1924, ausg. 14/2. 1930.) ENGEROFF.

**Herminghaus & Co. G. m. b. H.**, Vohwinkel, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Viscose*, die unmittelbar nach der Fadenbldg. auf der Spule mit solchen Mitteln zur Neutralisation der Fallbadsäure behandelt wird, die nicht wie die Ätzalkalien beim Verbleiben auf dem Faden während dessen Weiterverarbeitung Schädigungen des Fadens hervorzurufen vermögen, 1. dad. gek., daß die Behandlung des aufgespulten Fadens mit neutralisierend wirkenden Mitteln nach dem Berieselungsverf. erfolgt u. der neutralisierte Faden sodann ohne Nachwaschen, also ohne Entfernung der im Faden gebildeten Salze, sofort der Trocknung, Feuchtung, Zwirnung usw. unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß der Neutralisationsfl. Stoffe zugesetzt werden, welche die Feuchtung der getrockneten Spulen beschleunigen. — 3. dad. gek., daß der Neutralisationsfl. Stoffe zugesetzt werden, welche die Geschmeidigkeit er-

höhen. — 4. dad. gek., daß die bereits neutralisierten Spulen mit *Fil.* getränkt werden, die die Feuchtung der getrockneten Spulen beschleunigen oder aber ihre Geschmeidigkeit erhöhen. (D. R. P. 491 688 Kl. 29b vom 26/7. 1924, ausg. 14/2. 1930.) ENGEROFF.

O. Kohorn & Co. und H. Schupp, Chemnitz, *Hohlseide aus Celluloseestern nach dem Trockenspinnverfahren*. Man verarbeitet Spinnlsgg., denen man Nichtlösungsmittel, z. B. Bzn. oder W., zugefügt hat. (E. P. 314 543 vom 27/6. 1929, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 30/6. 1928.) ENGEROFF.

Dr. A. Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie, München, *Herstellung von Fäden und Filmen aus Celluloseacetat*. Man verspinn primäre Celluloseacetatlsgg., die mit  $ZnCl_2$  als Katalysator bereitet worden sind, unmittelbar in Fällbäder. Das Acetylierungsprod., dem man  $HCl$  zugefügt hat, wird bis zur Acetonlöslichkeit verseift. Danach wird *Na*-Acetat zugegeben. Man erhält eine stabile Spinnlsgg. (E. P. 313 974 vom 20/6. 1929, Auszug veröff. 14/8. 1929. Prior. 20/6. 1928.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, übert. von: W. Whitehead und C. Dreyfus, Amerika, *Künstliche Fäden aus Celluloseestern und -äthern*. Man fügt zur Spinnlsgg. einen Stoff, der verhältnismäßig nicht flüchtig u. l. in *W.* ist, insbesondere einen nicht flüchtigen, wasserlöslichen Alkohol oder einen Ester oder einen Äther davon u. verarbeitet die Lsg. nach dem Trocken- oder nach dem Naßspinnverf. Als Zusatzstoffe dieser Art werden erwähnt: Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Glycerin, Diacetonalkohol, Monoacetin, Äthylenglykolmonoäthyläther. (E. P. 313 885 vom 17/6. 1929, Auszug veröff. 14/8. 1929. Prior. 16/6. 1928.) ENGEROFF.

I. Bolognesi, Frankreich, *Behandeln von Kunstseide mit trocknend wirkenden Flüssigkeiten*. (E. P. 313 981 vom 13/3. 1928, ausg. 18/7. 1929. — C. 1929. II. 2398 [E. P. 662 515].) ENGEROFF.

C. J. Healey, London, *Spinnvorrichtung*, insbesondere zum Verarbeiten von *Kupferoxydammoniakcellulose*lsgg. auf Kunstseide, Kunststroh u. ähnliche Gebilde. Es wird in einem Trog (Fällbad) derart gesponnen, daß die Fäden auf dem Wege durch den Trog, ein Überlaufen der Fällfl. an dem einen Ende u. ein Einströmen des Fällbades am anderen bewirken. Man erreicht einen ununterbrochenen Umlauf der Fällfl. durch den Trog. Der Fällbadbehälter ist unterteilt in zwei Räume, die in der Nähe des Bodens miteinander in Verb. stehen. (E. P. 317 126 vom 11/5. 1928, ausg. 5/9. 1929.) ENGEROFF.

G. Spencer Moulton & Co., Ltd. und S. S. Pickles, England, *Walzen für Kardier-, Hechel- und Spinnvorrichtungen*. Man arbeite mit Kautschukwalzen oder Walzen mit Kautschuküberzügen, unter Verwendung eines *Kautschuks*, dem man feinverteilten Metallstaub, z. B. 5—10% *Al*-Staub, einverleibt hat u. vermeidet so das störende Aufrollen der Fasern um die Walzen. Der Metallstaub wird dem Kautschuk während seiner Herst. beigemischt. (E. P. 321 220 vom 3/8. 1928, ausg. 28/11. 1929.) ENGEROFF.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: Waldemar Schwalbe, Biebrich a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Häutchen aus Cellulosehydrat ohne innere Spannungen*. (D. R. P. 492 008 Kl. 39a vom 20/5. 1928, ausg. 15/2. 1930. — C. 1929. II. 2743 [E. P. 312 076].) ENGEROFF.

Spicers Ltd., London, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Blättern, Häutchen oder Films aus Celluloseester- oder Celluloseätherkompositionen*, bei welchen auf einen Träger, von dem das Prod. dann abgestreift werden kann, nacheinander eine Anzahl von flüchtige Lösungsm. enthaltenden Celluloseester- oder Celluloseätherkompositionen aufgetragen werden, welche bei der Verflüchtigung der flüchtigen Lösungsm. Celluloseester- oder Celluloseätherkompositionen mit unterschiedlichen mechan. oder physikal. Eig. zurücklassen, dad. gek., daß die Kompositionen in unmittelbarer Übereinanderlagerung aufgetragen werden, d. h. die jeweils nächstfolgende Komposition auf die vorangehende aufgetragen wird, ehe noch eine erhebliche Menge Lösungsm. aus der vorangehenden sich verflüchtigt hat. (Oe. P. 116 060 vom 21/1. 1927, ausg. 25/1. 1930. E. Prior. 24/9. 1926.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland (Erfinder: Adolf Kämpf, Dessau-Ziebigk), *Verfahren und Vorrichtung zum Weichmachen endloser starrer Kunstfaserbänder*, 1. dad. gek., daß die Kunstfaserbänder ununterbrochen ohne Stauung zwischen zahnradartig ineinander eingreifenden bewegten Bolzen hindurchgeführt werden, deren gegenseitiger Eingriff durch Ändern des Abstandes der Bolzenkreismittelpunkte regelbar ist u. deren Umfangsgeschwindigkeit größer ist als die Zuführungsgeschwindigkeit der Faserbänder. — 2. dad. gek., daß der Rahmen mit dem Lager

für die obenliegende Bolzenscheibe durch eine Schraubenfeder elast. abgestützt ist. (D. R. P. 491 619 Kl. 29a vom 5/3. 1927, ausg. 13/2. 1930.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Schichten aus perforierten Metallflächen und in der Wärme plastischen Massen.* (F. P. 664 251 vom 22/10. 1928, ausg. 31/8. 1929. E. Prior. 8/11. 1927. — C. 1929. I. 3161 [E. P. 305 694].) FRANZ.

Wolff & Co., Komm.-Ges. auf Aktien, Walsrode und Richard Weingand, Bomlitz b. Walsrode, *Aus zwei miteinander verbundenen Schichten aus Cellulosemassen bestehende Folie.* (D. R. P. 487 618 Kl. 39a vom 26/1. 1928, ausg. 9/12. 1929. — C. 1929. I. 2719 [E. P. 42722].) FRANZ.

Gustav Wetter, Weesen, Schweiz, *Abdichtungsmittel gegen Zugluft, gek. durch eine in eine abzudichtende Fuge eingelegte Schnur etc., die mit einer M. imprägniert ist, welche dauernd plast. u. wasserabstoßend ist, z. B. aus 50 Teilen Wachs, 40 Teilen Vaseline, 10 Teilen Harz, 10 Teilen Terpentinöl, 5 Teilen Leinöl u. 1 bis 2 Teilen eines Desinfektionsmittels.* (Schwz. P. 134 875 vom 10/11. 1928, ausg. 2/12. 1929.) M. F. MÜ.

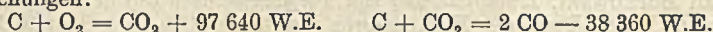
Enrique Vincke, Barcelona, Spanien, *Herstellung von Gegenständen aus Kork.* (D. R. P. 487 559 Kl. 39a vom 7/3. 1924, ausg. 10/12. 1929. A. Prior. 22/11. 1923. — C. 1925. II. 872 [E. P. 231315].) FRANZ.

[russ.] Petr Iwanowitsch Landechowski und S. A. Bakanin, Bleichen und Mercerisieren von Baumwollgeweben. Iwanowo-Wosnessensk: Staatsverlag Iwanow 1929. (184 S.) Rbl. 0.90.

## XIX. Brennstoffe: Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

T. J. Ess, *Brennstoffe und Wärme im Industriegebrauch.* Die elementaren allgemeinen physikal. u. chem. Verhältnisse der Verbrennungsvorgänge werden als Einleitung, für die Beschreibung spezieller Brennstoffe in ihrer industriellen Verwendung dargestellt. (Blast Furnace Steel Plant 17. 1673—78. Nov. 1929. Massillon, Ohio, Central Alloy Steel Corporation.) LOEB.

