

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 20.

16. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur A. Noyes und Arnold O. Backman, *Eine periodische Tabelle der Struktur der Atome und ihre Beziehung zur Ionenbildung und Valenz*. In einem Diagramme, das als Abszisse die Atomnummern der Elemente 1—26 enthält, werden auf der Ordinate die Wurzeln aus den Abtrennungsarbeiten der einzelnen Elektronen aufgetragen, wie sie sich aus neueren spektroskop. Messungen ergaben. Der Quantenzustand des abgespaltenen Elektrons, sowie der Ionisierungsgrad des Atoms ist aus der verschiedenartigen Zeichnung der Punkte erkenntlich. Diese auf die Atomstruktur bezüglichen Daten werden dann den bekannten chem. Eigg. der Elemente, soweit sie Valenz u. Ionenbildg. betreffen, gegenübergestellt (Tabelle) u. daraus ersichtliche Gesetzmäßigkeiten erörtert. Es zeigt sich, daß die Abtrennungsarbeiten der einzelnen Elektronen für die Valenz nur sekundär maßgebend sind. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 737—43. GATES Chem. Lab. Californ. Inst. f. Technologie.)

CREMER.

R. D. Kleeman, *Über die Konstante des Massenwirkungsgesetzes*. Vf. weist auf Gasrkk. hin, bei denen die entstehenden Prodd. einer volumen- u. temperaturabhängigen Dissoziation unterliegen, die zu einer bisher nicht beachteten Abhängigkeit der Konstanten des MWG vom Volumen u. von der M. führen können. Die ausführlichen thermodynam. u. kinet. Betrachtungen müssen im Original nachgesehen werden. (Philos. Magazine [7] 5. 263—71. Schenectady, N. Y.-U. S. A.)

KYROPOULOS.

Friedrich Ebel und Egon Bretscher, *Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre*. I. Die Haftfestigkeit ist die Ursache dafür, daß es Atombindungen in verschieden weit fortgeschrittenem Zustande der Trennung gibt. Ein Maß für die Haftfestigkeit ist der Dissoziationsgrad oder die Dissoziationskonstante oder die mit ihr eng verknüpfte freie Energie. Die Haftfestigkeit ist demnach keine Eig. der Einzelmol., sondern des im dynam. Gleichgewicht befindlichen Molekelhaufens. Die so definierte Haftfestigkeit kann nur bei der Unters. über die Statik der Moll. fruchtbar sein, für die Dynamik ist noch der Begriff der Reaktionsfähigkeit nötig. Und zwar führen Vf. hier einen neuen Begriff, die Reaktionsfähigkeit eines einzelnen Körpers unabhängig von den Reaktionspartnern, ein. Die Reaktionsfähigkeiten $|A|$ u. $|B|$ der Körper A u. B sind definiert durch die hypothesenfreie Gleichung (1) $k = a \cdot |A| \cdot |B|$, worin k die Geschwindigkeitskonstante u. a ein Proportionalitätsfaktor ist. $|A|$ u. $|B|$ sind voneinander unabhängige Stoffkonstanten. Diese Gleichung kann experimentell geprüft werden, wenn man annimmt, daß für sehr nahe verwandte Rkk. a sich nicht ändert. Die Gleichung der Reaktionsisochoren von TRAUTZ läßt sich auf dieselbe Form bringen wie Gleichung 1, wodurch sich die Reaktionsfähigkeit als Zahlenfaktor, dessen Größe durch gewisse therm. Eigg. der Moll. bestimmt wird, darstellt. Um den Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit u. Reaktionsfähigkeit klarzulegen, wird vorausgesetzt, daß die qualitativ festgestellte Parallelität der aus stat. u. dynam. Methoden gewonnenen Angaben über die Valenzbeanspruchung organ. Reste auch quantitativ gelte. Dann folgt rein theoret. aus den Definitionen für die Haftfestigkeit u. die Reaktionsfähigkeit, daß die Geschwindigkeit, mit der sich eine Bindung bildet, von der besonderen chem. Natur ihrer Komponenten unabhängig ist. Auf Grund der Theorie von HERZFELD (Ann. Physik [4] 59. 635 [1919]), wonach die Vereinigung zweier Atome keiner Aktivierungswärme bedarf, ergibt sich zwar nicht vollständige aber doch angenäherte Proportionalität zwischen dem Verhältnis zweier Haftfestigkeiten u. dem der Reaktionsfähigkeit, wobei vom ster. Faktor abgesehen ist.

Experimenteller Teil. Zur Prüfung der Gleichung (1) ist zu zeigen, daß in 2 Reaktionspaaren $k_I = a |A| \cdot |B|$, $k_{II} = a |A| \cdot |C|$ u. $k_I' = a' |A'| \cdot |B'|$, $k_{II}' = a' |A'| \cdot |C'|$ das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten dasselbe ist, $k_I/k_{II} = k_I'/k_{II}'$. Dazu wählen Vf. die Rk. zwischen *Anilin* u. *p-Toluol-*

sulfochlorid in Ä., die über den Komplex $3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ (vgl. EBEL, C. 1927. II. 2642) verläuft, dieser reagiert weiter mit einem Mol. Anilin, wobei p-Toluolsulfanilid u. Anilinhydrochlorid gebildet wird, u. 2 Moll. Anilin wieder frei werden. Das Anilin kann auch durch *Dimethylanilin* ersetzt werden, beide Rkk. können gemeinsam verfolgt werden, wenn zu einer äth. Lsg. von p-Toluolsulfochlorid ein Gemisch von Anilin u. Dimethylanilin gegeben wird. Im Reaktionspaar I, II entspricht A dem Komplex Sulfochlorid-Anilin₃, B u. C Anilin bzw. Dimethylanilin. Für das Reaktionspaar I', II' wird statt p-Toluolsulfochlorid das *Sulfofobromid* gewählt. Nach Gleichung (1) muß das Verhältnis der Anilinrk. zur Dimethylanilinrk. beim Sulfochlorid dasselbe sein wie beim Sulfofobromid. Das wurde bestätigt. Der Mittelwert aus einer Anzahl von Verss. mit verschiedenen Konz. ergibt für den 1. Fall 2,30 für den 2. Fall 2,32. (Helv. chim. Acta 11. 281—300. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

Gösta Akerlöf, *Die Zersetzung des Diacetonalkohols durch schwächere Basen.* (Vgl. C. 1928. I. 1136.) Vf. maß die Zers.-Geschwindigkeit des Diacetonalkohols in NaCl- u. Na_2SO_4 -Lsgg. von *Ammoniak*, *Methyl-*, *Dimethyl-*, *Trimethyl-*, *Äthyl-*, *Diäthyl-* u. *Triäthylamin*, u. berechnete die Gleichgewichtskonstanten der schwachen Basen aus den Geschwindigkeitsmessungen. Die Aktivitätskoeffizienten der schwächeren Basen als Elektrolyte in Salzlsgg. können nicht unter der Annahme berechnet werden, daß eine schwache Base denselben Proportionalitätsfaktor zwischen Basenaktivität u. Rk.-Geschwindigkeit besitzt, wie eine starke. Vf. berechnete einen Korrektionsfaktor für die Aktivitätskoeffizienten aus den Rk.-Geschwindigkeiten, die in reinen wss. Lsgg. von 0,1-n. NOH u. solchen der Amine gemessen waren. Die Kurven der korrigierten mittleren Aktivitätskoeffizienten zeigen, daß der Abfall in verd. Salzlsgg. von derselben Größenordnung ist, wie sie von HARNED u. HAWKINS (C. 1928. I. 1494) für schwache Säuren in den gleichen Salzlsgg. festgestellt wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 733—44. Philadelphia [Penn.], Univ.) KINDSCHER.

S. B. Mali, *Über die Eigenschaften trockner Flüssigkeiten.* (Vgl. C. 1926. I. 846.) Wie bereits BAKER gezeigt hat, verändern sich gewisse physikal. Eigg. vieler Fll. bei intensiver Trocknung. Als Grund hierfür wird häufig angenommen, daß es sich dabei um binäre Gemische aus Komponenten verschiedenen Assoziationsgrades handelt, deren Gleichgewicht durch W.-Einfluß nach dem Vf. erst verschoben u. dann fixiert wird. Vf. macht im vorliegenden einen Ansatz zur Berechnung der Anteile der Komponenten im trockenen u. im feuchten Zustand. Hierbei werden diejenigen Fll. herangezogen, für die BAKER Siedepunkterhöhung durch Trocknen feststellte: Bzl., CS_2 , CCl_4 , A., Methylalkohol, Br, Hg, Ä. u. Propylalkohol. Zur Berechnung dient unter vereinfachenden Annahmen der bekannte thermodynam. Ansatz für die Berechnung der molekularen Siedepunkterhöhung für konz. Lsgg. Sie läuft auf eine Abschätzung der Größe der Volumkorrektur b für den gelösten Stoff hinaus u. führt den Vf. zu dem Schluß, daß in den trocknen Fll., speziell den Alkoholen u. Ä. die Molekularvoll. der weniger flüchtigen Komponente außerordentlich groß sind, verglichen mit denen der flüchtigeren. Die katalyt. Wrkg. von W. wird hierbei im Sinne von BALYS Theorie der Restaffinität aufgefaßt. Demnach sollen sich die Einzelmoll. in trocknen Fll. auf Grund dieser Restaffinitäten assoziieren u. durch Anwesenheit von W. dissoziieren. Der hierfür eingeführte Mechanismus (s. Original) führt zu einer Identität trockner u. feuchter Fll. bei sehr niedrigen Temp. (Philos. Magazine [7] 5. 609—14. Gauhati, Indien.) KYROPOULOS.

Guido Beck, *Über die Systematik der Isotopen.* Von gewissen Gesetzmäßigkeiten im Bau der leichteren Kerne, von F bis S ausgehend, gelangt Vf. zu einer Systematik der *Isotopen*, aus der sich verschiedene charakterist. Regelmäßigkeiten ergeben, die gewisse Voraussagen über noch nicht beobachtete Isotope gestatten u. wahrscheinlich einige Anhaltspunkte über den Bau der Atomkerne geben. Die Isotopen bis zur Ordnungszahl 60 werden in eine Tabelle geordnet, deren 4 erste Kolonnen die Symbole der Elemente, die Ordnungszahlen O , die ganzzahligen Isotopengewichte A (von $A = 3$ an) u. die Anzahl der Kernelektronen $Z = A - O$ enthalten. Die Anzahl der Kernelektronen werden folgendermaßen festgesetzt: es gehört zu

$A = 4n$	$Z = 2n$	Typ β
$4n + 1$	$2n + 1$	γ
$4n + 2$	$2n + 2$	δ
$4n + 3$	$2n + 2$	α

Diejenigen Isotopen, die durch Anlagerung derselben Zahl von Elektronen an die in vorst. Grundschema angegebenen Aggregate entstehen, sind jeweils in einer verti-

kalen Rubrik von je 4 Kolonnen eingetragen, wobei unterschieden ist, von welchem der 4 Typen das betreffende Isotop herrührt. In der Tabelle zeigen sich verschiedene Gesetzmäßigkeiten, die Vf. in 4 Regeln zusammenfaßt: 1. Die Stabilität eines Isotops (Verteilungsdichte auf die verfügbaren Plätze) ist in der Mitte einer Kolonne am größten; 2. Innerhalb der geradzahlig Rubriken besitzen die Kolonnen β u. δ die größte Stabilität; dann folgen α u. γ ; 3. Innerhalb der ungeradzahlig Rubriken besitzt die Kolonne γ die größte Stabilität, an 2. Stelle steht α ; 4. Die Kolonnen β u. δ der ungeradzahlig Rubriken sind instabil. An Hand der Tabelle werden eine Reihe bisher nicht beobachteter Isotope vorausgesagt u. gewisse Isotope von ungeradzahligem At.-Gew. ausgeschlossen. Die übersichtlichen, period. Gesetzmäßigkeiten beginnen erst bei F 19. Vielleicht sind die Kerne, analog wie die Elektronenhülle der Atome, schalenförmig aufgebaut. Ein Isobar bedeutet in der Regel den Beginn einer neuen Kolonne, durch Anlagerung von 2 Elektronen, womit vielleicht eine neue Schale im Aufbau der Kerne beginnt. Aus der 2.—4. Stabilitätsregel folgt die Tendenz zu geraden Anzahlen von Kernelektronen. Auch für die Protonen scheint Tendenz zur Geradzahligkeit zu bestehen. Ungerade Anzahlen von Kernelektronen kommen nur dort vor, wo auch eine ungerade Zahl von Protonen vorhanden ist; wahrscheinlich ist bei diesen Kernen ein Proton enger an ein Elektron gebunden u. liegt in Form eines neutralen Aggregats im Kern vor; für den Restkern besteht dann wieder die reguläre Geradzahligkeit. Das PAULI-Prinzip scheint auch für die Kerne gültig zu bleiben. (Ztschr. Physik 47. 407—16. Wien, Univ.)

KRÜGER.

E. Moles und M. Crespi, *Das Molekularvolumen des Wassers in den kristallisierten Hydraten*. II. *Konstitution einiger Sulfate*. (VI. Mitt. über die Additivitätsregel der Volumina.) (I. vgl. C. 1926. I. 2527; V. Mitt. vgl. C. 1928. I. 1377.) (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 549—66. — C. 1928. I. 2044.)

R. K. MÜLLER.

W. Kondoguri, *Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten*. Vf. untersucht den Zuwachs der Kristallisationszentren in unterkühltem Salol u. Piperin mit u. ohne Einw. eines elektr. Feldes oder des Ra. Es zeigt sich, daß durch beide Einww. (beim elektr. Feld etwa proportional der Spannung) der Zuwachs stark beschleunigt wird, bis zu einem Grenzwert (Sättigungszustand), der nach einiger Zeit erreicht wird u. für verschiedene Spannung verschieden ist. Mit einem Magnetfeld von 9—10 000 Gauss wurden vorbereitende Verss. ausgeführt, bei denen etwa die gleichen Erscheinungen beobachtet wurden. (Ztschr. Physik 49. 589—601. Odessa, Physik. Inst.)

R. K. MÜLLER.

E. Angelescu und D. Dumitrescu, *Über Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen*. I. *Löslichkeit von Pikrinsäure*. Die von Vf. früher aufgestellte Formel $S_c - S_0 = K \cdot C \cdot p$, für die Löslichkeit für Salzlgg. u. organ. Lösungsm., worin S_c die in 100 g Lsg. I. Substanzmenge bei Ggw. von C g Zusatzlösungsm., S_0 die in 100 g reinem Lösungsm. I. Substanzmenge (bei Abwesenheit von Zusatzlösungsm.) K u. p 2 Konstanten bedeuten, wird an der Löslichkeit der Pikrinsäure in verschiedenen organ. Lösungsm.-Gemischen geprüft. Gemessen wurde die Löslichkeit von Pikrinsäure in den Systemen Bzl.-A., Chlf.-A., CCl_4 -A., Ä.-A., W.-A., Bzl.-Aceton, Chlf.-Aceton, CCl_4 -Aceton, W.-Aceton, Ä.-Bzl., CCl_4 -Bzl. Die Formel erweist sich über ein großes Konz.-Gebiet anwendbar u. beschreibt die Löslichkeitsänderung für jede Form der Löslichkeitskurve, mit der Ausnahme der negativen Kurven mit Minimum. Die Löslichkeitskurven der Pikrinsäure in Systemen mit Bzl. oder Ä. als einer Komponente verlaufen positiv mit einem ausgeprägten Maximum. Diese Kurven treten in den Fällen auf, wo die gel. Substanz sich mit dem Lösungsm. chem. verbindet. Für Systeme mit W. als einer Komponente erhält man negative Kurven mit einem Minimum für geringe Konz. des organ. Zusatzlösungsm. Für Systeme mit Aceton erhält man negative Löslichkeitskurven, diese sind charakterist. für stark dissoziierende Lösungsm. Für Systeme mit Chlf. oder CCl_4 im Gemisch mit A. oder Bzl. erhält man eine Zwischenform von Kurven mit positivem u. negativem Zweig, die also die Additivätslinie schneiden. Für die Löslichkeit der Pikrinsäure in Lösungsmittelgemischen ergeben sich also dieselben verschiedenen Möglichkeiten wie für den Dampfdruck binärer Gemische. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 217—34. Bukarest, Univ.)

E. JOSEPHY.

H. v. Halban und J. Eisenbrand, *Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung*. I. *Die Nitrate*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1924. II. 2635) wurde die Beeinflussung der Lichtabsorption des NO_3^- -Ions durch andere Elektrolyte systemat. erforscht u. nach der früher (l. c.) angegebenen Methode verfahren. Die Unters. erstreckte sich hauptsächlich auf die 3 ersten Gruppen des period.

Systems u. einen möglichst großen Konz.-Bereich. Es wurden sowohl konz. Lsgg. der Nitrate als auch verd. Lsgg. der Nitrate in konz. Lsgg. anderer Salze untersucht (Salze des Na, K, Rb, NH_4 , Cs, Li, Ba, Mg, La u. Einfluß der Salze von Hg^{II} , Cu^{II} u. Ni). — Bei sämtlichen Kationen wurden Änderungen des Spektrums des NO_3^- festgestellt, die von der Ladung u. Deformierbarkeit des Kations u. der DE. des Lösungsm. abhängig sind. Die Wrkg. der Schwermetallionen Hg^{II} , Cu^{II} u. Ni^{II} beginnt nicht bei kleineren Konz. als diejenige der Alkaliionen. — Die Anwesenheit fremder Anionen ist nur quantitativ von Einfluß, indem jeder konz. Lsg. eines Nitrats eine verd. Lsg. von Nitrat in einer konz. Lsg. eines anderen Salzes mit gleichem Kation entspricht; diese weist bei allen Wellenlängen die gleiche Lichtabsorption auf. Die Verss. lassen darauf schließen, daß es sich um einen diskontinuierlichen Effekt handelt. Die Möglichkeit des Vorhandenseins assoziierter Ionenpaare wird diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 401—32.)

WURSTER.

H. v. Halban und J. Eisenbrand, *Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. II. Die Salpetersäure.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. nahmen die Absorptionsspektren der HNO_3 in verschiedenen Lösungsm. in einem größeren Konzentrationsbereich auf. Untersucht wurden wss. Lsgg. verschiedener Konz., ferner verd. Lsgg. in wss. HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , schließlich verd. Lsgg. in Ä., Eg. u. A. Das Spektrum der verd. wss. Lsg. der HNO_3 ist ident. mit dem der Nitrate. Die Spektren der wss. Lsgg. schneiden sich innerhalb eines Konz.-Bereiches von etwa 10-n. abwärts in einem Punkt; die Veränderungen innerhalb dieses Bereiches sind nicht auf das Vorhandensein nichtdissoziierter Moll. der HNO_3 zurückzuführen, was durch die Spektren selbst u. durch die Partialdrucke der HNO_3 über ihren wss. Lsgg. bewiesen werden kann. Die Erklärung mit assoziierten Ionenpaaren wie bei den Nitraten erscheint plausibel. Die Spektren der Lsgg. in Ä. u. Eg. lassen sich mit der Annahme von 60% assoziierter Ionen wie in den konz. wss. Lsgg. u. 40% nicht dissoziierter Moll. am besten deuten. — Die Spektren der Lsgg. in H_2SO_4 -W.-Gemischen ähneln zuerst den reinen wss. Lsgg. der HNO_3 u. gleichen bei höheren H_2SO_4 -Konz. denjenigen des Esters. In rauchender H_2SO_4 erhält man ein sehr tief liegendes Spektrum, das wohl dem Anhydrid der HNO_3 oder einem gemischten Salpeter-Schwefelsäure-Anhydrid entspricht. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 433—55. Frankfurt a. M., Metallbank.)

WURSTER.

Tetsuya Ishikawa, *Eine Theorie der binären Gemische und ihre Anwendung zur Berechnung des Assoziationsgrads von Flüssigkeiten.* Umfangreiche Berechnungen an größtenteils der Literatur entnommenen Daten über die Volumänderungen beim Mischen indifferenten Fl. Neu bestimmt wurden die Volumänderungen in den Systemen *Formamid-Äthylalkohol* u. *Formamid-Wasser* bei 30°. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto 1927. 103 bis 141.)

OSTERTAG.

H. G. Grimm und G. Wagner, *Neuartige Mischkristalle. II. Mischkristallbildung von BaSO_4 und KMnO_4 .* (I. vgl. C. 1925. I. 463.) Vff. verfolgen die *Mischkristallreihe* BaSO_4 - KMnO_4 bis zu einem KMnO_4 -Geh. von etwa 60 Mol.-%. Innerhalb dieses Bereiches herrscht angenäherte Proportionalität zwischen der KMnO_4 -Konz. in den Kristallen u. in Lsg. Bei einem Geh. von über 40 Mol.-% KMnO_4 werden die Mischkristalle instabil u. zerfallen oft spontan, so daß die Reproduzierbarkeit im Bereich von 40—60 Mol.-% unbefriedigend ist. Diese Mischkristalle werden außerdem durch Aceton angegriffen u. zersetzen sich dabei zum Teil in sehr heftiger Rk. Die gegen Aceton beständigen Mischkristalle werden durch W. weitgehend zersetzt. Die Reproduzierbarkeit solcher mit W. erschöpfend gewaschener Kristalle ist sehr schlecht, ihr maximaler W.-Geh. beträgt etwa 8 Mol.-%. Die mit W. erschöpfend gewaschenen Mischkristalle sind chem. außerordentlich widerstandsfähig (z. B. gegen HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Es wird eine merkwürdige Lichtempfindlichkeit der Mischkristalle festgestellt. Entgegen der Ansicht von BALAREW (vgl. BALAREW u. KANDILAROW, C. 1927. II. 1120) wird angenommen, daß es sich um echte Mischkristalle mit statist. Verteilung der Komponenten handelt. Hierfür sprechen die folgenden Befunde: 1. Die Einzelkristalle erscheinen homogen verfärbt, die Farbtintensität vertieft sich mit der Höhe des KMnO_4 -Geh. 2. Die eingebaute Menge wächst proportional mit der Konz. der Fällungslsg. an. 3. Bei niedrigem KMnO_4 -Geh. schützt das BaSO_4 die Kristalle gegen chem. Einww. 4. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle in konz. H_2SO_4 wächst mit dem KMnO_4 -Geh. 5. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Präparaten mit verschieden hohem Einbau lassen eindeutig erkennen, daß das

BaSO₄-Gitter vorliegt, dessen Linien durch den Einbau des $KMnO_4$ ein wenig verschoben sind. — Die Annahme BALAREWS (l. c.), daß das $KMnO_4$ durch Einschlüsse wss. Lsgg. in die $BaSO_4$ -Kristalle gelangt, ist mit den Tatsachen nicht vereinbar, da die aufgenommene Höchstmenge W. bei Berücksichtigung der Löslichkeit des $KMnO_4$ nur etwa ein Hundertstel der tatsächlich aufgenommenen $KMnO_4$ -Menge einbauen könnte. — Durch qualitative Vorverss. wurde festgestellt, daß auch die Systeme $SrSO_4$ - $KMnO_4$, $BaSeO_4$ - $KMnO_4$, $SrSeO_4$ - $KMnO_4$, $BaCrO_4$ - $KMnO_4$, $BaSO_4$ - KBF_4 , sowie KBF_4 - $KMnO_4$ Mischkristalle liefern. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 131—48. Würzburg, Chem. Inst., Phys.-chem. Abt.) LESZYNSKI.

Hurn Constable, *Über das Verdrängungsprinzip von Reichinstein*. Im Anschluß an die Verdrängungstheorie von REICHINSTEIN („Die Eig. des Adsorptionsvol.“ [1916]) setzt Vf. die Rk.-Geschwindigkeit an einer *Katalysatoroberfläche* in Beziehung zur mittleren Zahl der reagierenden Moll. auf der Oberfläche, wobei als Maß nicht wie üblich die Besetzungsdichte, sondern die „mittlere Lebensdauer“ der Moll. A u. B auf der als gesätt. vorgestellten Oberfläche angenommen wird. Es wird der Zusammenhang zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. Partialdruck der Komponenten, wie er vor allem von PEASE (vgl. PEASE u. PURDUM, C. 1925. II. 1249) experimentell gefunden wurde, auch theoret. gedeutet. Das Maximum der Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig vom Gesamtdruck, das Partialdruckverhältnis der Komponenten bei maximaler Rk.-Geschwindigkeit ist konstant u. ebenfalls unabhängig vom Gesamtdruck; aus ihm läßt sich die relative durchschnittliche Lebensdauer der Moll. berechnen. Bei hohem Partialdruck des einen Gases ist die Rk.-Geschwindigkeits-Druck-Kurve asymptot. zur Druckachse, nicht symm. zum Maximum. Durch Annäherung der Partialdrucke wird der Abfall der Kurve verzögert. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 56—64. St. John's Coll.) R. K. MÜLLER.

L. H. Reyerson und **L. E. Swearingen**, *Die katalytische Wirksamkeit metallüberzogener Silicagele*. IV. *Die Oxydation von Methan*. (III. vgl. C. 1928. I. 1611.) Nach der in den früheren Mitt. angegebenen Arbeitsweise u. unter Benutzung der dort angegebenen Katalysatoren (Cu, Ag, Pt, Pd auf Silicagel) studierten Vf. die *Oxydation von CH₄* bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 15—200 cem pro Minute über 5 cem Katalysator bei Temp. zwischen 200° u. 400°. Die Gasgemische enthielten beim Überleiten über den Kontakt etwa 70% CH_4 u. 30% O_2 , bzw. umgekehrt. Es konnten in keinem Fall Oxydationszwischenprod. gefunden werden, sondern die Rk. $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$ verläuft beim Cu-Katalysator bei ca. 200°, beim platinieren Gel bei 240° u. beim palladiumüberzogenen nicht unter 330°, wobei der Wirkungsgrad auch vom O_2 -Gehalt abhängig ist. — Der Cu-Katalysator oxydiert sich teilweise, ebenso nimmt der Ag-Katalysator O_2 auf. Während jener aber seine Wirksamkeit beibehält, geht der Wirkungsgrad des Ag-Katalysators nach der ersten O_2 -Aufnahme in dem untersuchten Temperaturbereich auf Null zurück. (Journ. physical Chem. 32. 192—201. Univ. of Minnesota, Minneapolis.) WURSTER.

Charles M. Allen, *Exercises in general chemistry*; 2nd ed. New York: Wiley 1928. (63 S.) 4^e. bds. \$ 1.75.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

D. E. Hartree, *Die Wellenmechanik eines Atomes mit einem nichtcoulombschen Zentralfeld*. Teil I. *Theorie und Methoden*. Teil II. *Einige Ergebnisse und Diskussion*. Es wird eine prakt. Best. der charakterist. Werte u. Funktionen der SCHRÖDINGERschen Wellengleichung für ein nichtcoulombsches Zentralfeld versucht, für das das Potential als Funktion des Abstandes vom Kern gegeben ist. Die Methode der Berechnung wird näher erläutert. — Im zweiten Teil wird die Lsg. der Wellengleichung für ein Zentralfeld auf verschiedene Atome angewandt u. versucht, ein solches Feld zu finden, daß die Lsg. der Wellengleichung für die Kernelektronen in diesem Felde, die Ladungsverteilung, die das Feld darstellt, richtig wiedergeben; für dieses als selbst-erhaltend („self-consistent“) bezeichnete Feld werden Näherungswerte für He, Rb^+ , Na^+ u. Cl^- gefunden. Der Energieparameter für die Lsg. der Wellengleichung eines Elektrons in dem selbsterhaltenden Felde des Kerns u. der anderen Elektronen entspricht bei He einem Ionisationspotential von 24,85 V (gefunden 24,6 V). Auch bei Rb^+ ergibt sich gute Übereinstimmung der Berechnungen mit den Beobachtungen. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 89—110. 111—33. St. John's Coll.) R. K. MÜ.

Felix Joachim v. Wisniewski, *Das Modell der dreiatomigen Molekel von H₂O und CO₂*. Die 3-atomigen Moll. werden aufgebaut gedacht aus 3 einwertigen positiven Ionen, die in gleicher Entfernung auf einer Geraden liegen, u. 3 Elektronen, die in einer gemeinsamen Ebene um diese Mol.-Achse kreisen. Es werden sowohl für die symm. wie für die unsymm. Mol.-Anordnungen (z. B. HOH u. HHO) von H₂O u. CO₂ die Trägheitsmomente u. Rotationsgeschwindigkeiten berechnet, wobei die Ionenabstände aus der DE. gewonnen werden. Es zeigt sich, daß die maximalen Wellenlängen der 2 Absorptionsbänder im Spektrum des W. u. der CO₂ im gleichen Verhältnis stehen wie die berechneten Trägheitsmomente der symm. u. der unsymm. Mol.-Art. Es werden Störungsgleichungen für die DE. u. die diamagnet. Suszeptibilität der 3-atomigen Moll. entwickelt. (Ztschr. Physik 49. 567—88. Lazin [Polen].) R. K. MÜ.

G. Allard, *Bestimmung der Krystallstruktur von mikrokrystallinen Substanzen mit Hilfe von Pulverdiagrammen*. Besprechung der Methoden u. Vorschlag einer Abänderung. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 638—40.) BECKER.

N. H. Kolkmeier, *Der Gang einer Krystallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen*. Kurze, zusammenfassende Diskussion. (Chem. Weekbl. 25. 175—83. Utrecht.) BECK.

A. Ogg, *Die Krystallstruktur der isomorphen Sulfate von Kalium, Ammonium, Rubidium und Cäsium*. Vf. untersucht auf Grund der vorliegenden Messungen von Röntgenstrahlen-Interferenzen die Struktur der genannten Sulfate, als deren Grundlage sich ein einfaches rhomb. Gitter mit vier Atomen im Elementarbereich ergibt. Modellphotographien. (Philos. Magazine [7] 5. 354—67. Kapstadt, Univ.) KYR.

Roscoe G. Dickinson und Constant Bilicke, *Die Krystallstrukturen des β -Benzolhexabromids und -hexachlorids*. (Vgl. C. 1927. I. 1548.) Vf. erhielten neue Röntgenstrahlendaten aus Spektral- u. Lauephotogrammen des Benzolhexabromids u. aus Pulverphotogrammen des Benzolhexachlorids. Es zeigte sich, daß, wenn man den Bravatomen die Parameterwerte $x = 0,39$, $y = 0,22$ u. $z = 0,085$ ($T_{6,6}^{\circ}$) zuteilt, die Daten für Benzolhexabromid qualitativ in zufriedenstellender Weise erklärt werden. Die Intensitätsdaten für das Chlorid sind ähnlich, aber nicht immer gleich denen für das Bromid. Vf. meinen, daß diese Parameterwerte zu annehmbaren intraatomaren Abständen führen u. in Übereinstimmung mit einem Mol. stehen, das einen Cyclohexanring von „tetraedr.“ Kohlenstoffatomen enthält. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 764—70. Pasadena [Calif.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Joseph A. Becker und Donald W. Mueller, *Über elektrische Felder in der Nähe metallischer Oberflächen*. Für die Kompensation des anziehenden Oberflächenfeldes F_0 beim Austritt eines Elektrons durch ein angelegtes Feld F_a gilt $d(\log i)/dF_a = (11\ 600/2,3 T) \cdot s$ (i thermion. Strom, T Oberflächentemp., s Entfernung des Ortes, wo $F_a = F_0$, von der Oberfläche). An homogenen Oberflächen wirkt dem Austritt des Elektrons nur sein Bildfeld entgegen; bei heterogenen können sich diesem „Absorptionsfelder“ überlagern, wie an W mit 75% Th gezeigt wird. Die photoelektr. lange Wellenlängengrenze muß durch angelegte Felder nach rot verschoben werden, vor allem an heterogenen Oberflächen. (Physical Rev. [2] 31. 431—40. New York, Bell Telephone Lab.) R. K. MÜLLER.

N. A. de Bruyne, *Einige Versuche über die Auto-Elektronenentladung*. Von LILIENFELD wurde gefunden, daß in hinreichend starkem elektr. Feld kalte Kathoden Ströme der Größenordnung von Mikroampères aussenden (Auto-Elektronenentladung). Die vorliegende Unters. dient der Aufklärung des Ursprungs dieser Elektronen, der gelegentlich in Gasresten gesehen wurde. Mittels Durchbrennens eines Wolframfadens wurde eine reine W-Kathode von kleinen Dimensionen hergestellt, die reproduzierbare Auto-Elektronenströme im Hochvakuum gab. Diese Ströme wurden durch Anwesenheit von H₂ u. von Luft verringert u. durch Überzug der Kathode mit Ba vergrößert. Vf. schließt daraus, daß sie nicht durch Gas entstehen, sondern ähnlich wie die Glüh-elektronenemission vom Kathodenmaterial abhängen. (Philos. Magazine [7] 5. 574 bis 580. Wembley, Gen. El. Co.) KYROPOULOS.

H. E. Farnsworth, *Energieverteilung von sekundären Elektronen aus Kupfer, Eisen, Nickel und Silber*. (Vgl. C. 1926. II. 978.) In einer verbesserten App. untersucht Vf. bei Drucken unter 10^{-7} mm den Sekundärelektronenstrom aus Cu, Fe, Ni u. Ag als Funktion der Primärspannung, um die bei niedriger Spannung an Cu u. Fe beobachteten Maxima u. Minima aufzuklären, die auf unelast. Stöße hindeuten schienen. Die Energieverteilungskurven lassen jetzt keine unelast. Stöße mehr erkennen, sind jedoch von Metall zu Metall verschieden u. ändern sich nach dem Erhitzen auf Rotglut. Bei Primärspannungen unterhalb eines bei jedem Metall verschiedenen Grenzwertes

haben die meisten Sekundärelektronen eine Energie, die der durchschnittlichen Primärenergie fast gleich ist, geht die Primärspannung über diesen Grenzwert, dann treten 2 Arten von Sekundärelektronen auf; bei der einen beträgt das verzögernde Potential wenige V, bei der anderen nähert es sich der Primärspannung; die erste Gruppe nimmt mit steigender Primärspannung zu, die zweite ab. Unter 35–40 V Primärspannung haben alle austretenden Elektronen eine etwas höhere Energie als die gerade zum Austritt erforderliche. (Physical Rev. [2] 31. 405–13.) R. K. MÜLLER.

H. E. Farnsworth, *Streuung in großem Winkel von Elektronen geringer Geschwindigkeit aus Kupfer, Eisen, Nickel und Silber.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen der Elektronenstreuung bei niedriger Spannung an Cu, Fe, Ni u. Ag bestätigen die \cos -Beziehung zum Einfallswinkel des Primärstrahls (163–179°), wenn das Rohr, nicht aber die Metalle ausgeglüht werden. Nach Glühen der Metalle ist die Streuung verschieden u. folgt nicht mehr dem \cos -Gesetz, anscheinend infolge Oberflächenänderung. An Cu ist die Rückstrahlung mit 45° geringer als mit 90°. (Physical Rev. [2] 31. 414–18.) R. K. M.

H. E. Farnsworth, *Sekundärelektronenstrom als Funktion der Kristallstruktur.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtungen über die Änderungen der Energieverteilungskurve von Sekundärelektronen nach dem Glühen von Metallen werden zusammengefaßt u. ihre Deutung als Oberflächenwirkg. weiter ausgeführt. Sowohl P-Bronze mit 95,4% Cu wie auch Cu-Binkristalle verhalten sich verschieden von gewöhnlichem Cu. Bei einer Steigerung des Einfallswinkels von 0 auf 45° wird für niedrige Primärspannungen die Reflexion erhöht u. die Emission herabgesetzt. (Physical Rev. [2] 31. 419–22. Providence, R. J., Brown Univ.) R. K. MÜLLER.

D. A. Wells, *Die Energieverteilung unter den Sekundärelektronen von Nickel, Aluminium und Kupfer.* Unters. der Energieverteilung der Sekundärelektronen von Ni, Al u. Cu mit Hinblick auf Unstimmigkeiten bisheriger Befunde. Aufnahme von Energieverteilungskurven (App. im Original beschrieben) ergibt stets wenige Sekundärelektronen mit Energien nahe denen der Primärelektronen. Oberhalb einer gewissen Sekundärenergie wird die Anzahl der Sekundärelektronen bestimmter Energiestufen, insbesondere auch der maximalen, durch das Wahrscheinlichkeitsgesetz gegeben. (Philos. Magazine [7] 5. 367–71. Univ. of Cincinnati.) KYROPOULOS.

J. R. Oppenheimer, *Über die Quantentheorie des Elektronenabgangs.* Es wird die Geschwindigkeit, mit der α -Teilchen aus Atomen Elektronen wegfangen, u. damit die mittlere freie Weglänge dieses Vorgangs berechnet; diese ändert sich etwa mit der 6. Potenz der Geschwindigkeit des α -Teilchens, wie auch die Verss. von RUTHERFORD (C. 1924. I. 730) zeigen. Die Schätzung der freien Weglänge in Luft stimmt mit dem experimentellen Befund überein. Für den strahlenden Rekombinationsquerschnitt von Elektronen u. Protonen (vgl. C. 1927. I. 2393) werden Gleichungen gegeben. (Physical Rev. [2] 31. 349–56. Cambridge, Mass., Jefferson Phys. Lab.) R. K. MÜLLER.

E. H. Kennard, *Bemerkung zu Heisenbergs Unbestimmtheits-Prinzip.* Anwendung des Unbestimmtheitsprinzips auf die Beobachtung der Lage u. Geschwindigkeit von Elektronen beim Durchgang durch momentan geöffnete Schlitze. (Physical Rev. [2] 31. 344–48. Cornell Univ.) R. K. MÜLLER.