R. Nitzschmann, *Die volumetrischen Verhältnisse des Kohlenoxydprozesses.* Es werden Gleichungen aufgestellt für die bei der Vergasung von C mit Luft u. anderen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen auftretenden Vol.-Verhältnisse, unter Zugrundelegung der beiden Rk.-Gleichungen:



In ausführlichen Tabellen sind für einen Rk.-Druck von 0,5, 1,0 u. 2,0 at in einem Temp.-Bereich von 477—1127° bei 80—0 Vol.-% N<sub>2</sub> im Vergasungsmittel die errechneten Werte für die Komponenten des jeweilig erhaltenen Rk.-Gases zusammengestellt, außerdem wird noch in den Tabellen der Heizwert des Rk.-Gases angegeben. (Metallbörse 19. 2413—15. 2525—26. 2581—83. 20/11. 1929.) LOEB.

J. P. Koettwitz, *Die Pechkokerei.* Die wirtschaftlichen Möglichkeiten u. die techn. Schwierigkeiten der Pechkokerei werden kurz untersucht. Die Materialfrage der Öfen, die Diskontinuität des Betriebs werden als Hauptbelastungsfaktoren gefunden. Da in Deutschland Pechkoks für verschiedene Industriezweige verlangt ist, sind Verbesserungen erwünscht. (Brennstoff-Chem. 10. 406—07. 15/10. 1929. Pirna-Neundorf.) LOEB.

W. A. Martin, *Bemerkungen über südafrikanische Kohlen und ihre Untersuchung.* Angaben über Entstehung u. Unters. von Steinkohlen. In Natal kommen Kohlen aller Typen vor, die wichtigsten sind halbbituminöse u. bituminöse. (Journ. South African chem. Inst. 12. 64—79. Juli 1929.) BÖRNSTEIN.

E. Stansfield und J. W. Sutherland, *Die Klassifikation der kanadischen Kohlen.* Ausführung aller vorgeschlagenen oder angewandten Klassifikationsmethoden für Kohlen. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1929. 1158—86. Okt. 1929. Edmonton, Alta. Scientific and Industrial Research Council of Alberta.) BÖRNSTEIN.

K. Yonekura, *Das Po-Tzu-Chang-Kohlenfeld von Shantung in China.* Beschreibung des Kohlenlagers u. der dort geförderten heizkräftigen u. zur Verkokung geeigneten Kohlen. (Journ. Fuel Soc. Japan 9. 1—4. Jan. 1930.) BÖRNSTEIN.

George A. Burrell, *Die technisch angewandten Hydrierungsmethoden.* Die verschiedenen, in der Erdöl-, Kohlen- u. Fettindustrie gebräuchlichen Hydrierungsverff. werden beschrieben u. der Mechanismus der Hydrierung im Zusammenhang mit den außeramerikan. Arbeiten mit zahlreichen Literaturangaben angeführt. Ein neues Verf. der Standard Oil Company, eine Kombination von Crackung u.

Hydrierung von Raffinationsrückständen bei 50—100 atü u. 400—600° in Ggw. von Katalysatoren wird als besonders aussichtsreich geschildert, da eine 100%ig. Ausbeute (Vol.-%) in bezug auf angewandte Menge Ausgangsprod. erzielt werden soll. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 21. 134—36. 245. 10/10. 1929.) LOEB.

**Kuno Ehrmann**, *Der Steinkohlenurtee und seine Verwendungsmöglichkeiten für die Kunstharz-, Lack- und Desinfektionsmittelindustrie*. Eigg. u. Verwendung des auf der Zeche Mathias Stinnes I/II bei der Verschmelzung von Steinkohlenstaub nach dem Verf. der Kohlenscheidungs-gesellschaft erhaltenen Bzn. werden diskutiert. Es gibt besonders im Gemisch mit B.V. 1:1 einen guten Motorbetriebsstoff. Der anfallende Urtee enthält ca. 40% Neutralöle. Sehr störend war bisher der Phenolgeh. von 22%. Ein Verf. ist ausgebildet worden, um diese Phenole nutzbar zu machen. Nach Entfernung des S durch Aufspaltung des organ. S u. Entfernung des H<sub>2</sub>S bleibt ein Prod. vom Kp. 180—230°, das in der Kunstharz- u. Lackindustrie Verwendung findet. Seine höhersd. Bestandteile Kp. 230—280°, werden als Desinfektionsmittel mit sehr guter Wrkg. verwandt. Es werden genauere Angaben über die Desinfektionswrkg. im Vergleich mit anderen Desinfektionsmitteln gemacht. (Brennstoff-Chem. 10. 405—06. 15/10. 1929. Essen.) LOEB.

**J. P. de Wet**, *Die Verkokung von Saskatchewan-Braunkohle*. Die der „Western Dominion Collieries of Winnipeg“ gehörende Anlage zur Verkokung von Braunkohle nach dem LURGI-Verf. wird beschrieben u. das Verf. erläutert. Kurze histor. Übersicht des von HUBMANN von der Lurgi-Gesellschaft entwickelten Verf. — Vorteile des Prozesses: hohe Ausbeute, größere Lebensdauer, besserer Wärmeaustausch in den Öfen durch Innenbeheizung. Als wichtig wurde genaue Temp.-Kontrolle erkannt. Deshalb ward auch die Trocknung u. Verkokung u. die eigentliche Verkokung getrennt vorgenommen. Da Stahl oder feuerfestes Material als Überhitzermaterial sich schnell verbrauchen, wurde durch die beim Verkoken anfallenden Gase selbst getrocknet bzw. durch teilweise Verbrennung dieser Gase die notwendige Temp. erzeugt. Im Ofen vollzieht sich der Prozeß in drei Stufen: Zuerst wird die Rohbraunkohle bei 300° getrocknet, wobei der H<sub>2</sub>O-Geh. von 33% auf 5% sinkt. Dann wird im „Carbonizer“ bei 600—800° verkocht; schließlich in der Kühlkammer durch das ankommende Gas gekühlt, gleichzeitig das dazu verwandte Gas vorgewärmt. (Canadian Mining Journ. 50. 958—60. 11/10. 1929.) LOEB.

**Roman Borkowski**, *Humifizierung von Torfformationen auf dem Versuchsterrain von Dublany*. Durch Best. der Huminsäuren wurde der Grad der Humifizierung in verschiedenen Tiefen der Torflager von Dublany untersucht. Die Humifikation nimmt mit dem Alter zu. Der Grad der Humifikation variiert bis zu einer Tiefe von 150 cm nur in engen Grenzen. Unter dieser Tiefe steigt er plötzlich. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 23. 63—92. 1930.) SCHÖNFELD.

**C. R. Wagner**, *Cracken von Rohöldampf*. Durch Anwendung der Crackung in der Dampfphase wird die Ausbeute an Motorbetriebsstoff erhöht u. ein klopfester Stoff erhalten. Zeichnung u. Vers.-Tabelle im Text. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 8. No. 11. 80—82. 86. Nov. 1929.) LOEB.

**Gh. Sava**, *Die Anwendung des Crackverfahrens auf die Umwandlung der Petroleum-derivate*. Vortrag. Ausführlicher Bericht über die histor. Entwicklung der Crackverf. u. die jetzt benutzten Verf. Die theoret. Grundlagen werden diskutiert. Dann werden detaillierte Angaben über die in Rumänien angewandten Methoden gemacht. Zahlreiche Tabellen u. Literaturangaben. (Analele Minelor din România 12. 513—22. 563—74. 13. 23—36. Jan. 1930.) LOEB.

**H. J. Jones**, *Vorläufige Mitteilung über die Anwendung der Wasserdampfdestillation für A-Kohle-Versuche*. Das Austreiben von absorbierten Gasolinbestandteilen aus A-Kohle mit Wasserdampf anstatt wie bisher mit Glycerin wird krit. verglichen u. der Wasserdampf-methode der Vorzug gegeben. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 8. No. 11. 60—62. Nov. 1929.) LOEB.

**Ralph E. Goode**, *Rückgewinnung von Bleiglätte aus Schlämmen. Anwendung von flüssigem Chlor im „T.-C.-Prozeß“ beim Behandeln von Plumbiten bei der „American Refinery“*. Billiges Verfahren. Zur Wiedergewinnung des beim Entschwefeln von Petroleumdestillaten oder von Crackölen verbrauchten PbO, das als PbS oder als anderes Pb-Deriv. vorliegt, wird eine Aufschlammung des PbS usw. in einer verd. HCl mit Cl behandelt. Es wird dabei sehr fein verteilter S, der auf der Fl. schwimmt, gewonnen. Das PbO sammelt sich in fein verteiltem Zustand am Boden des Reaktionsgefäßes. Der Prozeß wird als Oxydation durch primär aus dem Cl gebildete HClO

angesehen. Schemat. Darst. der Apparatur im Text. (Oil Gas Journ. 28. No. 23. 46. 148. 24/10. 1929.) LOEB.

G. A. Burrell und R. P. Mase, *Entgasen, Fraktionieren und Lagern von Druckdestillaten*. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 11. 77—80. Nov. 1929. — C. 1930. I. 1412.) LOEB.

—, *Steigerung der Leistungsfähigkeit eines Gasolinwerkes durch Temperaturkontrolle*. Genaue Temp.-Kontrolle in den verschiedenen Phasen des Gewinnungs- u. Dest.-Prozesses einer Erdölgewinnungsanlage des nordamerikan. Erdölgebiets von Seminola, Oklahoma, ermöglicht eine wesentliche Steigerung der Ausbeuten. Tabelle für die Temp.-Kontrolle u. Angaben über die techn. Einrichtungen im Text. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. No. 9. 60—62. Sept. 1929.) LOEB.

I. J. Postowski und B. P. Lugowkin, *Pyrogene Zersetzung der Paraffinfraktion aus Tscheljabinsker Steinkohlenurteer*. Das für die Crackverss. verwendete Öl (aus Tscheljabinsker Braunkohlenurteer) hatte folgende Konstanten: D. 0,9419, Siedebeginn 220°, Phenole 38%, Paraffin 7,3%, Heizwert 8910 cal. Das Öl wurde im IPATJEW-App. u. unter H<sub>2</sub>-Druck gcrackt. Beim Cracken in der fl. Phase fand starke Gas- u. Koksblgd. statt. Bei der Druckhydrierung wurde die Ausbeute an fl. Brennstoffen nicht erhöht. Günstigere Resultate wurden bei der Zers. der Paraffinfraktion in der Gasphase erzielt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 6. 1498—1500. 15/10. 1929.) SCHÖNFELD.

H. L. Kauffman, *Versuchsergebnisse beim Ausschmelzen von Rohwachs*. Die Fabrikation von Paraffinwachs aus Rohwachs wird beschrieben. Experimente zur Erhöhung der Ausbeute zeigen den Einfluß einer langsamen Abkühlung vor dem Ausschmelzen. Auch ein plötzliches Abkühlen in Eiswasser zeigt eine etwa 10%ig. Steigerung der Ausbeute. Tabellen im Text. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. No. 9. 74—76. Sept. 1929.) LOEB.

J. Wegrin, *Schmieröltechnik. Bright Stocks*. Herst. nach verschiedenen Verff. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. Mineralöle 2. 136—37. 168—69. 4/12. 1929.) TYPKE.

Earl Petty, *Anwendung der Vakuumdestillation bei der Herstellung von Schmierölen*. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. No. 11. 90—100. Nov. 1929. — C. 1930. I. 1878.) LOEB.

Fred. C. Otto, *Einfluß der Feuchtigkeit bei der Herstellung von Calciumschmierem*. Ein Schwanken des Feuchtigkeitsgeh. zwischen 0,8—1,8% beeinflußt nicht die Beschaffenheit des Prod. Tabellen im Text. (Oil Gas Journ. 28. No. 26. 46. 166—70. 14/11. 1929.) LOEB.

—, *Harzbestandteile in Schmierölen und ihr Einfluß auf Stahl*. Die Methoden zur Best. der Harzbestandteile u. der verharzenden Bestandteile werden genannt. Die Adhäsion an Metallen wird durch Harzbestandteile erhöht. Dadurch wird das Metall besser vor Oxydation geschützt. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. No. 10. 81—82. Okt. 1929.) LOEB.

Robert Nowotny, *Trogtränkung von Holzmasten mit Hilfe des Anstechverfahrens*. Verss. über die Anwendung des Anstechverf. bei der Trogtränkung von Holzmasten, z. B. bei der Cyanisierung, ergaben, daß durch passende Wahl des Stichplanes u. der Anstechtiefe es möglich ist, die Durchtränkung in gewünschter Weise auch bei der Fichte zu erreichen. Die Resultate werden an einigen Photographien veranschaulicht. (Ztschr. angew. Chem. 42. 717—21. 6/7. 1929.) BRAUNS.

G. Dupont, I. L. Lussaud und J. Allard, *Praktische Untersuchung am Gaserzeuger. Über die Vergasung bei verschiedenen Temperaturen destillierten Holzes*. III. Teil. (Vgl. C. 1929. I. 2497.) Vff. haben in einer Vers.-Apparatur bei verschiedenen Temp., zwischen 275 u. 550°, verkohltes u. ungetrocknetes Fichtenholz vergast u. die Mengen, Zus. u. Wärmewerte der fl. u. gasförmigen Dest.-Prodd. bestimmt. Dabei erhielten sie die besten Ergebnisse aus dem bei niedriger Temp., speziell bei 300°, dest. Holze. (Bull. Inst. Pin 1929. 323—26. 15/12. 1929. Institut du Pin mit Unterstützung des Office national der Combustibles liquides.) BÖRNSTEIN.

Louis, *Über die Benutzung von Methyl- und Äthylalkohol als Motoröl*. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 4. 183—274. April 1929. — C. 1929. II. 1998.) BÖRNSTEIN.

W. F. Seyer und J. Stanley Allen, *Jodzahlen von Schmierölen vor und nach der Verwendung in Automobilmotoren*. (Vgl. auch C. 1929. II. 2284.) Vff. untersuchten Schmieröle vor u. nach der Benutzung in Motoren durch Best. der J-Zahl unter geringer Abänderung der HÜBLschen Vorschrift bei der Temp. des schmelzenden Eises

u. fanden in fast allen 61 Proben eine geringere Zahl nach dem Gebrauch als vorher. Das kann z. T. durch Verdünnung mit Bzn., aber auch durch Verschwinden eines Teiles der ungesätt. KW-stoffe, die leichter oxydabel sind, durch Vergasung oder durch Oxydation zu unl. Schlamm veranlaßt sein. Die stärkste Veränderung trat innerhalb der ersten 500 (engl.) Meilen Fahrt der Wagen ein. (Ind. engin. Chem. 21. 793—94. Aug. 1929.) BÖRNSTEIN.

**Rich. Ammon**, *Die Prüfung der technischen Schmiermittel*. Die üblichen Bestimmungsmethoden werden besprochen. (Ölmarkt 12. 26—28. 28/1. 1930.) TYPKE.

**Ernst W. Steinitz**, *Die Wertbestimmung von Schmiermitteln*. Besprechung der Untersuchungsmethoden. (Zement 19. 38—40. 62—63. 9/1. 1930.) TYPKE.

**John C. Jennings**, *Die Entwicklung moderner Untersuchungsmethoden für Schmieröle*. Zusammenfassender Bericht über die Best.-Methoden der Viscosität, des Stockpunktes, der Verkokungszahl, Entmischbarkeit, Öligkeit, Oxydierbarkeit u. Haltbarkeit von Schmierölen. Zahlreiche Literaturangaben im Text. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 1104—09. 1128—32. 22/11. 1929.) LOEB.

**C. I. Kelly**, *Schmieröle: Rückstandsbestimmung nach der Ramsbottommethode*. Nach kurzem Überblick über die bisher verwandten Methoden geht Vf. näher auf den CONRADSON-Test ein, dessen Fehlerquellen diskutiert werden. Der neue App. nach RAMSBOTTOM wird eingehend behandelt u. die Vorteile dieser Methode gegenüber der von CONRADSON hervorgehoben. Schemat. Skizzen, Kurven u. Tabellen im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 15. 495—515. Okt. 1929.) CONRAD.

**Ernst Kaudela**, *Über den „Schwefelsäuretest“ bei Motorbenzol*. Die in Deutschland als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Test bekannte Motorbenzolprobe wird als falsch bezeichnet, da die für diese Probe notwendige Vorreinigung des Bzl. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Verbrennung wertvolle Bestandteile des Bzl. zerstört. Die Menge der Harzbildner im Brennstoff wird als Kriterium für die Brauchbarkeit eines Brennstoffs angesehen. Vf. schlägt deshalb eine Abdampfprobe als Test vor. (Brennstoff-Chem. 10. 404—05. 15/10. 1929. Wien-Leopoldsdau.) LOEB.

**Earl Bartholomew**, *Klopfwertbestimmung*. An Hand von Abbildungen u. Kurven werden die Methoden der Klopfwertbest., wie sie bei der Ethyl-Gasoline-Corp. angewendet werden, aufgeführt. Die verschiedenen Typen der Prüfmaschinen werden besprochen u. Forderungen an eine allen Ansprüchen gerechtwerdende Apparatur aufgeführt. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 22. 32—33. 17/10. 1929.) CONRAD.

**Earl Bartholomew**, *Fortschritte in der Bestimmung des Brennstoffklopfens*. Vf. gibt histor. Überblick über die Entw. der Verf. zur Best. des Klopfwertes. Von dem neuesten Typ eines wassergekühlten Prüfmotors werden Abbildungen u. nähere Einzelheiten gegeben. Verss. mit *Bleitetraäthyl* zeigen den großen Einfluß der Temp. auf die Wirksamkeit des Antiklopfmittels. (National Petroleum News 21. Nr. 42. 37—40. 16/10. 1929.) CONRAD.

—, *Klopfwerte von Motorentreibstoffen*. Dem Bedürfnis nach kleineren App. zur Prüfung von Brennstoffen kommt die ARMSTRONG-WHITWORTH-Maschine, die für alle Methoden der Klopfwertbest. zu verwenden ist, entgegen. Genaue Beschreibung der Bauart, Abmessungen u. Wirkungsweise wird gegeben u. durch Abbildungen erläutert. (Petroleum Times 22. 1021—23. 23/11. 1929.) CONRAD.

**M. J. Leahy**, *Schnellmethode zur Bestimmung von schwefelreichen Gasen in Erdölfeldern*. In einem dem ORSAT-MÜNCKE ähnlichen App. zur Best. von Rauchgasen werden genau 100ccm des zu untersuchenden Gases durch eine J-KJ-Lsg. zur Best. von H<sub>2</sub>S u. durch eine konz. KOH-Lsg. zur Best. von CO<sub>2</sub> geschickt. Der Einfluß des H<sub>2</sub>S-Geh. der Luft wird durch direkten Anschluß der Apparatur an die Gasquelle vermieden. Die Best. des Gasolinh. geschieht in üblicher Weise mit A-Kohle. Durch Best. der D. mit der Ausströmungsmethode wird ungefähr der Geh. an Gasolin bestimmt. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. No. 10. 79—80. Okt. 1929.) LOEB.