Felix Ehrenhaft und Emanuel Wasser, *Neue Beweise für die Existenz von Ladungen, die kleiner sind als die des Elektrons.* a) Der Mikromagnet; b) Das Widerstandsgesetz; c) Die Berechnung der Fehler der Methodc. (Philos. Magazine [7] 5. 225–41. — C. 1928. I. 1256.) KYROPOULOS.

H. P. Walmsley, *Oszillatorische Ionisationsströme von Nebeln aus Cadmiumoxydteilchen.* (Vgl. C. 1927. II. 214.) Die Nebel von CdO wurden von einem Lichtbogen zwischen Cd-Elektroden in trockner, CO₂-freier Luft erzeugt. Die Elektrometerschaltung weicht gegen die früher angewandte insofern ab, als der isolierte Quadrant des Instruments durch einen hohen Xylol-A.-Widerstand geerdet war, so daß Dauerablenkungen photograph. registriert wurden. Die Ionisationskurven bestanden in einer rasch aufeinanderfolgenden Anzahl von Knicken. Die Ionisation bei der Nebelbildg. nimmt mit der Zeit durch Rekombination ab u. beim Altern des Nebels bilden sich neue Ionen, deren Zahl durch ein Maximum gehend, wieder abnimmt. Zweck der Unters. war, zu ermitteln, ob die neugebildeten Ionen durch einen kontinuierlichen Vorgang entstehen, oder ob der oscillator. Charakter durch Überlagerung mehrerer kontinuierlicher Vorgänge mit verschiedenen gelegenen Maximis zustandekommt. Wesentlich durch Vergleichsbetrachtungen der zu erwartenden Schwankungsgröße bei Zufallsschwankungen wird geschlossen, daß die beobachteten Schwankungen zeitliche Ionisationsdichte-Schwankungen darstellen. Da die untersuchten Ströme aus der Trennung

unstabiler Koagulationsprodd. hervorgehen, wird angenommen, daß jede Schwankung einer Gruppe unstabiler Komplexe gleicher mittlerer Lebensdauer entstammt, wobei der durch die Gruppe bewirkte Strom von Null zum Höchstwerte (beim Bersten) ansteigend, wieder abnimmt. (Philos. Magazine [7] 5. 561—73.) KYROPOULOS.

J. Okubo und **H. Hamada**, *Durch aktiven Stickstoff angeregte Metallspektren*. Die Unterss. der Vff. sollten der Entscheidung über die Natur des akt. Stickstoffs dienen. Nach SAHA u. SUR besteht dieser in angeregten Stickstoffmoll., die beim Zusammenstoß mit anderen Moll. oder Atomen durch Stöße zweiter Art an diese teilweise Energie übertragen. Dieser Auffassung steht gegenüber die Theorie von SPONER, die den akt. Stickstoff als neutrales N-Atom auffaßt. Zusammenstoß zweier solcher Atome mit einem neutralen Atom oder Mol. kann dazu führen, daß die Dissoziationsenergie eines N₂-Mol. zur Anregung des dritten Teilchens u. Emission seines Spektrums dient. Zur Entscheidung haben die Vff. die Nachglühpektren des reinen akt. Stickstoffs u. die durch diesen zustandekommenden Nachglühpektren von Hg, Cd, Zn, Mg, Na, K, Tl u. Ca untersucht. Hierbei wurden ausschließlich Linien des Bogenspektrums der Dämpfe beobachtet, keine Funkenlinien. Die relativen Intensitäten weichen ab von denen in den gewöhnlichen Lichtbögen. Die Resonanzlinie $1S - 2P_2$ bei den Erdalkalimetallen wird besonders stark angeregt. Das höchste erreichte Energieniveau war $4d$ für Hg, entsprechend dem Anregungspotential von 9,51 Volt, im Gegensatz zu Beobachtungen von RUARK. Ohne eine Erklärung des Mechanismus des Dreifachstoßes zu geben, sprechen die Befunde, namentlich parallel zu den Unterss. der Metallspektren angeregt (durch atomaren Wasserstoff, zugunsten der SPONERSchen Auffassung. (Philos. Magazine [7] 5. 372—80. Sendai.) KYROPOULOS.

O. Oldenberg, *Über Fluoreszenz von Quecksilber-Edelgasbanden*. Vff. geht von der Frage aus, ob Atome durch Zusammenwrkg. von Stoß u. Einstrahlung angeregt werden können. Es wird versucht, den gleichberechtigten, umgekehrten Vorgang, die Aufteilung von Anregungsenergie in kinet. Energie u. Ausstrahlung, experimentell nachzuweisen. Es wird gezeigt, daß, wenn angeregtes Hg im Zustand 2^3P_1 mit Edelgas zusammentrifft, statt der Resonanzlinie ein ihr benachbartes Bandenspektrum oder kontinuierliches Spektrum ausgestrahlt wird. Für Ar u. Kr muß aus der Bandenstruktur auf Mol.-Bldg. mit dem angeregten Hg geschlossen werden. Für He u. Ne ist experimentell nicht zu entscheiden, ob Mol.-Bldg. oder Aufteilung der Anregungsenergie des Atoms in kinet. Energie u. Ausstrahlung eintritt. Die Bldg. der Moll. HgAr u. HgKr ist vor allem deshalb überraschend, weil dem Hg durch Einstrahlung der Linie 2537 nur die Energie 4,9 Volt zugeführt wurde, die keineswegs zur Anregung der Edelgasatome hinreicht. Hier kann die Mol.-Bldg. wohl nur auf der Polarisierbarkeit der Edelgase beruhen, also auf dem elektr. Moment, das die Edelgasatome im elektr. Felde der angeregten Hg-Atome annehmen, u. das dann die Anziehungskraft bewirkt. (Ztschr. Physik 47. 184—202. Göttingen, II. Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

Ralph Brandreth Kennard, *Die mittlere freie Weglänge der Alkaliionen in verschiedenen Gasen*. Die von einem in elektr. Ofen erhitzten Alkalikatalysator ausgehenden positiven Ionen gehen durch Gitterelektroden, werden dann durch ein Magnetfeld abgelenkt u. in einer Ionisationskammer durch Kompensierung des positiven Stromes mit einem negativen (aus Ra) gemessen. Dieser Vorgang wird in einer Atmosphäre von H₂, He oder Ar (10^{-5} — 10^{-2} mm) untersucht. Cs⁺-Ionen von 90 V Geschwindigkeit werden in H₂ nur sehr wenig neutralisiert oder gestreut, ihre freie Weglänge ist 20-mal so groß wie die von Xe in H₂; der Geschwindigkeitsverlust beträgt 1,3 V pro Stoß. Analog liegen die Verhältnisse in He. Cs⁺-Ionen von 35 V Geschwindigkeit in H₂ werden langsam geschwächt durch Neutralisation oder Streuung. Na⁺-Ionen von 455 V Geschwindigkeit werden in H₂ zwar auch geschwächt, die freie Weglänge bis zum Stoß ist aber 26-mal so groß wie die des Ne in H₂. In Ar werden Cs⁺-Ionen von 20—90 V Geschwindigkeit rasch neutralisiert bei einer gegenüber Xe in Ar 2,3—3,4-mal so großen freien Weglänge. (Physical Rev. [2] 31. 423—30. Chicago Univ., Ryerson Phys. Lab.) R. K. MÜLLER.

H. Greinacher, *Die Leuchtenregung der Gase durch α -Strahlen*. Die Leuchtintensität von Luft, CO₂, O₂ u. H₂ bei Einw. von α -Strahlen ist unabhängig davon, ob sich die Ionen wieder vereinigen oder nicht. Das Leuchten kommt also der Hauptsache nach nicht durch die Wiedervereinigung der Ionen zustande, sondern ist ein Anregungs- oder ein Reaktionsleuchten. Die Intensität ist am größten bei Luft, fast ebenso stark bei H₂ schwächer bei CO, u. am geringsten bei O₂, jedoch stets von derselben Größenordnung. Das abweichende Resultat von WALTER (Ann. Physik [4] 20. 327) erklärt sich dadurch,

daß dieser im Gegensatz zum Vf. Quarzfilter benutzte u. H_2 eine starke ultraviolette Strahlung teilweise unterhalb $220 \mu\mu$ aussendet. Wahrscheinlich wird das ultraviolette Bandenspektrum des H_2 bei $100-120 \mu\mu$ oder das von Zusammenstoßen zwischen H_2 -Ionen u. H_2 -Moll. herrührende Kontinuum bei $195-330 \mu\mu$ erregt. Diskussion der Energie- u. Stoßzahlverhältnisse zeigt, daß die Annahme einer gleichzeitigen Ionisierung u. Stoßanregung (Anregung der ultravioletten Banden) hiermit verträglich ist. (Ztschr. Physik 47. 344—56. Bern, Univ.) KRÜGER.

J. A. Prins, *Absorption und Dispersion von Röntgenstrahlen*. In der theoret. Einleitung über die Dispersion u. Absorption im allgemeinen u. von Röntgenstrahlen im besonderen, werden die vom Vf. erhaltenen Meßergebnisse über anomale Dispersion von Röntgenstrahlen benutzt. Literaturübersicht. (Physica 8. 68—81. Groningen, Univ.) K. WOLF.

J. H. van der Tuuk, *Über eine anomale Erscheinung im Röntgengebiet*. (Vgl. C. 1927. II. 1929.) Vf. untersucht die Röntgen-L-Linien der seltenen Erden, insbesondere was mit dem $L_{7,2,1}$ -Dublett bei den Elementen mit niedriger Atomnummer als Xe (54) passiert. Diese $L_{7,2,1}$ -Linie wurde für die Elemente Mo (42) bis Dy (66) nochmals aufgenommen. Man erhält bei Te (52) eine breite Bande, die an der harten Seite scharf begrenzt, an der weichen Seite sehr diffus verläuft. $L_{7,3}$ ist n., $L_{7,2}$ ist anomal. Es ergibt sich, daß das anomale Verh. der $L_{7,2,3}$ sich weit über das Gebiet der seltenen Erden hinaus ausdehnt u. demnach nicht mit der Unvollständigkeit der 4-quantigen Elektronengruppe zusammenhängt. (Physica 8. 60—67. Groningen, Univ.) K. WOLF.

Ina Wennerlöf, *Präzisionsmessungen in der L-Reihe des neuen Elements 75 Rhenium*. An einem Re-Präparat von W. u. J. NODDACK (C. 1927. I. 1137) (5% Re, 92% Mo, kleine Mengen Pt u. As) werden die drei stärksten Linien α_1 , β_1 u. β_2 in der L-Reihe des Re ausgemessen. Die gefundenen Werte $L \alpha_1$ 1429,87, $L \beta_1$ 1236,1 u. $L \beta_2$ 1204,0 stimmen mit den theoret., aus den $\sqrt{\nu/R}$ -Werten, die sich durch numer. Interpolation aus den $\sqrt{\nu/R}$ -Werten der Nachbarelemente ergeben, berechneten sehr gut überein. (Ztschr. Physik 47. 422—25. Upsala, Univ.) KRÜGER.

J. v. Neumann und E. Wigner, *Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons*. (Ztschr. Physik 47. 203—20. Göttingen u. Berlin.) LESZYNSKI.

R. de L. Kronig, *Zur Deutung der Bandenspektren*. (Vgl. C. 1928. I. 2052.) (Vgl. HUND, C. 1927. II. 2150.) Es wird untersucht, warum die Feinstruktur der Bandenspektren bei Moll. mit 2 ungleichen Kernen, was das Ausfallen gewisser Komponenten anbelangt, denselben Charakter aufweist, wie bei Moll. mit 2 gleichen Kernen. Bei beiden Mol.-Arten ist eine Einteilung der Terme in zwei Klassen möglich, die zu einer mit der Erfahrung übereinstimmenden Beschränkung der Kombinationsmöglichkeiten führt. Im Anschluß an die erhaltenen Resultate werden der STARK- u. der ZEEMAN-Effekt der Feinstrukturkomponenten erörtert. (Ztschr. Physik 46. 814—25. Kopenhagen, Univ.-Inst. für theoret. Physik.) STAMM.

E. Back und S. Goudsmit, *Kernmoment und Zeemaneffekt von Wismut*. Die früher (C. 1927. II. 673) gegebene Auffassung der Hyperfeinstrukturen des Bi als sehr enge Multiplettkombinationen, welche durch ein Kernmoment hervorgerufen werden, kann durch die Unters. der Zeemaneffekte der Bi-Linien in starkem Feld (43 340 Gauss) bestätigt werden. Für die Größe des Kernimpulsmoments ergibt sich $4\frac{1}{2} \cdot h/2\pi$. Die Zeemaneffekte stellen eine erstmalige experimentelle Bestätigung der LANDÉSchen Theorie der Feinstrukturen im Paschen-Back-Effekt dar. (Ztschr. Physik 47. 174—83. Tübingen u. Ann Arbor, Michigan.) LESZYNSKI.

P. K. Kichlu, *Regelmäßigkeiten im Spektrum von ionisiertem Neon*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 378, 2150.) Die Theorie von HUND wird auf Ne^+ angewendet auf Dubletts u. die häufigen Kombinationen von Dubletts u. Quartetts. Fast alle erwarteten Linien zwischen 2500 u. 3000 Å. konnten festgestellt werden, die Unstimmigkeiten sind gering; hingegen lassen sich die Linien mit größeren Wellenlängen noch nicht ordnen. (Proceed. physical Soc., London 40. 41—45. Univ. of Allahabad.) W. A. ROTH.

S. L. Malurkar, *Über das Bogenspektrum von Antimon*. Es wird eine Klassifikation der bisher vorliegenden Spektrallinien des Sb versucht. Das Bogenspektrum ist denen der anderen einfach ionisierten Elemente der 6. Gruppe analog. Die Zuordnung ist in Übereinstimmung mit der Theorie von HUND u. HEISENBERG. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 85—88. Sidney Sussex Coll.) R. K. MÜLLER.

F. W. Loomis, *Schwingungsniveaus und Dissoziationswärme von Na_2* . Vf. ordnet

den größten Teil der magnet. Rotationslinien von WOOD im blaugrünen Teil des Spektrums von Na₂ in ein Bandensystem, dessen Frequenzen sich durch Terms von 2 Schwingungsquantenzahlen ausdrücken lassen. Die Dissoziationswärme wird zu $1,0 \pm 0,1$ V berechnet. Zur Dissoziation der Moll., die den oberen Niveauus des blaugrünen u. roten Systems entsprechen, sind Energien von 0,6 bzw. 1,25 V nötig. Das Mol. niederen Niveauus in beiden Systemen dissoziiert durch Schwingung in 2 n. (³ S) Atome, während das höheren Niveauus in ein Atom n. Zustand u. eines im 3ⁿ P-Zustand dissoziiert. Werden in ein System mit den Quantenzahlen n' u. n'' als Koordinaten die Intensitäten eingezeichnet, so ordnen sie sich zu einer Parabelfigur. (Physical Rev. [2] **31**. 323—32. New York, Univ.) R. K. MÜLLER.

W. Lochte-Holtgreven, *Über das Intensitätsverhältnis der D-Linien*. Bei Fluoreszenzanregung von Na-Dampf mit Zusatz von Ar, Ne-He, N₂ u. H₂ mit einer D-Linie wird das Auftreten der 2. D-Linie durch Atomstoß quantitativ verfolgt. Wenn Reabsorption der Resonanzstrahlung im Na-Dampf vermieden wurde, ließ sich bei Edelgaszusatz das theoret. geforderte Intensitätsverhältnis erreichen; bei Atomstoß von Gasen, die die Fluoreszenz stark auslöschen, ist dies nicht der Fall. Die Auslöschungskurve der sekundären Na-Resonanzstrahlung durch Edelgas wird festgelegt u. danach eine Trennung der auslöschenden Stöße, die ein angeregtes Atom strahlungslos in den Grundzustand überführen, von denjenigen, die den Energieaustausch zwischen den beiden 2 p-Niveaus bewirken, durchgeführt. Zusammenstöße angeregter Na-Atome mit Na-Atomen (Steigerung des Na-Dampfdruckes) oder K-Atomen sind bzgl. der Erreichung des anderen 2 p-Niveaus ca. 200-mal wirksamer als Zusammenstöße mit Edelgas. (Ztschr. Physik **47**. 362—78. Göttingen, Univ.) KRÜGER.

Sibylle Tolksdorf, *Untersuchung der ultraroten Eigenschwingungen binärer Oxyde (BeO, MgO, CaO, ZnO)*. Das Durchlässigkeitsspektrum der kub. Oxyde MgO u. CaO u. der hexagonalen Oxyde BeO u. ZnO wurde im Ultrarot untersucht (vgl. LASKI u. TOLKSDORF, C. **1926**. II. 616). Bei allen Oxyden ergaben sich Abweichungen von der BORN-BRESTERschen Systematik, nach der nur eine bzw. 2 Frequenzen auftreten dürften. Die untersuchten Gitter schwingen durchwegs anharmon. Die Spektren zeigen entsprechend den Gittertypen beim MgO u. CaO einfache Struktur, beim BeO u. ZnO kompliziertere Struktur. Bei MgO wurde die Grundfrequenz ν (14,2 μ) u. die Obertöne 2 ν u. 4 ν gefunden, bei Ca die Grundfrequenz ν (22,05 μ) u. 2 ν . In den Eigenschwingungsspektren von BeO u. ZnO sind 3 akt. Grundfrequenzen anzunehmen. — Die aus den opt. bestimmten Eigenfrequenzen entnommenen $\beta \nu$ -Werte stehen in hinreichender Übereinstimmung mit den aus F., Kompressibilität u. spezif. Wärmen berechneten Werten. — Das Spektrum von dünnen Zaponlackhäutchen wurde bestimmt. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 161—84. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.) E. JOSEPHY.

W. H. Mc Curdy, *Die Feinstruktur von Quecksilberlinien*. (Vgl. C. **1928**. I. 1144.) Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung der Arbeit von WOOD (C. **1926**. I. 2433) u. eine Nachprüfung der Unters. von NAGAOKA, SUGIURA u. MISHIMA (C. **1924**. II. 1890) dar. Wie WOOD legt auch der Vf. größten Wert auf Vermeidung von Selbstumkehr u. Verbreiterung der Linien. Als Lichtquelle diente eine COOPER-HEWITT-Lampe, mit wassergekühlter Hg-Kathode; die opt. Anordnung war die bei WOOD beschriebene. Untersucht wurden die Strukturen der Linien 3650 u. 2967 Å. Sie sind in einem Diagramm den stark abweichenden Befunden von NAGAOKA u. Mitarbeitern gegenübergestellt. Vergleichende Diskussion der Befunde u. Kontrollaufnahmen mit ungekühlter Kathode legen den Schluß nahe, daß die genannten Autoren durch Selbstumkehr u. Verbreiterung der Linien getäuscht wurden. Es wird auf die Notwendigkeit einer völligen Feinstruktur des Hg-Bogenspektrums unter sorgfältiger Auswahl der Erzeugungsbedingungen hingewiesen. (Philos. Magazine [5] **5**. 386—92. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) KYROPOULOS.

A. G. Shenstone, *Das Funkenspektrum von Silber (Ag II)*. Vf. gibt eine Darst. des Funkenspektrums von Ag (Ag II-Spektrum) nach Messungen von EXNER u. HASCHKE u. eigenen. Das Spektrum hat zur Grundlage folgende Termserie: ³D, ¹D aus der Konfiguration 4 d⁹ 5 s; ³P, D', F aus 4 d⁹ 5 p; ³D, ¹D aus 4 d⁹ 6 s; ³S, P', D, F', G aus 4 d⁹ 6 d. Auch die Struktur 4 d⁹ 4 f wird nachgewiesen. Die Intervalle aller Terms weichen von den LANDEschen Werten erheblich ab; auch die g-Werte sind sehr unregelmäßig. — Die aus der ³D-, ¹D-Serie von 2 Gliedern berechneten Einzelgrenzen zeigen die gleiche scheinbare Abweichung von der Theorie wie bei Cu II, Ni I u. Pd I. Auch die Intervalle in der 4 d⁹ 6 d-Reihe lassen Abweichungen von der Theorie erkennen.

Aus $5 s^3 D_3$ berechnet sich ein Ionisationspotential von 17,1 V. (Physical Rev. [2] 31. 317—22. Princeton, Univ.) R. K. MÜLLER.

Svend Aage Schou, *Absorptionsspektrum von gelöstem Formaldehyd*. Vf. untersucht die Absorption einer durch Einleiten von CH_2O -Dämpfen (aus Trioxymethylen) in eine Hexanlsg. bei -70° hergestellten, monomolekularen CH_2O -Lsg. in einem Quarzspektrographen, der zuerst von einer Kühlmanschette ($\text{Ä.} + \text{CO}_2$), dann von einer evakuierten Manschette umgeben war. Es ergab sich eine diskontinuierliche Absorption des gel. CH_2O , dessen Spektrum mindestens 17 nicht strukturierte Banden aufwies von einer Breite von 10—40 Å zwischen den λ 3542—2750 Å (Tabelle). Das Maximum der Absorption war für das Band F bei $\lambda = 2940$ Å gegen 2935 Å für CH_2O -Dampf (vgl. C. 1926. II. 1506). Der monomolekulare CH_2O zeigt also Absorption in derselben Region wie der Acet- u. Propionaldehyd in Hexanlsg. (vgl. C. 1926. II. 706). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 690—92.) HERZOG.

Joseph W. Ellis, *Infrarotabsorption durch die N-H-Bindung*. II. In *Aryl-, Alkyl- und Arylalkylaminen*. (I. vgl. C. 1927. I. 3177.) In Fortsetzung früherer Arbeiten maß der Vf. die Infrarotabsorptionsspektren unterhalb 2,5 μ von *Mono-, Di-, Tri-n-propyl-, n-butyl- u. isoamylamin*, von *Anilin*, *Di-, Triphenylamin*, von *Mono-, Di- u. Tribenzylamin*, von α -, *Methyl- α -*, *Dimethyl- α -*, *Äthyl- α -* u. *Diäthyl- α -naphthylamin*, von *p-, Methyl-p- u. Dimethyl-p-toluidin*. Banden, die bei den prim. Aminen bei 1,49 bis 1,55 μ u. bei 1,03—1,06 μ auftreten, deren Intensität bei den sek. Aminen geringer ist u. die bei den tert. Aminen verschwinden, haben offensichtlich ihre Ursache in den Stickstoff-Wasserstoffbindungen u. bilden eine harmon. Reihe mit einer Bande, die von BELL (C. 1925. II. 1931) bei 2,80—3,05 μ aufgefunden wurde. Absorptionsmaxima bei 2,01—2,03 μ u. bei 1,21—1,23 μ , die offensichtlich auch für die Aminogruppe charakterist. sind, werden als „Kombinations“-Banden angesprochen, die mit den 2,80—3,05 μ - u. 1,49—1,55 μ -Werten u. einer von BELL gefundenen Bande bei 6,25 μ zusammengehören. Eine „Kombinations“-Bande ist eine solche, deren Frequenz durch Addition zweier anderer Frequenzen bestimmt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 685—95. Los Angeles [Calif.], Univ.) KINDSCHER.

W. R. Orndorff, R. C. Gibbs, S. Alice Mc Nulty und C. V. Shapiro, *Die Absorptionsspektren von Benzol u. Toluol in alkoholischer Lösung. Die spektroskopische Erkennung des Benzols als Verunreinigung in organischen Verbindungen*. Vff. bestimmen die Absorptionskurven von Benzol u. Toluol in absol. A. Die Analyse der Spektren zeigt, daß sich mit einer möglichen Ausnahme alle beobachteten Banden in Reihen anordnen lassen, was mathemat. einfach ausgedrückt werden kann. Weiterhin ergab sich, daß die Vers.-Ergebnisse von SMITH, BOORD, ADAMS u. PEASE (C. 1927. II. 397. 1928. I. 789), die eine Bzl.-artige Struktur für die Absorptionsspektren des *Diäthyläthers*, *Methyl-n-amyläthers*, *Cyclohexens* u. *Äthylenchlorhydrins* anzuzeigen schienen, durch die Ggw. von Bzl. als Verunreinigung dieser Verb. verursacht wurden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 831—37. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

W. R. Orndorff, R. C. Gibbs und C. V. Shapiro, *Die Absorptionsspektren von Fluorescein, Fluoran und einigen verwandten Verbindungen*. (Vgl. C. 1927. II. 786.) Vff. bestimmen die Absorptionskurven von *Fluorescein*, *Fluoresceindiacetat*, *Fluoran* u. *Dichlorfluoran* in neutralen alkoh. Lsgg., u. schlossen, daß Fluorescein in Lsg. nur in der chinoiden Form besteht. Die Absorptionskurven des Fluoresceins in konz. H_2SO_4 , 75%₀g. Ameisensäure u. alkoh. Lsgg. von HCl lassen erkennen, daß das Fluorescein in jedem Falle als Salz der entsprechenden Säure vorhanden ist. Weiterhin wurde der Einfluß wechselnder Mengen von KOH in der alkoh. Lsg. des Fluoresceins studiert, der auf die Bldg. des Di-K-Salz zurückzuführen ist. Die Absorption des Fluoresceins in starken wss. Lsgg. von KOH unterliegt einer fortschreitenden Änderung, was auf das Auftreten zweier Vorgänge hindeutet: 1. die Sprengung des Pyronringes, u. 2. die mögliche Bldg. eines Carbinols, der andere abbauende Vorgänge folgen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 819—28. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Eckhart Vogt, *Zur Frage der Farbe und der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins und seiner Derivate*. (Vgl. THIEL u. DIEHL, C. 1927. II. 2669.) Da das Auftreten gelber Formen bei Phthaleinestern, Sulfophthaleinen u. anderen Triphenylfarbstoffen durch die einfache Chinontheorie des Farbumschlags nicht erklärt werden kann, ist diese Theorie durch die ACREESche Chinonphenolattheorie zu ersetzen, die als Bindung für das Auftreten der tiefen Phthaleinsalzfärbung die Verb. von einem Chinonring mit einer Phenolatgruppe (dissoziierte Phenolgruppe) ansieht. Die Chinonphenolattheorie wird vom Standpunkt der PFEIFFERSchen Theorie der Halochromie

aus diskutiert. Aus *Absorptionsmessungen an Phenolphthalein, Dibromphenolphthalein, Tribromphenolphthalein, Tetrabromphenolphthalein, Tetrachlorphenolphthalein, Tetra-bromphenolphthalein-Äthylester u. Phenoltetrachlorphthalein* kann geschlossen werden, daß nicht ein bevorzugter chinoider Kern der Chromophor der Phthaleinsalze ist; Phenolring u. Chinonring scheinen sich durch Nebenvalenzbetätigung des Chinon-sauerstoffs in ihrem Zustand weitgehend zu nähern. Durch die Fortpflanzung des freien Valenzrestes des Ketonkohlenstoffs über die konjugierten Doppelbindungen

des Chinonringes zum Zentralkohlenstoff hin wird dieses zum eigentlichen Chromophor (I). Es ergibt sich also die Vorstellung, daß die beiden Phenolringe der Dioxyl-

triphenylmethanderiv. sich in ihren tiefen alkal. Lsgg. im gleichen Zustand befinden u. gemeinsam ein Metalläquivalent binden. Es wird auf die Ähnlichkeit dieser Vorstellungen einerseits mit dem Kern der alten BAEYERSchen Schwingungs-theorie, andererseits auf dem Gebiete der anorgan. Chemie mit den Vorstellungen der WERNERSchen Theorie hingewiesen. — Durch Messung der Extinktionskoeffizienten in Puffergemischen definierter $[H^+]$ werden Umschlagskurven gewonnen, die bei Berücksichtigung der zweibas. Säurenatur gut mit der OSTWALDSchen Indicatoren-theorie übereinstimmen. Für Phenoltetrachlorphthalein werden die folgenden Dissoziationskonstanten ermittelt: $K_1 = 7,9 \cdot 10^{-9} = 10^{-8,10}$; $K_2 = 3,73 \cdot 10^{-9} = 10^{-8,43}$. Beim *unsymmetr. bromierten Dibromphenolphthalein* gehorcht die Umschlagskurve der einfachen Theorie für einbas. Säuren, da hier die Acidität der beiden Säuregruppen so erheblich verschieden ist, daß die erste Dissoziationsstufe außerhalb der Umschlags-gebiets liegt. Unter der Voraussetzung, daß in der Farbstärke ein Maß für die Konz. der Farbsalzform gegeben ist, wird aus den Absorptionsmessungen auf die Lage des Tautomeriegleichgewichts Lactoid-Chinoid geschlossen. Hieraus ergibt sich, daß die Lage des Lactoid-Chinoid-Gleichgewichts der undissoziierten Säure nicht durch die Halogenierung der Phenolkerne beeinflusst wird, daß also die verschiedene Lage des Gleichgewichts zwischen dem Ion der Carboxylgruppe u. dem lactoiden Diphenolat-ion auf den Einfluß der Halogenierung auf die Acidität der Säuregruppen im Mol. zurückzuführen ist. (Ztsch. physikal. Chem. 132. 101—30.) LESZYNSKI.

P. Vaillant, Über die Zusammensetzung der Kundschen Verschiebung in einem Absorptionsspektrum mit mehreren Maximas. Erythrosin besitzt 2 Absorptionsbanden in wss. Lsg., welche sich in einer Lsg. aus 70% Bzl. u. 30% A. ohne Deformation nach dem Rot hin verschieben, wodurch die hellste rote Bande etwas verringert wird, während die beiden Absorptionsbanden des Malachitgrüns sich gleichartig aber un-abhängig voneinander verschieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 755 bis 757.) ENSZLIN.

M. Leontowitsch, Bemerkung über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Queck-silberoberfläche. Die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an einer Hg-Oberfläche ergibt bei Berücksichtigung der endlichen Absorption des Hg eine ellipt. Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes. Es wird gezeigt, daß kein Widerspruch zwischen den Folgerungen der Theorie u. den Beobachtungen von RAMAN u. RAMDAS (C. 1925. II. 1932) besteht, da in allen in Betracht kommenden Fällen die Elliptizität eine sehr geringe ist. (Ztschr. Physik 47. 299—300. Moskau, I. Staatsuniv., Inst. für theor. Physik.) LESZYNSKI.

C. V. Raman und **K. S. Krishnan**, Eine Theorie der Lichtzerstreuung in Flüssig-keiten. Vergleiche der Depolarisationsdaten mit der Theorie von RAMANATHAN (vgl. C. 1927. II. 2535) führen zu Widersprüchen bzgl. der opt. Anisotropie beim Übergang vom Gaszustand in den fl. Zustand, sowohl für asymm. als auch für bekannt assoziierte Fl. Die Vff. stellen eine modifizierte Theorie auf, die insofern von früheren abweicht, als sie evtl. starken Abweichungen der Moll. von der Kugelsymmetrie Rechnung trägt, die eine unsymm. Verteilung der polarisierbaren Materie zur Folge hat. (Beispiel: die asymm. gesättigten Kohlenwasserstoffketten). Aus dieser Annahme wird ein Aus-druck für die Intensität der Zerstreuung hergeleitet, der mit den Beobachtungen über-einstimmt. Weiter ergibt sich die Möglichkeit in Fällen bekannter Molekelgestalt die Depolarisation des gestreuten Lichtes in der Fl. aus der im Dampf zu berechnen, was an obigem Beispiel durchgeführt wird. (Philos. Magazine [7] 5. 498—512. Cal-cutta.) KYROPOULOS.

D. O. Jones und **E. J. Evans**, Die magnetische Rotationsdispersion von Methyl- und Propylalkohol. (Vgl. STEPHENS u. EVANS, C. 1927. II. 216.) Die Arbeit ist eine Fortsetzung der zitierten mit wesentlich der gleichen, im früheren Referat beschriebenen

Apparatur, mit dem Zweck einer genaueren Best. der magnet. Rotationsdispersion von Methylalkohol u. n. Propylalkohol im Gebiete von 0,43 bis 0,25 μ , Vergleich der Befunde mit LARMORS Theorie u. Best. der Lage der Absorptionsbanden. Die magnet. Rotation von Methylalkohol wurde zwischen 0,4379 u. 0,2600 μ untersucht. In die Formel für sie geht die Wellenlänge der Absorptionsbande im äußersten Ultraviolett $\lambda = 0,1100 \mu$ ein, die nahe gleich der Hälfte der schwachen Absorptionsbande 0,2207 μ im mittleren Ultraviolett ist. Die Unters. für n-Propylalkohol umfaßt den Bereich von 0,4390 bis 0,2856 μ . In die magnet. Rotation von Propylalkohol geht gleichfalls nur die kürzere Absorptionsbande 0,1138 μ ein; zwischen ihrer Wellenlänge u. der der schwachen Bande im mittleren Ultraviolett (0,2273) besteht die gleiche Beziehung wie beim Methylalkohol. (Philos. Magazine [7] 5. 593—608. Swansea, Univ. Coll.) KYROPOULOS.

Friedrich Bürki, Über die Rotationsdispersion der Weinsäure. V. Mitt. über Rotationsdispersion. (IV. vgl. C. 1924. II. 914.) Vf. erweitert seine Exponentialformel für die Rotationsdispersion (vgl. C. 1924. I. 1745) auf 2 Glieder u. erhält für Weinsäure die Formel $[\alpha] = \frac{17,03}{\lambda^2} \cdot e^{0,0344/\lambda^2} - \frac{11,24}{\lambda^2} \cdot e^{0,1078/\lambda^2}$, welche die Messungen befriedigend wiedergibt. (Helv. chim. Acta 11. 369. Basel, Univ.) E. JOSEPHY.

Frederick Palliser Worley und **John Clark Andrews**, Mutarotation. IV. Aufeinanderfolgende Reaktionen bei der Mutarotation der Glucose und Galaktose. (III. vgl. C. 1928. I. 1620.) Vf. untersuchen die Mutarotation der α - u. β -Glucose, sowie der α - u. β -Galaktose in wss. Lsg. bei 0° mit besonderer Berücksichtigung der Anfangsstadien der Rk. Dabei zeigte sich, daß der monomolekulare Typus der Rk. im Anfang der Rk. nicht vorhanden ist. Bei der α -Galaktose beobachtet man zunächst eine Verzögerung, darauf eine Beschleunigung, bevor sich der n. Rk.-Verlauf einstellt. Bei der β -Galaktose bleibt die Anfangsdrehung in den ersten 30 Min. konstant. Die dann eintretende Drehungsänderung entspricht einem monomolekularen Rk.-Verlauf. — Bei der α -Glucose beobachtet man eine anfängliche Verzögerung, während bei der β -Glucose die Rk. im Anfangsstadium beschleunigt verläuft. — Vf. schließt daraus, daß die der Mutarotation zugrundeliegenden Vorgänge nicht einer einfachen monomolekularen Rk. entsprechen, sondern daß der Übergang von α - in β -Form über ein unbekanntes Zwischenprod. verläuft. Der verschiedene Charakter der Abweichungen von dem monomolekularen Gesetz erklärt sich aus der verschiedenen Größe der Drehung dieses Zwischenprod., sowie aus den verschiedenen Werten seiner Geschwindigkeitskonstanten. — Ferner bestimmen Vf. die Temp.-Koeffizienten der Mutarotation; bei der Glucose beträgt er für +10° +2,8, für die Galaktose +2,9. Daraus erklärt sich, daß man bei Messungen bei 20 bzw. 25° die Anfangsstadien der Mutarotation bisher nicht beobachtet hat. — Den gleichen Erfolg wie Temp.-Erniedrigung hat auch die Wahl des CH₃OH als Lösungsm. Vorvers. mit α -Glucose in CH₃OH bei 25° ergaben eine Verzögerungsperiode von ca. 1 Stde. (Journ. physical Chem. 32. 307—15. Auckland [Neuseeland], Univ.) OHLE.

B. Verschuor, Die Änderung der Drehung und der Leitfähigkeit einiger Zucker in wässriger Lösung mit und ohne Borsäure. I. Vf. weist darauf hin, daß die in der Literatur zur Herst. von β -Lactose angegebenen Vorschriften keine reinen Präparate geben. Sie sind stets mit mehr oder weniger großen Mengen der α -Form verunreinigt. Zur Darst. reiner β -Lactose eignet sich am besten folgender Arbeitsgang: In einem Dest.-Kolben von 1 l löst man in 150 cm sd. W. 350 g Lactose. Der Kolben ist oben mit einem Rückflußkühler versehen u. der Dest.-Ansatz führt in einen Erlenmeyerkolben. Der schief aufgestellte Kolben wird anfangs so gedreht, daß der Dest.-Ansatz nach oben weist. Man gießt während des Kochens langsam 200 cm Pyridin durch den Rückflußkühler ein, dreht dann den Kolben um seine Längsachse, bis der Dest.-Ansatz nach unten weist, u. dest. langsam die Fl. ab. Nachdem 210—225 cm abdest. sind, hat meist schon die Krystallisation im Kolben begonnen. Man dreht dann den Kolben in die erste Lage zurück u. fügt weitere 50 cm Pyridin hinzu. Nötigenfalls dest. man noch etwas Lösungsm. ab, u. setzt das Kochen so lange fort, bis der Inhalt zu stoßen beginnt. Die Krystalle werden abgenutscht, mit sd. Pyridin, dann mit A. gewaschen. Das Präparat zeigt $[\alpha]_D = +35,5^\circ$. — Zum Nachweis kleiner Mengen α -Lactose in Präparaten von β -Lactose benutzt Vf. den Umstand, daß die α -Form als Hydrat vorliegt. Man erhitzt 2 g des Präparates in einem Rohr, das auf der einen Seite zu einer Capillaren ausgezogen ist, auf 129° unter Durchleiten trockener Luft. In der Capillare, die stark gekühlt wird, schlägt sich das aus dem Hydrat der α -Form stammende W.

als hauchförmiger Belag nieder. Man kann so noch 5 mg α -Lactose in 2 g Zucker deutlich nachweisen. — Die durch mehrmaliges Fällen aus wss. Lsg. mit A. erhaltene α -Lactose ist für die Leitfähigkeitsmessungen nicht rein genug. Die beim Fraktionieren aus W. erhaltenen ersten Fraktionen enthalten die Verunreinigungen. Am bequemsten erhält man die reinste α -Form, wenn man die nach obiger Vorschrift bereitete β -Lactose einige Monate unter W. von Zimmertemp. aufbewahrt. — Auf die Konstanten der Mutarotationsgeschwindigkeit von α - bzw. β -Lactose übt die Ggw. von Borsäure keinen nennenswerten Einfluß aus, ebensowenig auf die spezif. Drehung. Die Leitfähigkeit von α -Lactose in wss. Lsg. nimmt zunächst zu, um dann allmählich unter den Anfangswert zu sinken, während bei wss. Lsg. der β -Lactose die Leitfähigkeit in der ersten Zeit nahezu konstant bleibt, um dann allmählich abzufallen. In Ggw. von Borsäure beobachtet man bei der α -Lactose eine Abnahme, bei der β -Lactose eine Zunahme der Leitfähigkeit, also dasselbe Verh. wie bei anderen Zuckern. Jedoch ließ sich aus den beobachteten Zahlen kein gleichbleibender Wert für die Rk.-Konstante 1. Ordnung ableiten. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Bzgl. experimenteller Einzelheiten vgl. Original. — Melibiose zeigt in Ggw. von Borsäure gleichfalls keine Erhöhung der Leitfähigkeit. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 123–52.) OILLE.

R. Verschuur, Die Änderung der Drehung und der Leitfähigkeit einiger Zucker in wässriger Lösung mit und ohne Borsäure. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Maltose wird die Leitfähigkeit durch Zusatz von Borsäure nicht erhöht, sondern deutlich herabgesetzt. Wenn man zu einer $\frac{1}{2}$ -molaren Borsäurelsg. steigende Mengen Maltose hinzufügt, beobachtet man anfangs ein Ansteigen der Leitfähigkeit, jedoch bleiben die beobachteten Werte immer kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten. Nimmt die Maltosekonz. zu, so erreicht die Leitfähigkeit der Mischung ein Maximum, nach dessen Überschreitung sie wieder abnimmt u. sich mehr u. mehr derjenigen der reinen Borsäure nähert, was ungefähr bei molarer Maltosekonz. der Fall ist. Die Leitfähigkeitswerte für das α - u. β -Gleichgewicht der Maltose lassen sich infolge Zers.-Erscheinungen nicht genau festlegen. — Die Beobachtung, daß die Leitfähigkeit von Maltoselsg. in Ggw. von Borsäure ansteigt, steht im Einklang mit der Auffassung, daß in der kristallisierten Modifikation die β -Form vorliegt.

Auf die Geschwindigkeit der Mutarotation übt die Ggw. von Borsäure einen deutlichen Einfluß aus. Sowohl die Konstanten der Mutarotation, als auch diejenigen der Leitfähigkeitsänderungen lassen auf eine monomolekulare Rk. schließen. Es ist anzunehmen, daß beiden Erscheinungen die gleichen Vorgänge zugrunde liegen. — Bei der Fructose übt die Ggw. von Borsäure sowohl auf die Mutarotation, als auch auf die Änderung der Leitfähigkeit, die hier in ansteigendem Sinne erfolgt, im Einklang mit der Auffassung, daß in der kristallisierten Fructose die β -Form vorliegt, eine beschleunigende Wrkg. aus, u. zwar ist diese Beschleunigung der Borsäurekonz. proportional. Für Konz. oberhalb $\frac{1}{10}$ -molarer Borsäure werden die Konstanten für beide Vorgänge prakt. gleich. In Wirklichkeit scheint die Sachlage jedoch nicht so einfach zu sein, wie die Gleichheit dieser Rk.-Konstanten erwarten läßt. Denn sie besteht nicht mehr, wenn man nur Spuren von Borsäure zusetzt. Fügt man z. B. zu 50 ccm einer 2-molaren Fructoselsg. einen Tropfen einer 0,5-molaren Borsäurelsg., so hat zwar nach 50 Min. die Abnahme des Widerstandes ihr Ende erreicht, aber das Gleichgewicht in der Lsg. ist noch nicht hergestellt, denn nach 1 Stde. steigt der Widerstand wieder langsam an. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß neben dem Übergang der β -Form in die α -Form noch andere Vorgänge stattfinden.

β -Glucose erhält man am besten nach der Pyridinmethode. Vf. zeigt, daß die β -Glucose mit Pyridin eine lockere Additionsverb. bildet, während α -Glucose es nicht tut. Die Löslichkeit der beiden Zucker in gut getrocknetem Pyridin ist wesentlich geringer als BEHREND angegeben hat (LIEBIGS Ann. 338. 105 [1904]). In 30 g Pyridin lösen sich 800 mg α -Glucose u. 400 mg β -Glucose. Für $[\alpha]_D$ in Pyridin wurden gefunden für α -Glucose: $+150^\circ \rightarrow +73,5^\circ$, für β -Glucose $+30^\circ \rightarrow 74^\circ$, α_{25} des verwendeten Pyridins = $0,3 \cdot 10^{-6}$. Bei der α -Glucose war die Mutarotationsgeschwindigkeit nur etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen, die BEEREND angegeben hat, bei der β -Glucose war sie noch wesentlich langsamer. Die Leitfähigkeit der nach dem Pyridinverf. hergestellten β -Glucose in $\frac{1}{2}$ -molarer Lsg. beträgt $\alpha_{25} = 5,30 \cdot 10^{-6}$, u. für die daraus gewonnene α -Glucose wurde in $\frac{1}{2}$ -molarer Lsg. prakt. der gleiche Wert: $5,34 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Die Konstante der Mutarotation für α - u. β -Glucose in 0,5-molarer Konz. wird durch die Ggw. von Borsäure, gleichfalls in 0,5-molarer Konz., schwach erhöht. Die Werte für α - u. β -Glucose sind prakt. gleich. Während für die Mutarotation das Rk.-Gesetz erster

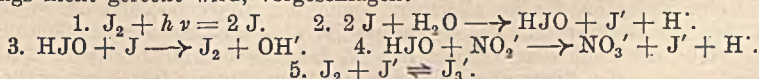
Ordnung erfüllt ist, ist dies nicht der Fall bei der Änderung der Leitfähigkeit. Für die α -Glucose bleibt die Konstante erster Ordnung zwar während der ersten halben Stde. prakt. konstant, um dann erheblich abzunehmen. Bei der β -Glucose sind 3 Stadien zu unterscheiden: im ersten Stadium, Dauer etwa 15 Min., nimmt die Konstante erster Ordnung rapide ab, im zweiten Stadium (Dauer ca. 20 Min.) bleibt sie prakt. konstant, u. nimmt im dritten Stadium weiterhin ab. Es ist möglich, daß hier 2 oder mehrere Vorgänge gemessen werden, die sich unter der Einw. der Borsäure mit verschiedener Geschwindigkeit abspielen. Vielleicht sind diese Beobachtungen in dem Sinne zu deuten, daß von den beiden Glucoseformen die eine, u. zwar die β -Form, mit Borsäure eine Mol.-Verb. von erhöhter Acidität bildet.

Während man für die Mutarotation der α - u. β -Galaktose die Gültigkeit des Rk.-Gesetzes erster Ordnung gefunden hat, folgen die Änderungen der Leitfähigkeit diesem Gesetz nicht. Während bei den anderen Zuckern die Leitfähigkeit ihrer wss. Lsg. konstant bleibt, ist dies bei der Galaktose nicht der Fall, u. zwar steigt sie sowohl für die α -, als auch für die β -Form im Anfang an. Man mißt also hier einen anderen Vorgang als den Übergang von α - in β -Galaktose oder umgekehrt. — Ein gänzlich anderes Bild erhält man, wenn man die Änderungen der Leitfähigkeit in Ggw. von Borsäure verfolgt. Auch hier steigt die Leitfähigkeit anfangs an, passiert dann ein Maximum u. fällt schließlich steil ab. — Verfolgt man dagegen die Leitfähigkeitsänderungen eines Gleichgewichtsgemisches von α - u. β -Galaktose in Ggw. von Borsäure, so erhält man ein ähnliches Bild wie für die Leitfähigkeitsänderungen der reinen α - bzw. β -Form in wss. Lsg., d. h., sie steigt anfangs an, um sich dann auf gleichem Niveau zu halten. — Das Bild, das man bei der Verfolgung der Leitfähigkeitsänderungen von α - bzw. β -Galaktose in Ggw. von Borsäure erhält, deutet darauf hin, daß es sich um die Übereinanderlagerung von zwei Rkk. handelt, wobei der absteigende Ast der Leitfähigkeitskurve dem Übergang der α -Form in die β -Form entspricht. — Vf. hat daher versucht, denjenigen Teil der Rk., dem der aufsteigende Ast der Leitfähigkeitskurve zuzuordnen ist, auch im opt. Verh. der α -Galaktose nachzuweisen. Tatsächlich verläuft die Mutarotation der α -Galaktose in den ersten 5 Min. nach der Auflösung wesentlich rascher als später. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen von RIBBER (C. 1923. I. 12). Die Leitfähigkeit von Inulin-Lsgg. wird von Borsäure nicht beeinflusst. — Die Arbeit schließt ab mit einer Betrachtung über die räumliche Lagerung der OH-Gruppe des C-Atoms 1 in den α - u. β -Formen der untersuchten Zucker. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 423—57. Wageningen, Agronom. Inst.) OHLE.

A. Berthoud und W. Berger, *Kinetik der Einwirkung von Jod auf Kaliumnitrit im Licht und im Dunkeln*. Vf. verfolgen die Rk.: $\text{KNO}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KNO}_3 + 2 \text{HJ}$ durch Titration des Jods mit arseniger Säure. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kann Jod in Ggw. von Nitrit nicht titriert werden (vgl. nachst. Ref.), es können dabei Fehler bis zu 50% entstehen, darum sind die auf diese Weise ausgeführten Unters. von BANERJI u. DHAR (C. 1924. I. 2855) falsch. Die Neutralität der Lsg. wird durch ein Gemisch von Mono- u. Dinatriumphosphat erhalten, von BANERJI u. DHAR wurde Natriumacetat angewandt, hierbei macht sich ein verzögernder Einfluß auf die Rk. geltend. Die Ergebnisse zeigen, daß die photochem. Rk. dem Gesetz von GROTHUS-DRAPER folgt. Bei schwacher Lichtabsorption wird die Geschwindigkeit der Rk. durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$-\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = \frac{k I_0 [\text{KJ}_3] [\text{KNO}_2]}{[\text{KJ}] ([\text{KJ}] + b [\text{KNO}_2])}$$

Der Einfluß der Konz. des Jods, Jodids u. Nitrts ist für die therm. Rk. ungefähr derselbe wie für die photochem. Rk. Die Berechnung der Quantenausbeute ergibt, daß 22 Quanten ($\lambda = 435 \text{ m}\mu$) nötig sind, um 1 Mol. Jod zum Verschwinden zu bringen. Für die photochem. Rk. wird folgender Mechanismus, der der hohen Quantenausbeute allerdings nicht gerecht wird, vorgeschlagen:



In der Dunkelrk. reagieren wahrscheinlich nicht die Jodatome mit H_2O , sondern die durch therm. Energie aktivierten Jodmoll. An Stelle von 1. u. 2. ist hier $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HJO} + \text{J}' + \text{H}'$ zu setzen. (Helv. chim. Acta 11. 354—63.) E. JOSEPHY.

A. Berthoud und W. Berger, *Über eine neue induzierte Reaktion. Oxydation von Kaliumnitrit durch Jod, induziert durch Natriumthiosulfat*. (Vgl. vorst. Ref.) Titriert

man Jod in Ggw. von Nitrit mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, so fällt der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch viel zu niedrig aus, bei großer Nitritkonz. wird nur die Hälfte des theoret. nötigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht. Als wahrscheinlichste Erklärung dafür sehen Vff. die Hypothese an, daß durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ die Rk. zwischen KNO_2 u. J_2 induziert wird. Als primäre Rk. wird dabei $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{J}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3' + \text{J}' + \text{J}$ angenommen, dann folgen: a) $2\text{J} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HJO} + \text{J}' + \text{H}'$, b) $\text{HJO} + \text{J}' \rightarrow \text{J}_2 + \text{OH}'$, c) $\text{HJO} + \text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3' + \text{J}' + \text{H}'$. (Helv. chim. Acta 11. 364—68. Neuchâtel, Univ.) E. JOSEPHY.

E. Warburg und W. Rump, Über die Photolyse von Jodwasserstofflösungen in Hexan und in Wasser. Es wird das photochem. Verh. von HJ in Hexan u. W. in Abhängigkeit von der Konz. u. Wellenlänge untersucht. In Hexanlsg. nimmt die photochem. Ausbeute φ (durch eine vom Photolyten absorbierte Grammkalorie oxydierte Mole) mit wachsender Normalität n langsam zu u. wächst mit der Wellenlänge, jedoch etwas schneller, als dem Äquivalentgesetz entspricht; φ liegt zwischen p u. $2p$ (p = Zahl der beanspruchten Mol. HJ für eine absorbierte Grammkalorie). Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß ebenso wie für gasförmigen HJ die bei der Absorption beanspruchten HJ-Moll. in J u. H zerfallen ($\varphi = p$), die in Freiheit gesetzten H-Atome aber mit HJ nach der Gleichung $(1) \text{H} + \text{HJ} = \text{J} + \text{H}_2$ reagieren; da jedoch die meisten H-Atome nach ihrer Entstehung zuerst auf Hexanmoll. stoßen, reagieren nicht alle ($\varphi = 2p$) nach (1), so daß $p < \varphi < 2p$ ist u. zwar $\varphi 2p$ um so näher kommt, je größer n ist. Annähernd gilt die Beziehung $\varphi/p = 2 - e^{-x\sqrt{n}}$ ($x = 0,88$ bzw. $0,89$ für $\lambda = 222$ bzw. $282 \mu\mu$). — In wss. Lsgg. ist die Absorption von HJ u. J, wenn beide gemeinsam vorhanden sind, für $222 \mu\mu$ gleich der Summe der Absorption von HJ u. J einzeln, für $282 \mu\mu$ jedoch wegen der Bldg. von J_3 -Ionen viel größer, wobei 2 breite Absorptionsbanden bei $270\text{--}300$ u. $330\text{--}360 \mu\mu$ auftreten. Zwischen 222 u. $282 \mu\mu$ nimmt φ/p mit wachsender Wellenlänge bei kleinem n zu, bei großem n ab. Dagegen zeigt sich zwischen 222 u. $282 \mu\mu$ einerseits u. $207 \mu\mu$ andererseits überall, entgegen der Forderung des Äquivalentgesetzes, Abnahme von φ mit wachsendem λ . Mit wachsendem n steigt φ/p erheblich, für $n = 0,01$ ist $\varphi = 0$. Vff. schließen daraus, daß undissoziiertes HJ der wahre Photolyt ist; die wahren φ -Werte sind also, besonders bei kleinem n beträchtlich größer als diejenigen, die sich unter der Annahme berechnen, daß die ganze von HJ absorbierte Strahlung photochem. wirkt. Die Abnahme von φ mit wachsender Wellenlänge bleibt wahrscheinlich auch für die wahren φ -Werte bestehen u. beruht vielleicht darauf, daß HJ mit W. ein Hydrat bildet, während mit Hexan keine Verb. entsteht. (Ztschr. Physik 47. 305—22.) KRÜGER.

Albert Steigmann, Die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe. II, 2. (II 1. vgl. C. 1928. I. 1621.) Vf. zeigt, daß beschleunigte Vitaminbildg. im ultravioletten Licht möglich ist, z. B. durch Sensibilisierung des Ergosterins durch Fluoresceine. Ebenso kann Ergosterin auch desensibilisiert werden, z. B. durch Anethol. (Kolloid-Ztschr. 44. 249—50.) WURSTER.

Charles M. Spofford, Theory of structures. 3rd ed., rev. and enl. New York: Mc Graw-Hill 1928. (587 S.) 8°. Lw. § 6.—

Johannes Stark, Atomstruktur u. Atombindung. Berlin: Polytechn. Buchh. A. Seydel 1928. (XX, 198 S.) 8°. M. 9.—

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Günther Mönch, Messungen von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Vakuum. Die Best. des Kontaktpotentials geschieht entweder direkt nach der gemessenen Geschwindigkeitszu- oder -abnahme der Elektronen oder aus der Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Gitter u. Anoden aus verschiedenen Metallen. App. u. Meßmethoden sind eingehend beschrieben. Es werden die Kontaktpotentiale von Cu u. Ni gegeneinander u. gegenüber Pt gemessen. Die Metalle ordnen sich nach dem Glühen in eine Meßreihe, die der allgemein bekannten entgegengesetzt ist. Geglühtes Pt zeigt sich als elektropositivstes, geglühtes Ni als elektronegativstes Metall. Die Spannungsreihe der nach dem Glühen mit H_2 behandelten Metalle (auch Au u. Fe einbezogen) ist von der Spannungsreihe der frisch geglühten Metalle wesentlich verschieden. (Ztschr. Physik 49. 522—41. Berlin, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

Canaud, Wasserelektrolyse mittels Wechselstrom. Vf. prüft frühere Beobachtungen über die Elektrolyse von W. mit Wechselstrom (50 Perioden, 120 V) unter Verwendung von Fe-Elektroden bei einer Stromstärke von 5 Amp. nach u. kommt bei Elektrolyse ausgekochten W. auf Grund der Unters. des bei Beginn erheblichen, später sich stark

vermindernden, hauptsächlich aus H₂ bestehenden Gases zur Ansicht, daß der zunächst entwickelte O₂ zur Oxydation der Elektroden verbraucht wird. Wenn die gebildete Oxydschicht das Fe vor weiterem Angriff schützt, erfolgt Wiedervereinigung von H₂ u. O₂ u. sohin Aufhören der Gasentw. Die zwischen 80—90° nurmehr sehr schwache Gasentw. wird in der Nähe des Kp. wieder stürmisch. Das Auftreten von N rührt von gel. Luft her. Aus den zahlreichen, bei verschiedenen Temp. durchgeführten Verss. (Tabelle) ergibt sich, daß das Gesamtgasvol. sehr schwankt, während das des H₂ ziemlich konstant u. proportional der Dauer der Elektrolyse ist, falls man beim oder in der Nähe des Kp. arbeitet. Das Vol. des H₂ beträgt ca. nur 1/350 des mit Gleichstrom bei 4,5 Amp. erhaltenen Vol. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 688—90.)

HERZOG.

Emil Baur, *Notiz über die Elektrolyse wasserfreier Ameisensäure*. Bei der Elektrolyse von reiner, mit Natriumformiat versetzter Ameisensäure zwischen Pt-Elektroden, erhält man im Anodengas CO₂, CO u. O₂ aber keinen H₂. Vf. hat im Anolyten titrierbare Mengen Peroxydsauerstoff, wahrscheinlich *Formylperoxyd*, (HCO)₂O₂ nachgewiesen. Im Katholyten wurde im Gegensatz zu dem kathod. Verh. wss. HCOOH bei der Red. reiner mit HCOONa leitend gemachter HCOOH unterhalb 25° *Formaldehyd* gefunden, der mit fuchsinschwefliger Säure colorimetr. bestimmt wurde. (Helv. chim. Acta 11. 372—75. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.)

E. JOSEPHY.

Israel Vogel, *Die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte bei unendlicher Verdünnung*. II. Methylalkohollösungen. Der Einfluß der Temperatur auf die Konstanten in der Gleichung $A_0 = A + BC^n$. (I. vgl. C. 1926. I. 2175.) Berechnung von A₀ für LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiNO₃, NaNO₃, RbNO₃, CsNO₃, AgNO₃, KBr u. KJ in Methylalkohol aus den Daten von FRAZER u. HARTLEY (C. 1926. I. 594) liefert sehr gut konstante Werte. — Für KJ in Nitromethan (PHILIP u. OAKLEY, C. 1924. II. 591) nehmen die Konstanten B u. n bis 55° stetig mit der Temp. zu u. gehen dann zwischen 55 u. 70° durch ein Maximum. Wird A₀ gegen die Fluidität f aufgetragen, so erhält man zwischen 0 u. 70° eine Gerade $A_0 = a + bf$. (Philos. Magazine [7] 5. 199—204. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

KRÜGER.

A. L. Johns und E. J. Evans, *Die Leitfähigkeiten einiger verdünnter Amalgame bei verschiedenen Temperaturen*. Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Unterss. von EDWARDS (C. 1926. II. 1246) u. erstreckt sich auf die Amalgame von Ge, Ga, Ag u. Cu unter Beibehaltung der früher angegebenen Methode. An den Amalgamen von Ge, Ga u. Cu wurden die Leitfähigkeiten für verschiedene Konz. bei ca. 300°, an Ag-Amalgamen bei 15°, 100° u. 300° gemessen. Der mittlere Temp.Koeffizient des Widerstandes zwischen 15° u. höheren Temp. steigt bei Ag-Amalgam mit wachsender Temp.-Differenz etwas weniger an als der des reinen Hg. Er nimmt mit wachsender Ag-Konz. im Vergleich zu geringeren Konz. ab. Allgemein erwies sich die Zunahme des Leitvermögens der verd. Amalgame im Vergleich zu dem des reinen Hg etwa proportional der Konz. im Bereiche von 0—100°. Die Ag-Amalgame bei 300° folgen dieser Proportionalität jedoch nicht. (Philos. Magazine [7] 5. 271—89. Swansea, Univ. Coll.)

KYROPOULOS.

Magdalene Forró, *Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken*. Es wird die Temperaturabhängigkeit der DE. von H₂, N₂, Luft, CO u. CO₂ bei Temp. zwischen Zimmertemp. u. 300° u. Drucken bis ca. 6 at untersucht. Für H₂, N₂ u. Luft ist die Größe a der DEBYEschen Gleichung:

$$D = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \cdot T/d = aT + b \quad (\epsilon = DE., \quad d = D.)$$

bei verschiedenen Drucken konstant u. b = 0. Für CO, ein Dipolgas, ist a konstant u. b ≠ 0; b wächst mit steigendem Druck u. läßt sich ebenso gut durch eine quadrat. wie durch eine lineare Funktion der D. darstellen. Die bei CO₂ gefundenen b-Werte lassen sich gut durch eine quadrat. Formel $b = c' - b' T^2 d^2$ wiedergeben. Zu dieser quadrat. Formel gelangt Vf. unter der Annahme, daß die Bindung der Elektronen asymmetr. ist u. daß einer der Koeffizienten der inneren Reibung von der D. quadrat. abhängt. Durch den Ausdruck $D = 1/4\pi \cdot \mu/N_0 (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) T/d = a' T - b' T^2 d^2 + c'$ lassen sich auch die Ergebnisse von KOCKEL (C. 1925. II. 2199) an W. zwischen 0 u. 100° darstellen, während die DEBYEsche Theorie den bei verschiedenen Fil. beobachteten positiven Temperaturkoeffizienten nicht erklären u. aus der DEBYEschen Gleichung nichts über den Verlauf des Ausdrucks D gefolgert werden kann, wenn bei konstant gehaltener Temp. der Druck gesteigert wird. (Ztschr. Physik 47. 430—45. Budapest, „Pázmány Péter“-Univ.)

KRÜGER.

H. A. Stuart, *Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für Kohlensäure und Luft.* Ausführliche Darst. der C. 1928. I. 1743 schon referierten Arbeit (dort ist $\Sigma = DE$). Es werden die verschiedenen Gründe dargelegt, die für eine gestreckte Gestalt des CO_2 -Mol. sprechen; auch die Ultrarotmessungen lassen sich in diesem Sinne deuten. (Ztschr. Physik 49. 457—78. Königsberg.) R. K. MÜLLER.

Anne I. Anderson, *Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Brom.* Das trockene, ganz reine Brom befindet sich zwischen zwei Platinzylindern. Die Kapazität des brom- u. luftgefüllten Kondensators wird verglichen (übliche Schaltung mit Lautsprecher im Detektorstromkreis); Genauigkeit des Endwerts ca. $\frac{1}{4}\%$. Der Einfluß des Leitvermögens ist zu vernachlässigen. DE. von fl. Brom bei 15° u. 187000 Wechseln pro Sekunde ist 3,11₉, bei 0° 3,212; Temp.-Koeffizient — 0,00191 pro Grad. Leitvermögen bei 0° $9,6 \cdot 10^{-10}$ Ohm⁻¹cm⁻¹; Temp.-Koeffizient — 0,0188 pro Grad. — Die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Formel $\frac{DE - 1}{DE + 2} \cdot \frac{1}{\alpha} = \text{Konst.}$ gilt nicht, die Konstante sinkt mit steigender Temp.: also sind Dipole oder elektr. Dubletts vorhanden. Temp.-Koeffizient der D. zwischen 0 u. $-20^\circ = -0,00104$. Das elektr. Moment einer Br₂-Molekel berechnet sich zu $0,40 (\pm 0,04) \cdot 10^{-18}$. (Proceed. physical Soc., London 40. 62—70. London, Cass Technical Institute.) W. A. ROTH.

H. Mark und K. Weissenberg, *Pyro- und Piezoelektrizität beim Pentaerythrit.* (Vgl. C. 1927. II. 1537.) Während die piezoelektr. Verss. sowohl eine polare tetragonale Achse als auch die Form S₄ für Pentaerythrit zulassen, widerspricht der Nachweis der Pyroelektrizität durch LIEBISCH (Grundriß d. physik. Kryst., S. 141, Leipzig 1896) der Möglichkeit S₄, so daß nur die polare tetragonale Achse zulässig bliebe. Es wird darauf hingewiesen, daß die geometr. Stereochemie WEISSENBERGS beim Pentaerythrit nur die Symmetrie des regulären Tetraeders ausschließt, hingegen die beiden Formen C₄ u. S₄ als mögliche zuläßt, im Gegensatz zur klass. Theorie VAN'T HOFFS, welche diese beiden Symmetrien verbietet u. nur die regulär tetraedr. gestattet. (Ztschr. Physik 47. 301. Berlin-Dahlem.) LESZYNSKI.

V. I. Vaidyanathan, *Über die diamagnetischen Suszeptibilitäten von Gasen bei niedrigen Drucken.* (Vgl. C. 1927. I. 1662. 1928. I. 1940.) Fortsetzung der früheren Unters. an CO₂, Ar u. N₂ mit der auch früher beschriebenen Suszeptibilitätswaage (Zeichnung u. Beschreibung). Die Drucke wurden bis zu ca. 300 mm Hg variiert u. genaue Proportionalität zwischen Druck u. Volumenssuszeptibilität gefunden. Die auf 0° u. 760 mm bezogenen k -Werte sind: $-0,00113 \times 10^{-6}$ für Ar u. $-0,00058 \times 10^{-6}$ für N₂, bezogen auf Luft ($k = 0,0308 \times 10^{-6}$). (Philos. Magazine [7] 5. 380—86. Calcutta.) KYROPOULOS.

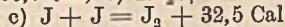
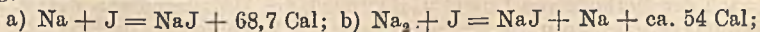
S. S. Bhatnagar und Chaman Lal Dhawan, *Eine erweiterte Anwendung von Langevins Theorie des Atommagnetismus auf elektronenisonomere Moleküle.* Die Betrachtungen der Vff. gründen sich auf die bekannte Überlegung, daß Moll. gleicher Elektronenzahl u. -konfiguration Ähnlichkeiten physikal. Eig. aufweisen (z. B. N₂ u. CO). CAVEN zeigte, daß NO u. CO₂ bei 40 at Druck u. 16° die gleiche magnet. Suszeptibilität haben, wie sowohl nach der LANGMUIRSCHEN Valenztheorie, als auch nach BOHRS Atomtheorie zu erwarten. JOOS untersuchte die magnet. Suszeptibilität der Edelgaskonfiguration Cl⁻, Ar, K⁺ unter Berücksichtigung des Atom-, bzw. Ionenradius, dessen Quadrat in die LANGEVINSCHBEZIEHUNG für die magnet. Suszeptibilität eingeht u. umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Kernladungszahl. Die Vff. wenden diese Überlegungen auf Elektronenisonomere u. isomorphe Moll. komplizierteren Baues an unter Benützung der von W. L. BRAGG gegebenen Atomdurchmesser. Die Beziehung für die molekulare Suszeptibilität nimmt die Form an $\chi_m = -2,85 \times 10^{10} \Sigma (K \bar{r}_1)^2$ wo \bar{r}_1 den Molekelradius u. K eine Konstante bedeutet. Es erweist sich, daß K in einer Serie von Isomeren bzw. Isomorphen einer einfachen Beziehung folgt, indem die Konstante K irgendeiner Verb. der Serie, dividiert durch die Konstante der Verbindung mit der kleinsten Atomnummernsumme gleich dem Verhältnis der Atomnummernsummen der beiden Verb. ist. Die mittels dieser Beziehung errechneten Suszeptibilitäten zahlreicher Isomere sind in bester Übereinstimmung mit den gemessenen, in befriedigender bei den Isomorphen. (Philos. Magazine [7] 5. 536—45. Lahore, Univ.) KYR.

Paule Collet und Francis Birch, *Über die magnetischen Momente des Cupriions.* Das Cupriion hat in wss. Lsgg. von CuCl₂ zwischen 0° u. 40° 9 Magnetonen mit einem Curiepunkt (C.P.) $+10^\circ$ u. von 40 — 85° 9,98 Magnetonen mit einem C.P. von -65° ,

ebenso hat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen -78° bis 74° 10 Magnetonen mit C.P. -25° . Bei wasserfreiem CuCl_2 wurde zwischen 10° u. 500° in 8 Verss. 9,11 bis 9,76 Magnetonen mit C.P. von -60° bis -65° gefunden. Diese Ergebnisse sind wahrscheinlich auf ein Gemisch von Cu^{II} -Ionen mit 9 u. 10 Magnetonen zurückzuführen. CuSO_4 hat sowohl mit 5 H_2O , als auch mit 1 H_2O u. im wasserfreien Zustand 10 Magnetonen mit C.P. von -24° bzw. -10° bzw. -60° . (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 499—501.) ENSZLIN.

C. H. Johnson, *Eine Methode zur Messung der Strahlungswärme, die bei Gasexplosionen emittiert wird.* (Vgl. GARNER u. JOHNSON, C. 1927. I. 2807.) Vf. untersuchte am Vorgang der Explosion von trockenem CO mit O_2 die Wärmeabgabe durch Strahlung der Front der Explosionswelle. Wie bei den früheren Unterss., die eine starke Zunahme der Ultrarotemission bei Explosion des trockenen Gasgemisches im Vergleich zum feuchten ergab, wurde eine zylindr. Bombe mit Fluoritfenster benutzt. Die Strahlung fiel auf eine Thermosäule, deren Galvanometerablenkung während der Explosion auf einem rotierenden Film aufgenommen wurde. Die den Ablenkungen entsprechenden Energien wurden durch Eichung mit einer bekannten Strahlungsquelle ausgewertet. Der ausgestrahlte Teil der Verbrennungswärme ergab sich für feuchtes Gasgemisch zu 2,3, für trockenes zu 8,6%. Um die Strahlung der Wellenfront möglichst ohne die der h. Verbrennungsgase zu messen, wurde eine möglichst enge u. lange Bombe gewählt, so daß sich die Verbrennungsprodd. rasch abkühlten. Meßverf. u. Korrekturen sind im Original ausführlich behandelt. (Philos. Magazine [7] 5. 301—22. London, Univ.-Coll.) KYROPOULOS.

H. Beutler und M. Polanyi, *Über hochverdünnte Flammen.* I. (Vgl. C. 1925. II. 1501.) Als „hochverd. Flamme“ wird die Reaktionszone bezeichnet, in der 2 Gase bei Drucken von ca. 10^{-3} mm Hg im Vakuum zusammenströmen u. sich sehr schnell umsetzen. Vff. untersuchen hochverd. Flammen von Na in Cl_2 , Br_2 , J_2 , HgCl_2 , CdCl_2 , HCl u. von K in Cl_2 u. HgCl_2 , indem sie in ein evakuiertes geheiztes Glasrohr von ca. 1 m Länge u. 3 cm Weite von einem Ende Na- bzw. K-Dampf, vom anderen Ende das Halogen bei konstantem Einströmungsdruck zuführen; die Länge der hochverd. Flamme, die einerseits durch die Verteilung des Nd. der gebildeten Alkalihalogenide, andererseits durch die Verteilung des Lichtes längs der Rk.-Zone gekennzeichnet wird, ermöglicht die Berechnung der Rk.-Geschwindigkeit. Die Verteilungskurve der NaCl-Bldg. verläuft symmetr., diejenige der NaJ-Bldg. fällt nach der Na-Seite flach ab, was folgendermaßen erklärt wird: Da infolge der hohen Verdünnung die Dreierstöße keinen meßbaren Beitrag zur Rk. liefern können, muß diese in Stufen verlaufen nach den Gleichungen (1) (Primärrk.) $\text{Na} + \text{J}_2 = \text{NaJ} + \text{J}$ bzw. $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}$; (2) (Sekundärrk.) $\text{Na} + \text{J}(\text{Cl}) = \text{NaJ}(\text{NaCl})$; $\text{Na}_2 + \text{J}(\text{Cl}) = \text{NaJ}(\text{NaCl}) + \text{Na}$; die bei der primären Rk. entstehenden, nach beiden Seiten abströmenden freien Halogenatome vereinigen sich an der Halogenseite wieder zu Halogenmoll., auf der Na-Seite ist jedoch außerdem eine Rk. mit Na möglich, die eine zusätzliche Menge Nd. erzeugt; daß der sekundäre Nd. bei der Cl_2 -Rk. nicht merklich wird, beruht auf einer größeren Geschwindigkeit der sekundären Rk. Es wird eine Methode zur Berechnung der Rk.-Geschwindigkeit aus den Kurven der Niederschlagsverteilung entwickelt. Es ergibt sich, daß jeder Zusammenstoß zur Rk. führt. Es handelt sich ausschließlich um eine Gasrk. Die Geschwindigkeit der sekundären Rk. ist bei Cl_2 von derselben Größenordnung, bei J_2 geringer als die der primären Rk. Die Umsetzung zwischen Na u. HCl erfolgt ca. 100-mal langsamer als die anderen Rkk., die als „Momentanrkk.“ verlaufen. — Das Leuchten der hochverd. Flamme ist eine Chemoluminescenz; durch Vermeidung von Auslöschungen angeregter Atome durch Fehlstöße steigt die Intensität bis zu mehreren Hefnerkerzen. Die Lichtausbeute erreicht 25%. Die maximale Lichtemission findet nicht an der Stelle des maximalen Umsatzes sondern mehr nach der Na-Seite hin statt; der Abstand beider Maxima ist bei J_2 größer als bei Cl_2 . Vff. nehmen folgenden Mechanismus an: Primäre Rk. $\text{Na} + \text{J}_2 = \text{NaJ} + \text{J} + 33,5 \text{ Cal.}$, die das Na nicht anzuregen vermag; sekundäre Rkk.:



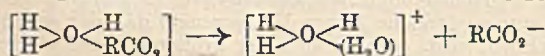
(die Wärmetönungen gelten für $T = 0$ u. den Dampfzustand, von denen a) u. b) zur Anregung des Na-Atoms fähig sind. Entgegen der früheren Auffassung der Vff. ist zur Erklärung der Lichtezeugung nicht die reine Vereinigungsrk. a), sondern die doppelte Umsetzung b) wahrscheinlicher, da die Lichtausbeute bei Erhitzung des Rohres, in dem die Flamme brennt, d. h. durch therm. Zers. von Na_2 -Moll. stark abnimmt. Die

Leuchtkraft der Na + HgCl₂-Flamme wird dagegen durch Überhitzung nicht vermindert, da hier der atomare Na-Dampf nur durch doppelte Umsetzung:

$\text{Na} + \text{HgCl}_2 = \text{NaCl} + \text{HgCl}$; $\text{Na} + \text{HgCl} = \text{NaCl} + \text{Hg}$; $\text{Na} + \text{NaCl} = \text{Na}' + \text{NaCl}$ reagieren u. das Licht anregen kann u. somit Na₂-Moll. keine bevorzugte Rolle spielen. Die Rk. $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$ verläuft im Gasraum, falls sie dort überhaupt vor sich geht, mindestens 1000-mal langsamer als die Rk. zwischen Cl u. Na₂. (Ztschr. Physik 47. 379—406. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

J. P. Baxter, *Über die Verbrennung von Kohlenoxyd*. I. (Vgl. HARRISON u. BAXTER, C. 1927. I. 2806.) Es wird der Einfluß kleiner Mengen von W.-Dampf auf die Verbrennung von CO-Luftgemischen mit der früher beschriebenen, in einigen Einzelheiten verbesserten Apparat untersucht. Die Beziehung zwischen Flammgeschwindigkeit u. W.-Geh. ist je nach dem CO-Geh. der Gemische verschieden. Die Zeit, in der für Gemische von $2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ die Maximaltemp. bzw. der Maximaldruck erreicht wird, nimmt mit steigendem Zusatz von W. dauernd ab; gleichzeitig steigt auch die Geschwindigkeit der darauf folgenden Abkühlung. Mit zunehmendem W.-Geh. fällt die Menge der gebildeten Stickoxyde; Vf. schließt, daß diese infolge direkter Oxydation des CO entstehen. Durch O₂-Überschuß (CO-arme Gemische) wird die NO-Bldg. begünstigt. — Die Best. der kleinen Mengen von Stickoxyden erfolgte nach Verss. von **L. E. Winterbottom** nach dem Prinzip der Mikrokjeldahlmethode: Absorption der Verbrennungsgase in konz. KOH, Oxydation des Nitrats zu Nitrat u. Best. des Nitrats nach einer Mikromodifikation der Methode von JODLBAUER unter Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl. (Philos. Magazine [7] 5. 82—96.) KRÜGER.