**K. Beuthner**, Krefeld, **M. Klönne** und **M. Klönne**, Dortmund, *Koksofen*. Die Dest.-Prodd. sollen durch eine Leitung am Boden der Kammer abgezogen werden. Die Gasableitung ist mit einer Reinigungskammer versehen u. führt zu einem Sammelbehälter. Am Boden der Ofenkammer mündet ferner eine Leitung zur Zuführung von Dampf zwecks Bldg. von Wassergas, das am oberen Ende des Ofens durch eine Leitung abgeleitet u. in die Gasleitung eingeführt werden kann. (E. P. 322 351 vom 11/12. 1928, ausg. 27/12. 1929.) DERSIN.



Paul Girard, Fernand Petit und Albert Charbonneau, Paris, *Destillation fester Brennstoffe* bei Temp. zwischen 300 u. 650° in Ggw. oxydierend wirkender Stoffe, wie z. B.  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , u. unter dem Einfluß elektr. Hochfrequenzentladungen. Dadurch soll die Ausbeute an niedrig sd. KW-stoffen erhöht werden. Man erhitzt z. B. Lignit mit 4% S, 20% W. u. 25% flüchtigen Bestandteilen in einer Retorte unter Zusatz von 2%  $MnO_2$  unter Einw. elektr. Hochfrequenzentladungen auf etwa 300°. Man erhält 9% von unter 250° sd. KW-stoffen, die wenig ungesätt. Verb. enthalten. Der von 180 bis 250° sd. Anteil enthält kein Phenol. (F. P. 34 566 vom 3/11. 1927, ausg. 9/9. 1929. Zus. zu F. P. 646 439; C. 1929. I. 712. — E. P. 299 861 vom 16/5. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. F. Prior. 3/11. 1927.) DERSIN.

Edgar Rouse Sutcliffe, Leigh, England, *Verfahren und Vorrichtung zum Destillieren kohlehaltiger Stoffe*. (D. R. P. 490 115 Kl. 26a vom 28/9. 1926, ausg. 4/2. 1930. E. Prior. 28/9., 30/9. 1925 u. 28/6. 1926. — C. 1928. II. 1735 [Schwz. P. 125 669].) DERS.

N. V. Silica en Ovenbouw Mij und W. Hiby, Haag, Holland, *Verkokung von Kohle*. Der Koksofen wird mit kokender Kohle so beschickt, daß an der Entladungsseite ein Zwischenraum bleibt, der mit nicht kokender Kohle oder Briquets beschickt wird, die ihre Gestalt bei der Verkokung behalten u. keinen zusammenhängenden Kokskuchen bilden. Die keilförmige M. des Kokses der nicht backenden Brennstoffe wird entladen, wenn die Ofentür geöffnet wird u. kann vor dem Ausstoß der Gesamtkoksmasse entfernt werden. (E. P. 322 341 vom 3/12. 1928, ausg. 27/12. 1929.) DERSIN.

A. Z. A. Hèreng, *Tiefemperaturverkokung fester Brennstoffe*. Die Kohle wird bei 600—650°, nachdem sie getrocknet ist, durch eine erhitzte Kammer auf einem offenen endlosen Kettenrost geführt. Der gewonnene Halbkoks wird entweder zur Dampferzeugung verbrannt oder in einem Wassergasgenerator vergast (5 Abbildungen). (E. P. 322 332 vom 26/11. 1928, ausg. 27/12. 1929.) DERSIN.

Standard Oil Comp., übert. von: Elmer H. Payne und Samuel A. Montgomery, V. St. A., *Scheidung von Ölemulsionen* durch Zusatz von 0,25 bis 15 Vol.-% Abfallnatronlauge, die zum Waschen von KW-stoffölen oder Gasen gedient hatte. In gleicher Weise kann eine Abfall-„Doctor“-Lsg. verwendet werden. (A. P. 1 726 309 vom 1/3. 1922, ausg. 27/8. 1929.) DERSIN.

Standard Oil Comp., V. St. A., übert. von: Elmer E. Payne, und Samuel A. Montgomery, V. St. A., *Scheidung von Ölemulsionen* durch Zusatz von Abfall-NaOH-Lauge, die zum Nachwaschen bei der Säurebehandlung von Schmierölen verwendet war. Man setzt der KW-stoffölemulsion 0,25—5% Vol.-% Abfalllauge zu u. erwärmt auf 50—90° unter Rühren. Nach dem Absetzen haben sich W. u. Öl getrennt, wobei sich eine Zwischenschicht aus Asphaltstoffen, Schmutz u. dgl. bildet. (A. P. 1 726 310 vom 1/3. 1922, ausg. 27/8. 1929.) DERSIN.

Roessler u. Hasslacher Chemical Co., übert. von: Henry Herman Storch, New York, V. St. A., *Herstellung von Methanol und eines Methanolkatalysators*. Der zur Verwendung kommende Katalysator besteht aus Cu, Mg u. Si. — 284 Tln. Natriumsilicat ( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ) u. 1000 Tln. W. werden mit 256 Tln.  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in 1000 Tln. W. vermischt. Alsdann wird eine Lsg., bestehend aus 120 Tln.  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  u. 500 Tln. W., hinzugegeben u. das Ganze unter Rühren mit 40 Tln. NaOH in 500 Tln. W. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren, Waschen u. Trocknen besteht der Nd. aus 28,3% CuO, 28,8 MgO u. 42,9%  $SiO_2$  u. nach der Red. mit  $H_2$  u. Methanol bei 150—200° aus 24% Cu, 30,5% MgO u. 45,5%  $SiO_2$ . Der Katalysator kann bis zu 50% Cu enthalten, während MgO u.  $SiO_2$  in äquimolekularen Mengen vorhanden sind. Leitet man über einen solchen Katalysator ein Gasgemisch aus CO u.  $H_2$  ( $H_2$  im Überschuß) bei 5—300 at zwischen 150—450°, so erhält man Methanol in guter Ausbeute. (A. P. 1 738 971 vom 2/8. 1927, ausg. 10/12. 1929.) ULLRICH.

Ralph L. Brown, Syracuse, New York, und William W. Odell, Pittsburgh, Pennsylvania, übert. von: Ralph H. Mc Kee und Stephen P. Burke, New York, V. St. A., *Herstellung höherer Alkohole*. Crackgase, bestehend aus ungesätt. KW-stoffen, wie Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen etc., werden mit W.-Dampf bei 300—450° u. erhöhtem Druck über einen Katalysator, wie Aluminiumoxyd, Aluminiumphosphat, Thoriumdioxid, Zirkondioxyd, Oxyde des Titans oder Vanadins, Kaolin oder andere Silicate, geleitet. Dabei entstehen Propylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol u. Hexylalkohol. (A. P. 1 738 785 vom 21/2. 1923, ausg. 10/12. 1929.) ULLRICH.

Michael Melamid, Berlin, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen von Kohle unter  $H_2$ -Druck in Gegenwart von geschmolzenem Zinn* bei Temp. < 600°. An Stelle von  $H_2$  können auch  $H_2$ -haltige Gase oder andere Schutzgase, wie  $CH_4$  oder

W.-Dampf Verwendung finden. Kohle wird in Ggw. von Sn in einem Druckgefäß mit H<sub>2</sub> erhitzt oder mit dem Gas in das Rk.-Gefäß hinein versprüht. Besonders geeignet ist feuchte *Rohbraunkohle*, deren W.-Geh. die Hydrierung unterstützt. Man kann auch ohne Anwendung von Druck arbeiten. (A. P. 1 723 431 vom 5/12. 1924, ausg. 6/8. 1929. D. Prior. 17/11. 1921.)

DERSIN.

**Jean-Marie-Félix-Daniel Florentin** und **André-Jean Kling**, Frankreich, *Gewinnung und Verwendung von tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen*. Die bei der Hydrierung von festen u. fl. Brennstoffen gebildeten schwerer kondensierbaren KW-stoffgemische, bestehend in der Hauptsache aus *Methan, Äthan, Propan, Butan*, sowie *Erdgase* werden durch Tiefkühlung verfl. u. fraktioniert zwecks Erlangung eines fl. KW-stoffgemisches bestimmter Tension, das z. B. im geschlossenen Behälter bei 15° einen Druck von 10 at entwickelt. Derartige Gemische werden in Stahlflaschen gefüllt u. dienen zum Schweißen, zu Beleuchtungszwecken u. zum Betrieb von Explosionsmotoren. Gegebenenfalls können diese KW-stoffe mit *Benzin, Alkoholen* usw. vermischt werden. (F. P. 661 828 vom 25/1. 1928, ausg. 30/7. 1929.)

R. HERBST.

**Constantin Chilowsky**, Frankreich, *Gewinnung von Gasen aus schweren Kohlenwasserstoffölen*. Die Öle werden in eine Verbrennungskammer versprüht u. unter Zutritt von vorerhitzter Luft, die gegebenenfalls mit W.-Dampf vermischt ist, unvollständig verbrannt, wonach die h. Gase u. Dämpfe zur weiteren Rk. über einen geeigneten Katalysator geleitet werden. Asphalt u. C-Abscheidungen an den Wänden u. auf dem Katalysator werden durch Überleiten von Luft bei Unterbrechung der Ölzufuhr wieder verbrannt. Modifikationen des Verf., sowie App. werden an der Hand von Zeichnungen näher beschrieben. (F. P. 661 832 vom 25/1. 1928, ausg. 30/7. 1929.)