Mark Rabinowitsch, *Konduktometrische und kryoskopische Studie an Dimethylpyronaten der Essigsäure und der Chloressigsäuren in Benzol*. (Vgl. C. 1926. I. 2540. II. 2274.) Es wird der „Salzbildungsvorgang“ bei der Einw. von Dimethylpyron auf die Essigsäure u. die Chloressigsäuren konduktometr. verfolgt, u. es werden die Gefrierpunktserniedrigungen der entsprechenden Dimethylpyronacetate in Bzl. gemessen. Bei allen untersuchten Säuren entspricht das Maximum der elektr. Leitfähigkeit der maximalen Konz. des zweisäurigen Dimethylpyronacetats. Die elektr. Leitfähigkeit der untersuchten Essigsäuren ist in Bzl. kleiner als in reinem Zustand. Die elektr. Leitfähigkeit der Chloressigsäuren ändert sich in derselben Reihenfolge, wie die Assoziation in Bzl. (Monochloressigsäure > Dichloressigsäure > Trichloressigsäure). In Ggw. von Dimethylpyron ändert sich in Bzl. sowohl die Leitfähigkeit wie auch die Assoziation dieser Reihe in umgekehrter Richtung. Vf. folgert aus diesen Ergebnissen, daß das Dimethylpyron in Bzl.-Lsg. für die elektrolyt. Dissoziation dieselbe Rolle spielt, wie das W. in wss. Lsg.; in beiden Fällen wird die Dissoziation von Oxoniumsalzen angenommen; der Dissoziation der Dimethylpyronate in Bzl. entspricht in



W. die Dissoziation der „Hydroniumsalze“ nach nebenstehendem

Schema. Es wird vermutet, daß die intramolekulare Dissoziation des Elektrolyten für den Vorgang der elektrolyt. Dissoziation bestimmend ist, wobei chem. Gegenwrkg. (chem. Rk. mit dem Lösungsm., Solvation oder Autosolvation) das Mol. so beeinflussen, daß Abdissoziation der im undissoziierten Elektrolyten intramolekular schon vorhandenen Ionen erfolgt. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 83—100. Kiew, Polytechn. Inst., Lab. f. physik. Chemie.) LESZYNSKI.

E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel, *Die Aktivitätskoeffizienten wäßriger Salpetersäure*. Eine Versuchsanordnung zur Best. der Gefrierpunkte wss. Lsgg. wird beschrieben, die durch Differentialmessungen mittels Thermoelementen mit 30 Lötstellen zwischen Dewargefäßen eine Genauigkeit von 0,0002° zuläßt, wenn die Konz. der Lsg. unterhalb 0,1% ist. In diesem App. wurden die Gefrierpunkte von wss. HNO₃ bis zu einer Konz. von etwa 4 Moll. auf 1000 g W. gemessen. Aus den Messungen wurden nach der Methode von LEWIS u. RANDALL die Aktivitäten von H₂O u. HNO₃, die Aktivitätskoeffizienten u. die freien Energien der Verdünnung von HNO₃ berechnet (Tabellen u. Kurven im Original). (Ztschr. physikal. Chem. 132. 189—207. Wien, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

R. E. Cornish und E. D. Eastman, *Die spezifische Wärme von gasförmigem Wasserstoff bei tiefen Temperaturen, aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet*. — Eine Präzisionsmethode zur Frequenzmessung an einem oszillierenden Stromkreis. Das Gas befindet sich in ea. 150 cm langem Rohr, der Ton wird durch ein darüber befindliches

Telephon erzeugt. Die Temp. muß sehr konstant u. genau bekannt sein. Die Thermolemente werden sehr genau mit einem H₂-Thermometer geeicht. Der Wasserstoff wird durch Kühlen mit fl. Wasserstoff gereinigt (< 0,001% Sauerstoff oder W.-Dampf). Wegen der Erregung des Telephons muß auf das Original verwiesen werden.

Die Frequenz des oszillierenden Kreises wird nach der Schwebungsmethode mit einer Sirene gemessen: Die Zahl der Schwebungen während 2 Min. werden gezählt, die Zeitmarken mit außerordentlicher Genauigkeit reproduzierbar gemessen. — Die *Ausdehnung der Messingrohre* wird zwischen 0 u. 81,7° absol. sehr genau bestimmt. Die Formeln für C_v u. C_p werden mit Berücksichtigung der Abweichungen vom Gasgesetz für H₂ entwickelt. Die Korrektur für die Ein- u. Ausströmungsöffnungen können, wie Messungen mit verschiedenen langen Rohren ergeben, vernachlässigt werden. Die Korrektur für die Messingrohre wird sehr ausführlich diskutiert, die Formel von KIRCHHOFF u. HELMHOLTZ ist stets korrekt. Gemessen wird zwischen 372,52 absol. u. 81,12° absol. C_v/R nimmt für 1 at in diesem Temp.-Intervall von 2,516 auf 1,6015 ab (Genauigkeit 0,1—0,5%). Die Energiedifferenz zwischen den ersten beiden Rotationszuständen berechnet sich zu 1060 cal pro Mol, die relative „Wahrscheinlichkeit“ der beiden ersten Zustände zu 1:1,69. Bei 145° absol. ist der Wärmeinhalt aus Rotation 35 cal pro Mol. Schallgeschwindigkeit in reinster Luft bei 24° 345,66, in reinstem Wasserstoff bei 0° 1260,9 m pro Sek. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 627—52. Berkeley [Cal.])

W. A. ROTH.

W. H. Mc Crea, *Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei hohen Temperaturen*. Auf Grund der Unters. der Ultraviolettbanden des H₂-Mol. durch HORI (C. 1927. II. 2647) u. der dort berechneten Energiewerte wird die *spezif. Wärme* des H₂ zwischen 600 u. 2500° absol. neu berechnet. Der Vergleich mit den beobachteten Werten von PARTINGTON u. SHILLING (The specific heats of gases [1924]) zeigt gute Übereinstimmung. Bei anderen Gasen sind die beobachteten spezif. Wärmen über 600° absol. kleiner als die theoret. nach Bandenunters. berechneten. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 80—84. Trinity Coll.)

R. K. MÜLLER.

W. A. Roth und **P. Chall**, *Die thermische Verfolgung einiger metallurgisch wichtiger Reaktionen in einem bei höherer Temperatur arbeitenden Calorimeter*. Für viele bei Zimmertemp. für calorimetr. Messungen zu langsam verlaufende Rkk. genügt eine Erhöhung der Reaktionstemp. auf 50°. Ein Al-Block steht in einem geheizten W.-Kessel u. nimmt das Calorimeter aus Porzellan oder Ag auf; Propellerrührer aus Glas bzw. Ag, gutes BECKMANN-Thermometer, eventuell in einer Pt-Hülse. W.-Wert ca. 200 g bei W.-Füllung. Lösungsm. 2,156-n. HCl bzw. 21%ig. HF, deren *spezif. Wärmen* bestimmt werden. Eichung durch Einbringen von Metallzylindern oder Ampullen mit W. oder Hg sehr schnell u. sicher (ca. 1/2% Unsicherheit). Bei spezif. Wärmen guter Anschluß an sichere ältere Werte. Für Rkk. mit Gasentw. wird ein Lösegefäß aus Glas mit Schlangenrohr u. Vorr. zum Wägen des mitentweichenden W.-Dampfes konstruiert.

Messungen: *Verdampfungswärme des Wassers bei 50°* 570 cal pro g. In ca. 2-n. HCl werden gel.: CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ (Marmor u. Aragonit; dabei wird ein neuer Kalkspatyp von höherer D. u. kleinerer Lösungswärme gefunden), künstlicher Wollastonit (CaSiO₃), MgO, Mg(OH)₂, Zn, ZnO, das verschieden stark erhitzt war, Zn(OH)₂, natürliches ZnCO₃. Von allen Präparaten werden die D.D. genau bestimmt u. genaue Analysen gegeben.

Um die bei der Zers. des CaSiO₃ entstehende gelatinöse Kieselsäure auf Quarz umrechnen zu können, werden beide Substanzen, ferner Sand u. Kieselsäure aus hydrolysiertem SiCl₄ im Ag-Calorimeter bei 50° in 21%ig. HF-gel. Ag ist bei 50° gegen diese Säure vollkommen beständig.

Auf verschieden hohe Temp. erhitztes ZnO zeigt weit weniger verschiedenen Energieinhalt als DE FORCRAND angab (nur ca. 80 cal pro Mol). *Umwandlungswärme*: Calcit → Aragonit + 48 cal pro Mol; SiO₂ amorph (aus SiCl₄ nach Glühen) → Quarz + 3,425 K cal. *Bildungswärmen*: CaO + SiO₂ Quarz = CaSiO₃ + 19,66 K cal bei 50° + 19,485 K cal bei 700°, + 19,320 K cal bei 900°; CaO + CO₂ = CaCO₃ Calcit + 92,47 K cal; CaO + H₂O = Ca(OH)₂ + 15,44 K cal. MgO + H₂O = Mg(OH)₂ + 8,19 K cal. Zn + 1/2 O₂ = ZnO + 82,905 bzw. 82,825 für weniger hoch erhitztes ZnO; wahrscheinlichster Wert für hochehitztes bei 20—50° + 82,95 K cal; ZnO + H₂O = Zn(OH)₂ + 2,36 bzw. 2,44 K cal; ZnO + CO₂ = ZnCO₃ spat + 16,94 bzw. 17,02 K cal. Die Arbeit enthält viele Literaturangaben. (Ztschr. Elektrochem. 34. 185—99. Braunschweig, Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH.

S. Chapman, *Über angenäherte Theorien der Diffusionserscheinungen*. Vf. weist auf eine irrthümliche Schlußweise auf dem Gebiete der kinet. Gastheorie hin, die verschiedentlich zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt u. der die Annahme hinreichend genauer Geltung des MAXWELLSchen Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung der Moll. in *ungleichförmigen* Zuständen zugrunde liegt. Als Beispiele werden betrachtet Diffusionserscheinungen als stationärer Zustand u. als dynam. Gleichgewicht. Im Falle eines Temp.-Gefälles längs eines Rohres mit einer Gasmischung z. B. führt dieses bekanntlich zu einem Konzentrationsgefälle, im Gegensatz zur Theorie bei Vernachlässigung der Abweichungen von der MAXWELLSchen Verteilung. Betreffend Durchführung der Beispiele u. formaler Modifikation der Theorie sei auf das Original verwiesen. (Philos. Magazine [7] 5. 630—36.)

KYROPOULOS.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Boutaric und **G. Perreau**, *Peptisation von Eisenoxydhydrat in Lösungen von arseniger Säure*. Vf. untersuchten die Peptisation von $Fe(OH)_3$, das aus $FeCl_3$ mit NH_3 gewonnen wurde, mit Lsgg. von As_2O_3 zu Solen, indem sie bestimmten, wie sich unter verschiedenen Einflüssen das Gewicht des peptisierten Hydrats verändert. Die Peptisation verläuft langsam u. ist erst nach einigen Stdn. erreicht. Peptisiert man dieselbe Menge $Fe(OH)_3$ in Lsgg. von As_2O_3 wachsender Konz., so wächst zuerst die Menge des peptisierten $Fe(OH)_3$, erreicht ein Maximum u. nimmt wieder ab. Dasselbe tritt ein, wenn man in eine As_2O_3 -Lsg. bestimmter Konz. wechselnde Mengen $Fe(OH)_3$ einträgt. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Menge des peptisierten $Fe(OH)_3$ mit dessen Alterung ab. Ein Temp.-Einfluß konnte zwischen 0° u. 60° nicht beobachtet werden. (Rev. gén. Colloides 6. 1—7.)

WURSTER.

H. Freundlich und **G. Lindau**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Koagulationswert von Eisenoxydsol*. Vf. untersuchten die Veränderung der Koagulationswerte für NaCl bei gegebenem pH u. gleichbleibender Puffermischung (äquikonzentrierte Lsgg. von Na-Acetat u. CH_3COOH) in GRAHAM'schem Fe_2O_3 -Sol, indem sie nur pH veränderten, ohne die Gesamtkonz. an Fremdstoffen zu verschieben. Es zeigte sich, daß die Koagulationswerte mit steigender $[H^+]$ zunahm; die Zunahme ist bei kleinen pH -Werten der $[H^+]$ angenähert proportional. — Bei Veränderung der Gesamtpufferkonz. wurden die Werte für NaCl bei abnehmender Pufferkonz. kleiner bei gleichem pH , was Vf. als Antagonismus zwischen Cl- u. Acetationen deutet. (Kolloid-Ztschr. 44. 198—202. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.)

WURSTER.

A. Galecki, *Schutzkolloidfreie Silberkeimsole*. Vf. stellte zusammen mit **R. Kempf** nach dem ZSIGMONDY'schen Keimverf. für Au Silberkeimsole (Agp) dar aus 100 cem dest. W., 1,5 cem 0,1%ig. $AgNO_3$ -Lsg. u. 0,5 cem NH_3 (spez. Gew. 0,925), Erhitzen u. Zusatz einer äth. P-Lsg. Es wurden gelbe Ag-Sole erhalten, die keine Spur von Ag-Ionen enthalten. Gold schied sich an diesen Keimen nicht ab. Dagegen konnten aus 100 cem 3-mal dest. W., 2,5 cem 0,1%ig. $AgNO_3$ -Lsg., 0,5 cem NH_3 (spezif. Gew. 0,925), 5,0 cem HCOH-Lsg. (0,3:100) u. einem Teil des Agp-Keimsols bläulichgrün fluorescierende Ag-Sole hergestellt werden (Agfp). Sämtliche Sole sind lichtempfindlich, $BaCl_2$, $AlCl_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ fällen einen gallertartigen Nd. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170. 45—48. Poznań, Univ.)

WURSTER.

J. Traube und **Dorothee Jacoby**, *Über die Reduktion von Goldchlorid in Gegenwart von lyophilen Kolloiden*. Vf. untersuchten die Red. des $AuCl_3$ in wss. Lsg. bei Anwendung verschiedenster Red.-Mittel in Ggw. verschiedenster lyophiler Kolloide. Es wurden wechselnde Mengen der Kolloide zugesetzt. Versuchsreihen wurden durchgeführt mit Ferrosulfat, Hydrazinhydrat, Hydrochinon, Tannin, Schwefelammonium, Natriumhydrosulfit u. Oxalsäure in Ggw. von Gelatine einerseits u. kolloidem $Fe(OH)_3$ andererseits. Außerdem werden Vers.-Reihen mitgeteilt mit Zusätzen von Dextrin, Gummi arabicum, Casein, Stärke, Hausenblase, Tragant, Agar, Saponin, medizin. Seife, Hydrazinhydrat u. Wasserglas. Fast alle Kolloide wirken in konz. Lsgg. stark peptisierend, besonders die mit starker Schutzwrkg., bei denen besonders fein disperse Systeme von kolloidem Au erhalten werden. Mehrfach zeigte sich, daß kleinste Mengen von kolloidem Zusatz eine flockende Wrkg. herbeiführten, während die kolloidfreien Lsgg. kolloide Sole bildeten; umgekehrt gab es Fälle, in denen sehr geringe Kolloidzusätze kolloide Lsgg. herbeiführten, während die kolloidfreien Lsgg. sich schnell klärten. Vf. machen auf die Bedeutung dieser Umstände bei der Analyse u. Gewinnung von Au in Ggw. lyophiler Kolloide, z. B. bei Verwendung von $FeSO_4$ [kol-

loides $\text{Fe}(\text{OH})_3$] aufmerksam. Da auch Wasserglas u. feuerflüssige Schmelzflüssig stark peptisierend wirken, ist anzunehmen, daß in der Natur viel schwer erfassbares kolloid verteiltes Au u. Pt in Gesteinen vorkommt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170. 85—98.)

WURSTER.

T. Ito, *Verschiedene chemische Reaktionen bei Gegenwart lyophiler Kolloide*. In Analogie zu der vorst. ref. Arbeit wurden noch eine große Anzahl chem. Rkk. in Ggw. lyophiler Kolloide untersucht. Größere Vers.-Reihen wurden mit 0,13-n. AgNO_3 -Lsg. mit den Red.-Mitteln Hydrochinon, Hydrazinhydrat, NaHSO_3 , Tannin, Na_2S , u. den Kolloiden Gelatine, Dextrin, Gummi arabicum, Agar, Stärke, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durchgeführt, teilweise unter Zusatz von NaBr. Auch andere Rkk., wie $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$, $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, Ammoniumoxalat + CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{CuSO}_4 + \text{NaHSO}_3$, $\text{HgCl}_2 + \text{Hydrazinhydrat}$, $\text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$, Bleiacetat + Na_2S wurden in Ggw. von Gelatine studiert u. allgemein bei größerem Geh. an lyophilem Kolloid stark peptisierende Wrkkg., bei geringem Kolloidgeh. allmähliche Bldg. von Ndd. festgestellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 107 99—106. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

WURSTER.

Adolf Müller, Franz Urbach und Fritz Blank, *Über die Bildung von kolloidem Gold und Platin in Phosphorsäuren*. Beim Erhitzen von sorgfältig gereinigter Orthophosphorsäure in Tiegeln aus Au u. Pt erhält man kolloide Lsgg. dieser Metalle, die sehr beständig sind. (Kolloid-Ztschr. 44. 185—86. Wien, Univ.)

WURSTER.

P. P. v. Weimarn, *Über die Eigenschaften der „reinen“ Cellulose als Kolloid*. Vf. dispergierte Baumwolle, deren Oberfläche durch Extraktion mit PAc., Amylalkohol u. Xylol gereinigt wurde, in heißer NaSCN-Lsg. unter gleichzeitigen Vergleichsvers. mit reinem gebleichten Sulfizellstoff u. Filtrierpapier. Es zeigte sich, daß je intensiver die extrahierende Vorbehandlung war, desto leichter die Dispergierung eintrat. Die hemmende Schicht von Fetten u. Wachs ist beseitigt u. es tritt mehr Ähnlichkeit mit den aus Holz erhaltenen Cellulosefasern ein. Erst wenn die oberflächenschichten der Fasern u. die inneren Grenzschichten gegen den Hohlraum der Faser entfernt sind, kann man von „reiner“ Cellulose sprechen. Diese ist aber dann in W. u. verd. Salzlgg. kolloid löslich, bei mittleren Salzkonz. tritt Aggregation u. damit Ausfällen der Cellulose ein, während bei sehr hohen Salzkonz. u. erhöhter Temp. sich die Cellulose in großer Menge löst, wobei der „Hydratationszustand“ des betr. Salzes maßgebend ist. (Kolloid-Ztschr. 44. 212—18.)

WURSTER.

E. Wedekind und G. Garre, *Die Kolloidnatur der Ligninsäure und des sogenannten Kasseler Brauns; ein Vergleich*. Vf. peptisierte Ligninsäure durch minimale Mengen NH_4OH ($\frac{1}{6000}$ -n. NH_3 auf 1 g Gel) mit 0,1076 g Trockensubstanz zu einem Hydrosol, das negative Ladung, aber keine Schutzwirkg. zeigt. Auch KCN u. Na_2CO_3 peptisieren das Gel. Saure Agentien bzw. positiv geladene Hydrosole koagulieren das Sol, z. B. Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl, KBr, CaCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HCl, $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. a. Säuren, außer H_2SO_3 werden von dem Ligninsäuresol im Gegensatz zum WILLSTÄTTER-Lignin nicht adsorbiert; feuchtes Gel adsorbiert irreversibel bis zu 63% des Trockengewichts an J_2 , ebenso bas. Farbstoffe. Ganz ähnliche Eigg. zeigt das unter denselben Bedingungen leicht peptisierbare Kasseler Braun, erhalten durch erschöpfende Extraktion von mulmiger Braunkohle mit C_6H_6 u. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; man erhält nach der Peptisation eine typ. kolloide Huminsäure, die gewissen Antoxydationserscheinungen unterworfen ist. (Kolloid-Ztschr. 44. 205—12. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.)

WURSTER.

S. Ghosh und N. R. Dhar, *Sensibilisierung von Berlinerblau- und Schwefelsolen (nach Sven Odén) durch Gelatine und Gerbsäure*. Berlinerblausol wird bei der Koagulation durch HCl, weniger stark durch KCl u. BaCl_2 durch geringe Mengen Gelatine sensibilisiert, u. nach Überschreitung eines Maximums durch höhere Gelatinekonz. stabilisiert. Geringe Mengen Gerbsäure stabilisieren das Sol bei der Koagulation mit KCl u. sensibilisieren es gegenüber HCl. S-Sol wird durch Gelatinezusatz gegenüber KCl u. BaCl_2 sensibilisiert, durch größere Gelatinemengen sogar koaguliert, während Gerbsäure stabilisierend wirkt. Die Sensibilisierung von Solen durch Gelatine, Gerbsäure usw. kann erklärt werden durch Zurückdrängung der Hydrolyse der Sole durch in den Sensibilisatoren befindliche H^+ , durch Ladungsumkehrung u. durch Neutralisation der Ladung der Sole durch die entgegengesetzt geladenen Sensibilisatoren. Koagulationsverss. mit Na- u. K-Salzen verschiedener organ. Säuren an S-Solen ergaben, daß das Koagulationsvermögen sich mit zunehmender Dissoziationskonst. vermindert, wahrscheinlich infolge Stabilisierung der im S-Sol enthaltenen

Pentathionsäure, die durch Alkali u. durch Kochen zersetzt wird. Abweichungen von dem SCHULZE-HARDYSchen Gesetz, die man bei einigen Kationen verschiedener Valenz bei der Koagulation von S-Solen beobachten kann, sind dadurch zu erklären, daß aus den Salzen dieser Kationen durch Hydrolyse Säuren entstehen. — Diskussion der Resultate anderer Forscher bei der Koagulation der Sole von Kiesel-, Wolfram- u. Molybdänsäure. (Kolloid-Ztschr. 44. 218—25. Allahabad, Indien.) WURSTER.

Br. Jirgensons, *Eine einfache Methode zur Messung der Koagulation.* (Vorläufige Mitt.) Vf. fand, daß man die Koagulation kolloider Lsgg. mit einem Spektroskop mit Skala verfolgen kann: Mit abnehmendem Dispersitätsgrad verschiebt sich die diffuse Absorptionsgrenze vom violetten Teil des Spektrums nach rot u. geht dann wieder nach violett zurück, wobei Flockung u. Sedimentation vor sich geht. Zahlenmäßige Beispiele an Fe(OH)₃-Sol + KCl, Ag-Sol + KCl, Hämoglobinsol + MgCl₂, Herzmuskelextrakt + KCl, S-Sol + KCl. (Kolloid-Ztschr. 44. 202—05. Riga, Lettland. Univ.) WURSTER.

P. C. L. Thorne, A. R. Kennedy und A. H. Holloway, *Die Wirkung von Ammoniak bei der Flockung von Solen durch Elektrolyte.* Der die Empfindlichkeit verschiedener Sole gegenüber Elektrolyten verstärkende oder abschwächende Einfluß des NH₄OH wird mit solchen Elektrolyten untersucht, die man in ammoniakal. Lsg. auf die Sole einwirken lassen konnte. Es wurden hergestellt u. untersucht die Sole von Au (0,005%), Ag (0,61%), Pt (0,005%), Se (0,7%), HgS (1,75%), CdS (0,1%), Sn(OH)₂ (1 u. 5%), AgJ (0,1%) u. eine Olivenölemulsion. Die Elektrolyten (KCl, CaCl₂, NaBr, KJ, KNO₃) wurden in n. Lsgg., das NH₄OH in 1/10-n. Lsgg. angewandt. Die Verss. wurden in Reagensgläsern durchgeführt. Allgemein wurde gefunden, daß NH₄OH in kleinen Konz. negative Sole ganz verschiedener Konst. gegenüber der Koagulation stabilisiert, dagegen in höheren Konz. die Fällung unterstützt. Durch Adsorptionsverss. von NH₄OH an Holzkohle, BaSO₄, Stärke, Kaolin, S u. Kieselsäure konnten Vff. beweisen, daß die Wrkg. des NH₄OH nicht auf chem. Einw. auf die Teilchen, sondern auf Adsorption an ihrer Oberfläche beruht; denn die Erscheinungen bei diesen groben Suspensionen sind die gleichen wie bei den Solen. (Kolloid-Ztschr. 44. 190—98. Sir John Cass Techn. Inst.) WURSTER.

P. A. H. Schreinemakers, *Einfluß eines neuen Stoffes auf den osmotischen Druck.* (Vgl. C. 1928. I. 1157.) Mathemat. Vf. untersucht das osmot. System von zwei durch eine halbdurchlässige Membran getrennten Fl. unter den Drucken P₀ u. P für den Fall, daß die Membran allein für W. durchlässig ist. Es ergibt sich eine Gleichung, die eine Kurve darstellt, welche alle Fl. angibt, welche den osmot. Druck π₁ haben. An Hand dieser isosmot. Druckkurve wird der Einfluß eines neuen Stoffes auf den osmot. Druck diskutiert. Durch Hinzufügen eines neuen Stoffes zu dem betrachteten System kann der osmot. Druck sowohl erhöht wie erniedrigt werden. (Ztschr. physikal. Chem. 130. 120—24. Leiden, Univ.) K. WOLF.

Raymond Defay, *Die Adsorption in konzentrierter Lösung und die Adsorption von Flüssigkeiten.* Vf. gibt eine theoret. Einleitung über den Einfluß der Adsorption des Lösungsm. auf die Adsorptionskurven der gel. Stoffe u. weist auf die Bedeutung dieser Erscheinung für die Adsorptionsgesetze hin. An den Beispielen der Adsorption eines braungefärbten Proteinhydrolysats durch Kieselgur u. von Essigsäure u. W. an Norit in sehr konz. Lsgg. zeigt Vf., daß die Adsorptionskurven einen ganz deutlich hervortretenden absteigenden Ast aufweisen. — Die Verhältnisse werden in dem 2. Teil der Arbeit dadurch weiter geklärt, daß mit Hilfe einer neuen Methode das „adsorbierte Vol.“ der Lsgg. selbst untersucht wird. Die Methode besteht darin, daß man die zu untersuchende Fl. über eine Kolonne von Adsorbentien filtriert; Vf. arbeitet im vorliegenden Falle mit reinem W. u. Kieselgur. Die erhaltenen Resultate sind reproduzierbar. Mit Hilfe dieser Daten ist dann die Best. der wahren Adsorption möglich. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 63—87. Brüssel, Inst. Solvay.) WURST.

Franz Simon, *Die Bindung der Gase an Chabasit.* (Vorl. Mitt.) Nach Versuchen mit J. Schweitzer, G. Glatzel und O. Blüh. Vff. untersuchten die Adsorption von Argon, bzw. bei Vorverss. von N₂ an bei 250° im Hochvakuum entwässertem Chabasit bei 90,2° abs., indem das Gas in kleinen Portionen (etwa 0,06 Mol. bezogen auf 1 Mol. Chabasit) zugegeben u. der sich nach 2 Stdn. einstellende Gleichgewichtsdruck gemessen wurde. Maximal gingen die Verss. bis zu 1,7 Mol. Ar bzw. 2 Moll. N₂, entsprechend einem Druck von 0,2 mm Hg. Die aufgenommenen Kurven der Abhängigkeit des Sättigungsdrucks von der aufgenommenen Gasmenge sind aus einzelnen geraden Stücken zusammengesetzt mit einem deutlichen Knickpunkt bei

1 Mol. Gas auf 1 Mol. Chabasit. Die Bindung der Gase im Chabasit erfolgt also an Reihen bevorzugter Stellen, die gruppenweise in sich geordnet sind u. in einfachen ganzzahligen Verhältnissen zur Zahl der Chabasitmoll. stehen. Ob derartige Chabasit-Gaskombinationen als Verbb. anzusprechen sind, kann noch nicht entschieden werden. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 456—59. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) WURSTER.

Donald P. Grettie und **Roger J. Williams**, *Die Adsorption organischer Verbindungen an Hydroxyde und Fullererde. Kieselsäure* wurde nach **HOLMES** u. **ANDERSON** (C. **1925**. I. 2461), *Aluminiumhydroxyd* nach **WILLSTÄTTER** (C. **1923**. I. 637) u. *Eisenhydroxyd* in analoger Weise hergestellt. Die Verbb. wurden getrocknet u. auf 120° erhitzt. Es wurden 18 organ. Verbb. geprüft, die sich hinsichtlich der Dissoziationskonstante zwischen *Asparaginsäure* ($1,4 \times 10^{-4}$) u. *Piperidin* ($1,2 \times 10^{-3}$) einordnen lassen. Es wurde der Umfang gemessen, in denen diese Verbb. aus 0,01-mol. Lsgg. durch die genannten Adsorbentien aufgenommen wurden. Es ergab sich, daß der Umfang der Adsorption an Kieselsäure der Basizität ungefähr proportional ist, während sie im Falle des Aluminiumoxyds der Acidität der verwendeten Verbb. ungefähr proportional ist. Die Adsorption an Eisenoxyd war sehr unregelmäßig, wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen. Der Umfang der Adsorption ähnelte bei Fullererde dem der Kieselsäure, verlief aber in einigen Fällen nicht parallel. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 668—72. Eugene, Oregon, Univ.) KINDSCHER.

F. Goldmann und **M. Polanyi**, *Adsorption von Dämpfen an Kohle und die Wärmeausdehnung der Benetzungsschicht*. Vff. geben eine Methode zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Dämpfen an, bei der die adsorbierte Menge durch Wägungen in fl. Zustand bestimmt wird. Die Methode erlaubt auch noch nach Monaten genaue Reproduzierbarkeit der Gleichgewichte. Es wurden mit der genau beschriebenen Apparatur die Adsorptionsisothermen von C_2H_5Cl , \ddot{A} ., *n*-Pentan u. CS_2 an Kohle bei den Temp. $-15,3^\circ$, 0° u. $+20^\circ$ (bei *n*-Pentan auch bei $-63,7^\circ$ u. $+5,2^\circ$) u. bei Gleichgewichtsdrucken von etwa 90% des Sättigungsdrucks abwärts bis zu $1,10^{-2}$ mm aufgenommen. Der scheinbare Auftrieb, den dieselbe Kohle in denselben Fl., sowie in W. u. CCl_4 erfährt, wurde bei 0° u. $5,3^\circ$ gemessen u. hieraus die Wärmeausdehnung der Benetzungsschicht bestimmt. Die Benetzungsmengen verschiedener Adsorptive am gleichen Adsorbens verhalten sich wie die Fl.-Dichten; das Vol. der Benetzungsschicht bleibt bei Temp.-Veränderungen konstant. — Die Wärmeausdehnung des in der Benetzungsschicht befindlichen Adsorptivs ist für C_2H_5Cl , \ddot{A} u. *n*-Pentan um etwa 20% kleiner als in fl. Zustände; W. zeigt in der Benetzungsschicht zwischen 0° u. $+5^\circ$ eine positive Wärmeausdehnung. Bei konstanter Benetzungaffinität ist in 1. Näherung die Belegung x , in 2. Näherung das adsorbierte Fl.-Volumen x/d_{fl} unabhängig von der Temp. Die Benetzungswärme ist größer als die Benetzungaffinität u. sinkt im allgemeinen mit wachsender Belegung ab, erfährt jedoch kurz vor Eintritt der Sättigung einen steilen Anstieg. Die Versuchsergebnisse, die keinen Anhaltspunkt dafür geben, daß die Adsorption von Dämpfen auf einer capillaren Kondensation beruht, bestätigen in guter Näherung die Potentialtheorie der Adsorption, nach der die adsorbierenden Kräfte sich von einem temperaturunabhängigen Potential ableiten lassen u. die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen gemäß der *n*. Zustandsgleichung des Adsorptivs wirksam sind. Die Potentialtheorie wird für den Fall der Adsorption von Dämpfen speziell ausgewertet. (Ztschr. physikal. Chem. **132**. 321—70.) WURSTER.

M. Polanyi und **K. Welke**, *Adsorption, Adsorptionswärme und Bindungscharakter von Schwefeldioxyd an Kohle bei geringen Belegungen*. Vff. studierten im Zusammenhang mit der vorst. ref. Arbeit die Adsorptionsisothermen u. die Adsorptionswärmen von SO_2 , ausgehend von Belegungen, die nur einige Zehntausendstel des Höchstwertes betragen, bis zu Belegungen von 3% des Höchstwertes. Vff. erklären auf Grund dieser u. der Ergebnisse der vorst. ref. Arbeit die Adsorption folgendermaßen: Bei sehr kleinen Belegungen (etwa $\frac{1}{10\ 000}$ der Höchstmenge) ist das Adsorptiv durch Kräfte mit hohem Energieverlust (20 000 cal.) bei sehr engem Wirkungsbereich stark gebunden. Bei wachsender Belegung ($\frac{5-8}{10\ 000}$ der Höchstmenge) wird die nächstfolgende adsorbierte Menge mit sehr viel kleineren Adsorptionswärmen (herab bis 6000 cal.) gebunden, aber mit so großer Beweglichkeit, daß man sie als den Adsorptionsraum größtenteils ausfüllendes zweidimensionales Gas anzusehen hat. Bei weiterer Steigerung der Adsorption ($\frac{1-3}{1000}$ der Höchstmenge) setzt der Übergang zur Ausbildung einer kondensierten Schicht ein: das Auftreten der Verdampfungswärme macht sich in einer Steigerung der Adsorptionswärme (bis auf 11 000 cal.) unter gleichzeitiger Abnahme der

Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle bemerkbar. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 371—83. Kaiser Wilhelm-Inst., Berlin-Dahlem.) WURSTER.

W. Heyne und **M. Polanyi**, *Adsorption aus Lösungen.* (Adsorbens: Kohle, Adsorptive: beschränkt lösliche Körper.) Die Adsorption einer Reihe beschränkt l. kristallin. Körper aus wss. u. alkoh. Lsgg. an Kohle wurde bei je 3 verschiedenen Temp. (meist bei 0°, 25° u. 50°) untersucht. Es wurden die Adsorptionsisothermen für *Bernsteinsäure* in W., *Benzoesäure* in W., *Bernsteinsäure* in A., *Zimtsäure* in A., *Aminobenzoesäure* in W., *Fumarsäure* in A., *Phihalsäure* in W. u. *Phenol* in W. aufgenommen. Aus den in Form der Affinitätskurven (Benetzungsaффinität) dargestellten Isothermen ergibt sich eine Verschiebung nach höheren Werten bei Temp.-Erhöhung. Diese Verschiebung ist viel größer u. dem Sinne nach umgekehrt gerichtet wie die Temperaturverschiebung der Affinitätskurven von Flüssigkeitsdämpfen. Auch der Höchstwert der adsorbierten Menge (Benetzungsmenge) nimmt mit der Temp. zu, u. zwar in erheblichem Maße (bei Dämpfen trat bekanntlich eine schwache Abnahme ein! Vgl. vorvorst. Ref.). Der Absolutwert der Affinität u. insbesondere des Vol. der höchsten adsorbierten Menge (Adsorptionsvol.) ist viel kleiner als bei der Adsorption von Flüssigkeitsdämpfen. Diese Unterschiede erklären Vff. dadurch, daß bei der Adsorption aus Lsgg. das Lösungsm. durch das Adsorptiv von der Kohle verdrängt werden muß, u. daß beim „Benetzungsvorgang“ die zur Zerstörung des Kristallgitters nötige Arbeit (Schmelzarbeit) mit geleistet wird. Bei dieser Auffassung ist es auch verständlich, daß die Adsorption desselben Stoffes aus einem organ. Lösungsm. geringer ist als aus W., u. daß sich die Adsorption von Phenol in der Gegend seines Schmelzpunktes u. jenseits desselben ähnlich wie die Adsorption von Flüssigkeitsdämpfen verhält. (Ztschr. physikal. Chem. 132. 384—98. Berlin-Dahlem.) WURSTER.

J. Traube und **St. Biruwitsch**, *Über die Adsorption von Dämpfen durch Kohlen und Silicagel.* Die Dämpfe von CS_2 , *Methylacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, CH_3OH , C_2H_6 , *Äthylacetat*, A., C_6H_6 , $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, *Propylalkohol* u. *Isocamylalkohol* wurden in einer mit diesen Dämpfen gesätt. Luftatmosphäre über *Carboraffin*, die von *Methylacetat*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, C_6H_6 u. $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ über *Silicagel* geleitet. Es wurde gefunden, daß unter den Vers.-Bedingungen nach eingetretener Gleichgewicht das Prod. aus adsorbierter Mol.-Zahl u. der Oberfläche eines Mol. — berechnet aus der Molekularrefraktion — im allgemeinen in Übereinstimmung mit *LANGMUIRS* Theorie annähernd konstant ist. Außerdem werden die Werte für die Adsorptionsgeschwindigkeiten der Luftdampfmischungen mitgeteilt. (Kolloid-Ztschr. 44. 233—39. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) WURSTER.