R. HERBST.

**A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges.**, Halle a. S. (Erfinder: **Theodor Hellthaler**, **Granschütz** und **Erich Peter**, **Webau**), *Verfahren zur Herstellung bienenwachsähnlicher Substanzen aus Montanwachs*, dad. gek., daß man dasselbe zweckmäßig in gebleichtem Zustande oder in Form seiner Destillate bei Ggw. von Katalysatoren oder Kondensationsmitteln, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Bisulfaten, Sulfonsäuren usw., oder auch für sich allein mit einwertigen höheren Alkoholen, z. B. *Butyl-, Amyl-, Hexylalkohol* oder *Cyclohexanol*, unter Erwärmen zur Rk. bringt. Vor oder nach Beendigung der Rk. werden evtl. Wachse, wachsartige Stoffe, Fettsäuren u. andere Mittel zugesetzt, welche die bienenwachsähnlichen Eig. des behandelten Montanwachses weiterhin zu verbessern imstande sind. (D. R. P. 492 307 Kl. 12 o vom 12/5. 1926, ausg. 24/2. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**Westinghouse Electric & Manufacturing Co.**, übert. von: **James G. Ford**, Pennsylvania, *Reinigung gebrauchter Isolieröle, insbesondere Transformatorenöle*. Die Öle werden mit fl. SO<sub>2</sub> geschüttelt, von den ausgeschiedenen Säureharzen befreit, mit Alkali neutralisiert u. mit Fullererde gereinigt. Zum Schluß werden die Öle zwecks Verbesserung der Farbe über Fullererde filtriert. (A. P. 1 746 641 vom 6/8. 1927, ausg. 11/2. 1930.)

RICHTER.

**E. B. Warren**, London, *Wiedergewinnung von Fetten und Ölen* aus wss. Mischungen oder Emulsionen, insbesondere aus Abwässern u. Kesselspeisewasser, durch Behandlung mit vulkanisiertem oder nicht vulkanisiertem Kautschuk, z. B. in Form von Stücken oder durch Filtrieren durch eine Kautschukfilterschicht, u. durch nachfolgende Extraktion mit einem Lösungsm., z. B. *Aceton, Alkohol, Chloroform* etc. (E. P. 323 094 vom 23/11. 1928, ausg. 16/1. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**George Frederic Olsen**, Los Angeles, *Wiedergewinnung von Schmierölen aus pulverförmigen Massen, insbesondere aus Filterpresskuchen*. Die Massen werden, gegebenenfalls in der Filterpresse unter Erwärmen mit einem Petroleumkohlenwasserstoff als Lösungsm. behandelt, dessen spezif. Gewicht u. Viscosität zwischen denen des Leichtöles u. eines Schmieröles von 75 sec. S. U. bei 100° F. liegen. Das Lösungsm. wird durch fraktionierte Dest. wiedergewonnen. (A. P. 1 745 837 vom 22/1. 1927, ausg. 4/2. 1930.)

RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von festen Schmiermitteln oder konsistenten Fetten* durch Mischen von Teerölen oder tier., pflanzlichen oder Mineralölen oder Tranen oder Gemischen derselben mit den Verseifungsprodd. aus durch Oxydation gebleichtem Montanwachs. — Es werden 80 Teile Mineralöl, 5 Teile Rapsöl u. 8,5 Teile mit CrO<sub>3</sub> gebleichtes *Montanwachs* gemischt u. auf 100° erhitzt, bis die M. fl. ist. Nach dem Abkühlen auf 75° läßt man die M. in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren in 20%<sub>ig</sub>. Natronlauge fließen. Dabei bildet sich eine

Emulsion, die nach dem Erstarren sich bei 90° verflüssigt. (F. P. 674 215 vom 29/4. 1929, ausg. 24/1. 1930. D. Prior. 9/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Masa Gesellschaft mit beschränkter Haftung zur Herstellung künstlicher Oberflächen, Deutschland, *Furnieren von Möbeln o. dgl.* (F. P. 672 081 vom 26/3. 1929, ausg. 23/12. 1929. D. Prior. 27/3. 1928. — C. 1929. II. 1370 [E. P. 308 739].) GROTE.

Lester Kirschbraun und Charles B. Belknap, V. St. A., *Motortreibmittel*, bestehend aus einer Emulsion von *Naphthensäure*, W. u. *Petroleumdestillaten*, die *Gasolin*, *Kerosin* u. *Gasöl* enthalten u. die etwa 70% der Mischung ausmachen. (A. P. 1 707 019 vom 13/1. 1920, ausg. 26/3. 1929.) DERSIN.

[russ.] W. L. Bilenko, Die Gefahren des Grubengases. 2. verb. und erg. Aufl. Moskau: Staatlicher Verlag „Gostrudisdat“ 1929. (30 S.) Rbl. 0.05.

[russ.] W. L. Bilenko, Die Gefahren des Steinkohlenstaubs. 2. verb. Aufl. Moskau: Staatlicher Verlag „Gostrudisdat“ 1929. (32 S.) Rbl. 0.05.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

Louis Meunier, *Theorie der vegetabilischen Gerbung und ihre Anwendungen*. (Vgl. C. 1930. I. 1419.) Vortrag. (Cuir techn. 23. 60—68. 15/2. 1930.) STATHER.

Henry B. Merrill und J. L. Bowlus, *Die Aufnahme von Schwefelverbindungen aus Fichtenholzextrakt durch Leder*. Vff. besprechen zunächst das Ergebnis der analyt. Unters. von sieben Kalbledern, die mit Mischungen von vegetabil. Gerbmaterialein u. Fichtenholzextrakt (Sulfitecelluloseextrakt) gegerbt worden waren. Zur Unters. der Aufnahme S-haltiger Verb. durch Kollagen aus Gerbstoffmischungen, die Fichtenholzextrakt enthalten, wurden Hautpulverproben mit Lsgg. von Quebrachoextrakt u. Fichtenholzextrakt u. von Fichtenholzextrakt allein bei pH-Werten von 3,5, 4,5 u. 5,5 24 u. 96 Stdn. ausgegerbt, ausgewaschen, lufttrocken gemacht u. dann auf W., Fett, Hautsubstanz, Gesamtschwefel u. wasserl. Stoffe analysiert. Aus den Analyseergebnissen ergibt sich, daß die aus Fichtenholzextrakt durch Haut absorbierte Schwefelverb. gegen Hydrolyse sehr beständig ist, daß weiter bei jeder der Gerbmaterialeinmischungen das Verhältnis der Menge an insgesamt aufgenommenen Stoffen (Gerbstoffe + Wasserlösliches) zu der Menge aufgenommener Schwefelverb. unabhängig vom pH-Wert u. der Gerbdauer konstant ist, u. daß schließlich das Verhältnis der Menge an insgesamt aufgenommenen Stoffen zu der Menge aufgenommener Schwefelverb. prakt. gleich dem Verhältnis Gesamtgerbstoff zu Gesamtschwefelverb. in der Gerbrühe ist. Vff. schließen aus diesen Feststellungen, daß die schwefelhaltige Verb. des Fichtenholzextrakts einen integrierenden Bestandteil des Gerbstoffmol. darstellt, daß die schwefelhaltige Komponente durch langes Waschen nicht entfernt werden kann u. nicht leichter hydrolysierbar ist als der gerbende Stoff als Ganzes. (Ind. engin. Chem. 21. 1291—92. Dez. 1929.) STATHER.

—, *Über das neue beschleunigte Lederverfahren*. Beschreibung des Schnellgerbverf. von E. LUCKHAUS, nach dem die Felle in der Gerbfl., zu der synthet. Gerbmittel in gesteigertem Maße verwandt werden können, ohne gegenseitige Berührung u. ohne Beschädigung der Faserstruktur verschoben werden, wobei die Gerbfl. wechselweise der Wrkg. von Vakuum u. von komprimierter Luft ausgesetzt wird. Dadurch wird eine Gerbung in sehr kurzer Zeit ermöglicht, ohne ein überschüssiges Quantum an Gerbstoffen zu gebrauchen. Bei der Heißwasserprobe ergaben sich z. B. folgende Hautsubstanzverluste: Luckhausleder 0,7%, Vacheleder, 18 Mon. Grubengerbung 0,9%, Wildvache, Faßgerbung 0,7%. (Chem.-Ztg. 91. 877—78. 13/11. 1929.) STATH.

Henry B. Merrill und Howard Schroeder, *Der Einfluß der Temperatur auf die Chromgerbung*. Die bei der Chromgerbung auftretende Temp. wird durch die anfängliche Temp. der Blößen u. der Brühe, durch die Ausmaße des Gerbfasses u. die Menge des darin gegerbten Materials, durch das Verhältnis von Blößen zu Brühe, durch Schnelligkeit u. Dauer des Walkens u. durch die Raumtemp. beeinflusst. Vff. untersuchten den Einfluß der Temp. auf die Menge des von der Blöße bei der Chromgerbung aufgenommenen Chroms, indem sie Streifen von Kalbsblöße in einem großen Überschuß von Chrombrühe bei Temp. von 10—50° 4 Stdn. bis 5 Tage lang ausgerbten. Die in einer bestimmten Zeit von einer bestimmten Menge Hautsubstanz gebundene Chromoxydmenge steigt mit Erhöhung der Temp. sehr stark an. Die größte Zunahme erfolgt zwischen 20 u. 30°, also in dem Temp.-Bereich, in dem gewöhnlich die Chromgerbung vorgenommen wird. Die bei 30° in 8 Stdn. von Haut-

substanz aufgenommene Chrommenge ist um 60% größer als die in der gleichen Zeit bei 20° gebundene Menge. Entsprechend umgekehrt ist die zur Aufnahme einer bestimmten Chrommenge durch eine bestimmte Hautsubstanzmenge notwendige Zeit bei 20° mehr als zweimal so groß wie bei 30°. Bei 40° ausgegerbtes Leder hält die Heißwasserprobe bereits nach 8-std. Gerben aus, während bei 20° gegerbtes Leder bis zur Heißwasserbeständigkeit eine Gerbdauer von 48 Stdn. benötigt. Die scheinbare Basizität des vom Kollagen bei 20° aufgenommenen Chromsalzes ist beträchtlich niedriger als die des bei 30° aufgenommenen Chromsalzes. (Ind. engin. Chem. **21**. 1225—27. Dez. 1929.) STATHER.

**C. Otin und G. Alexa**, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Einbadchromgerbung*. Vf. untersuchen den Einfluß der Temp. auf die Menge des von Hautpulver bei der Einbadchromgerbung gebundenen Chromoxyds als Funktion der Konz. Je 10 g Hautpulver wurden mit je 200 cm verschiedenen konz. Chromsulfatlsgg. 48 Stdn. bei 25°, 32° u. 40° rotierend geschüttelt, abgesaugt, mit 200 cm dest. W. ausgewaschen u. Restbrühen u. Waschwasser auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SO<sub>3</sub> analysiert. In allen Fällen nimmt mit ansteigender Konz. der Gerblsg. die Menge des gel. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SO<sub>3</sub> regelmäßig zu. Erhöhung der Temp. erhöht die bei gleicher Konz. aufgenommene Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. SO<sub>3</sub>-Menge, besonders in verdünnten Lsgg. Der die Chromaufnahme begünstigende Einfluß der Temp. ist auf eine Begünstigung der Hydrolyse der Chromsalzlsgg., auf die Erniedrigung der Ausflockungszahl der Brühen u. die Bldg. stärker bas. Chromsalze zurückzuführen. (Cuir techn. **23**. 53—56. 1/2. 1930. Jassy, Univ., Labor. f. chem. Technologie.) STATH.

**Köhler**, *Die Gerbung und Zurichtung von Reptilienhäuten*. Vf. beschreibt zunächst die verschiedenen für die Lederherst. in Betracht kommenden Schlangen-, Eidechsen- u. Froschhäute, beschreibt den Fang der Reptilien u. die Konservierung der Reptilienhäute u. behandelt dann ausführlich das Weichen, Äschern der Häute u. die verschiedenen Gerbmethode: vegetabil. Gerbung, Gerbung mit synthet. Gerbstoffen, Chromgerbung, Alaungerbung u. Formaldehydgerbung, sowie die Zurichte- u. Färbemethoden für Reptillleder. (Cuir techn. **23**. 49—52. 1/2. 1930. Prag, Hauptvers. der I. S. L. T. C.) STATHER.

**Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly**, *Der Einfluß verschiedener Säuren auf die Bindung von Mimosenrindengerbstoff durch Hautpulver*. Vf. untersuchen die Aufnahme von Mimosenrindengerbstoff als Funktion des p<sub>H</sub>-Werts der Lsg. u. der Natur der zugefügten Säure. Sowohl bei 6-std. wie bei 24-std. Gerbdauer variiert die Menge des bei einem bestimmten p<sub>H</sub>-Wert aufgenommenen Gerbstoffs mit der Natur der verwandten Säure. Innerhalb des p<sub>H</sub>-Bereichs 2,5—3,0 nimmt die Gerbintensität in folgender Reihenfolge der Säuren ab: Essigsäure, Milchsäure, Bernstein-säure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Monochloressigsäure, Salzsäure. (Ind. engin. Chem. **21**. 697—98. Juli 1929. New York, Columbia Univ., Chem. Labor.) STATHER.

**R. Tatarskaja**, *Zur Frage der Hautpulverbereitung*. Die Herst. des Hautpulvers zeigt bei den Methoden verschiedener Autoren mit geringen Variationen dieselbe Reihe von vorbereitenden Operationen, wie sie in der Gerberei angewandt werden. Das Verf. des Vf. unterscheidet sich von den übrigen vor allem dadurch, daß einmal die Entfernung des Elastins mechan. durch Spaltung vorgenommen u. daß weiter die rohe Haut durch kurzes Eintauchen in eine schwache Alkalilsg. in einen Quellungs-zustand gebracht wird, der die Zerkleinerung erleichtert. Die vollständige Ent-äschung hat eine Vergrößerung des Quellvermögens zur Folge, eine Verminderung der Quellung kann durch gelinde Behandlung des Kollagens vor dem Trocknen mit Formaldehyd, mit Salzen schwerer Metalle u. mit Chromsalzen erreicht werden. Der Einfluß einer Behandlung des Kollagens mit minimalen Mengen von Formaldehyd u. Bleiacetat auf das Absorptionsvermögen äußert sich je nach der Konz. der zu ent-gerbenden Lsg. verschieden, der Einfluß ist bei Analysenstärke der Lsg. gering, bei konz. Lsgg. tritt eine Verringerung des Absorptionsvermögens ein. Die Chromierung des Kollagens vor oder nach dem Trocknen ist ohne Einfluß auf die Nichtgerbstoff-aufnahme aus analysenstarken Lsgg. Unter den üblichen Analysenbedingungen nimmt Hautpulver etwa 50% der in Lsg. vorhandenen sauren Nichtgerbstoffe auf; die Aufnahme vergrößert sich bei anhaltender Vorbehandlung mit Alkali. Energ. Bearbeitung mit Alkali bedingt eine Verminderung des N-Geh. im Kollagen u. eine Gelatinierung. Für die Gewinnung eines beständigen u. gleichartigen Hautpulverpräparats ist die Vermeidung einer starken Alkali- oder Säurebehandlung sowie einer

Temp.-Erhöhung Vorbedingung. (Collegium 12. 644—51. 1929. Leningrad, Labor. für Gerbstoffe des Staatl. Inst. f. angew. Chem.) STATHER.

**Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly**, *Der Einfluß der Vorbehandlung von Hautpulver auf seine Hydrolyse durch gesättigte Calciumhydroxydlösungen*. Vff. untersuchten die Frage, ob eine Trocknung oder Anfeuchtung des Hautpulvers oder eine Behandlung mit Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen einen Einfluß auf den Verlust an Hautsubstanz bei der nachfolgenden Behandlung mit gesätt. Calciumhydroxydls. ausübe. Hautpulverproben wurden bei 40°, Zimmertemp. u. 37,5° 190 Tage lang über Schwefelsäure mit 0, 50 u. 100% Feuchtigkeit aufbewahrt, bzw. 84 Wochen bei Zimmertemp. mit gesätt. Lsgg. von Natriumsulfat bzw. Natriumchlorid behandelt, dann nach Auswaschen u. Trocknen mit gesätt. Kalkwasser behandelt u. in bestimmten Abständen die Menge des in Lsg. gegangenen N ermittelt. Vorangehende Entwässerung des Hautpulvers bewirkt deutlich eine stärkere Hydrolyse in Kalkwasser. Natriumsulfatvorbehandeltes Hautpulver wird in gesätt. Kalkwasser leichter hydrolysiert als natriumchloridvorbehandeltes. (Ind. engin. Chem. 21. 701—02. Juli 1929.) STATHER.

**L. Althausen**, *Nochmals über das Beizen*. (Vgl. C. 1930. I. 784.) Vff. vertritt erneut die Meinung, daß beim Beizen unter vorheriger Entkalkung auch bei Anwendung von Puffern stets Ungleichmäßigkeiten in Ober- u. Mittelschichten der Blößen auftreten. (Ledertechn. Rdsch. 22. 1—2. 31/1. 1930.) STATHER.

—, *Chromsohlenleder und Chromriemenleder, ihre Mängel und deren Beseitigung*. Es werden die durch die leichte Feuchtigkeitsaufnahme bedingten Nachteile von Chromsollenleder u. Chromriemenleder besprochen u. das Präparat *Lipon C* als Mittel zur Herabsetzung der Benetzungsfähigkeit empfohlen u. seine Anwendung genauer beschrieben. (Gerber 56. 21. 10/2. 1930.) STATHER.

**Leopold Pollak**, *Neue Gerbmateriale und Hilfsstoffe für die Gerbindustrie*. (Ledertechn. Rdsch. 22. 3—5. 31/1. 1930. — C. 1930. I. 1573.) STATHER.

**M. de la Bruère**, *Die Diffusion von Eichenextrakt und Kastaniextrakt in Gelatinegallerten*. Vff. untersuchte die Diffusion von Eichenextrakt u. Kastaniextrakt in Gelatinegallerten hinsichtlich des äußeren Aussehens. Während Kastaniextrakt unter Bldg. einer braunen u. weißen Marmorierung in die Gallerte eindringt, nimmt beim Eichenextrakt der Farbton vom dunklen reinen Extrakt nach der hellen reinen Gallerte allmählich ab. Die Unterschiedlichkeit der beiden Extrakte ist auf ihren verschiedenen natürlichen p<sub>H</sub>-Wert zurückzuführen; werden beide auf den gleichen p<sub>H</sub>-Wert gebracht, so geben sie die gleichen Diffusionsbilder in Gelatinegallerten. (Cuir techn. 23. 73—75. 15/2. 1930. Soc. Anciens Etabl. Uve Paul Gondolo.) STATH.