St. Biruwitsch, *Adsorption von Farbstoffen aus wäßrigen Lösungen an Kohlen, Silicagelen und Erden.* Die Adsorptionmessungen von *Methylenblau*, *Nachtblau*, *Rhodamin*, *Eosin*, *Kongorot* u. *Azoblan* in 0,1%ig. Lsgg. an Kohlen (*Norit*, *Carboraffin* u. *Tierkohle*), an 4 verschiedenporigen *Silicagelen*, an 2 *Floridinerden* (schwach bas.) u. einer *Terranaerde* wurden ausgeführt u. Abhängigkeit der Adsorption von der Basizität bzw. Acidität u. von der Dispersität festgestellt. Die Reihenfolge der drei untersuchten Kohlen war dieselbe wie gegenüber anderen Adsorptiven. Kohle, Silicagel u. Erden unterscheiden sich infolge der Unterschiede in der Polarität. Die Adsorptionskurven werden wiedergegeben. (Kolloid-Ztschr. 44. 239—42. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) WURSTER.

G. Testoni, *Adsorptionsphänomene.* (Vgl. C. 1926. I. 2891; 1927. II. 1678.) Vf. beobachtete die unterschiedliche Färbung eines Weizenkorns durch Adsorption verschiedener Farbstoffe, u. zieht daraus Schlüsse, ob das *Glutin* im Mehl von vornherein vorhanden ist, oder ob es erst infolge der Vermischung des Mehls mit W. sich bildet. Vf. hält besonders die Rolle, die die Ca-Salze spielen, für so wichtig, daß er glaubt, daß das *Glutin* in Ggw. dieser auf Eingreifen eines Eiweißkörpers gebildet wird, also nicht präexistiert ist. — Die Farbstoffadsorption gestattet, die Adsorptionszahl jeder Eiweißsubstanz zu bestimmen. — Vf. diskutiert außerdem noch die bekannten *Dissimulationsphänomene* der Cu- u. Fe-Salze nach der Adsorption durch *Glutin*, die er durch Bldg. chem. Verb. erklärt. (Rev. gén. Colloides 6. 8—15.) WURSTER.

W. Arciszewski, **E. Czarnecki**, **W. Kopaczewski** und **W. Szukiewicz**, *Untersuchungen über die elektrocapillaren Erscheinungen.* IV. *Die Rolle der physikalischen Faktoren.* (Vgl. KOPACZEWSKI u. ROSNOWSKI, C. 1927. II. 2271.) Vf. untersuchen den Einfluß der Konz., der Dialyse, der Viscosität (Zusätze von Glycerin, Saccharose, Na-Silicat, l. Stärke, arab. Gummi) u. Oberflächenspannung (Zusatz von gallensaurem Na, Na-Oleat, Na-Stearat u. zahlreicher anderer Stoffe, die die Oberflächenspannung

von W. erniedrigen) u. des Alters der Lsgg. auf das elektrocapillare Eindringen verschiedener Kolloide, (*Direktschwarz W*, *Kongorubin FF*, *Direktgrau*, *Trypanrot*, *alzarinsulfosaures Na*, *Pariser Violett*, *Veswin*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol, *Brillantgrün*, *Neutralrot*, *Viktoriablau*, *Bordeaux direkt T. V.*, *Direktviolett J*, *Phenolsulfonphthalein*, *Collargol*, *Direktgrün*, *Magdalarot*, *Direktbaumwollrot*, *Bismarckbraun*, *Hämoglobin*, *Indulin*, *Direktbraun*, *Chlorophyll*, *Baumwollblau*, *Trypanblau*, *Kongorot*, *Nilblau*, *Direktorange 3 R*, *Direktgoldgelb 3 B*, *Janusgrün*, *Metanilgelb*, *Poirierblau C 4 R*, *Auramin*, *Crocein*, *Malachitgrün*, *Methylenblau*, *Eisenpepton*) in Filtrierpapier. Die Dialyse kehrt den Ladungssinn mancher Hydrosole um. Durch hohe Viscosität wird das elektrocapillare Aufsteigen zum größten Teil oder ganz vernichtet, durch Erniedrigung der Oberflächenspannung begünstigt. Die zeitlichen Veränderungen einer *Na-Oleatlsg.* kommen auch im elektrocapillaren Verh. zum Ausdruck. (*Protoplasma* 8. 345—56. Paris, Lab. de Physique médicale.)

KRÜGER.

N. R. Dhar, D. N. Chakravarti und M. N. Chakravarti, *Die Viscosität von Kolloiden in Gegenwart von Elektrolyten*. In Fortsetzung früherer Messungen (vgl. C. 1927. I. 1561) berichten Vff. über Viscositätsmessungen mit u. ohne Elektrolytzusatz an den Solen von $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, *Wolframsäure*, *Benzopurpurin*, *Gelatine* u. SiO_2 . Bei allen Solen sinkt die Viscosität bei Zusatz geringer Elektrolytmengen. Beim $\text{Th}(\text{OH})_4$ -Sol wird die Viscosität durch $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ stärker vermindert als durch KJ infolge der Ladungserhöhung durch $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Die Viscosität des SiO_2 -Sols fällt mit zunehmender Elektrolytmenge, steigt über ein Maximum u. fällt wieder ab, was Vff. mit Ladungserscheinungen erklären. — Die Viscosität einer 1%ig. Gelatineslg. steigt mit zunehmender Elektrolytkonz. bei Ggw. von KCl u. BaCl_2 ; bei Anwesenheit von NaOH u. HCl steigt die Viscosität bis zu einem Maximum u. fällt dann. Auch diese Erscheinung wird ausführlich diskutiert u. zu erklären versucht. Vff. leiten mathemat. ab, daß bei Erhöhung der Ladung eines Kolloidteilchens die Oberfläche u. damit die Hydratation u. Viscosität geringer werden muß. (*Kolloid-Ztschr.* 44. 225—33. Univ. Allahabad, Indien.)

WURSTER.

A. Kötz, *Der Einfluß des Zerteilungsgrades auf die Wechselwirkung von Stoffen*. Die Wichtigkeit des Zerteilungsgrades (Dispersitätsgrades) der verschiedensten Stoffe für die Technik u. besonders für die medizin. Chemie wird an einigen Beispielen ausgeführt. (*Ztschr. med. Chem.* 5. 101—02. Göttingen, Univ.)

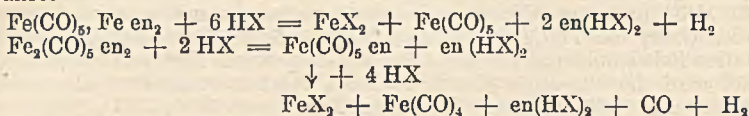
FRANK.

B. Anorganische Chemie.

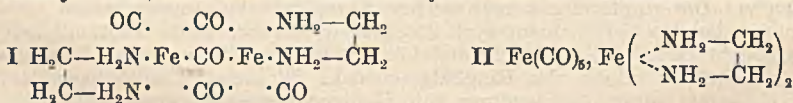
Walter Hieber und Fritz Sonneckal, *Äthylendiaminverbindungen von Thallium(III)-halogeniden*. (Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Ringschluß und „spezifischer Affinität“.) Die ringförmig konstituierten Komplexverb. unterscheiden sich von den entsprechenden Verb. nicht cycl. Struktur durch ihre große Beständigkeit oder Bildungsleichtigkeit. Diese Stabilitätserhöhung führen Vff. auf eine Zunahme der „spezif. Affinität“ infolge der Ringbildg. zurück. Während Thallihalogenide durch wss. NH_3 sofort unter Abscheidung von Hydroxyd zersetzt werden, konnten mit *Äthylendiamin* einheitliche Verb. mit 1, 2 u. 3 Moll. Diamin erhalten werden. Die Verb. werden in verd. Lsg. u. in der Wärme zersetzt. Die Jodidverb. TlJ_3 , 1cn stellt wirklich ein Deriv. des dreiwertigen Thalliums dar, wohingegen das gewöhnliche Thalliumjodid, TlJ_3 , auch als TlJ_2 formuliert werden kann. Die Mol.-Gew.-Best. in Nitrobenzol läßt auf eine nur geringe Dissoziation der Verb. schließen; demnach befindet sich mindestens ein Teil des Jods neben dem Diamin in derselben Koordinationssphäre: $[\text{Tl en}_2\text{J}]_2$. Bei der Chlorid- u. Bromidverb. mit 3 en liegen dagegen n. Einlagerungsverb. mit koordinativ sechswertigem Tl vor: $[\text{Tl en}_2]_2\text{X}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. — TlCl_3 , 3 *Äthylendiamin*, 3 H_2O , aus einer wss. Lsg. von TlCl_3 mit 10—20%ig. Äthylendiamin oder besser aus einer konz. wss.-alkoh. Lsg. des $\text{TlCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ mit etwas mehr als 3 Moll. 20%ig. Äthylendiaminlsg.; feine, nicht hygroskop. Nadelchen, völlig klar l. in W., erst nach einiger Zeit tritt Hydrolyse ein. — TlCl_3 , 2 *Äthylendiamin*, 1 H_2O , aus 2 Moll. 20%ig. Äthylendiamin u. 1 Mol. $\text{TlCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. einiger Tropfen verd. HNO_3 , weißes, körniges, nicht hygroskop. Pulver. — TlCl_3 , 1 *Äthylendiamin*, 1 H_2O , aus 1 Mol. 20%ig. wss. Lsg. von Äthylendiamin u. 1 Mol. einer verd. alkoh. Lsg. von $\text{TlCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver. — TlBr_3 , 3 *Äthylendiamin*, 3 H_2O , feine, farblose, an der Luft beständige Nadeln. — TlBr_3 , 2 *Äthylendiamin*, aus der Lsg. der vorhergehenden Verb. in wenig W. beim Versetzen mit absol. A., körniges Krystallpulver, ll. in W., erleidet nach kurzer Zeit Hydrolyse. TlJ_3 ,

Äthylendiamin, feinkörniges, ziegelrot- bis bronzefarbenes Pulver, nicht hygroskop., l. in A., Nitrobenzol u. h. Äthylenbromid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 555—57.) HILLG.

Walter Hieber und Fritz Sonnekalb, *Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls*. (Vgl. vorst. Ref.) Während $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Ammoniak nicht reagiert, erfolgt mit *Pyridin* schon bei gewöhnlicher Temp. Mischung, die unter lebhafter CO-Entbindung u. intensiver Rotfärbung zur völligen Zers. des Carbonyls führt. Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefert einen tiefroten Sirup; dabei werden auf 1 Mol. Hydrazin 4 Moll. CO frei. Bei der Säurezers. der zählf. M. entsteht unter lebhafter CO- u. H-Entw. Eisen(II)-Salz u. eine neue Koordinationsverb. des Eisens, die neben CO noch Hydrazin enthält. Bei der Rk. von Eisencarbonyl mit *Äthylendiamin* in Pyridin als Lösungsm. wurden ziegelrote monokline Krystalle erhalten; dabei werden auf 2 Moll. Äthylendiamin 5 Moll. CO frei; für die neu entstandene Verb. $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_5$ kommen die Formeln I u. II in Betracht. Durch verd. schwache Säuren erfolgt Zers. unter Gasentw.; es wird dabei stets genau die Hälfte des Gesamt Eisens in Ferroion überführt:



Mit verd. schwachen Säuren tritt im Augenblick der Zers. Rotfärbung der Lsg. auf, die bald in die grüne Farbe des Eisentetracarbonyls umschlägt. Die Bruchstücke der ursprünglichen Verb. $\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \text{en}_2$ von der Zus. $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Fe en}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Fe en}(\text{CO})$ sind in feuchtem Zustande unbeständig u. leicht oxydierbar. Bei der Säurezers. entsteht nicht die dem gebildeten Eisen(II)-Salz äquivalente Menge H, sondern höchstens $\frac{2}{3}$ oder noch weniger, neben wechselnden Mengen CO. Vff. sind der Ansicht, daß aus CO u. naszierendem H cycl. Kohlenstoffverb. vom Typus der hydroxylierten Polychinone entstehen können, wenn es auch bisher nicht gelang, dieselben zu isolieren. Die von KUNZ u. KRESS (C. 1927. I. 1584) bei der Einw. von Eisencarbonyl auf *Indigo* erhaltene Verb. unterscheidet sich sehr wesentlich von den diaminhaltigen Koordinationsverb. des Eisens; in ihr liegt vielmehr ein Innerkomplexsalz des Eisens mit Indigo vor, in dem an jedem Indigomol. ein Pyrrol-Wasserstoffatom durch Fe ersetzt ist. Bei der Rk. von Äthylendiamin mit Eisencarbonylen ohne Verwendung eines Lösungsm. bilden sich Koordinationsverb. des Eisens, die neben dem Amin nur noch einen Teil des ursprünglich vorhandenen, oder gar kein CO mehr enthalten. Im allgemeinen findet bei diesen Rkk. zugleich auch ein Abbau des Carbonyls statt, ohne daß an Stelle eines jeden Mol. CO ein Amin-Stickstoff tritt.



Versuche. Beim Versetzen von 2—3 Moll. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1 Mol. wasserfreiem Hydrazin entsteht unter lebhaftem Schäumen eine blutrote Lsg., die nach dem Erkalten sirupartige Konsistenz besitzt, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen war. In der blutroten M. wurden spurenweise farblose Krystalle beobachtet, die durch Kochen mit Dioxan ausgezogen u. als *Semicarbazid* identifiziert werden konnten. Bei der Zers. des Sirups mit Säuren entweichen große Mengen CO u. H u. es entsteht eine rote Lsg., deren rote Substanz sich mit Ä. ausziehen läßt. Die Darst. der Verb. $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_5$ (I oder II) gelingt nur bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Eine Lsg. von Äthylendiamin in Pyridin wird 4—5 Stdn. im Wasserbad auf 80° erwärmt. — *Eisendiäthylendiamin*, *Eisenpentacarbonyl*, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5, 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$, (I oder II), lange, ziegelrote, monokline oder triklin Prismen, unl. in organ. Lösungsmm. Substanzen mit relativ mehr Diamin konnten bisher nicht in einheitlicher Form isoliert werden; wird durch verd. Säuren, Laugen u. W., besonders beim Erwärmen, leicht zers. Bei der Behandlung mit verd. Säuren wurde eine tiefbraunrote, krystalline Substanz isoliert, der nach der Analyse die Zus. $\text{Fe}_2(\text{CO})_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Nach dem Verschwinden der roten Farbe tritt stets Eisentetracarbonyl auf, jedoch in stark wechselnden Mengen. Die saure Lsg. enthält Ferrosalz. — Die Zers. der nach KUNZ u. KRESS in trockenem Pyridin dargestellten Eisen-Indigo-Verb. durch verd. Säuren unter Sauerstoffausschluß bewies die völlige Regeneration des Indigos;

das Filtrat enthält das gesamte Eisen als Fe(II)-Ion; die Bldg. einer Küpe wurde nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 558—65. Heidelberg, Univ.) HILLGER.

A. G. Dimitriou, Darstellung von Dipyridin-Jodostannat. Die Koordinationszahl des vierwertigen Sn wurde von A. WERNER u. Mitarbeiter n. zu 6 gefunden. Vom SnJ_4 war unter den Pyridinverb. nur $SnJ_4[C_5H_5N]_5$ bekannt. Vf. gelang die Darst. der n. Verb. $SnJ_4[C_5H_5N]_2$ durch Mischung äquivalenter Mengen der Komponenten, jede in wasserfreiem PAe. gel. Die orangefarbenen Krystalle wurden mit dem Lösungsm. ausgewaschen u. in trockenem CO_2 -Strom bei ca. 60° getrocknet. Die Verb. ist unl. in den üblichen organ. Lösungsmm. u. wird durch W. u. A. zersetzt. (Praktika [Verh. d. Athen. Akad.] 2 [1927]. 496 [Griechisch].) KYROPOULOS.

Jacob Papish, F. M. Brewer und Donald A. Holt, Germanium. XXV. Frankenspektrographische Auffindung und Schätzung von Germanium. Auftreten von Germanium in gewissen Zinnmineralien. Enargit möglicherweise eine Quelle für Germanium. (XXIV. vgl. C. 1928. I. 2242). Elektroden aus reinem Graphit einer Bogenlampe von etwa einem halben Kilowatt wurde mit bekannter Menge Ge-Salzlsg. getränkt u. das Bogenspektrum aufgenommen. Die bei verschiedenen Konz. gefundenen Linien u. ihre Intensitäten sind tabellar. gegeben. λ 3269,5; 2754,6; 2709,6 u. 2417,4 sind noch sichtbar bei 0,001 mg; 3039,1; 2651,6 u. 2651,1 bei 0,0001 mg. Ge-Sn-Gemische verhielten sich entsprechend, nur bei sehr geringem Ge-Gehalt waren die Linien bei Ggw. von Sn schwächer. Von 12 untersuchten Sn-Mineralien zeigten 8 Ge-Gehalt, aber nur in einem Falle mehr als 0,005%. Dagegen fand man in einer Reihe von Enargiten größere Mengen (bis über 0,1%). Da Enargite sehr verbreitete Cu-Mineralien sind, dürfte trotz der geringen Gehalte die Aufarbeitung lohnen. Vff. isolierten aus 2 Proben (spektralanalyt. > 0,01 bzw. 0,01%) 0,033 bzw. 0,013% durch Destillieren im Cl_2 -Strom aus der salzsauren Lsg. der Oxyde. Da das aus den Erzen bereitete Cu frei von Ge ist, findet sich das Ge vielleicht in Nebenprod. der Erzaufbereitung bzw. Metallreinigung angereichert. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 3028—33. Ithaca [N. Y.], Univ.) KLEMM.

D. Organische Chemie.

Helmut Wolter, Zur Geschichte der Cannizzarosen Reaktion. Geschichtlicher Überblick. (Ztschr. med. Chem. 5. 119—21. Duisburg.) FRANK.

Shigeru Komatsu, Studien über die katalytische Wirkung. XVII. Neue Funktionen des reduzierten Kupfers II. (X. vgl. C. 1926. I. 1361; vgl. ferner MASUMOTO, C. 1927. II. 1263.) Zusammenfassender Bericht mit Literaturzusammenstellung über die in japan. Zeitschriften erschienenen Arbeiten des Vf.s u. seiner Mitarbeiter. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto 1927. 203—16.) OSTERTAG.

Isamu Nishimatsu und Sakujiro Kimura, Studien über die katalytische Wirkung. XVIII. Katalytische Reduktion von β -Naphthol. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Beim Überleiten von β -Naphthol (F. 122°, Kp. 285—286°) u. Wasserstoff über Nickel bei 135—140° entstehen ar-Tetrahydro- β -naphthol u. ac-Tetrahydro- β -naphthol, daneben Hexahydro- β -naphthol, Oktahydro- β -naphthol u. Dekahydro- β -naphthol, ferner (durch H_2O -Abspaltung) Tetra-, Hexa-, u. Oktahydronaphthalin. — Oktahydronaphthalin $C_{10}H_{16}$ (nicht rein) Kp. 185—190°, D_4^{25} 0,9822; n_D^{25} = 1,5584. — Hexahydronaphthalin $C_{10}H_{14}$. Kp. 199—201°; D_4^{25} 0,9846; n_D^{25} = 1,5601. — Tetrahydronaphthalin $C_{10}H_{12}$. Kp. 202—205°; D_4^{25} 0,9864; n_D^{25} = 1,5624. — ar-Tetrahydro- β -naphthol $C_{10}H_{12}O$. Kp. 272—275°; F. 56—57°. Scheint außerdem in einer Form vom Kp. 262—264° u. F. 55—56° aufzutreten; bei einem 2. Vers. wurden Fraktionen mit gleichem F. (58—59°), aber verschiedenem Kp. (Kp.₂₀ 152—160 u. 160—165°) erhalten. — cis-Dekahydro- β -naphthol $C_{10}H_{18}O$. F. 75° (aus unter 10—18 mm bei 117—125° sd. Fraktionen mit D_4^{25} 1,0060 u. n_D^{25} = 1,4913). — trans-Dekahydro- β -naphthol $C_{10}H_{18}O$. F. 103°. [An einer anderen Stelle des Originals wird cis-Dekahydro- β -naphthol mit F. 103°, trans-Dekahydro- β -naphthol mit F. 75° beschrieben. D. Ref.] — Flüssiges Dekahydro- β -naphthol. Kp.₁₂ 122—125°. — Oktahydro- β -naphthol $C_{10}H_{16}O$. Kp.₁₃ 132°; n_D^{25} = 1,5197. — Hexahydro- β -naphthol $C_{10}H_{14}O$. Kp.₁₀₋₁₁₈ 133—135°; D_4^{25} 1,0549; n_D^{25} = 1,5341. — ac-Tetrahydro- β -naphthol $C_{10}H_{12}O$. Existiert ebenfalls in 2 Formen von verschiedenem Kp. (Kp.₂₁ 151—154° u. Kp.₂₃ 154—157°). D_4^{25} 1,0824—1,0852; n_D^{25} = 1,5541 bis 1,5594. — Die von den Vff. angegebenen Isomerieverhältnisse erscheinen durch die Ansichten von MOHR (C. 1915. II. 1065) über die Stereochemie der Polymethylen-

ringe begründet. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto 1927. 217—28.) OSTERTAG.

Shigeru Komatsu und **Shigekiyo Suzuki**, *Studien über die katalytische Wirkung.* XIX. *Katalytische Wirkung von reduziertem Kupfer auf Methylalkohol.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. ermitteln die Ausbeuten an *Formaldehyd* u. *Äthylen* beim Überleiten von *Methanol* über nach verschiedenen Methoden hergestelltes reduziertes Kupfer („Cu I“ aus Kupferhydroxydgel, „Cu IV“ aus bas. Cu-Nitrat, „Cu VII“ aus durch Glühen von CuNO_3 hergestelltem Oxyd mit H bei 180—200°) bei 200—600°. Die Zers. des Methanols in *Formaldehyd* u. W. erfolgt im allgemeinen bei höheren Temp.; besonders rasch in Ggw. von Cu VII; Cu I u. Cu IV unterscheiden sich nicht in ihrer Wrkg. Die geringsten Äthylenmengen entstehen in Ggw. von Cu IV u. Cu VII bei ca. 350°. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 10 [1927]. 339—41.) Og.

Sho-e Tei und **Shigeru Komatsu**, *Studien über die katalytische Wirkung.* XX. *Katalytische Chlorierung I.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Leitet man trockenes *Benzol* u. trockenes *Chlor* über *Kupfer* (aus CuNO_3 durch Glühen u. Red. des Oxyds mit H bei 200°), so geht der Katalysator in Kupferchloride über, es wird HCl entwickelt; aus dem Rk.-Prod. lassen sich α -*Benzolhexachlorid* $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ (F. 157°, gibt beim Erhitzen HCl u. 1,2,4-Trichlorbenzol), β -*Benzolhexachlorid* $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ (F. 297°, l. in Bzl., wl. in A.), 1,2,4-*Trichlorbenzol* (D.²⁵ 1,4634; $n_D^{25} = 1,5524$, gibt mit rauch. HNO_3 1,2,4-Trichlor-5-nitrobenzol [F. 57°]), 1,2,4,5-*Tetrachlorbenzol* (aus A. F. 137,5°, Kp. 240—250°) u. *Chlorbenzol* erhalten. Die Bldg. von *Benzolhexachlorid* wird durch erhöhte Temp. (150—300°) begünstigt, besonders wenn das Cu mit Cl vorbehandelt wurde, so daß die Ausbeute bis 60% beträgt. Cu wirkt bei der Chlorierung von Bzl. völlig anders als Fe oder AlCl_3 . — *Chlorbenzol* liefert bei gleicher Behandlung bei 200° ca. $\frac{1}{3}$ β -*Chlorbenzolhexachlorid* $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_7$ (Krystalle aus Bzl., F. 260°), außerdem *p*-*Dichlorbenzol* (F. 53° aus A.), 1,2,4-*Trichlorbenzol*, 1,2,4,5-*Tetrachlorbenzol* u. *Pentachlorbenzol* C_6HCl_5 (F. 83 bis 84°, aus A.). (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 10 [1927]. 325 bis 330.) OSTERTAG.

Shigeru Komatsu und **Shigeo Ishida**, *Studien über die katalytische Wirkung.* XXI. *Katalytische Reduktion der Nitrile.* (XX. vgl. vorst. Ref.) *Benzonitril* (Kp. 188 bis 189°) liefert bei Einw. von H in Ggw. von auf verschiedenen Wegen erhaltenem Cu *Benzaldimin*, *Benzylamin*, *Dibenzylamin*, gelegentlich auch NH_3 u. *Toluol*; das Mengenverhältnis der Rk.-Prodd. ist sehr von den Bedingungen abhängig, vgl. die Tabellen des Originals. *Acetonitril* (Kp. 81—82°; D.²⁵ 0,7772; $n_D^{25} = 1,3379$) u. *Isovaleronitril* (Kp. 127—128°; $n_D^{25} = 1,3795$; D.²⁵ 0,7924) liefern kein Aldimin, wenig NH_3 , als Hauptprod. prim. u. sek. Amine, unter denen die sek. vorherrschen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 10 [1927]. 331—37.) OSTERTAG.

Amaresh Chandra Ray und **Sikhibhushan Dutt**, *Aluminiumpulver als synthetisches Reagens. Al-Pulver* ohne Zusatz anderer Agentien ist bisher zu organ. Synthesen nur wenig verwendet worden. In der Tat ist das gewöhnliche Pulver auch nach Reinigung mit NaOH, Säure, Ä., A. oder Bzl. sehr inakt. Es wird aber höchst reaktionsfähig, wenn man es kurze Zeit im trockenen H-Strom auf ca. 500° erhitzt. Wahrscheinlich wird dabei eine oberflächliche Schicht von Suboxyd reduziert, denn es bildet sich kein Hydrid. Derartig aktiviertes Al ist zu verschiedenartigen Synthesen u. Redd. ebenso geeignet wie Cu, Ag, Hg oder Zn. Nur Organometallverbb. nach Art des Mg bildet es nicht.

Versuche. Trockene Dest. Handels-Al mit absol. A. mehrere Stdn. gekocht, mit Ä. gewaschen, bei 116° getrocknet. Hartglasrohr, an einem Ende gebogen u. mit Dest.-Kolben als Vorlage verbunden, Rohr zu $\frac{3}{4}$ gefüllt mit Al-überzogenem Bimsstein, Rest mit Gemisch von Substanz u. Al. Im langsamen H- oder CO_2 -Strom erhitzen, Substanz zuletzt. Zahlen in Klammern = Ausbeute. Aus Phenol bei 470°: Bzl. (21). Folgende Verss. bei 500—540°. Aus Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Salicylsäure u. Benzoesäure: Bzl. (12—19). Aus m- u. p-Nitrophenol, p-Nitrosophenol, m-Nitroanilin u. p-Nitrobenzoesäure: *Anilin* (13—23). Aus p-Nitrotoluol u. Benzaldehyd: *Toluol* (26 u. 39). Folgende Verss. bei Dunkelrotglut. Aus Phthalsäureanhydrid: *Phthalid* (83). Aus Chinon: Bzl. (13). Aus Succinimid: *Pyrrrol* (17). Aus Benzophenon: *Diphenylmethan* (48). Aus β -Naphthol u. β -Naphthochinon: *Naphthalin* (35 u. 21). Aus Anthrachinon u. Alizarin: *Anthracen* (30 u. 37). Aus Phenanthrenchinon: *Phenanthren* (35). Aus Isatin u. Indigo: *Indol* (20 u. 12). — ULLMANN'SCHE Rk. Für diese u. alle folgenden Verss. wird das Al vor Gebrauch im H-Strom $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Aus 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ u. 5 g Al (250°, 3 Stdn.): 0,43 g *Diphenyl*. Aus 10 g Benzyl-

chlorid u. 5 g Al (200°, 1 Stde.): 4,2 g *Dibenzyl*. Aus 6 g β -Jodpropionsäure u. 2,2 g Al (110—120°, 1 Stde.; 180—200°, 3 Stdn.): 1,4 g *Adipinsäure*. Aus 10 g C_6H_5Cl , 9 g Anilin u. 5 g Al (180—200°, 3 Stdn.): 3,5 g *Diphenylamin*. Aus 9 g Phenol, 17 g C_6H_5Br , 6 g Al u. 0,5 g K_2CO_3 (180—200°, 4 Stdn.): 15 g *Diphenyläther*. Aus 15 g CCl_4 u. 7 g Al ($\frac{1}{2}$ Stde. kochen): 9,3 g *Hexachloräthan*. — FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. Aus 10 g Acetylchlorid, 15 g Bzl. u. 6 g Al (3 Stdn. kochen): 9,5 g *Acetophenon*. Aus Benzylchlorid u. Bzl.: 38% *Diphenylmethan*. Aus 30 ccm Chlf., 100 ccm Bzl. u. 5 g Al (1 Stde.): 3,7 g *Di-* u. 8,6 g *Triphenylmethan*. Aus 30 g CCl_4 , 100 g Bzl. u. 7 g Al (10 Min.): 3,7 g *Di-* u. 11,2 g *Triphenylmethan*. Aus 15 g Benzoylchlorid, 50 g Bzl. u. 5 g Al (4 Stdn. kochen): 3,2 g *Benzophenon*. — REFORMATSKIsche Rk. Aus 12 g Acetophenon, 17 g Bromessigester u. 5 g Al in sd. Bzl. (2 Stdn.): 6,2 g β -*Methyl- β -oxyhydrozimsäureester*. — Neutrale Red. Gemisch von 20 g Nitroblz. u. 16 g Al in 250 ccm W. liefert, in Kältemischung ca. 1 Stde. geschüttelt, fast quantitativ *Phenylhydroxylamin*. Bei Raumtemp. (12 Stdn.) entstanden dagegen 9,2 g *Anilin*, außerdem NH_3 . Ebenso aus Pikrinsäure: 87% *Pikraminsäure* bzw. 63% *Triaminophenol*. Aus Benzophenon in 75%ig. A. (12 Stdn.): quantitativ *Benzhydrol*. Aus Chrysoidin: *Anilin* u. *1,2,4-Triaminobenzol*. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 103—10. Allahabad, Univ.)

LINDENBAUM.

A. M. Alvarado, *Katalytische Dehydratation des Äthylalkohols durch Tonerde bei verschiedenen Temperaturen*. PEASE u. YUNG (C. 1924. I. 1909. 1925. I. 481) berichteten, daß die maximale Ausbeute an Ä. bei 275° 62,00% ist, während CLARK, GRAHAM u. WINTHERS (C. 1926. I. 823) dieselbe zu über 80% bei dieser Temp. ermittelten. Um diesen Widerspruch aufzuklären, studierte der Vf. die Rk. bei 269, 300 u. 354°. Die Tonerde wurde durch Fällen einer verd. Lsg. des Nitrats mit NH_4OH u. Trocknen des Hydroxyds bei 240—250° während 18 Stdn. gewonnen. Maxima der Ä.-Bldg. wurden bei allen 3 Temp. erhalten. Der maximale Gehalt bei 269° entsprach 82,20%. Die Kurven scheinen darauf hinzuweisen, daß die Dehydratation des Ä. durch Tonerde in 2 Stufen verläuft, die erste besteht in der Bldg. des Ä. u. die zweite in der Dehydratation des Ä. zum Äthylen. Für einen gegebenen Katalysator scheinen die relativen Verhältnisse von Ä. u. Äthylen von der Temp. u. der Zeit der Berührung abzuhängen. Bei jeder Temp. durchlaufen die Ä.-Gehalte ein Maximum, wenn die Kontaktzeit verlängert wird. Der Gehalt an Äthylen andererseits wächst kontinuierlich. Der maximale Gehalt an Ä. beträgt bei 269° = 82,20%, bei 300° = 73,50% u. bei 354° = 55,00%. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 790—92. New Orleans, Louisiana, Univ.)

KINDSCHER.

J. Böeseken und B. B. C. Felix, *Über die Konfiguration des Pentaerythrits*. Der Pentaerythrit läßt sich unschwer mit 2 Mol. eines Aldehyds oder Ketons bzw. einer Ketonensäure zu Verb. vom Typus $C(C_2H_4O_2)_2 > CR_2$ kondensieren. Besitzt der Pentaerythrit nun eine tetraedr. Form, so muß ein solches Kondensationsprod. asymmetr. sein u. daher in 2 enantiomorphe Isomere gespalten werden können; steht das Kohlenstoffatom dagegen an der Spitze einer Pyramide, müssen cis-trans-Isomere gebildet werden können. Nur in einem einzigen Falle ist es Vff. gelungen, augenscheinlich durch spontane Spaltung des Racemates einen opt.-akt. Dibenzal-pentaerythrit zu erhalten; die Wiederholung dieser Spaltung mißlang aber ebenso wie die Spaltung anderer Kondensationsprodd. in ihre opt. Komponenten. Ebensowenig gelang es, ein Paar von cis-trans-Isomeren zu gewinnen. Vff. nehmen daher an, daß der Pentaerythrit ein sehr bewegliches System ist, das vielleicht noch in der pyramidalen Form in Lsg. geht, aber im fl. Zustande sicherlich teilweise tetraedr. orientiert ist. Kommen beide Formen in Lsg. vor, könnte man sich denken, daß das zentrale Kohlenstoffatom hin- u. her pendelt zwischen einer Lage im Innern u. einer außerhalb des Tetraeders.

Versuche. Opt.-akt. Dibenzal-pentaerythrit, $C_{19}H_{20}O_4 = C[C_2H_4O_2 : CH \cdot C_6H_5]_2$. Durch gelindes Erwärmen von Pentaerythrit mit Benzaldehyd-diacetal, absol. A. u. absol.-alkoh. Salzsäure. F. des Rohprod.: 164—168°; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus sd. absol. A. F. 188—189°; $[\alpha]_D = +30^\circ$ (in Chlf.). Beim Hinzufügen von etwas HCl-haltigem Chlf. zur Chlf.-Lsg. nimmt die Aktivität schnell bis 0° ab; nach dem Abdampfen des Lösungsm. bleibt der gewöhnliche inakt. Dibenzal-pentaerythrit vom F. 160° zurück. — Dichloral-pentaerythrit, $C_9H_{10}O_4Cl_2 = C[C_2H_4O_2 : CH \cdot CCl_2]_2$, aus Pentaerythrit, Chloralhydrat u. konz. H_2SO_4 bei 65—70°, Krystalle (aus Xylol), F. 275°. — Diacetessigester-pentaerythrit, $C_{17}H_{22}O_8 = C[C_2H_4O_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Sehr schwerfl. Kp. 145—150°. — Diacetessigsäure-pentaerythrit. Krystallpulver, das bei 100° unter CO_2 -Abspaltung in Diaceton-pentaerythrit vom F. 115—116°

übergeht. — *Di-brenztraubensäure-äthylester-pentaerythrit*, $C[C_2H_4O_2 : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Fl. Kp. 145°. — *Di-brenztraubensäure-pentaerythrit*, F. 238°. — *Mono-brenztraubensäure-äthylester-pentaerythrit*, $C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot [C_2H_4O_2 : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$. F. 95°. — *Dilävulinsäure-pentaerythrit*, F. 186—188°. — Ferner wurden dargestellt: *Di-[m-benzaldehyd-sulfonsäure]-pentaerythrit*, *Di-[m-therephthaldehydsäure]-pentaerythrit* u. *Di-[m-dimethylamino-benzaldehyd]-pentaerythrit*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 787—90. Delft, Techn. Hochschule.)

AMMERLAHN.

Hans Vogel, *Über die Synthese und die Polymerisation des Formaldehyds*. Vf. hat ein Gemisch gleicher Voll. H_2 u. CO über ein auf 150—180° erhitztes Gemisch von pulverisiertem Bimsstein, Zn-Pulver u. MgO geleitet u. die Gase dann in k. W. aufgefangen. In dem W. war *Formaldehyd* nicht nur durch den Geruch, sondern auch mit ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. u. fuchsinschweflicher Säure nachweisbar. Wurden die Gase nach der Rk. nicht in reinem W., sondern in mit MgO versetztem W. von 40—50° aufgefangen, so färbte sich nach 5-std. Vers.-Dauer die Fl. gelb u. roch nach Karamel. Es gelang dem Vf., aus dieser Fl. ein weißes Pulver zu isolieren, das an der Luft schnell in eine viscosa M. überging, die sich bei 105° zers., süß schmeckt, opt. inaktiv ist, FEHLING'sche Lsg. u. $KMnO_4$ in der Kälte reduziert. Diese Substanz wurde durch Bierhefe vergoren, wonach eine Drehung von +0,48° auftritt. Vf. schließt daraus auf das Vorhandensein von *d,l-Fructose*. Diese wurde auch noch durch ihr *Osazon* vom F. 212° nachgewiesen, ferner enthielt das Prod. *Formose*, charakterisiert durch das *Osazon* vom F. 143° (Helv. chim. Acta 11. 370—71. Genf, Univ.)

E. JOSEPHY.

Robert Charles Menzies, *Trimethylplatinacetylaceton, eine flüchtige Platinverbindung. Ferriacetylaceton*. Aus $FeCl_3$ u. Thalloacetylaceton in sd. Ä. F. 185° bzw. 182°. — *Trimethylplatinjodid*. Aus $PtCl_4$ u. viel CH_3MgJ in wenig absol. A. — *Trimethylplatinacetylaceton*. Aus Trimethylplatinjodid u. Thalloacetylaceton in sd. thiophenfreiem Bzl. Farblose Nadeln aus h. Bzl., dicke Tafeln aus k. Bzl. beim Verdunsten. Ll. in organ. Mitteln. Ist in 3%/ig. Bzl.-Lsg. assoziiert. Eine Lsg. in Methanol bleibt beim Mischen mit k. W. klar; das Gemisch trübt sich beim Erwärmen. Zers. sich im Capillarrohr bei ca. 200°, ohne zu schm., sublimiert in einem trockenen Gefäß zu einem geringen Teil anscheinend unverändert. Der Dampf wird durch h. Glas zers., auf dem sich Pt in zusammenhängender Form (Spiegel) niederschlägt. In Luft bei gewöhnlichem Druck hergestellte Spiegel haften nicht sehr fest; besser, wenn das Glas nach der Zers. auf schwache Rotglut erhitzt wird, am besten, wenn der Spiegel durch Erhitzen im Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe in einem H_2SO_4 -Bad u. nachfolgendes Anwärmen auf Dunkelrotglut hergestellt wird. Unter diesen Bedingungen sublimiert die Verb. von 160°, kondensiert sich oberhalb des H_2SO_4 -Spiegels u. zers. sich langsam von 160° an, rasch bei 190°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 565—66. Bristol, Univ.)

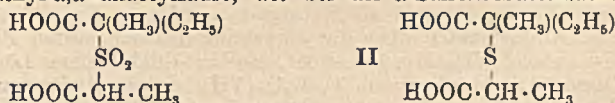
OSTERTAG.

R. Ahlberg, *Die Zerlegung der racem. α -Sulfon-di-n-buttersäure*. (Vgl. C. 1922. III. 125. 1924. II. 616.) Die Racemform der α -Sulfon-di-n-buttersäure, $HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, wird in die akt. Komponenten zerlegt. Die opt. Spaltung läßt sich sowohl mit der kristallisierten Säure, als auch mit dem Ba-Salz ausführen. Zur Darst. des *Ba-Salzes* löst man am besten kristallisierte Säure in 2-n. Barytwasser u. fügt $Ba(OH)_2$ bis zur stark alkal. Rk. zu. $C_8H_{16}O_6SBa + 8H_2O$, große, aus rhomb. Tafeln zusammengesetzte Krystalle, die bei Zimmertemp. 5 H_2O abgeben, dabei unter Aufblähen in die einzelnen Tafeln zerfallen: $C_8H_{16}O_6SBa + 3H_2O$. Über H_2SO_4 hält das Salz noch $\frac{1}{2} H_2O$ zurück u. gibt bei 110° alles W. ab. Die Racemsäure wird mittels Brucins, Cinchonins u. Cinchonidins zerlegt. Mit Brucin u. Cinchonin gibt die (+)-Säure das schwerstlösliche Salz, während mit Cinchonidin das Salz der (—)-Säure ausgeschieden wird. — Die früher (C. 1924. II. 616) beschriebene Methode zur Spaltung über das Brucinsalz wird etwas abgeändert, um Umlagerung während des Arbeitens zu vermeiden. Es fällt das wl. Brucinsalz der (+)-Säure aus, aus welchem die (+)-Säure mit H_2SO_4 freigemacht u. mit Ä. isoliert wird. Die Säure wird 2-mal aus trockenem Ä. umkristallisiert u. in mehr als 80% Ausbeute erhalten. $\alpha_D^{14} = +107,6^\circ$. Aus dem *Cinchoninsalz*, $2C_{19}H_{22}ON_2$, $C_8H_{14}O_6S$, wurde nach mehrfachem Umkristallisieren Säure vom ungefähren F. 156—160° erhalten, $[\alpha]_D^{13} = +107,9^\circ$. Über das Chininsalz läßt sich die Säure nur partiell zerlegen. — Die reine (+)-Säure wird am bequemsten aus dem Brucinsalz erhalten; in Ä. $[\alpha]_D^{13} = +107,9^\circ$, in Aceton $[\alpha]_D^{11} = 91,1^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 88,6^\circ$, $[M]_D^{11} = 217^\circ$, $[M]_D^{25} = 211^\circ$, in absol. A. $[\alpha]_D^{11} = 89,2^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 84,4^\circ$, $[M]_D^{11} = 212^\circ$, $[M]_D^{25} = 201^\circ$; in W. $[\alpha]_D^{25} = 41^\circ$; $[M]_D^{25} = 98^\circ$; wl. in Benzin, CCl_4 u. Bzl., ll. in A. u. Essigester. Das *Ba-Salz der (+)-Säure* zeigt in W. $[M]_D^{14} = 63^\circ$ u.

$[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = 55^{\circ}$. Die daraus freigemachte Säure ergab $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = 104^{\circ}$. Es waren also durch Aufbewahren in W., Ansäuern u. Ausziehen mit trockenem Ä. nur 3% der Aktivität verloren gegangen, während sich in wasserhaltigem Ä. 42% racemisierten. Die (–)-Säure läßt sich mittels des Cinchonidinsalzes, besser aus den Mutterlaugen des ausgefallenen Brucinsalzes ihres Antipoden gewinnen. Diese Mutterlauge wurde mit HCl zerlegt, so rasch wie möglich mit Ä. ausgezogen. Dreimal umkristallisierte Säure ergab als maximalen Wert $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -108,2^{\circ}$. — Aus dem *Cinchonidinsalz*, $2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird die Säure durch verd. H_2SO_4 freigemacht u. mit Ä. ausgeschüttelt. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigt sie die maximale Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -106,7^{\circ}$. Die Ausbeute ist allerdings nur 11–12% der angewandten racem. Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 811–17.) FIEDLER.

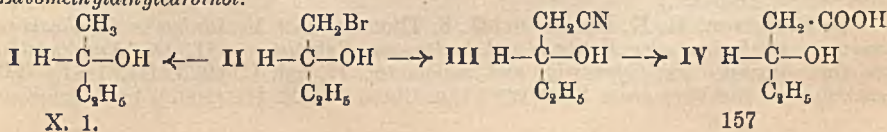
R. Ahlberg, *Kinetische Studien über die Umlagerung der aktiven α -Sulfon-di-n-buttersäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die für die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit benutzten akt. Säuren wurden aus der racem. α -Sulfondibuttersäure durch Spaltung mittels Brucins erhalten (vgl. vorst. Ref.). Es wird bestätigt, daß die Umlagerung der freien Säure in W.-Lsg. um so schneller verläuft, je verdünnter die Lsg. ist. Bei 0,1-molarer Lsg. jedoch liegt ein Maximum der Inaktivierungsgeschwindigkeit. Für Lsgg., die in bezug auf die Sulfondibuttersäure 0,1-molar waren u. mit verschiedenen Mengen von HCl versetzt wurden, zeigte sich bei einer HCl-Konz. von 0,01 Mol. im Liter ein schwaches Maximum, mit wachsender HCl-Konz. fiel die Inaktivierungsgeschwindigkeit. Bei einer 0,1-molaren Lsg. der Säure, die mit NaOH teilweise neutralisiert war, wurde ein schwaches Maximum gefunden bei einer Lsg., die zu $\frac{1}{3}$ neutralisiert war; wenn mehr als etwa $\frac{1}{4}$ der Säure neutralisiert wird, fällt die Umlagerungsgeschwindigkeit beinahe linear mit der Abnahme der freien Säuremenge, um bei vollständig neutraler Lsg. prakt. gleich Null zu werden. Wenn die α -Sulfondibuttersäure in ihrer Lsg. teilweise durch eine entsprechende Menge Orthophosphorsäure ersetzt wird, bleibt die Umlagerungsgeschwindigkeit ungefähr dieselbe. Aus Kurven u. zahlreichen Tabellen im Original ergibt sich ferner, daß die Racemisation ein monomolekularer Vorgang ist. Die Racemisation in alkal. Lsg. zeigt Unregelmäßigkeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 817–26.) FIEDLER.

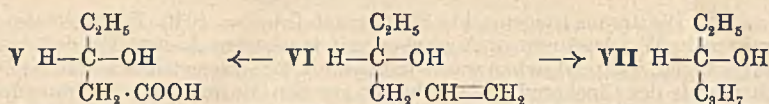
R. Ahlberg, *Über die α -Äthyl- α' -sulfon-di-propionsäure.* (Vgl. BACKER, C. 1927. II. 241.) Die α -Äthyl- α' -sulfondipropionsäure (I) sollte für ihren Propionsäurerest eine ähnliche Umlagerungsgeschwindigkeit aufweisen, wie die α -Sulfondipropionsäure, während die Aktivität des Isovaleriansäurerestes konstant sein müßte, weil kein H-Atom mehr für die Enolbildung zur Verfügung steht. Die Darst. der Säure erfolgt durch Oxidation der α -Äthyl- α' -dilactylsäure, wie bei der α -Sulfondibuttersäure angegeben.



(C. 1924. II. 616). Die opt. Spaltung gelang am besten mittels des Brucinsalzes; mit Hilfe des Chininsalzes wurde eine andere der 4 akt. Formen abgetrennt. Zur Berechnung der Inaktivierungsgeschwindigkeit sind 2 kinet. Verss. angeführt. Um den Drehungsbetrag der Säure in etwa 0,2-molarer wss. Lsg. bei etwa 25° bis auf die Hälfte zu vermindern, sind 2,3 Stdn. nötig, bei der α -Sulfondipropionsäure 1,3 Stdn., der α -Sulfondi-n-buttersäure 2,75 Stdn., bei der α -Sulfondiisovaleriansäure 50 Stdn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 827–29. Örebro, Techn. Schule.) FIEDLER.

P. A. Levene und **H. L. Haller**, *Konfigurationsbeziehungen der 3-Oxyvaleriansäure und Milchsäure und der Äthylmethyl- und Äthylpropylcarbinole.* (Vgl. C. 1927. II. 1016.) *Lävo-1-brom-2-oxybutan*, dessen Konfiguration durch seine Umwandlung in *Dextromethyläthylcarbinol* (I) schon früher im Sinne der Formel II festgelegt worden ist, wird in *Dextro-3-oxy-n-valeronitril* (III) übergeführt u. zur *Lävo-3-oxyvaleriansäure* (IV) verseift. Da diese Umwandlungen nicht am asymm. C-Atom vor sich gehen, haben diese Verb. die gleiche Konfiguration wie *Dextromethyläthylcarbinol*. Daraus folgt, daß die *Dextro-3-oxyvaleriansäure* zu der gleichen ster. Reihe gehört wie das *Lävomethyläthylcarbinol*.





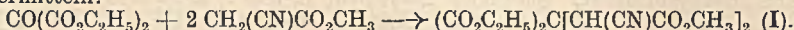
Andererseits entsteht die *Dextro-3-oxypalieriansäure* (V) aus *Dextroallylthylcarbinol* (VI), während dieses bei der Hydrierung in *Dextroäthylpropylcarbinol* (VII) übergeht. V—VII besitzen also die gleiche Konfiguration wie *Lävomethyläthylcarbinol*. Der Ersatz des CH_3 dieses Carbinols durch die Propylgruppe bewirkt also einen Umschlag der Drehungsrichtung. Diese Schlüsse stimmen nicht überein mit denjenigen Ergebnissen, die bei Anwendung der Methode von ARMSTRONG u. WALKER erhalten werden. Jedoch stehen sie im Einklang mit den Beobachtungen von CLOUGH. Danach zeigt die Drehungskurve der Dextrocarbinole der Äthylreihe einen scharfen Knick beim Übergang von Dextromethyläthylcarbinol zum Dextroäthylpropylcarbinol; dagegen hat die Kurve einen stetigen Charakter, wenn Lävomethyläthylcarbinol als Anfangsglied eingesetzt wird. Das gleiche Bild erhält man, wenn man die Kurve der Molekulardrehungen der entsprechenden Phthalsäureester entwirft. Ferner unterscheiden sich die Methyl- u. Äthylreihen durch den Temperatureffekt. In der Methylreihe nimmt die Rechtsdrehung mit steigender Temp. ab, während in der Äthylreihe die Rechtsdrehung zunimmt. Lävomethyläthylcarbinol verhält sich in dieser Beziehung wie ein Glied der Dextroäthylcarbinolreihe. Diesen charakterist. Merkmalen fügen Vff. als 4. noch den Einfluß der Acetylierung hinzu. In der Reihe der Dextromethylcarbinole bewirkt die Acetylierung eine Drehungsänderung nach rechts, in der Reihe der Äthylcarbinole dagegen eine Änderung in entgegengesetzter Richtung. Auch in dieser Beziehung schließt sich das Lävomethyläthylcarbinol der Reihe der Dextroäthylcarbinole an. Das abweichende Ergebnis von ARMSTRONG u. WALKER dürfte dadurch zu erklären sein, daß die verglichenen Substanzen nicht rein genug gewesen sind. — Bei der biochem. Red. von Acetol, Oxymethyläthylketon u. Oxymethylpropylketon mittels Hefe entstehen die konfigurat. zusammengehörenden Glykole.

Versuche. *Dextro-1,2-dioxybutan*, aus Oxymethyläthylketon durch Red. mit Hefe. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +12,6^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +11,3^\circ$. — *Lävo-1-brom-2-oxylbutan* (II) aus vorst. Verb. mit HBr. $\alpha_{\text{D}}^{22} = -10,2^\circ$ (ohne Lösungsm.; 1 dm-Rohr). — Daraus mit KCN in CH_3OH *Dextro-3-oxyn-valeronitril*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$ (III), Öl vom Kp. 110—112° (18 mm), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +13,1^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{21} = +13,0^\circ$ (absol. A.; c = 4,8). — *Lävo-3-oxypalieriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ (IV), aus III mit konz. HCl 3 Stdn. bei 100°, isoliert als Na-Salz von $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -9,3^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{23} = -13,0^\circ$ (W.; c = 6,47). Für die freie Säure $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -15,2^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{23} = -17,9^\circ$ (W.; c = 3,28). — *Allylthylcarbinol*, aus Propionaldehyd u. Allylbromid mittels Zn in trockenem Ä. u. J als Katalysator. Öl vom Kp. 128—133°. Spaltung in die opt.-akt. Komponenten über die Strychninsalze der sauren Phthalsäureester. *Dextroallylthylcarbinol* (VI), Kp. 129—131°, $\alpha_{\text{D}}^{22} = +0,30^\circ$ (ohne Lösungsm.; 2 dm-Rohr). — *Dextroäthylpropylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$ (VII), durch Hydrierung von VI mit kolloid. Pd in Ä. Öl vom Kp. 132—134°, $\alpha_{\text{D}}^{22} = +1,35^\circ$ (ohne Lösungsm.; 1 dm-Rohr). — *Dextro-3-oxypalieriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ (V), aus VI in Chf. mit Ozon. Isoliert als Ag-Salz. Das Ba-Salz zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1,25^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{22} = +2,3^\circ$ (W.; c = 20). Für die freie Säure $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +2,3^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{22} = +2,7^\circ$ (W.; c = 8,33). (Journ. biol. Chemistry 76. 415—22. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) OHLE.

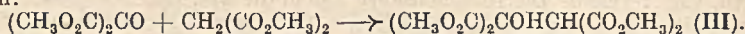
John Read und William Galloway Reid, *Die optische Auflösung der d,l-α-Isopropylglutarsäure*. Die bei der Oxylation von Benzyliden-d,l-piperiton mit KMnO_4 entstehende *d,l-α-Isopropylglutarsäure* läßt sich mit Hilfe von Brucin in die opt. Komponenten spalten. Jedoch wurde nur die *d-Form der Säure* auf diesem Wege erhalten. — Das n. Brucinsalz, aus absol. A. Nadeln von unscharfem F. u. $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -37,3^\circ$ (A.; c = 1,25), läßt sich durch fraktionierte Krystallisation nicht zerlegen. Dagegen gelingt die Aufspaltung mit Hilfe des sauren Brucinsalzes, wobei das Salz der d-Säure aus A. in Nadelrosetten vom F. 110° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -19,4^\circ$ (A.; c = 1,25), erhalten wird. *d-α-Isopropylglutarsäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, aus W. Nadelchen vom F. 88—89°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +9,35^\circ$ (absol. A.; c = 1,3). *Anhydrid*, F. 55—56°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -10^\circ$ (A.; c = 1,2). *Anilid*, F. 155—156°, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +11,5^\circ$ (A.; c = 0,85). (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 11. Univ. of St. Andrews.) OHLE.

B. B. Corson, R. K. Hazen und J. S. Thomas, *Der Mechanismus der Reaktion zwischen Aldehyden oder Ketonen und tautomeren Substanzen. II. Die Kondensation von Oxomalonestern mit Cyanessig- und Malonestern*. (I. vgl. C. 1923. III. 1461.) Vff. wiederholten die Verss. von SCHMITT (Ann. Chim. [8] 12. 411 [1907]) bzgl. der Kon-

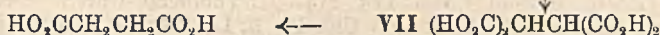
densation des Oxomalonesters mit Cyanessigeste u. konnten die Struktur des Hauptprod. ermitteln:



Bei der Hydrolyse u. darauffolgender Abspaltung von CO_2 wurde das Prod. I in *Tricarballysäure*, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$ (II), verwandelt. Weiterhin kondensierten die Vff. Malonester mit Oxomalonester u. konnten hier ein Zwischenprod. isolieren:



III verliert H_2O u. bildet den ungesätt. Ester $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ (IV). Diese ungesätt. Verb. wurde auch bei der direkten Kondensation der beiden ursprünglichen Ester erhalten. IV konnte zum gesätt. Ester reduziert werden, der bei der Hydrolyse die entsprechende vierbas. Säure lieferte. Letztere gab bei der Erhitzung *Bernsteinsäure*.



Versuchc. *1,3-Dicyanpropan-1,2,2,3-tetracarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus Oxomalonsäuredimethylester u. Cyanessigsäuremethylester (+ Piperidin). F. 118 bis 120° aus Methanol. — *1,3-Dicyanpropan-1,3,2,2-tetracarbonsäuredimethyldiäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$. Darst. analog vorst. Verb. F. 114— 115° . — Die Darst. von *Cyanäthylentricarbonsäureäthylester* nach den Angaben von SCHMITT u. auf anderem Wege gelang nicht. — *1-Oxyäthan-1,1,2,2-tetracarbonsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_9$ (III). Aus Oxomalonsäuredimethylester u. Malonsäuredimethylester (+ Piperidin). F. 87,5 bis $88,5^\circ$, aus Methanol. — *1-Oxyäthan-1,1,2,2-tetracarbonsäureäthylester*. Die Verb. konnte nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie eine Fl. ist, die nicht dest. werden kann. Darst. analog vorst. Verb. Unter der Dehydrationswrkg. von konz. H_2SO_4 entsteht der ungesätt. Ester V. — *Äthylentetracarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (V), Darst. aus Oxomalonsäureäthylester u. Äthylmalonat + ZnCl_2 . — Essigsäureanhydrid. F. 54,5 bis $56,5^\circ$. — *Äthylentetracarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Darst. analog vorst. Verb. oder aus III durch Abspaltung von H_2O . F. 119— 120° . (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 913 bis 918. Middlebury, Vermont, Coll.)

KINDSCHER.

Fred W. Upson, Lila Sands und Carrell H. Whitnah, *Die Darstellung und Eigenschaften der l-Mannonsäure- und l-Gluconsäurelactone*. *l-Mannonsäure-γ-lacton*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, aus *l-Arabinose* mit HCN , aus A., dann aus Eg., F. 150,5— 151° , $[\alpha]_D = -51,8^\circ$. *Tetramethyl-l-mannonsäure-γ-lacton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus vorst. Verb. mit CH_3J u. Ag_2O . Lange, schmale Platten vom F. 109° , $[\alpha]_D = -65,51^\circ \rightarrow -47,4^\circ$ (W.; Enddrehung nach 18 Tagen). *l-Mannonsäure-δ-lacton*, aus dem Ca-Salz der *l-Mannonsäure* mit Oxalsäure. Mkr. Platten vom F. 160— 162° . $[\alpha]_D = -113,6^\circ \rightarrow -30,9^\circ \rightarrow -40,9^\circ$ (W.; Minimum nach 32,5 Stdn., Endwert nach 28 Tagen). — *l-Gluconsäurelacton*, aus den Mutterlaugen von *l-Mannonsäurelacton*; über das Brucinsalz gereinigt, aus A. oder Eg. Platten vom F. 134— 135° , $[\alpha]_D = -68,7^\circ \rightarrow -13,7^\circ$ (W.; Enddrehung nach 15 Tagen). — *Brucinsalz der l-Gluconsäure*, aus 90% ig. A., F. 181— 182° , $[\alpha]_D^{20} = -25,43^\circ$. — *Brucinsalz der l-Mannonsäure*, F. 161— 162° , $[\alpha]_D^{20} = -15,78^\circ$. — *Phenylhydrazid der l-Gluconsäure*, aus W., F. 200° , $[\alpha]_D = -11,7^\circ$ (W.). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 519—25. Lincoln, Nebraska, Univ.)

OHLE.

E. Klenk, *Über die Oxysäuren der Cerebroside des Gehirns*. (7. Mitt. über Cerebroside. (6. vgl. C. 1927. II. 585.)) Die bei der Oxydation der Cerebronsäure mit KMnO_4 entstehende Fettsäure erwies sich als *Trikosansäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$, u. nicht als Lignocerin-säure, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Das gleiche Oxydationsprod. entsteht bei der Oxydation des mit der Cerebronsäure ident. Hydrierungsprod., der ungesätt. Fettsäure, die sich als Begleitkörper der Cerebronsäure findet. Von den beiden möglichen Formeln der *Cerebronsäure*: $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$ u. $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{CHOHCOOH}$, wird der zweiten der Vorzug gegeben. Durch Ozonabbau entsteht aus der ungesätt. Fettsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_3$, vom F. 64,5— 65° , Pelargonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Nach anschließender Oxydation des Spaltgemisches mit KMnO_4 tritt wahrscheinlich *Dodecan-1,12-dicarbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$, auf. Die isolierte Dicarbonsäure zeigte jedoch einen erheblich niedrigeren F. wie die synthet. Dodecan-1,12-dicarbonsäure. Die F.-Depression beruht vielleicht auf Anwesenheit einer allopten Form. Die Formel der Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_3$ ist daher wahrscheinlich $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHC}_{12}\text{H}_{24}\text{CHOHCOOH}$, entsprechend einer α -Oxynervensäure. — *Cerebronsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_3$, F. 100— 101° , $[\alpha]_D^{50}$ in Chlf. = $-1,76^\circ$. *Trikosansäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Die bei der Oxydation der Cerebronsäure erhaltenen Fettsäuren wurden in methylalkoh. Lsg.

mit Li-Acetat fraktioniert gefällt u. die daraus dargestellte freie Fettsäure aus Bzl. u. Aceton umkrystallisiert. Glänzende Blättchen, F. 78,5°. Methyl ester, F. 55,5 bis 56°. — Der Ozonabbau der Säure $C_{24}H_{48}O_3$ erfolgte in Chlf.-Lsg. Nach Verjagen des Chlf. wurde das Ozonid mit h. W. zerlegt u. die Fettsäuren mit Ä. isoliert. Zur Trennung der Pelargonsäure von der Dodecan-1,12-dicarbonsäure wurde das Gemisch in äth. Lsg. mit $KHCO_3$ -Lsg. behandelt, wobei die Hauptmenge der Pelargonsäure in der äth. Lsg. verblieb. Die Dicarbonsäure war in die wss. Lsg. übergegangen u. ließ sich mit gel. Pelargonsäure mit PAe. vom Kp. $< 40^\circ$ trennen. Die im PAe. unl. Fraktion bestand aus der Dicarbonsäure u. ihrem Halbaldehyd. Sie wurde mit $KMnO_4$ in rohe Dicarbonsäure übergeführt. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Dest. des Methyl esters. Die daraus dargestellten u. aus Bzl. u. Lg. krystallisierten Säuren schmolzen zwischen $75-85^\circ$. Durch weitere Reinigung konnte eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$ vom F. $115-117^\circ$ erhalten werden. Der F. der von CHUIT (C. 1926. I. 3033) synthet. dargestellten Dodecan-1,12-dicarbonsäure liegt bei $125,8^\circ$, Mischprobe 120 bis 122° . (Ztschr. physiol. Chem. 174. 214—32. Tübingen, Univ.) GUGGENHEIM.

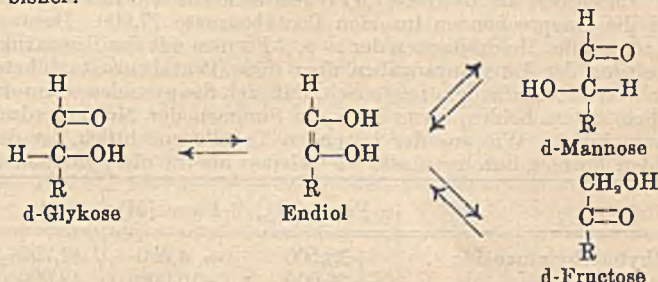
Hubert Bradford Vickery und **Charles S. Leavenworth**, *Bemerkung über die Krystallisation des freien Lysins*. Vff. empfehlen, das Lysin über das Pikrat zu reinigen, das sich bei ca. 266° unter charakterist. Explosionserscheinungen zers. Das Lysin selbst krystallisiert aus wss. Lsg., wenn sorgfältig alle CO_2 ferngehalten wird, in Nadeln vom Zers.-Punkt ca. 224° u. $[\alpha]_D^{20} = 14,6^\circ$. Aus A., dünne Nadeln oder hexagonale Platten. (Journ. biol. Chemistry 76. 437—43. New Haven, Agricultural Experiment Station.) OHLE.

Emil Aberhalden und **Paul Möller**, *Fortgesetzte Studien über das Verhalten von Polypeptiden und von Derivaten von solchen gegenüber verdünntem Alkali und verdünnter Säure*. VI. Mitt. *Versuche mit in der Aminogruppe substituierten Polypeptiden*. (V. vgl. C. 1928. I. 2093.) Benzoyl-*d,l*-leucylglycin wird durch n-Alkali rascher aufgespalten als *d,l*-Leucylglycin. Es bildet sich dabei Benzoyl-*d,l*-leucin. β -Naphthalinsulfo-*d,l*-leucylglycin wird dagegen durch n-Alkali erst oberhalb 33° hydrolysiert. *d,l*-Leucyl-*d,l*-leucin wird durch 3-n. Alkali in 26 Tagen bei 38° nicht merklich gespalten. Verfolgt man die Spaltung bei 100° , so weist das Benzoyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin eine erhebliche Beschleunigung, das β -Naphthalinsulfoderiv. eine Verlangsamung der Hydrolyse auf. Beim Glycyl-*d,l*-leucylglycin verlief die Spaltung am Anfang so rasch, daß ein Unterschied gegenüber der Benzoylverb. nicht feststellbar war. Beim β -Naphthalinsulfoderiv. blieb die Spaltung nach dem Freiwerden einer Aminogruppe stehen. Beim Glycylleucylleucin wird die Glycingruppe abgespalten u. es hinterbleibt Leucylleucin. Das Benzoylderiv. dieses Tripeptids wird bedeutend schneller gespalten. Beim Glycyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin wird durch 2-n. Alkali zunächst Glycyl lösgelöst, worauf die Spaltung gleich verläuft wie bei Leucyl-Leucin. Die Spaltungskurve von Benzoylleucylglycin wird durch die Anwesenheit der bei der Spaltung auftretenden Prodd. — Benzoylleucin, Glykokoll — nicht beeinflusst. Nitrobenzoylleucylglycin wird langsamer gespalten als das Benzoylderiv. Der Spaltungsverlauf des Propionyl-*d,l*-leucylglycins steht dem des Benzoylderiv. nahe. Butyryl- u. Isovalerylleucylleucin werden etwas langsamer gespalten, jedoch immer noch rascher als das Leucylleucin selbst. Durch die Einführung der Oleoylgruppe wird jedoch der Gang der Alkalihydrolyse stark gehemmt. Eine Spaltung erfolgt erst bei 100° unter gleichzeitiger Löslichkeit des Oleoylrestes. Propionyl-, *d,l*- α -Brompropionyl- u. *d,l*-Alanin-*d,l*-leucylglycin werden in den ersten Stdn. annähernd gleich rasch hydrolysiert. Später überwiegt die Spaltungsgeschwindigkeit der Propionylverb. Am langsamsten ist der Verlauf beim *d,l*- α -Brompropionyl-*d,l*-leucylglycin. Benzolsulfo-*d,l*-leucylglycin wird wie die Naphthalinsulfoverb. erst bei 100° gespalten. — Chloracetyl-*d,l*-leucylglycin, $C_{10}H_{17}O_4N_2Cl$. Nadeln aus W., F. 145° . — Glycyl-*d,l*-leucylglycin, $C_{10}H_{19}O_4N_2$. Feine Nadeln aus W. + A., unl. in Ä., Essigester u. Methanol. Zers. unter Aufschäumen bei 232° . — Chloracetyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin, $C_{14}H_{25}O_4N_2Cl$. Amorphes Prod. aus W., ll. in A., l. in Ä., unl. in PAe. F. 138° nach vorherigem Sintern. — Glycyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin, $C_{14}H_{27}O_4N_2$. Ll. in W., l. in Methanol, swl. in A., fast unl. in Aceton u. Essigester, unl. in Chlf. u. PAe. Flache Rhomboeder aus W., Zers. bei 227° . — Benzoyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin, $C_{19}H_{28}O_4N_2$. Ll. in A., swl. in W., fast unl. in Ä. Amorph, sintert bei 183° , F. 185° . — Benzoylglycyl-*d,l*-leucylglycin, $C_{17}H_{23}O_6N_3$. Sll. in A. u. Methanol, l. in Aceton u. W., swl. in Ä., unl. in Lg. Drusenförmige Aggregate aus W., F. 177° . — Benzoylglycyl-*d,l*-leucyl-*d,l*-leucin, $C_{21}H_{21}O_6N_3$. Sll. in Methanol u. A., swl. in Ä. u. W., unl. in PAe. u. Lg., F. $117-118^\circ$. — *p*-Nitrobenzoyl-

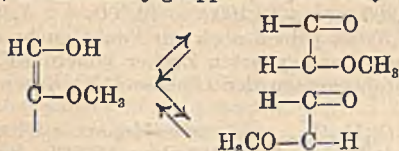
d,l-leucylglycin, $C_{18}H_{19}O_6N_3$. Gelbliche Prismen aus W., wl. in Ä., zl. in A., F. 184°. — β -Naphthalinsulfo-*d,l-leucyl-d,l-leucin*, $C_{22}H_{30}O_5N_2S$. Ll. in A. u. Methanol, swl. in k. W., in Ä. fast unl., F. 158° nach vorherigem Sintern. — β -Naphthalinsulfo*glycyl-d,l-leucylglycin*, $C_{20}H_{25}O_6N_3S$. Amorph. Ll. in Methanol, A., Aceton u. Essigester, wl. in W., swl. in Ä. — β -Naphthalinsulfo*glycyl-d,l-leucyl-d,l-leucin*, $C_{24}H_{33}O_6N_3S$. Amorph. Ll. in A., swl. in W., fast unl. in Ä., F. 140° nach vorherigem Sintern. — *Propionyl-d,l-leucylglycin*, $C_{11}H_{20}O_4N_2$. Zl. in W., A. u. Methanol, wl. in Essigester, Chlf. u. Aceton, wl. in Ä., lange, verzweigte Prismen, F. 140°. — *Butyryl-d,l-leucylglycin*, $C_{12}H_{22}O_4N_2$. Ll. in W., A. u. Methanol, l. in Aceton u. Essigester, wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl. u. PAe. Aus Aceton Rhomboeder, F. 150°. — *Isovaleryl-d,l-leucylglycin*, $C_{13}H_{24}O_4N_2$. Ll. in A. u. Methanol, l. in k. Essigester u. Aceton, wl. in Chlf., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Aus W. zu Büscheln vereinigte Prismen. F. 180—181°. — *Benzolsulfo-d,l-leucylglycin*, $C_{14}H_{20}O_5N_2S$. Öl. Ll. in A., zl. in Chlf. u. Essigester, swl. in Aceton, W. u. Bzl., unl. in Ä. u. PAe. — *Oleoyl-d,l-leucylglycin*, $C_{28}H_{48}O_4N_2$. Ll. in A., Methanol, Aceton u. Chlf., unl. in PAe. u. W., Nadeln aus Ä., F. 129°. (Ztschr. physiol. Chem. 174. 196—213. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

P. A. Levene, *Aktive Glucose*. (Chem. Reviews 5. 1—16. — C. 1928. I. 1949.) OHLE.

M. L. Wolfrom und W. Lee Lewis, *Die Reaktionsfähigkeit methylierter Zucker*. II. *Die Wirkung verdünnten Alkalis auf Tetramethylglykose*. (I. vgl. C. 1927. II. 1466.) Die gegenseitige Umwandlung einfacher Zucker durch Alkali wird durch die Annahme einer intermediären Enolbildg. erklärt. Ein direkter Beweis für diese Anschauung fehlte aber bisher:



In der *Tetramethylglykose* (I) ist einer der labilen H-Atome durch die stabile Methylgruppe ersetzt, u. infolgedessen kann sich nur das 1,2-Monomethyliendiol bilden. Dieses kann aber nicht alle Umwandlungen erleiden, die beim unsubstituierten Endiol möglich sind, da die Methylgruppen des Methoxyls wahrscheinlich nicht wie das H-Atom einer



Hydroxylgruppe wandern kann. Unter dieser Annahme wäre zu erwarten, daß I durch Alkali in *Tetramethylmannose* (II), aber nicht in eine methylierte Fructose verwandelt wird. Bei ihren Verss. gelang es den Vff., durch Anwendung verd. Alkali unter milden Bedingungen bei der Glykose die gleichzeitige Bldg. von *Saccharinsäure* u. anderen Ketosen als Fructose auszuschalten u. nur zu einem Gemisch von unveränderter Glykose (65%) mit Fructose u. Mannose zu gelangen. Wurden diese Bedingungen dann auf I angewendet, so ergab die Behandlung der Gleichgewichtslsg. mit Säure bei der Prüfung mit jodometr. Methoden, daß aller ursprünglicher Zucker in Form von Tetramethylaldohexose vorlag, aber keine Ketose zugegen war. Die spezif. Drehung des resultierenden Zuckergemisches von 42—43° läßt erkennen, daß es sich um ein Gemisch von I ($[\alpha]_D = +82^\circ$) u. II ($[\alpha]_D = +2,4^\circ$) handelt. Dieselbe konstante spezif. Drehung wurde erreicht, wenn unter den gleichen Bedingungen II behandelt wurde; ein synthet. Gemisch gleicher Teile von I u. II gab eine beständige Drehung, wenn es mit Alkali behandelt wurde. Lsgg. von I gaben bei Einw. wechselnder Alkalikonz. weit voneinander differierende polarimetr. Anfangsablesungen, die aber alle den Wert für das äquimol. Gemisch erreichten. Der relativ hohe Betrag an II, der aus I gebildet wird, steht mit dem Verhalten der unmethylierten Glykose im Gegensatz, von der 31% in Fructose u. nur 2,5% in Mannose umgewandelt werden. Das aus I erhaltene sirupöse Gemisch gibt eine hohe Ausbeute an Anilid, was zusammen mit den anderen analyt.

Daten nur die Ggw. unbedeutender Mengen anderer Substanzen als die beiden Epimeren anzeigt. Säuren u. Methylalkohol werden nicht gebildet. Der anomale hohe Jodwert der Mischung zeigt die Existenz eines stabilen Monomethylendiols an, das beträchtlich mehr Jod verbraucht, als die Aldoheptosen. Anwachsender Säuregehalt ändert diesen Wert nicht. Solche Ergebnisse wurden bei den unmethylierten Zuckern nicht erhalten, wahrscheinlich infolge des Abfalls der Stabilität der Endiole. Die Verss. bestätigen also die Theorie der Endiolumwandlung in Alkali. Auch lassen sich einige Schlüsse hinsichtlich des Mechanismus der Keto-Enoltautomerie ziehen. Wenn Enolbildg. durch selektive Hydratation u. Dehydratation auftreten würde, so würden im Falle von I Acetale gebildet, die leicht Methylalkohol verlieren u. partiell methylierte Ketosen bilden würden. Es konnten aber von den Vff. weder Ketone, noch Methylalkohol aufgefunden werden, u. so ist die Theorie der selektiven Hydratation u. Dehydratation unhaltbar, wenigstens in dieser Hinsicht. Die Umwandlung ist einer Verschiebung des Wasserstoffs von Kohlenstoff zu Sauerstoff zuzuschreiben. Als Alkali benutzten die Vff. bei ihren Verss. Kalkwasser bzw. Barytwasser. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 837—54. Evanston [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Über die Pentabenzoate der Glucose*. (Vgl. C. 1928. I. 487.) Bei der Berechnung der Differenz der Molekulardrehungen der α - u. β -Formen des *Tetramethylmethylglucosids*- $\langle 1,5 \rangle$ ist ein Irrtum unterlaufen. Statt 34,250 ist der Wert 42,750 einzusetzen. — Eine weitere Gelegenheit zur Prüfung des Einflusses der Ringstruktur auf die Drehung des C-Atoms 1 bieten die Pentabenzoylglucosen. Für die α - u. β -Pentabenzoate der *Glucose*- $\langle 1,5 \rangle$ ergibt sich aus der Literatur die Differenz 58,730 u. für die entsprechenden furoiden Pentabenzoate 77,000. Daraus folgt, daß sich die Differenzen der Moldrehungen der α - u. β -Formen mit der Ringstruktur ändern. Die Nacharbeitung der Literaturangaben über diese Pentabenzoate führte jedoch zu weit größeren Werten. Außerdem zeigte sich, daß sich die pyroiden u. furoiden Formen ganz wesentlich unterscheiden, wenn man die Summen der Molekulardrehungen der α - u. β -Formen bildet. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, ist diese Summe für die furoiden Formen durchweg sehr viel kleiner als für die pyroiden:

	α -Form $[M]_D$	β -Form $[M]_D$	Δ	Σ
1,5-Tetramethylmethylglucoside . . .	+38,500	— 4,250	42,750	34,250
1,4-	+26,000	—16,000	42,000	10,000
1,4-Trimethylmethylglucoside . . .	+21,948	—20,532	42,480	1,416
1,5-Pentabenzoylglucose	+96,600	+16,800	79,800	113,400
1,4-	+55,300	—37,800	93,100	17,500
1,5-Pentacetylgalaktose	+41,700	+ 8,970	32,730	50,670
1,4-	+23,800	—16,400	40,200	7,400

Bei den Pentabenzoaten der Glucose- $\langle 1,5 \rangle$ ist jedoch noch ein Punkt zu berücksichtigen. In der Regel besitzen die β -Formen der acylierten Zucker höhere FF. als die entsprechenden α -Formen. Bei den Pentabenzoaten der Glucose- $\langle 1,5 \rangle$ liegen die Verhältnisse dagegen gerade umgekehrt.