**N. Kotelnikow und J. Bass**, *Zur Methode der fraktionierten Peptisation pflanzlicher Gerbbrühen*. Vff. behandeln zunächst die Nachteile der von STIASNY (C. 1924. I. 1727) benutzten Methode der fraktionierten Aussalzung von Gerbstoffen u. ermitteln, daß die nach LÖWENTHAL erhaltenen Oxydationswerte in den meisten Fällen in keinem direkten Verhältnis zur Gewichtsmenge der Gerbstoffe verschiedener Aussalzungsfractionen sogar ein u. derselben Brühe stehen. Die exakteste Methode zur quantitativen Unters. der Fraktionen ist die Gewichtsmethode. Zu bestimmten Brühemengen wird soviel NaCl zugesetzt, daß ein ganz geringer Teil ungelöst bleibt, die ausgeschiedenen Koagulate auf SCHOTTsche Glasfilter gebracht u. nacheinander mit einer gesätt., einer auf das Doppelte u. einer auf das Achtfache verdünnten Kochsalzls. bis zum Ausbleiben der Eisenchloridrk. durchspült. Das durchspülte Koagulat wird in einem Meßkolben aufgefüllt u. auf Salz u. Gerbstoffge. untersucht. Die Methode ergibt Werte für die „Stabilität“ einer Gerbbrühe. Auch die Peptisation von Trockenrückständen kann zur Beurteilung von Gerbbrühen herangezogen werden. Vff. haben nach den angegebenen Methoden Extrakte aus Eichenlohe, Weidenrinde, Valonea, Myrobalanen, Mimosa u. Mangrove untersucht u. die besten Ergebnisse im Sinne von „Stabilität“ bei Valonea festgestellt. Die Unters. von Betriebsbrühen ergab, daß die Brühe während ihrer Verwendung stabiler wird. Die Peptisationsmethode von Trockenrückständen bei der Unters. des Grubengerbprozesses führte zu dem Ergebnis, daß aus der Lohe zuerst hochstabile Gerbstofffraktionen extrahiert werden u. in den darauffolgenden Fraktionen mehr u. mehr weniger stabile Gerbstoffe hinzukommen. (Collegium 12. 637—43. 1929.) STATHER.

**Arthur W. Thomas und Margaret W. Kelly**, *Die Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen*. Vff. untersuchen die Gerbung mit synthet. Gerbstoffen in Kombination mit natürlichen Gerbstoffen als Funktion der Acidität, die bei Zusatz von synthet.

Gerbstoffen zu natürlichen Gerbstofflsgg. entsteht. Hautpulverproben von je 2,0 g Trockensubstanz wurden 24 Stdn. mit je 200 ccm von Mischungen von Quebracholsg. u. Mimosenrindenextrakt mit dem synthet. Gerbstoff „Leukanol“ gegerbt u. die aufgenommene Gerbstoffmenge nach WILSON-KERN ermittelt. Nach den Versuchsergebnissen bewirken geringe Mengen des synthet. Gerbstoffs in einer Quebracholsg. eine Erhöhung der in einer bestimmten Zeit aufgenommenen Gerbstoffmenge gegenüber einer reinen Quebracholsg. vom gleichen  $p_H$  wie die Mischung. Wird die Menge des synthet. Gerbstoffs in der Quebracholsg. erhöht, so ist die in einer bestimmten Zeit aus der Mischlsg. aufgenommene Gerbstoffmenge geringer als die aus reiner Quebracholsg. oder einer Quebracholsg. mit Natriumsulfatzusatz vom gleichen  $p_H$  aufgenommene Gerbstoffmenge. Im Falle des Mimosenrindenextrakts war die aus dem reinen Extrakt beim gleichen  $p_H$ -Wert aufgenommene Gerbstoffmenge größer als die aus der Mischung mit synthet. Gerbstoff aufgenommene Menge, wenngleich letztere größer war als die aus Mimosenrindenextrakt mit Natriumsulfatzusatz aufgenommene Menge. Der Zusatz synthet. Gerbstoffe zu vegetabil. Gerbmateriale hat den Vorteil, den  $p_H$  vegetabil. Gerbrühen herabzusetzen u. dadurch die Gerbstoffaufnahme durch Haut zu erhöhen. Diese Erhöhung der Gerbstoffaufnahme ist größer, als sie durch Herabsetzung des  $p_H$ -Werts in reinen vegetabil. Gerbrühen auch bei Ggw. von Natriumsulfat erreicht werden kann. (Ind. engin. Chem. 21. 698—701. Juli 1929. New York, Columbia Univ. Chem. Labor.)

STATHER.

**A. T. Hough**, *Notiz zur Lederanalyse*. Vf. legt dar, daß die im Journ. Intern. Soc. Leather Trades Chemists 13 [1929]. 355 vorgeschlagene offizielle Methode der Lederanalyse bei der Best. der Asche ungenaue Werte liefert, da die Werte für die l. Aschenbestandteile oft höher liegen als die der Gesamtasche. Nach Ansicht des Vf. muß der Geh. an unl. Aschenbestandteilen durch Versaschen des fettfreien u. mit W. extrahierten Lederrückstands bestimmt werden. Er empfiehlt erneut, die l. Asche mit Schwefelsäure abzurauchen u. den so erhaltenen Wert zur Errechnung des gebildeten Gerbstoffs zu verwenden. Vf. schlägt weiter vor, auch den Fettextrakt des Leders zu versaschen, da er Mineralsubstanzen in Form von Metallseifen enthalten kann. (Cuir techn. 23. 47—48. 1/2. 1930.)

STATHER.

**C. W. Nance**, London, *Herstellung von Leder*. Häute, die zum Weichen, Kälken, Entkälken u. Gerben mit Fl. behandelt werden sollen, werden in einem Autoklaven mit den Fl. unter Hochvakuum behandelt. Im Autoklaven, der mit einem zur Aufnahme der Fl. bestimmten Hilfsautoklaven verbunden ist, ist ein Gestell zum Aufhängen der Häute sowie ein darüber befindliches, mit Auslaßöffnungen versehenes Rohr zum Berieseln der Häute angeordnet. — Die Häute werden im Autoklaven zunächst durch Vakuum von Feuchtigkeit u. eingeschlossenen Gasen befreit, hierauf verd.  $Na_2S$ -Lsg. eingelassen, so daß die Häute völlig bedeckt sind u. dann unter Vakuum die Temp. auf etwa 32° eingestellt. Die Lsg. wird abgelassen u. hierauf die Kalklsg. zur Einw. auf die Häute gebracht. Die Häute werden enthaart, geschoren u. dann im Autoklaven unter Vakuum mit Boraxlsg. behandelt. Hierauf behandelt man mit W., entfernt die Luft durch Vakuum u. bringt nunmehr Gerblsgg. wachsender D. bei langsam ansteigender Temp. (von etwa 32—55°) zur Einw. auf die Häute, wobei unter Druck gearbeitet wird. Man wäscht, trocknet bei 40—55° u. imprägniert gegebenenfalls mit einem wasserdicht machenden Mittel. (E. P. 310 823 vom 1/12. 1927, ausg. 29/5. 1929.)

ALTPETER.

**Co. Industrielle des Diastases**, Paris, *Diastasepräparate*. Man fügt zu Kulturen von Schimmelpilzen, z. B. *Aspergillus oryzae*, auf Getreide 40—50% wasserfreies  $Na_2SO_4$  u. ca. 2%  $NaHCO_3$  sowie 2% Borsäure hinzu. Man erhält so ein Pulver von großer diastat. Wrkg., das z. B. in der Gerberei Verwendung finden kann. (Schwz. P. 135 466 vom 20/10. 1928, ausg. 2/12. 1929. F. Prior. 16/11. 1927.)

SCHÜTZ.

Leonid Althausen, Wegweiser der Chromgerbung. Leipzig: Deutscher Verlag 1930. (116 S.) 8°. = Chemie, Gewerbe u. Technik. Bd. 2. Lw. M. 6.—.

### XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

**Wilhelm Schück** und **Trude Antscherl**, Tschechoslowakei, *Herstellung von Schablonenbogen*. Ein poröser Träger, z. B. Japanpapier, wird mit einer schnell erstarrenden Fl., z. B. Balsam, Ceresinwachs, Campher o. dgl. bestrichen. Zur Erhöhung

der Elastizität u. Haltbarkeit werden Halogenfettsäuren oder Lacke, zum raschen Trocknen leicht verdunstende Fl. wie A., Äther, Bzl. o. dgl. zugesetzt. (F. P. 673 728 vom 28/8. 1928, ausg. 18/1. 1930.) GROTE.

D. Gestetner, Ltd., London, übert. von: Armand de Waele, London, *Schablonenbogen*. (A. P. 1 744 755 vom 6/7. 1927, ausg. 28/1. 1930. E. Prior. 8/7. 1926. — C. 1928. II. 1413.) GROTE.

Nicolas Treskine, Frankreich, Seine, *Masse für Schablonenblätter*, bestehend aus 10 Liter *Glycerin*, 2,5 kg Gelatine u. 750 g gepulvertem *Kaolin*— Der M., die sehr haltbar ist, kann noch ein Farbstoff, z. B. Englischrot, zugesetzt werden. (F. P. 674 277 vom 30/4. 1929, ausg. 27/1. 1930. Span. Prior. 13/3. 1929.) GROTE.

Auguste François Oreste Nardi, Frankreich, *Vervielfältigung von Schriftstücken o. dgl.*, indem ein geschriebenes Original auf eine präparierte Glas-, Porzellan- oder Emailfläche umgedruckt wird, worauf diese entwickelt u. zum Herstellen von Abzügen verwendet werden kann. Das Originalpapier wird vor dem Beschriften oder Bedrucken mit einer Mischung aus  $\text{NH}_4$ -Salzen, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  u. Wachs, Stearin o. dgl. überzogen. (F. P. 665 319 vom 19/3. 1928, ausg. 17/9. 1929.) GROTE.

Willy Lüthy, Dättwil, Aargau, Schweiz, *Bodenwiche*, dad. gek., daß sie Rosenwachs als einen angenehmen Geruch verbreitenden Bestandteil enthält. — Z. B. werden 100 Teile einer aus Ceresin, Carnaubawachs u. flüchtigen Lösungsm. bestehenden Wiche mit 3 Teilen Rosenwachs versetzt. (Schwz. P. 135 750 vom 14/6. 1928, ausg. 16/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polierpulver*, erhalten durch Zusammenschmelzen von Gemischen von Wachsen, Harzen u. KW-stoffen von wachsartiger Natur, die zum größten Teil aus gebleichtem Montanwachs oder Umwandlungsprod. desselben bestehen, unter Zusatz von Farbstoffen. Das Prod. wird aufgespritzt. (E. P. 323 279 vom 4/10. 1928, ausg. 23/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

Louis Meylan, Lausanne, *Poliermittel*, bestehend aus 10 Teilen Melassepulver, 1 Teil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 15 Teilen Seifenpulver. (Schwz. P. 135 697 vom 20/12. 1928, ausg. 2/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

S. H. Dennington, Suffolk, England, *Lederpolitur*, bestehend aus einem Gemisch von Lithopon,  $\text{BaSO}_4$ , Fe-Oxyd, Elfenbeinschwarz, tier., pflanzlichen oder Mineralölen oder Fetten, vegetabil. oder Mineralwachsen oder Gemischen derselben. (E. P. 322 970 vom 7/3. 1929, ausg. 9/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

S. H. Dennington, Suffolk, England, *Lacklederpolitur*, bestehend aus einem Gemisch von Fe-Ca-Phosphat, Elfenbein- u. Tierkohlepulver, vegetabil. oder Mineralölen oder Fetten, vegetabil. oder Mineralwachsen oder Gemischen derselben. (E. P. 322 969 vom 7/3. 1929, ausg. 9/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

Gaston Henri Ganachaud, Loire-Inférieure, Frankreich, *Mittel zum Entfernen von Rostflecken aus Wäsche*. Es besteht aus einer Lsg. von Oxalsäure in W. (F. P. 667 627 vom 14/11. 1928, ausg. 18/10. 1929.) FRANZ.

Debbertin & Co., Deutschland, *Reinigen und Konservieren von Pelz*. Man verwendet hierzu Mischungen von Äthern, Estern, Alkoholen,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , Citronensäure, Galle u. Lavendelöl; durch die Behandlung mit dieser Mischung wird das Pelzwerk gereinigt, die Färbung aufgefrischt u. die Motten vernichtet. (F. P. 664 150 vom 19/11. 1928, ausg. 29/8. 1929. Prior. 18/10. 1928.) FRANZ.

## XXIV. Photographie.

P. Lueg, *Über Sensibilisierung photographischer Platten und Aufnahmen verschiedener Spektren im nahen Ultraroten*. Es wird über Sensibilisierungs- u. Hyper sensibilisierungsverss. mit *Neocyanin* berichtet. Angabe von erprobten Rezepten. Die Erschließung des Gebietes von 9000—10 000 Å gelang durch Vorbehandlung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gegenüber dem SCHUMANN-Verf. verkürzte Badezeiten) u. anschließende Hypersensibilisierung. Kurze Erwähnung der bisher nach dem beschriebenen Verf. ausgeführten Spektralaufnahmen. (Ztschr. Physik 60. 13—19. 10/2. 1930. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Harold D. Babcock, *Eine photographische Untersuchung des Sonnenspektrums im Gebiet von 1.10 000 bis 1.11 000 Å*. Kurze Zusammenfassung der Unterr. des ultraroten Sonnenspektrums. Vf. hat photograph. durch Verwendung des *Neocyanin* als Sensibilisator 350 Linien im Gebiete von 9867—11 634 Å feststellen können. Der Arbeit ist eine interessante photograph. Aufnahme beigegeben, die mit Hilfe von Neo-

cyanin im vollkommen verdunkelten Raume mittels eines elektr. Heizkörpers, der bei so niedriger Temp. arbeitete, daß er unsichtbar blieb, erhalten wurde. (Photographic Journ. 70. 126—31. März 1930. Mount Wilson Obs.) LESZYNSKI.

G. Kögel, *Ein neuer Typ eines reinen Lichtbildes*. Es wird ein neuer Typ eines „reinen“ Lichtbildes beschrieben, d. h. eines ohne Entwickeln u. Fixieren herstellbaren Bildes. Das Grundprinzip des Verf. ist folgendes: Es wird eine lichtempfindliche farblose Substanz verwandt, die sich nach einiger Zeit rein therm. zu einem Farbstoff umlagert u. am Licht ihre Lichtempfindlichkeit u. Umlagerungsfähigkeit einbüßt. Ein solches System stellt eine Schmelze von *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Thiosinamin dar. Die nicht belichtete Säure geht nach einiger Zeit unter Mitwrg. des Thiosinamins in einen indigoiden Farbstoff über, so daß man ein blaues, lichtechtes Bild erhält. Nach dem gleichen Prinzip lassen sich andersfarbige Bilder erzeugen, doch gestattet der hohe Preis der verwendbaren Verb. keine techn. Anwendung. — Vf. hat ferner auf Papier u. Stoffen Lichtbilder — allerdings keine „reinen“ Lichtbilder — mit Hilfe der ENGLERSchen Rk. [Bldg. von Indigo u. Benzoesäure aus *o*-Nitrobenzylidenacetophenon,  $C_6H_5(NO_2)CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ ] erhalten. (Photogr. Korrespondenz 66. 29. Febr. 1930. Karlsruhe.) LESZYNSKI.

H. H. Schmidt und F. Pretschner, *Die gravimetrische Bestimmung von überschüssigem Silber in photographischen Gallerten*. (Bemerkungen zu den Einwänden von H. Arens und W. Jessien und W. Leszynski.) Gegenüber den Veröffentlichungen von ARENS u. JESSIEN u. von LESZYNSKI (C. 1930. I. 1578) halten Vff. die früher (C. 1928. II. 1415) gegebene Deutung ihrer Vers.-Ergebnisse aufrecht: Die Nachprüfung der früheren Verss., sowie Verss. über den Abbau von Emulsionen mit Hydrazinsulfat u. mit Ammoniumpersulfat u. über das Herauslösen des überschüssigen Silbers durch Dichromatschwefelsäure u. HNO<sub>3</sub> haben erneut ergeben, daß das überschüssige Silber (atomares Silber plus organ. Silberverb.) bereits ursprünglich in der Emulsion vorhanden ist u. nicht erst während des Abbaues mit HNO<sub>3</sub> durch Red. aus dem Halogensilber entsteht. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 30—34. März 1930. München, Wiss. Lab. d. Fa. O. PERUTZ, G. m. b. H.) LESZYNSKI.

H. H. Schmidt und Fritz Pretschner, *Über die chemische Natur und Entstehung der relativ hohen Silberwerte bei Chlorsilber und über eine neue Bestimmungs- und Trennungsmethode derselben durch Sedimentieren*. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1930. I. 473.) Es wird eine neue Methode zur Best. der Silberwerte in photograph. Schichten beschrieben, die darin besteht, durch Zusatz von A. oder durch Erzeugung eines Nd. von Ca-Oxalat das Halogensilber zum Sedimentieren zu bringen. Die erhaltenen klaren Filtrate sind frei von Halogensilber, so daß die Ag-Bestst. leicht durchgeführt werden können. Ein sehr rasches Sedimentieren infolge weitgehender Veränderung der Gelatine wird durch Zusatz von *Sulfosalicylsäure* zur Emulsion erreicht. [Diese übertrifft bei weitem die von LEISTNER (Diplomarbeit, Dresden 1924) empfohlenen Benzoate u. Naphthalinsulfonsäuren.] Die angegebene einfache Methode eignet sich zur Best. von Halogensilber in photograph. Schichten. — Der in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> l. Anteil des Silberwertes von AgCl entsteht bereits beim Silberungsprozeß durch Einw. von AgNO<sub>3</sub> auf Gelatine. Bei der Einw. von AgNO<sub>3</sub> auf Gelatine entsteht eine Ag-Verb. mit einem Bestandteil der Gelatine, die kein Nitrat enthält. Diese Ag-Verb. ist swl., kann aus der Gallerte nicht mehr vollkommen ausgewaschen werden u. ist l. in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Der Umsatz mit Alkalihalogeniden zu Halogensilber ist bei KCl geringer als bei KBr u. KJ. Diese Verb. wird durch den Entwickler reduziert u. ist die Ursache, warum Papieremulsionen aus reinem AgCl oder Chlorbromsilber bei längerer Entwicklung schleiern. Wird diese Ag-Verb. durch Dichromatschwefelsäure oder durch Zentrifugieren aus der Emulsion entfernt, so verschwindet auch der Schleier. Die stetige, zahlenmäßige Abnahme der Silberwerte vom AgCl zum AgJ (bei dem sogar negative Werte — also J<sup>-</sup>-Überschuß — auftreten kann) kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß der Umsatz zu Halogensilber der beim Silberungsprozeß entstehenden organ. Ag-Verb. vom AgCl zum AgJ stetig zunimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die bei der Einw. von AgNO<sub>3</sub> auf Gelatine entstehende Ag-Verb. ident. ist mit dem in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> l. Anteil des Silberwertes. Vff. halten es für möglich, daß die sich im Licht zersetzende organ. Ag-Verb. der eigentliche lichtempfindliche Bestandteil ist. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 28. 35—40. März 1930. München, Wiss. Lab. d. Fa. O. PERUTZ, G. m. b. H.) LESZ.