Versuche. α -Pentabenzoylglucose, $C_{31}H_{32}O_{11}$, aus wasserfreier α -Glucose, $[\alpha]_D = +114^\circ$, mit Benzoylchlorid in Chlf. mit Pyridin bei -10° , dann 18 Stdn. bei 0° . Gereinigt durch Umkrystallisieren aus A., der 10% Pyridin enthält, dann aus A. mit 5% Pyridin u. schließlich aus reinem A. F. 187 $^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +38,5^\circ$ (Chlf.; c = 2,0). — β -Pentabenzoylglucose- $\langle 1,5 \rangle$, analog dargestellt wie die α -Form aus β -Glucose von $[\alpha]_D = -20^\circ$. Vers.-Temp. 15 $^\circ$. Aus Chlf., dann aus Essigester, F. 157 $^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ (Chlf.; c = 3). Krystallisiert man ein solches Prod. aus absol. A., so erhält man eine gelatinöse M., bestehend aus mkr. Kügelchen vom F. 180 $^\circ$. Beim Umkrystallisieren dieser Probe aus Essigester erhält man wiederum ein Präparat vom F. 156—157 $^\circ$. — α -Pentabenzoylglucose- $\langle 1,4 \rangle$, dargestellt nach SCHLUBACH u. HUNTEBURG, gereinigt aus pyridinhaltigem A., dann aus reinem A. F. 118 $^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +79^\circ$ (Chlf.; c = 2,0). — β -Pentabenzoylglucose- $\langle 1,4 \rangle$, aus Tribenzoylglucose u. Benzoylchlorid mit 20% NaOH bei 15 $^\circ$. Gereinigt durch Umkrystallisieren aus pyridinhaltigem A. F. 146—147 $^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -82,0^\circ$ (c = 2,0). (Journ. biol. Chemistry 76. 513—19. New York, ROCKEFELLER Inst.)

OHLE.

Karl Josephson, *Zur Theorie der Stärkebildung*. Die beiden Bestandteile der Stärke — *Amylose* u. *Amylopektin* — bauen sich nach der Ansicht des Vf. aus den gleichen Elementarkörpern einer *Anhydroglucose* mit 1,5 u. 1,4 Anhydridbindung

auf. Bei der Amylose sind 2 Anhydroglucosemoll. zu einem Disaccharid vereinigt, so daß in dem einen Anhydroglucosemol. die 1,5-Sauerstoffbrücke in Rk. tritt, im zweiten dagegen die 1,4-Brücke. Die so entstandenen Moll. stellen die Elementarteilchen dar, durch deren Zusammentritt die Amylosefraktion der Stärke gebildet wird. Die Annahme bietet eine Erklärung für das Vorhandensein einer α - u. β -glucosid. Bindung in dem Disaccharidmol. u. für die Bldg. von α - u. β -Maltose unter der Einw. von α - u. β -Amylase. Beim Amylopektin ist der Zusammentritt der beiden Anhydroglucosen nur unvollständig durchgeführt, indem ein unverändertes Mol. Anhydroglucose mit dem Disaccharidanhydrid assoziiert, eine Assoziation, die wieder zu höheren Aggregaten zusammenzutreten kann. Durch Überführen der nativen Stärke in sog. I. Form nach ZULKOWSKY läßt sich aber auch die Anhydrisierung in der Amylopektinfraktion vervollständigen. (Ztschr. physiol. Chem. 174. 179—90. Stockholm, Univ.) GÜ.

Gabriel Bertrand und Jules Labarre, *Über die Acetolyse der Mannocellulose: Gewinnung von zwei neuen Zuckern, einem Tetramannoholosit und einem Pentamannoholosit*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1928. I. 899. Nachzutragen ist: Die beiden neuen Zucker krystallisieren aus ihren übersätt. alkoh. Lsgg. langsam in zuerst durchsichtigen, dann opaleszierenden Sphärokrystallen, welche eine zusammenhängende porzellanartige M. bilden u. nach dem Trocknen hemisphär. Körner darstellen. Sie zerfließen nicht, sind aber ziemlich hygroskop. Nach 24-std. Dehydratisierung im H_2SO_4 -Vakuum bei 40° nehmen sie an der Luft schnell ca. 1 u. langsamer ca. 2 H_2O auf, ohne ihr Aussehen zu verändern. Beide Zucker werden durch h. $1\%_{ig}$ HCl quantitativ zu Mannose hydrolysiert. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 311 bis 321.) LINDENBAUM.

Peter Klason, *Beiträge zur Konstitution des Fichtenholzlignins*. VII. *Über die β -Lignosulfonsäure*. (VI. vgl. C. 1928. I. 1280.) Es wird festgestellt, daß in einer Abblauge $67\%_{ig}$ des Lignins sich als α -Lignosulfonsäuren, folglich ca. $30\%_{ig}$ als β -Lignosulfonsäuren finden, wobei der Ligningehalt des Holzes zu $27\%_{ig}$ angenommen wird. — Die β -Lignosulfonsäure wird folgendermaßen dargestellt: Nachdem die α -Säure mittels β -Naphthylaminhydrochlorid aus der Abfalleuge vollständig entfernt ist, wird die β -Säure durch Bleiessig als amorpher Nd. gefällt, der durch H_2S zerlegt wird. — Eine wss. Lsg. der β -Säure wird mit $30\%_{ig}$ H_2O_2 u. wenig $FeCl_3$ -Lsg. versetzt u. nach 12 Stdn. mit β -Naphthylaminhydrochlorid gefällt, wobei ein gelber Nd., $C_{19}H_{18}O_6 + H_2SO_3 + C_{10}H_7N - H_2O$, von gleichen Eigg. wie das Naphthylaminsalz der α -Säure aber mit einem Mindergehalt von Methoxyl, auftritt. Die β -Lignosulfonsäure enthält demnach wahrscheinlich eine Kombination von Coniferylaldehyd u. Coniferylalkohol von dem Typus $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot R$ u. der Formel $C_{19}H_{18}O_6$. Da Vf. bei der Behandlung des früher (C. 1923. I. 900) beschriebenen Naphthylaminsalzes der β -Säure mit Alkali keine nichtflüchtigen Carbonsäuren erhalten konnte, ist für dieses Salz die Konst. einer Di- β -naphthylaminverb. der obigen β -Lignosulfonsäure von der Formel $C_{19}H_{18}O_6 + H_2SO_3 + 2 C_{10}H_7 \cdot NH_2 + H_2O$ wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 614 bis 615.) W. WOLFF.

Joseph Edward Coates, Leonard Eric Hinkel und Thomas Huber Angel, *Untersuchungen über Cyanwasserstoff*. I. *Methylquecksilbercyanid und die angeblichen Isomeren des Cyanwasserstoffs*. Die von ENKLAAR (C. 1926. II. 559) beschriebene, bei 60° schm. Form des Methylquecksilbercyanids existiert nicht. $CH_3 \cdot Hg \cdot CN$ schm. stets bei 93° , gleichgültig, ob es aus $CH_3 \cdot Hg \cdot OH$ u. HCN beliebigen Ursprungs oder aus $CH_3 \cdot Hg \cdot J$ u. AgCN dargestellt wird. Eine genaue Unters. des CH_3HgCN hat keine Anhaltspunkte für die Existenz einer niedriger schm. Form ergeben. Ferner bewirkt Erhitzen der geschm. Substanz auf 100° oder längeres Aufbewahren bei 0° oder bei Zimmertemp. keine Änderung des F. Die abweichenden Befunde von ENKLAAR sind wahrscheinlich durch Verwendung von unreinem $CH_3 \cdot Hg \cdot OH$ verursacht; die daraus gezogenen Folgerungen über die Existenz zweier isomerer Cyanwasserstoffe sind zu streichen. — *Cyanwasserstoff*, wasserfrei durch Eintropfen von konz. NaCN-Lsg. in $65\%_{ig}$ H_2SO_4 , Entwässern des Destillats mit Na_2SO_4 , Dest. u. mehrmonatige Behandlung mit P_2O_5 . Kp.₇₆₀ $25,7^\circ$. — *Methylmercurijodid*. F. 145° . — *Methylmercurihydroxyd*. F. 106° . Kann nicht, wie ENKLAAR es versuchte, aus A. umkrystallisiert werden. — *Methylmercuricyanid*, C_2H_3NHg . Aus $CH_3 \cdot Hg \cdot J$ u. AgCN in absol. A., Ä. oder Methanol. Tafeln aus Ä. durch PAe. F. 93° . Ll. in W., A., wasserfreiem HCN, Bzl., zll. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Mit $CH_3 \cdot J$ entsteht eine Doppelverb., die bei höherer Temp. in Methylcarbylamin zerfällt. HCl liefert langsam CH_3HgCl , $AgNO_3$ fällt AgCN, H_2S gibt Methylmercurisulfid. Verd. H_2SO_4

liefert (entgegen ENKLAAR) HCN. (Journ. chem. Soc., London 1928. 540—43. Swansea, Univ. Coll.) OSTERTAG.

G. B. Semeria und **M. Milone**, *Über die katalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase*. Vff. untersuchen die Ausbeute an Anilin bei der Red. von Nitrobenzol durch H_2 in Ggw. von Cu- u. Ag-Katalysatoren bei verschiedenen Temp. u. Mengenverhältnissen. Die Rk. ist exotherm. Die Ausbeute hängt stark von der Temp. ab, Optimum für Cu-Katalysator bei Temp. nicht über 350° (bei 400° tritt Bldg. von Bzl. u. NH_3 auf), für Ag-Katalysator 400° . Mit steigender Menge des Katalysators nimmt die Ausbeute erst schnell zu u. erreicht dann einen Grenzwert. Zwischen 250 u. 300° bewirkt eine Erhöhung der Katalysatormenge eine viel größere Steigerung der Ausbeute als zwischen 300 u. 350° . Der Einfluß der H_2 -Menge wächst mit der Temp. u. der Katalysatormenge. Die Aktivität der Katalysatoren bleibt konstant. Mit Ag-Katalysator bei 350° (wo die Ausbeute nahezu quantitativ ist) wird reines Anilin erhalten, während das mit Cu-Katalysator gewonnene Anilin stets durch Spuren von Azobenzol gefärbt ist. (Atti R. Acad. Scienze Torino 63. 7—14. Turin, Univ.) KRÜ.

Paul E. Weston und **Homer Adkins**, *Kupferkatalyse bei der Ullmannreaktion*. ULLMANN fand, daß Cu die Rk. der Arylhalide mit Arylaminen oder N-Acylarylaminen (unter Bldg. von N-Acylarylaminen) u. die Rk. der Salze der Phenole mit Arylhaliden (unter Bldg. von Diaryläthern) katalyt. beschleunigt. Ob es sich hierbei aber um eine heterogene oder homogene Katalyse handelt, was der wahre Katalysator ist, u. warum die Resultate so verschieden ausfallen bei Benutzung verschiedener Reagenzien u. verschiedener Proben Kupfer oder Cu-Verbb., darüber ist noch wenig bekannt. Vff. studierten daher eingehend die Rk. von Phenylbromid mit N-Acetyl-p-toluidin. In Nitrobenzol (+ K_2CO_3) schwankte die Ausbeute an N-Phenyl-p-toluidin von 8—43%, je nachdem in welcher Form das Cu oder die Cu-Salze verwendet wurden. Die Ausbeute wechselt auch mit der Natur u. der Menge des Lösungsm. u. mit dem Feuchtigkeitsgehalt desselben. Die Benutzung eines Lösungsm. ist überhaupt unvorteilhaft; ohne ein solches waren die Ausbeuten mehr denn zweimal so groß als bei Verwendung eines solchen unter optimalen Bedingungen. So konnten 70% N-Phenyl-o-toluidin ohne Lösungsm. erhalten werden, während die Darst. bei Verwendung von Nitrobenzol nicht gelang. Die geringen Ausbeuten in Ggw. von Lösungsmm. sind nicht auf eine Umkehrung der Rk. oder auf Nebenrk. zurückzuführen, sondern offensichtlich darauf, daß Bedingungen im Rk.-Gemisch auftreten, die es nicht mehr möglich machen, eine gewisse Konz. des wahren Katalysators zu erhalten. Einen direkten Beweis hierfür lieferte die schädliche Wrkg. des W. Es konnte gezeigt werden, daß Cu mit N-Acetyl-p-toluidin nur in Ggw. von Luft unter Bldg. einer in A. 1. Verb. reagiert, die offensichtlich der wahre Katalysator ist. Eine Menge dieser Verb., die 2 mg Cu enthält, beeinflußt die Rk. von 0,05 Mol. jeder der reagierenden Verbb. katalyt. bis zu 35% Ausbeute. „Naturkupfer C“ gab keine besseren Ausbeuten als CuJ oder Plattenkupfer, sofern kein Lösungsm. verwendet wurde. Es war auch nicht besser als Cu, das durch Red. von Cu-Oxyd oder CuJ erhalten wurde, wenn Nitrobenzol als Lösungsm. angewendet wurde. Phenol, Cu u. Luft bilden einen akt. Katalysator für die Rk. von K-Phenoxyd u. Phenylbromid. Die Ggw. von Phenol als Lösungsm. ist offensichtlich hierbei notwendig. Weiterhin gelang es nicht, Carbonate oder Basen an Stelle des K- oder Na-Carbonats zu setzen oder Ag als Katalysator zu benutzen oder die Rk. des Phthalimids mit Phenyl- oder Butylbromid katalyt. zu beeinflussen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 859—66. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

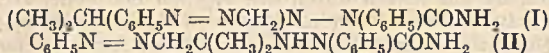
Kurt Täufel, **Carl Wagner** und **Heinrich Dünwald**, *Die Zersetzung von p-Phenylcarbamid (Dulcin) beim Erhitzen in wäßriger Lösung. Ein Beitrag zur Kenntnis des Hydrolyseverlaufes von Harnstoff-Substitutionsprodukten*. p-Phenylcarbamid zerfällt in wss. Lsg. bei ca. 100° primär hauptsächlich in NH_3 u. p-Phenetylisocyanat, in untergeordnetem Maße in p-Phenetidin u. Cyansäure. Summe der Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Rkk. ca. 0,004 min. Cyansäure u. p-Phenetylisocyanat werden weiter hydrolysiert, wobei NH_3 , p-Phenetidin u. CO_2 entstehen. Daneben entsteht aus p-Phenetidin u. p-Phenetylisocyanat der Di-p-phenethylharnstoff, besonders in essigsaurer Lsg. u. bei genügender Konz. an p-Phenetidin. NH_3 hemmt die Zers. des p-Phenylcarbamids, besonders in ammoniakal., viel weniger auch in essigsaurer oder alkal. Lsg., indem NH_3 u. p-Phenetylisocyanat unter Rückbildg. von p-Phenylcarbamid reagieren. — Die Säure-Diss.-Konst. der Cyansäure beträgt bei Zimmertemp. $2,2 \cdot 10^{-4}$, die Basen-Diss.-Konst. des p-Phenetidins bei 100° ca. $8 \cdot 10^{-9}$. — Die Hydrolyse des Cyanations in alkal. Lsg. erfolgt annähernd monomolekular; die Geschwindigkeit (bei

100° ca. 0,0028 min) hängt nur unwesentlich von der OH-Konz. ab. — Bei der Verwendung von p-Phenetylcarbamid als Süßstoff ist mit einer merklichen Zers. zu rechnen, wenn die damit gesüßten Nahrungsmittel längere Zeit erhitzt werden; man setzt daher den Süßstoff am besten erst nach dem Erhitzen zu. — Die Indophenolrk. ist zum Nachweis von p-Aminophenol im Harn bei Anwesenheit von p-Phenetidin oder dessen Derivv. ungeeignet, da aus diesen durch das Kochen mit konz. HCl p-Aminophenol gebildet wird. Der Befund von ROST u. BRAUN (C. 1926. II. 1543), wonach bei Einnahme größerer Mengen p-Phenetylcarbamid im Harn p-Aminophenol auftritt, beruht somit auf einem Irrtum. (Ztschr. Elektrochem. 34. 115—27. München, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie.) OSTERTAG.

Joseph Reilly, John J. Moore und **Peter J. Drumm**, *Die Nitrierung von Benzylanilin*. Benzylanilin wird durch HNO₃ in Eg. nicht nitriert, sondern in das Nitrat C₁₂H₁₃N + HNO₃ (Krystalle, F. 142° [Zers.]) übergeführt; HNO₃ (D. 1,5) in viel H₂SO₄ liefert bei ca. 0° Phenyl-3-nitrobenzylamin u. eine geringe Menge Phenyl-4-nitrobenzylamin. Nach neueren Substitutionstheorien sollte die Nitrierung in der o- u. p-Stellung des Anilins erfolgen. — Phenyl-3-nitrobenzylamin, C₁₂H₁₂O₂N₂. Tief orange Nadeln aus PAc. F. 84,5—85°. Acetylverb. C₁₇H₁₄O₂N₂. Tafeln aus Bzl.-PAe. F. 66—67°. Benzoylverb. C₂₀H₁₆O₃N₂. Prismen aus Bzl.-PAe. F. 103°. — Phenyl-4-nitrobenzylamin. Gelbe Tafeln aus PAc. F. 70—72°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 563—64. Cork, Univ. Coll.) OSTERTAG.

G. T. Whyburn und **J. R. Bailey**, *Das Verhalten der 2-Phenylsemicarbazone bei der Oxydation*. (Vgl. C. 1925. I. 951. 1407.) Aceton-2-phenylsemicarbazon liefert in Aceton mit KMnO₄ eine kristallisierende gelbe Verb. Die Zus. dieses Prod. A entspricht C₁₇H₂₁ON₅. Das chem. Verhalten führt zu dem Schluß, daß Methylphenylhydrazon (CH₂ = NNHC₆H₅) gebildet wurde, das sich unmittelbar mit unverändertem Ausgangsmaterial verband: C₁₀H₁₃ON₅ + C₇H₈N₂ = C₁₇H₂₁ON₅. Obgleich Prod. A gegen Alkalien beständig ist, wird es leicht durch schwache Säuren, wie Oxalsäure, zersetzt. Bei Rk. mit 1 Mol. der verd. Säure liefert es unter anderem 2-Phenylsemicarbazid u. Aceton in mol. Verhältnissen. Das deutet daraufhin, daß bei der Bldg. von Prod. A 1/2 des Aceton-2-phenylsemicarbazons in die neue Verb. unoxidiert eintritt. Wird ein Überschuß an Säure angewendet, so entsteht bei der Zers. Phenylhydrazin, CO₂ u. NH₃ an Stelle des 2-Phenylsemicarbazids. Es scheint somit, daß bei der Bldg. von Prod. A 1 Mol. Aceton-2-phenylsemicarbazon u. 1 Mol. einer Verb. C₇H₈N₂ beteiligt sind. Bei der Zers. durch Säuren werden aber nicht nur die Hydrolyseprod. des Aceton-2-phenylsemicarbazons, sondern eine Menge gasförmigen Stickstoffs gebildet, die 2/5 derjenigen ausmacht, die einer Verb. der Formel C₁₇H₂₁ON₅ entspricht. Außerdem entsteht Bzl. u. Diphenyl, die ihren Ursprung dem Teil des Prod. A verdanken müssen, der dem Komplex C₇H₈N₂ entspricht. Hierfür gibt es 2 Möglichkeiten: CH₂ = NNHC₆H₅ u. CH₂N = NC₆H₅. Die Verb. 1 würde unter den genannten Bedingungen nur einfacher Hydrolyse unterliegen u. Formaldehyd u. Phenylhydrazin geben. Verb. 2 müßte gegen Säurehydrolyse verhältnismäßig beständig sein. Verb. 1 ist bisher nicht mit Sicherheit in der monomol. Form isoliert worden. Er neigt stark zur Polymerisation. Phenylazomethan ist bekannt, es wurden aber bisher keine Additionsrkk. dieser Verb. beobachtet. Alle Vers. der Vff., eine Rk. zwischen dieser Verb. u. Aceton-2-phenylsemicarbazon herbeizuführen u. zwar im alkal. Medium schlugen fehl. Ebensovienig gelangen Vers. einer Rk. von Formaldehyd auf ein äquimol. Gemisch von Phenylhydrazin u. Aceton-2-phenylsemicarbazon. Bei weiteren Vers. zur Klärung des Mechanismus der Rkk., die zu Prod. A führen, wurde eine sehr einfache Methode zur Darst. von Tetrazonen aus Ketonphenylhydrazonen gefunden. Obgleich Acetonphenylhydrazon durch Amylnitrit unter den von PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1045 [1893]) für Aldehydphenylhydrazone gewählten Bedingungen nicht oxidiert wird, wird es fast quantitativ in das Dipropylidendiphenylidihydrotetrazon, (CH₃)₂C = N·N(C₆H₅)·N(C₆H₅)N = C(CH₃)₂ unter der Wrkg. von KMnO₄ in Acetonlsg. verwandelt. Ebenso verhält sich Methyläthylketonphenylhydrazon, doch ist das Prod. ein gelbes, viscoses Öl, das nicht analysiert wurde. Da Acetonphenylhydrazon unter diesen Bedingungen sofort umgewandelt wird, kann es kein Zwischenprod. bei der Bldg. des Prod. A sein. Das führt zu dem Schluß, daß zunächst Methyl-2-phenylsemicarbazon, CH₂ = NN(CONH₂)C₆H₅ gebildet wird, von dem dann die Carbamylgruppe vor oder nach Zufügen zu unverändertem 2-Phenylsemicarbazon abhydrolysiert. Dies konnte aber nicht experimentell geprüft werden, da die Bedingungen für die Bldg. des Methyl-2-phenylsemicarbazons nicht gefunden werden konnten. Von der Annahme ausgehend, daß Prod. A durch Vereinigung von

1 Mol. Methylenphenylhydrazon mit 1 Mol. Aceton-2-phenylsemicarbazon entsteht, wurden Verss. ausgeführt, ob Acetaldehydphenylhydrazon u. Acetonphenylhydrazon mit Aceton-2-phenylsemicarbazon reagieren. Es wurden gelbe Prodd. erhalten, wenn KOH als Katalysator benutzt wurde, doch stimmten die Analysenergebnisse nicht auf die erwarteten Formeln. Hinsichtlich der Struktur des Prod. A wurden 2 Formeln vorausgesetzt:



Beide Formeln sagen, daß Prod. A keine Hydrasonstruktur hat, u. es reagiert auch nicht mit Benzaldehyd. Vff. geben Formel I aus folgenden Gründen den Vorzug: 1. Konnten keine Anzeichen für eine Aminogruppe gefunden werden. 2. Bei der Säurezersetzung. Verb. II wäre die Bldg. von Aceton nicht zu erwarten. Prod. A wäre somit als 1-Isopropyl-1-phenylazomethyl-2-phenylsemicarbazid anzusprechen. Auch Methyläthylketon-2-phenylsemicarbazon liefert bei der Oxydation ein gutkristallisierendes, gelbes Prod., das in seinen Eigg. Prod. A analog ist. Es hat die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_5$. Benzal-2-phenylsemicarbazon, bei dem die Bldg. von Methylenphenylhydrazon ausgeschlossen ist, wird von KMnO_4 in Acetonlsg. nicht angegriffen, ebensowenig wie der Äthylester des Brenztraubensäure-2-phenylsemicarbazons; hingegen wirkt KMnO_4 in Aceton auf die freie Säure ein, jedoch wurde das Rk.-Prod. nicht isoliert. Acetaldehyd-2-phenylsemicarbazon wird leicht oxydiert, jedoch ist die Sache hier komplizierter u. es konnte kein definiertes Oxydationsprod. isoliert werden, ebensowenig wie beim Aceton-2,4-phenylsemicarbazon.

Versuche. Prod. A, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_5$. Aus Aceton-2-phenylsemicarbazon in Aceton u. KMnO_4 . Kanariengelbe Nadeln aus A., F. 162° unter Zers. Liefert bei der Zers. mit Säuren Aceton; Bzl., Diphenyl, etwas Teer u. 2-Phenylsemicarbazid, das als Brenztraubensäure-2-phenylsemicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 168° unter Zers. identifiziert wurde (Äthylester: F. 149°). — Oxydation von Methyläthylketon-2-phenylsemicarbazon in Aceton mit KMnO_4 liefert die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_5$ vom F. 144° unter Zers. — Dipropylidendiphenyltetrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4$. Aus Acetonphenylhydrazon in Aceton u. KMnO_4 in der Kälte. Gelbe Blättchen aus A., F. 89°. Liefert beim Kochen mit A. Acetonphenylhydrazon bei Einw. von Säuren Phenylhydräzinhydrochlorid, mit Brenztraubensäure das Brenztraubensäurephenylhydrazon. — 3-Oxy-2,5-diphenyltriazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Aus Benzal-2-phenylsemicarbazon in A. u. FeCl_3 (125–135°). Feine Nadeln aus A., F. 233°. — Aceton-2,4-diphenylsemicarbazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Aus Acetonphenylhydrazon u. Phenylisocyanat (100°). Blättchen aus A., F. 191°. Ist gegen KMnO_4 in Aceton beständig. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 905–12. Austin, Texas, Univ.) KINDSCHER.

Wilhelm Steinkopf und Siegfried Schmidt, Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. XI. Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und sekundäre Arsen säuren. (X. vgl. C. 1926. II. 1529.) Vff. versuchen, Chlorarsine der Formel $\text{R}\cdot\text{AsCl}_2$ u. $\text{R}_2\cdot\text{AsCl}$ aus den entsprechenden Arsensäuren durch Einw. von SOCl_2 darzustellen. Untersucht wurden Phenyl-, Diphenyl- u. 1-Anthrachinonylarsensäure. Es ergab sich, daß Phenylarsensäure nur zur Hälfte mit SOCl_2 unter Bldg. von Phenylarsindichlorid reagiert, daß daneben Chlorbenzol u. AsCl_3 entsteht. Aus 1-Anthrachinonylarsensäure konnte sogar nur 1-Chloranthrachinon erhalten werden. Das gesuchte 1-Anthrachinonylarsendichlorid wurde deshalb durch Red. der Säure mit SO_2 in Ggw. von HCl u. J dargestellt. Diphenylarsensäure reagiert lebhaft mit SOCl_2 . Doch bildet sich auch hier nicht das sekundäre Chlorarsin, sondern Diphenylarsintrichlorid. — Einw. von PCl_3 auf Arsonessigsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, bzw. seinen Monomethylester ergab Dichlorarsinessigsäure bzw. deren Methylester. — Phenyl-dichlorarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{As}$, aus Phenylarsensäure u. SOCl_2 , Kp.₁₄ 131°. Nebenbei entsteht ein konstant sd. Gemisch (Kp.₁₄ 45°) von Chlorbenzol u. AsCl_3 . — 1-Chloranthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, aus 1-Anthrachinonylarsensäure (dargestellt nach BENDA, Journ. prakt. Chem. [2] 95. 74 [1917]) u. SOCl_2 , gelbgrünes Pulver aus Toluol, F. 162°. — 1-Anthrachinonyldichlorarsin, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{As}$, aus 1-Anthrachinonylarsensäure, gelber Körper aus Eg., F. 237°. — Diphenylarsintrichlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{As}$, aus Diphenylarsensäure u. SOCl_2 , F. 191°. — Dichlorarsinessigsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2$, aus Arsonessigsäure (dargestellt nach RAMBERG u. ÖHMANN, C. 1924. II. 1077) u. PCl_3 , Krystalle aus Bzl., F. 123–125°. Methylester, Darst. entsprechend der Säure, Kp.₅ 78°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 675–78.) RAKOW.

Wilhelm Steinkopf, Ilse Seubart und Siegfried Schmidt, Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. XII. Die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenyl-

arsin. (XI. vgl. vorst. Ref.) Vf. versuchen, durch unmittelbare Einw. von Säurechloriden auf *Diphenylarsin* zu den bereits von JOB u. Mitarbeitern (C. 1924. I. 1354. 1925. I. 529) dargestellten Verb. der Formel $[C_6H_5]_2 \cdot AsCOR$ zu gelangen. Nur bei Einw. von *Acetylchlorid* bildete sich das erwartete *Diphenylacetylarsin*, $[C_6H_5]_2As \cdot CO \cdot CH_3$, die übrigen Verss. nahmen einen anderen Verlauf. So reagiert *Chlor-* u. *Bromacetylchlorid* unter Bldg. von *Diphenylchlor-* bzw. *-bromarsin*, *Phosgen*, wie auch PCl_3 unter Bldg. von *Diphenylchlorarsin*. *Benzoylchlorid* spaltet zwar HCl ab, doch konnte nur *Diphenylarsinsäure* isoliert werden. Bei Einw. von *Benzolsulfochlorid* bildet sich neben *Diphenylchlorarsin* u. *Diphenyldisulfid* ein Körper der Zus. $C_{18}H_{16}O_4SAs$, der, wie aus seiner Darst. aus *Diphenylarsinsäure* u. *Benzolsulfochlorid* zu schließen ist, *Diphenylarsinsäurebenzolsulfonsäureanhydrid*, $[C_6H_5]_2AsO \cdot O \cdot SO_2C_6H_5$, sein muß. — Weiterhin wurden *Phenyldichlor-* u. *Diphenylchlorarsin* mit *Chlor-* u. *Fluorsulfonsäure* in Rk. gebracht. Hierbei gibt *Phenyldichlorarsin* mit *Chlorsulfonsäure* *Benzolsulfochlorid*, *Diphenylchlorarsin* neben letzterem ein Gemisch der schon von GRIGNARD u. RIVAT (C. 1919. III. 817) erhaltenen Verb. $[(C_6H_5)_2AsO(OH)] \cdot HCl$ u. $2 [(C_6H_5)_2AsO(OH)] \cdot HCl$. *Fluorsulfonsäure* bildet mit *Diphenylchlorarsin* neben *Benzolsulfochlorid* nicht das erwartete Fluorhydrat, sondern das *Sulfat* der *Diphenylarsinsäure*, $2 [(C_6H_5)_2AsO(OH)] \cdot H_2SO_4$, das in besserer Ausbeute mittels 50%ig. H_2SO_4 erhalten wurde. — Einige Ester der *Phenyl-* u. *Diphenylarsinigen Säure* werden beschrieben.

Versuche. *Diphenylacetylarsin*, $C_{14}H_{13}OAs$, aus *Diphenylarsin* u. *Acetylchlorid* in CO_2 -Atmosphäre, an der Luft leicht zersetzlich, Kp. 167—168°. Bildet bei vorsichtigem Einleiten von O_2 unter W. *Diphenylarsinsäure* u. *Essigsäure*. — *Diphenylchlorarsin*, aus *Diphenylarsin* u. *Chloracetylchlorid*, oder $COCl_2$ oder PCl_3 , Krystalle, F. 38—39°. — *Diphenylbromarsin*, $C_{12}H_{10}BrAs$, Darst. mittels *Bromacetylchlorid*, Krystalle, F. 57°. — *Diphenylarsinsäurebenzolsulfonsäureanhydrid*, $C_{18}H_{16}O_4SAs$, aus dem *Arsin* oder *Diphenylarsinsäure* u. *Benzolsulfochlorid*, schmilzt bei 106—108° zu einer trüben Fl., die bei 109° klar wird. Als Hauptprod. bildet sich *Diphenylchlorarsin* neben geringen Mengen *Diphenyldisulfid*, F. 61,5°. — *Benzolsulfochlorid*, $C_6H_5O_2ClS$, aus *Phenyldichlorarsin* u. *Chlorsulfonsäure*, Kp. 95—100°. — *Verb.* $C_{24}H_{20}O_4As_2Cl$, $2 [(C_6H_5)_2AsO(OH)] \cdot HCl$, F. 114°, aus *Diphenylchlorarsin* u. *Chlorsulfonsäure*, neben *Benzolsulfochlorid* u. der *Verb.* $C_{17}H_{12}O_2ClAs$, $[C_6H_5]_2AsO \cdot OH$, HCl , F. 110—130°, die sich beim Erhitzen im Vakuum in die erstere *Verb.* umwandelt. — *Benzolsulfofluorid*, Bldg. entsprechend dem Chlorid; Kp. 207°. Daneben entsteht das *Sulfat* der *Diphenylarsinsäure*, $2 [(C_6H_5)_2AsO(OH)] \cdot H_2SO_4$, F. 117°. — Nachfolgende Ester wurden aus *Phenyldichlor-* u. *Diphenylchlorarsin* u. den entsprechenden Alkoholen bzw. *Mercaptan* dargestellt: *Phenylarsinigsäurediamylester*, $C_{16}H_{27}O_2As$, Kp.₁₁ 173 bis 176°, *Diphenylarsinigsäureisoamylester*, $C_{17}H_{21}OAs$, Kp.₁₁ 188—189°, *Diphenylthioarsinigsäure*-*isoamylester*, $[C_6H_5]_2As \cdot S \cdot C_6H_{11}$, Kp.₁₁ 215—220°, u. *Diphenylarsinigsäureallylester*, $C_{15}H_{15}OAs$, Kp.₁₁ 180,5—181,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 678—82. Dresden, Techn. Hochsch.)

Jakob Meisenheimer, *Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. des Umfanges der bei der Einw. von Alkylhalogeniden auf Mg in äth. Lsg. auftretenden Nebenrkk. Die Titration des nach der Zers. der GRIGNARD-Lsg. mit W. gebildeten Magnesiumhydroxyds mit Säure (C. 1923. III. 735) wird mit einer zweiten Titration kombiniert, in der die nach der Zers. vorhandenen Halogenionen nach VOLHARD bestimmt werden. Das Verhältnis der verbrauchten Säure zur Silberlsg. muß 1:1 sein, wenn ausschließlich Alkyl· $MgHlg$ entstanden ist. Bei starker Verdünnung der GRIGNARD-Lsg. mit Äther führt die Methode dagegen zu ganz anderen Werten. Es wird die Menge des titrierbaren Halogens zurückgedrängt zugunsten einer stärker bas. Mg -Verb. Eine Deutung dieser Tatsache wird vorläufig nicht gegeben. — Die fast allgemein als gültig angenommene Zus. der Alkylmagnesiumhalogenide, $Alk \cdot Mg \cdot Hlg + 2 \text{Äther}$, ist bisher nicht durch Analysen kristallisierter Verb. bestätigt. Vf. holt die Analyse der bei Verwendung von Äthyläther bisher einzigen kristallisiert erhaltenen Verb., des α -*Naphthylmagnesiumbromids* von ZIEGLER (C. 1921. I. 865), nach (Diss. JOH. CASPER, Greifswald [1922]. 17 u. 54) u. stellt fest, daß die Verb. 3 Moll. Krystalläther enthält, von denen jedoch 1 Mol. sehr locker gebunden ist u. im Vakuum in wenigen Min. abgegeben wird, so daß auch hier die Verb. mit 2 Äther die beständigere ist. Die Verss., auch Äthyl· MgJ in Krystallen zu erhalten, glückten nicht. Es bildeten sich Krystalle verschiedener Zus. Die erste Krystallisation bestand aus *Jodmagnesiumäthylat* (*Äthoxymagnesiumjodidmonoätherat*), $C_2H_5OMgJ \cdot C_4H_{10}O$, das

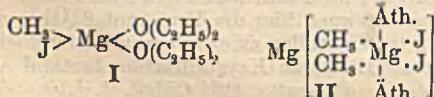
sich auch durch Zugabe von absol. A. zu einer äth. Lsg. von $C_2H_5 \cdot MgJ$ gewinnen ließ. Nach Herausnahme von Krystallen beschleunigen Luftsauerstoff u. -feuchtigkeit die Weiterkrystallisation, u. die Krystalle zeigen dann eine andere Zus. Es wurde ein Gemisch von 82% C_2H_5OMgJ , $C_4H_{10}O$ u. 18% $MgJ_2 \cdot 2H_2O$ erhalten. Wenn die Oxydation durch Hindurchleiten eines schnellen Luftstromes beschleunigt worden war, ergab sich als Erstabscheidung „überbasisches“ *Athoxymagnesiumjodid*, $3(C_2H_5OMgJ, C_4H_{10}O) + MgO$. — Bei der Luftydation von $C_2H_5 \cdot MgBr$ konnten nicht die analogen Prodd. wie beim Jodid erhalten werden. Es krystallisierte *Hydroxymagnesiumbromid* in Form eines *Ätherats* aus: $OH \cdot MgBr, C_4H_{10}O$, welches auch entsteht, wenn auf Alkylmagnesiumbromidlsg. unter Kühlung feuchter Äther einwirkt. Das ursprünglich erwartete *Magnesiumbromidäthylat* wurde aus $C_2H_5 \cdot MgBr$ u. A. hergestellt. Außerdem entsteht ein Gemisch von *Magnesiumbromidhydroxyd* u. -äthylat, $C_2H_5OMgBr, C_4H_{10}O + HO \cdot Mg \cdot Br, C_4H_{10}O$.

Die Zahl der mit dem Alkyl $\cdot MgHlg$ verbundenen Äthermolekeln ist von verschiedenen Bedingungen abhängig, auch von der Art des Halogens u. der Art des Äthers. Beim Nacharbeiten der Verss. von ZEREWITNOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 2244) mit $CH_3 \cdot MgJ$ u. Amyläther als Lösungsm. kam Vf. zu keinem sicheren Ergebnis. Bei Verss. mit Bromiden lagen die Amylätherate als Halbätherate vor. Es gibt also Alk $\cdot Mg \cdot Hlg$, die mit 2 oder 3 u. solche, die mit $\frac{1}{2}$ Mol. Äther verbunden sind. Nur die Komplexformel liefert dafür eine widerspruchsfreie Erklärung. Die an dem Mg als Zentralatom vorhandene Restaffinität vermag je nach den Bedingungen eine wechselnde Anzahl von Äthermolekeln zu binden.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome gegen Mg von der Stellung im Alkylhalogenid macht Vf. folgende Beobachtungen: *o*-[*γ*-Chlor-*n*-propyl]-chlorbenzol reagiert unter keinen Umständen mit Mg, auch *o*-[*γ*-Chlor-*n*-propyl]-jodbenzol u. *o*-[*γ*-Jod-*n*-propyl]-chlorbenzol, sowie die *Dijodverb.* widerstehen ebenso der Einw. des Mg in äthyläth. Lsg. Bei der *Dijodverb.* läßt sich die Rk. durch Erhöhung der Temp. von 35° auf 80° erzwingen, u. in sd. Isoamyläther (170°) setzen sich alle 4 *Verb.* mit Mg um, doch ist dann die Neigung zu unerwünschten Nebenrkk. sehr gesteigert, so daß sich die Prodd. nicht zu Synthesen eignen dürften.

o-[*γ*-Chlor-*n*-propyl]-chlorbenzol, $C_9H_{10}Cl_2$, aus Chinolin über das Tetrahydrochinolin, dessen Benzoylderiv. in *o*-[*γ*-Chlor-*n*-propyl]-anilin überführt wird. Letzteres wird diazotiert u. mit Kupferchlorür behandelt. Fast farbloses Öl, Kp.₂₀ 112°. — *o*-[*γ*-Jod-*n*-propyl]-chlorbenzol, $C_9H_{10}ClJ$, aus der Dichlorverb. mit NaJ in absol. alkoh. Lsg., Kp.₂₀ 142°. — *o*-[*γ*-Chlor-*n*-propyl]-jodbenzol, $C_9H_{10}ClJ$, aus dem diazotierten Anilin mit KJ, farbloses Öl, das schnell rotbraun wird, Kp._{vak} 102°. — *o*-[*γ*-Jod-*n*-propyl]-jodbenzol, $C_9H_{10}J_2$, aus der vorigen Verb. mit NaJ. Goldgelbes Öl, Kp._{vak} 132 bis 134°. — Bei der Umsetzung von *o*-[*γ*-Jod-*n*-propyl]-jodbenzol mit Mg in kochender Bzl.-Lsg. nimmt wahrscheinlich nur das Jod der Seitenkette an der Umsetzung teil. Verhältnis $J' : OH' = 2,5 : 1$. In Amyläther: Verhältnis $J' : OH' = 3,1 : 1$ bzw. 2,8 : 1. Das Dichlorid ergab bei der gleichen Behandlung 60% umgesetztes Chlor, das *o*-[*γ*-Jod-*n*-propyl]-chlorbenzol 42% in Rk. getretenes Hlg., u. zwar 31% vom Cl u. 53% vom J. [*γ*-Jod-*n*-propyl]-benzol reagiert glatt mit Mg. Verhältnis $J' : OH' = 1,2 : 1$. — *o*-*n*-Propyljodbenzol, $C_9H_{11}J$, aus *o*-*n*-Propylanilin (Kp.₂₀ 114°) durch Diazotieren u. Umsetzen mit KJ. Hellbraunes Öl, Kp.₂₀ 121°. Bei der Einw. von Mg ergab sich: $J' : OH' = 1,26 : 1$. — *o*-Brombenzylbromid reagiert schon in der Kälte mit Mg, es setzt sich nur das Seitenkettenbrom um, 52% vom Br waren titrierbar. — Bei der Einw. von Mg auf Äthylenbromid findet Vf. als Rk.-Prodd. in Übereinstimmung mit TISSIER u. GRIGNARD (Compt. rend. Acad. Sciences 132 [1901]. 836) nur *Äthylen u. MgBr₂ Diätherat*. Die Angaben von AHRENS u. STAPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 1296. 3259) u. von BISCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 2078) konnten nicht bestätigt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 708—20.) FIEDLER.

Jakob Meisenheimer und Walter Schlichenmaier. *Über das Molekulargewicht und die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen*. Vf. verteidigt seine (C. 1921. III. 468) aufgestellte Konst.-Formel I für die GRIGNARDSchen Magnesiumverb. gegen die Angriffe TERENTJEWS (C. 1927. I. 259), der dafür Formel II vorschlägt auf Grund von Mol.-Gew.-Bestst. in sd. Äther, die einen doppelt so großen Wert ergaben, als sich für Formel I berechnet. Beim Nacharbeiten der Verss. von TERENTJEW stellte sich



heraus, daß die Art, in der dieser das $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ zur Mol.-Gew.-Best. vorbereitet — d. h. das 2-std. Erhitzen der zur Trockne verdampften Lsg. im Vakuum auf 75° —, die GRIGNARD-Verb. zers.

Die Bestst. wurden wegen der größeren Beständigkeit mit $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ wiederholt. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse TERENTJEWS durch Assoziation bedingt waren, daß das Mol.-Gew. von der Konz. des Lösungsm. abhängig ist, mit steigender Konz. wächst, u. daß in nicht zu konzentrierten äth. Lsgg. die Alkylmagnesiumhalogenide überwiegend in monomolekularer Form vorliegen. Auch das Magnesiumdijoddiätherat ist ähnlich wie die Alkylmagnesiumhalogenide assoziiert. Vf. nimmt an: die Hauptmenge des $\text{Alk} \cdot \text{MgBr}$ in verd. äth. Lsg. liegt als neutraler $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ -Komplex (I) vor, ein geringer Bruchteil als Ionen $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Mg}^+$ u. Br^- , ein größerer Anteil ist einfach oder stärker assoziiert. — Was nun die Konst. der GRIGNARD-Verbb. anbetrifft, so verwirft Vf. auch die zuerst von JOLIBOIS (Compt. rend. Acad. Sciences 155 [1912]. 353) verfochtene dimolekulare Formel $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{MgJ}_2$, nachdem ihre Hauptstütze, die Mol.-Gew.-Best., gefallen ist. Auch die anderen Gründe, die für die dimolekulare Formel von IWANOW (C. 1927. II. 2176) u. KIERZEK (C. 1928. I. 318) angeführt werden, werden als nicht stichhaltig angesehen, zumal auch diese beiden Autoren ihre als Nd. ausfallenden Rk.-Prodd. nicht analysiert haben, während Vf. durch Einw. von feuchter Luft auf $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ -Lsg. eine gut kristallisierende Verb. $\text{OH} \cdot \text{MgHg}$, 1 Äther isoliert haben (vgl. vorst. Ref.). Ebenfalls gut kristallisierende Verbb. sind die von Vf. in großer Anzahl dargestellten Alkoholate $\text{RO} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hg}$, xÄther, die aus GRIGNARD-Verb. + Alkohol ohne Bldg. von Nebenprodd. erhalten werden. Warum diesen die verdoppelte Formel nicht zugeteilt werden kann, wird ausführlich dargelegt. Somit läßt sich das ganze Verh. der GRIGNARDSchen Verbb. nach wie vor am besten durch die von Vf. aufgestellte Formel I zum Ausdruck bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 720—29. Tübingen, Univ.)

FIEDLER.

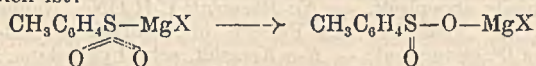
Fr. Hein, O. Schwartzkopff, K. Hoyer, K. Klar, W. Eissner und W. Clauss, Weitere Beiträge zur Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{OH}$. Der Einfluß der Säurenatur auf die Salzbdg. des Pentaphenylchromhydroxyds wird untersucht u. der Mechanismus der abnormen Salzbdg., bei der eine Phenylgruppe ausgesondert wird, zu ermitteln versucht. Es zeigte sich, daß die Tendenz zur Bldg. von Tetraphenylchromsalzen vorherrscht; durch Entstehung von n. Pentaphenylchromsalzen wurde die Doppelfunktion der Base aufs neue bestätigt. Auch der Einfluß des Lösungsm. auf den Rk.-Verlauf wurde erkannt.

Versuche. Das Pentaphenylchromhydroxyd wurde nach der früher (C. 1921. III. 1461) gegebenen, jetzt etwas verbesserten Vorschrift hergestellt. — *Saures Carbonat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 3 \text{H}_2\text{O}$, aus der Base durch Sättigen mit CO_2 unter Eiskühlung, rotorange Krystalle, F. 120° . 1 Mol. Krystallwasser ist sehr fest gebunden, die beiden anderen werden über CaCl_2 schrittweise, über P_2O_5 auf einmal abgegeben. — *Acetat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, rhomb. Kryställchen, F. 118° . — Aus der Mutterlauge des vorigen saures Acetat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, rotbraune Krystalle, F. 108 — 111° . Gelegentlich wurde ein basisches Acetat erhalten, das schon zwischen 51 u. 53° schmolz. — *Chloracetat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Hygroskop. intensiv rote, dünne Blättchen, F. 103° . Das Krystallwasser wird über H_2SO_4 vollständig abgegeben. — *Tetraphenylchromsalz der Dibrommalonsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, glänzende Krystalle, Zers. bei $88,5^\circ$, bei stärkerem Erhitzen energ. Verpuffung. — *Tetraphenylchromsalz der Oxanilsäure*, $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, orangeferte Nadeln, F. 141° . — *Phenylchloracetat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, F. 118° . — *Tetraphenylchrombisbromcinnamylat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cr} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{Br}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Br}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, orangeferte Kryställchen, F. 127° . — *Tetraphenylchrombenzoat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$, gelborange Prismen, F. 99° . Das Krystallwasser wurde leicht abgegeben. *Saures Benzoat*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$, F. 84° . Außerdem wurde noch ein saures Benzoat von komplizierter Zus. erhalten von F. 77 — 78° . — *Pentaphenylchromanthranilat*, $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{o}) + \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, rotorange, gedrungene Säulchen, F. 141 — 142° . — *Tetraphenylchrom-p-aminobenzoat*, $\text{C}_{107}\text{H}_{92}\text{O}_{10}\text{N}_5\text{Cr}_3 = 3(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{p}) + 2 \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, nadelförmige Krystalle, F. 141° . — *Tetraphenylchrom-m-aminobenzoat*, $\text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{m}) + \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, F. 130° . — *Tetraphenylchrom-N-phenylanthranilat*, $\text{C}_{67}\text{H}_{71}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cr}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gedrungene, orangeferte

Säulen, F. 105°. — *Tetraphenylchrom-o-chlorbenzoat*, $C_{31}H_{23}O_2ClCr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ -(o). Dunkelorange rote Krystalle, F. 107°, ab 104° Zers. — *Tetraphenylchrom-m-brombenzoat*, $C_{36}H_{53}O_6Br_3Cr_2 = 2(C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot Br$ -(m) + $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Br$, 4-seitige Prismen, F. 97°. — *Tetraphenylchrom-m-nitrobenzoat*, $C_{31}H_{24}O_4N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ -(m); hygroskop., F. 90°. — *Tetraphenylchrom-3,5-dinitrobenzoat*, $C_{36}H_{52}O_{12}N_4Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2)_2 + HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, orangefarbene Blättchen, im reflektierten Licht goldgelb, Zers. 149° ohne zu schmelzen. — *Tetraphenylchrom-5-nitrosalicylat*, $C_{38}H_{29}O_{10}N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_3(OH)(NO_2) + HO_2C \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)$, Rosetten bildende Nadeln, F. 132°. — *Pentaphenylchromsulfat*, $[(C_6H_5)_5Cr]_2SO_4 + 4H_2O$, aus Base u. $\frac{2}{5}$ -n. H_2SO_4 in A. Orangefarbenes Pulver, welches über H_2SO_4 sein Krystallwasser verliert unter Beibehaltung seiner Farbe, F. 130°. — *Acetonverb.*, $[(C_6H_5)_5Cr]_2SO_4 + 3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 143—144°. — *Tetraphenylchromsulfat der Tetralinsulfonsäure-2*, $C_{34}H_{31}O_3S_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{11}$, orangefarbiges Krystallmehl, F. 131° (Zers.). — *Tetraphenylchromsulfat der Azobenzol-p-sulfonsäure*, $C_{36}H_{31}O_4N_2S_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$. Gut ausgebildete hellorange, spiefbig endende Säulen, F. 167° unter Dunkelfärbung. — *Tetraphenylchromsulfat der Sulfaminsäure*, $C_{30}H_{26}O_5NS_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, rotorange Nadeln, F. 90°. — *Tetraphenylchromchlorid*, $(C_6H_5)_4Cr \cdot Cl$, aus Pentaphenyl, wie aus Tetraphenylchromhydroxyd in Chlf. Wurde die Krystallisation aus der $CHCl_3$ -Lsg. ohne Zusatz von A. durchgeführt, so entstand eine Verb. mit 1 $CHCl_3$, die bei 5-tägigem Stehen über Paraffin im Vakuum $\frac{1}{2}$ Mol. $CHCl_3$ verlor: $C_{39}H_{41}Cl_5Cr_2$, F. 118°. — *Pentaphenylchrombiphenolat*, $(C_6H_5)_5Cr \cdot O \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot OH$, aus Base u. Phenol in A., glänzende Blättchen, F. 129,5°. — *Tetraphenylchromtriphenolat*, $(C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5 \cdot OH$, gelbrote Nadelchen, F. 144°. — *Pentaphenylchrom-m-chlorphenolat*, $(C_6H_5)_5Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ -(m) + $HO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, rote, glitzernde Krystalle, F. 112,5—113°. — Durch Behandeln mit Äther entsteht: *Tetraphenyl-m-chlorphenolat*, $(C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Cl + HO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ -(m), F. 130°. — *Pentaphenylchromsulfat des p-Cyanphenols*, $C_{31}H_{23}O_3N_3Cr_2 = 2(C_6H_5)_5Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ -(p) + $HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$, schräg abgeschchnittene Säulen, F. 123,5°. — *Pentaphenylchrom-m-nitrophenolat*, $C_{32}H_{24}O_6N_2Cr = (C_6H_5)_5Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ -(m) + $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, hellorange gelbe, glänzende Blättchen, F. 86°. — *Tetraphenylchrom-o-nitrophenolat*, $C_{30}H_{23}O_3N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ -(o), glänzende, orangefarbige Nadelchen, F. 130°. — *Tetraphenylchrom-p-nitrophenolat*, $C_{38}H_{29}O_6N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ -(p) + $HO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, lange Prismen, F. 134°. — *Tetraphenylchrom-p-bromphenolat*, $C_{36}H_{29}O_2Br_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Br$ -(p) + $HO \cdot C_6H_4 \cdot Br$, orangefarbige, glänzende Blättchen, F. 121°. — *Tetraphenylchromsulfat des Brenzcatechins*, $C_{36}H_{31}O_4Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 + C_6H_3(OH)_2$, glänzend orangefarbige, dünne Säulen, F. 153,5°. — *Tetraphenylchromsulfat des Resorcins*, $C_{36}H_{31}O_4Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2 + C_6H_3(OH)_2$, hellorange, mikrokrystallines Mehl, F. 180—181°. — *Tetraphenylchromsulfat des Hydrochinons*, $C_{36}H_{31}O_4Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ -(p) + $C_6H_4(OH)_2$, hellgelbe Nadelchen, Zers.-Punkt 206°. — *Tetraphenylchromsulfat des 3-Nitrobenzocatechins*, $C_{30}H_{24}O_4N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)(OH)$, große, glänzende, purpurrote Nadeln, F. 157°. — *Tetraphenylchromsulfat des 2-Nitrohydrochinons*, $C_{30}H_{24}O_4N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)(OH)$, kleine, sattrote, unregelmäßig begrenzte Blättchen, sintern bei 175° unter Zers., ohne eigentliches Schmelzen. — *Tetraphenylchromsulfat des 2-Nitroresorcins*, $C_{36}H_{53}O_{12}N_3Cr_2 = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot Cr(C_6H_5)_4 + 2(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$, goldglänzende, hellolivfarbene, bootförmige Krystalle, F. 162,5° unter Verpuffen. — *Tetraphenylchromsulfat des o-Nitro-p-kresols*, $C_{31}H_{26}O_5N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$, F. 135° unter starker Verpuffung. — *Tetraphenylchromsulfat des 2,6-Dinitrophenols*, $C_{38}H_{29}O_5N_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, orangefarbene Blättchen, F. 160° unter heftiger Explosion. — *Tetraphenylchromsulfat des 2,5-Dibromhydrochinons*, $C_{66}H_{50}O_6Br_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot Cr(C_6H_5)_4 + 2C_6H_2Br_2(OH)_2$, goldgelbe, schiffchenförmige Krystalle, F. 184—185°. — *Tetraphenylchromsulfat des 2,4,6-Tribromphenols*, $C_{30}H_{22}O_2Br_3Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$, glitzernde Nadeln, F. 153°. — *Tetraphenylchromsulfat der Pikrolonsäure*, $C_{43}H_{27}O_5N_4Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O \cdot C_3N_2(CH_3)(NO_2)(C_6H_4 \cdot NO_2)$, große Nadeln, F. 176°, wenig höher Verpuffung. — Es folgen 2 Salze, die nicht unmittelbar aus dem Pentaphenylchromhydroxyd erhalten wurden, sondern aus den abfallenden Chloroformextrakten mit Dibromgallussäure u. REINECKE-Salz entstanden. — *Pentaphenylchromsulfat der Dibromgallussäure*, $C_{37}H_{26}O_7Br_2Cr = (C_6H_5)_5Cr \cdot O_2C \cdot C_6Br_2(OH)_3$, amorph, orangegelb. Das Salz verlor seine Löslichkeit in A. u. ging unter *Diphenyl* bldg. in das wl. *Tetraphenylchromsulfat* über, $C_{31}H_{23}O_5Br_2Cr = (C_6H_5)_4Cr \cdot O_2C \cdot C_6Br_2(OH)_3$, l. in Pyridin. — *Pentaphenylchromreineckesalz*, $C_{38}H_{41}ON_6S_4Cr_2 = (C_6H_5)_5Cr \cdot [(SCN)_4Cr(NH_3)_2] + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$,

amorph, orangegelb, ll. in A., CHCl_3 u. Pyridin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 730—53. Leipzig, Univ.) FIEDLER.

Henry Gilman und **Robert E. Fothergill**, *Arylsulfonylmagnesiumchloride und ihre Reaktionen mit Diäthylsulfat*. Diäthylsulfat wird zur Charakterisierung von Zwischenprodd. bei Rkk. organ. Metallverb. benutzt. So ist es möglich, eine $-\text{MgX}$ -Gruppe durch die Äthylgruppe zu ersetzen u. zu einer stabilen Verb. zu gelangen. Die Rk. ist auf $-\text{CMgX}$ -, $-\text{NMgX}$ - u. $-\text{SMgX}$ -Verb. anwendbar. Für $-\text{OMgX}$ -Verb. hat sie aber nur eine sehr beschränkte Anwendbarkeit u. sie versagt auch bei Verb., in denen $-\text{MgX}$ an sechswertigem Schwefel sitzt. Vff. studierten nun die Rk. von Arylsulfonylchloriden u. Mg in Ä. Hydrolyse dieser Organomagnesiumhalide gab die entsprechenden Sulfinsäuren. Analysen zeigten, daß es sich um Arylsulfonyl-MgCl-Ätherate handelt. Sie geben aber nicht die entsprechenden Äthylsulfone, wenn sie mit Diäthylsulfat behandelt werden. Es muß daher geschlossen werden, daß die $-\text{MgX}$ -Gruppe, sofern sie an Schwefel einer Sulfonylgruppe gebunden ist, durch die Äthylgruppe bei Verwendung von Diäthylsulfat nicht ersetzbar ist. Hingegen besteht die Möglichkeit, daß wir es hier mit einer $-\text{OMgX}$ -Verb. zu tun haben, die durch Umlagerung entstanden ist:



Allerdings sprechen auch gewisse Dinge gegen eine solche Annahme. Arylsulfonyl-MgCl-Ätherate entstehen, wenn Benzol- u. *p*-Toluolsulfochlorid mit Mg in Ä. behandelt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 802—05. Ames, Iowa, State Coll.) KINDSCHER.

R. E. Nelson, **J. R. Matchett** und **J. B. Tindall**, *Acylderivate von o-Aminophenol*. IV. (III. vgl. C. 1928. I. 803.) Vff. studierten die Wrkg. von halogensubstituierten Acylgruppen auf die Mol.-Umlagerung der Diacylderiv. des *o*-Aminophenols. Wurde *o*-Oxycarbanilsäureäthylester mit Chloracetylchlorid oder *o*-Chloracetylaminophenol mit Chlorkohlensäureäthylester acetyliert, so wurde dasselbe Diacylderiv. erhalten. Bei der Verseifung entstand *o*-Oxycarbanilsäureäthylester, so daß die Verb. das Chloracetat des *o*-Oxycarbanilsäureesters sein muß. In einem Falle ist also die Chloracetylgruppe vom N zum O gewandert. Bei der Acetylierung von *o*-Chloracetylaminophenol mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacylverb., das *o*-Chloracetylaminophenylacetat. Wird die Reihenfolge der Einführung der Acylgruppen umgekehrt, so bildet sich *o*-Acetylaminophenylchloracetat. Beide Isomere geben bei der Verseifung *o*-Acetylaminophenol. Offensichtlich findet eine Umlagerung während der Verseifung statt. Wird *o*-Trichloracetylaminophenol mit Essigsäureanhydrid acetyliert, so entsteht *o*-Trichloracetylaminophenylacetat, das bei der Verseifung *o*-Trichloracetylaminophenol ergibt. Verss., diese Verb. oder sein Isomeres durch Einführung der Acyle in umgekehrter Anordnung zu gewinnen, schlugen fehl. *o*-Trichloracetylaminophenol liefert mit Benzoylchlorid *o*-Benzoylaminophenyltrichloracetat, das bei der Verseifung *o*-Benzoylaminophenol liefert, so daß eine Umlagerung stattgefunden haben muß. Verss., die Acetylgruppen in umgekehrter Anordnung einzuführen, verliefen ergebnislos. Weiterhin wurde versucht, β -Chloräthyl-*o*-oxycarbanilat mit Äthylcarbonat u. *o*-Oxycarbanilsäureäthylester mit β -Chloräthylchlorcarbonat zu acylieren, in beiden Fällen trat aber Zers. ein u. es entstand Carboäthoxy-carbonyl-*o*-aminophenol. Verseifung des Prod. gab *o*-Oxycarbanilsäureäthylester.

Versuche. *o*-Oxycarbanilsäure- β -chloräthylester, $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$. Darst. aus *o*-Aminophenol u. Chlorkohlensäure- β -chloräthylester. Nadelähnliche Krystalle aus Bzl., F. 101—103°. — Chloracetyl-*o*-oxycarbanilsäureäthylester, $\text{ClCH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Chloracetylchlorid u. *o*-Oxycarbanilsäureäthylester oder aus *o*-Chloracetylaminophenol u. Chlorkohlensäureäthylester nach SCHOTTEN-BAUMANN. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 114—115°. Liefert bei der Verseifung *o*-Oxycarbanilsäureäthylester. — Essigsäure-*o*-chloracetylaminophenylester, $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$. Darst. nach JACOBS, HEIDELBERGER u. ROLF (Journ. Amer. chem. Soc. 41. 458; C. 1919. I. 330), F. 113—114°. Liefert bei der Verseifung *o*-Acetylaminophenol. — Chloressigsäure-*o*-acetylaminophenylester, $\text{ClCH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_2\text{H}_5$. Aus Chloracetylchlorid u. *o*-Acetylaminophenol. F. 128—130° aus Bzl. Liefert bei der Verseifung *o*-Acetylaminophenol. — Essigsäure-*o*-trichloracetylaminophenylester, $\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_2\text{H}_5$. Darst. nach JACOBS, HEIDELBERGER u. ROLF, F. 85,5° aus verd. A. Liefert bei der Verseifung *o*-Trichloracetylaminophenol (F. 160°). — Trichloressigsäure-*o*-benzoylaminophenylester, $\text{Cl}_3\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_5$. Darst. nach SPIEGEL u. SPIEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges.

40. 1737 [1907]), Blättchen, F. 104°. — *Benzenylaminophenol*, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCC}_6\text{H}_5$. Aus Trichloracetylchlorid u. o-Benzoylaminophenol. Farblose Nadeln, F. 103°. — *Carbäthoxycarbonyl-o-aminophenol*, $\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NCOOC}_2\text{H}_5$. Farblose Blättchen aus A., F. 80°. Liefert bei der Verseifung o-Oxycarbanilsäureäthylester. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 919—22. West Lafayette [Ind.], Univ.) KINDSCHER.

Andrew Norman Meldrum und Mankanji Motiram Patel, *Über Natrium- und Kaliumphenolate*. Diese können in fast reinem Zustand dargestellt werden, indem man die Phenole in wss. Lauge mäßiger Konz. löst u. konz. Lauge zufügt. Die meisten Phenolate haben bestimmte FF. Keines enthält Krystallwasser. Auch die Löslichkeit ist eine wichtige Eig. (vgl. nachst. Ref.) — Von den zu benutzenden Lsgg. enthalten in 100 ccm W.: gewöhnliche Lsg. 20 g NaOH oder 28 g KOH; starke Lsg. 100 g NaOH oder KOH; sehr starke Lsg. 200 g KOH. Für wl. Phenolate muß zum Lösen des Phenols die gewöhnliche Lsg. verd. werden. Wo nichts Besonderes vermerkt, wird in der gewöhnlichen Lsg. gel. u. mit starker Lsg. gefällt. Der Nd. wird abgesaugt, einige Zeit Luft durchgesaugt, auf Ton gepreßt, im Exsiccator getrocknet, zur Analyse nochmals abgepreßt. — *Na-Phenolat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, Nadeln, F. 59—60°. — *K-Phenolat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$, Nadelchen, in Platten übergehend, F. 103—104°. — *Na-o-Kresolat*, fl., unter 0° erstarrend. — *K-o-Kresolat*, sehr hygroskop. Nadeln. — *Na-p-Kresolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONa}$, Nadeln, in Platten übergehend, F. 123—125°. — *K-p-Kresolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$, Platten, F. 92°. — *Na-m-Kresolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONa}$. Mit verd. Lsg. Platten, F. 92 bis 94°. — *K-m-Kresolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$. Mit sehr starker Lsg. gefällt. Prismen, F. 36°, sehr hygroskop. — *Na-m-Xylenolat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONa}$, Kryställchen, F. 41—43°. — *K-m-Xylenolat*, fl. — *Na-p-Xylenolat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONa}$, Platten, F. 83°. — *K-p-Xylenolat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OK}$. Mit sehr starker Lsg. fallen, mit Kältemischung kühlen. Körnige Krystalle, F. 35°. — *Na-Guajacolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$. Mit verd. Lsg. Kryställchen, F. 120°. — *K-Guajacolat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$. Ebenso. Kryställchen, F. 168°. — *Na-Eugenolat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$. Ebenso. Platten, F. 115°. — *K-Eugenolat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{K}$. Ebenso. Prismen, F. 128°. — *Na- α -Naphtholat*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa}$, Kryställchen, F. 44—45°. — *K- α -Naphtholat*, fl. — *Na- β -Naphtholat*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa}$. Mit verd. Lsg. Plättchen, F. 120°. — *K- β -Naphtholat*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OK}$, Plättchen, F. 38—40°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 91—94.) LINDENBAUM.

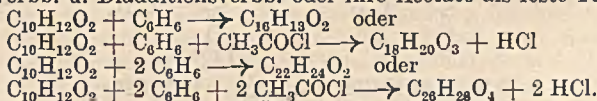
Andrew Norman Meldrum und Narhar Waman Hirve, *Derivate der Salicylsäure*. I. *3-Nitro- und 5-Nitrosalicylsäure*. Vff. haben ein einfaches Verf. für die Nitrierung der Salicylsäure u. die Trennung der dabei entstehenden 3- u. 5-Nitrosalicylsäuren ausgearbeitet. Diese beruht darauf, daß das Monokaliumsalz der 3-Säure, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{K}$, in W. viel schwerer l. ist als das der 5-Säure, u. das Dikaliumsalz der 5-Säure, $\text{KO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{K}$, in KOH schwerer l. ist als das der 3-Säure. Die 3-Säure wurde so zum ersten Male völlig rein erhalten. Ferner wurden die Methyl- u. Äthylester u. die Amide der Säuren dargestellt, für welche die Literaturangaben unrichtig sind.

Versuche. Gemisch von 100 g Salicylsäure u. 200 ccm HNO_3 (D. 1,2) unter öfterem Schütteln u. Kühlen 24 Stdn. stehen lassen, dann 2 Stdn. mechan. schütteln, Prod. in so viel h. konz. K_2CO_3 -Lsg. lösen, daß die Lsg. lackmusneutral ist (Monokaliumsalze). Das 3-Salz fällt aus; weitere Mengen durch Einengen. Mutterlauge mit starker KOH alkalisieren (Dikaliumsalze). Das 5-Salz fällt aus. Mutterlauge liefert, mit Essigsäure neutralisiert, weitere Mengen 3-Salz. Salze aus W. umkrystallisieren, mit verd. H_2SO_4 zerlegen, Säuren aus W. umkrystallisieren. Erhalten: 33,5 g 3- u. 55 g 5-Säure. Die in der Literatur angegebenen Verf., an Hand dieses Trennungsvf. nachgeprüft, erwiesen sich als schlechter. — *3-Nitrosalicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, gelbliche Nadeln, F. 128—129°; wasserfrei gelb, F. 148—149°. — Salze: $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{NK}$, hellgelbe Nadelbüschel. W.-Löslichkeit 0,94 bei 31°. — $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{NK}_2$, hochrote mkr. Nadeln. Zieht W. an unter Gelbfärbung. — $(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_2\text{Ba}$. Löslichkeit 0,15 bei 31°. — $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{NBa} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — *5-Nitrosalicylsäure*, weiße Nadeln, F. 228°, wl. in W., ll. in A., Ä., Eg. — Salze: $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{NK}$, goldgelbe Nadeln. W.-Löslichkeit 6,60 bei 31°. — $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{NK}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadeln. — $(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$. Löslichkeit 1,33 bei 31°. — $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{NBa} + \text{H}_2\text{O}$. — *3-Nitrosalicylsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$. Aus der wasserfreien Säure in sd. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ -Gas (4 Stdn.). Hellgelbe Octaeder aus A., F. 132°. — *5-Nitrosalicylsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, weiße Nadeln aus A., F. 119°. — Leitet man nach SMITH u. KNERR (Am. Chem. Journ. 8 [1886]. 49) N_2O_3 in eine äth. Lsg. von Salicylsäuremethylester, so erhält man die

vorst. beiden Ester u. eine Substanz von F. 96°, welche ein eutekt. Gemisch beider darstellt. — *3-Nitrosalicylsäureäthylester*, $C_9H_9O_5N$, Würfel aus PAe., F. 48,5°, II. — *5-Nitrosalicylsäureäthylester*, $C_9H_9O_5N$, Nadeln aus Eg. oder A., F. 102°. — *3-Nitrosalicylsäureamid*, $C_7H_7O_4N_2$. Äthylester in absol. A. mit konz. NH_4OH bis zur klaren Lsg. schütteln, NH_3 auf Wasserbad verjagen, ansäuern, mit KOH neutralisieren, K-Salz der Säure entfernen, mit starker KOH K-Salz des Amids fällen u. zerlegen. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 155°. $C_7H_5O_4N_2K + H_2O$, orangefarbige Nadelchen aus W. — *5-Nitrosalicylsäureamid*, $C_7H_7O_4N_2$, Nadeln u. Platten aus CH_3OH , F. 225°. $C_7H_5O_4N_2K + H_2O$, gelbe seidige Nadelbüschel aus W. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 95—101. Bombay, Royal Inst. of Sc.)

LINDENBAUM.

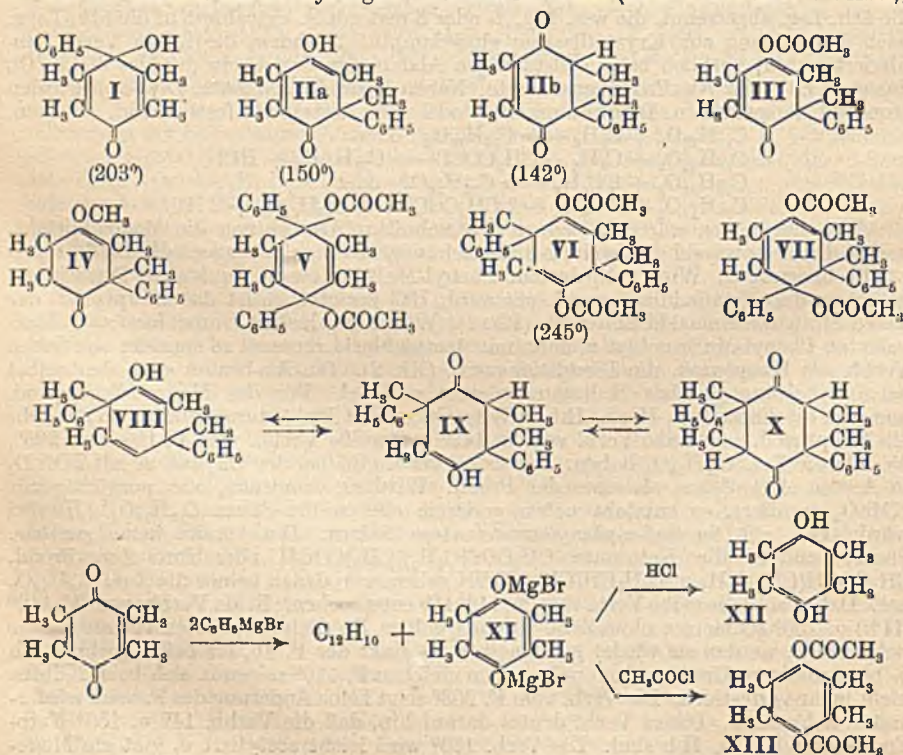
Lee Irvin Smith und H. Marjorie Crawford, *Die Reaktion zwischen Durochinon und den Grignardreagenzien*. (Vgl. C. 1926. II. 885.) Reagiert Durochinon mit Phenyl-MgBr, so hängt die Menge als auch die Natur der Prodd., sowie die während der Rk. auftretende Farbänderung von der Arbeitsweise u. den Mengen der verwendeten Reagenzien ab. Wird das GRIGNARDSche Reagens zum Chinon gefügt, so geht die Farbe von Gelb über Orange in Grün im selben Maße über, als das metall. Additionsprod. gebildet wird. Werden die Reagenzien in der umgekehrten Reihenfolge zusammengegeben, so tritt zuerst eine grüne Farbe auf u. dann löst sich das feste Additionsprod. im Überschuß an GRIGNARDSchen Reagenz unter Bldg. einer gelben Lsg. Später scheidet sich ein schweres, gelbes Öl unterhalb der äth. Lsg. ab. In jedem Falle ist das primäre Rk.-Prod. ein Gemisch von Metallderiv., die durch Säuren oder Acetylchlorid zersetzt werden können. Werden Säuren benutzt, so ist das Ergebnis ein Gemisch von Oxyverb., von denen prakt. alle Enole sind, u. die sich teilweise oder vollständig in die entsprechenden Ketoformen umlagern können. Wird Acetylchlorid benutzt, so entstehen die Acetate dieser Oxyverb. Diese Acetate sind beständig u. lagern sich nicht um u. können zu den Oxyverb. hydrolysiert werden. Die Verwendung des Acetylchlorids hat den weiteren Vorteil, daß weniger Verb. entstehen, da jedem Ketoenolpaar nur ein Acetat entspricht. Benzoylchlorid u. Dimethylsulfat verändern die Metallderiv. nicht. Nach Zers. der Metallderiv. mit HCl oder Acetylchlorid wurde die äth. Lsg. abgetrennt, die wss. Lsg. 2- oder 3-mal mit Ä. extrahiert u. die äth. Lsgg. nach Vereinigung zur Krystallisation eingedampft. Nachdem die festen Verb. abfiltriert waren; verblieb beim vollständigen Abdampfen des Ä. ein dunkles dickes Öl, das etwa 80% der Rk.-Prodd. ausmachte. Neben Hydrodurochinon u. Diphenyl wurden Monoadditionsverb. u. Diadditionsverb. oder ihre Acetate als feste Prodd. erhalten.



Im allgemeinen waren bei einem Überschuß an Durochinon die Monoadditionsverb. die Hauptprodd., während bei überschüssigem Grignardreagens die Diadditionsprodd. überwogen. Wird 1 Äquivalent Phenyl-MgBr zu einem Äquivalent Durochinon gefügt u. das Metalladditionsprod. mit verd. HCl zersetzt, so ist das Hauptprod. der festen Stoffe die Monoadditionsverb. (Rk. 1). Wird 1 Äquivalent Durochinon zu 4 Äquivalenten Phenyl-MgBr gefügt u. dann mit Acetylchlorid zersetzt, so entsteht von festen Verb. als Hauptprod. die Diadditionsverb. (Rk. 2). Die Ausbeuten sind aber selbst bei Innehaltung gleicher Bedingungen sehr variabel. Für das Monoadditionsprod. kommen die Formeln I, II a u. II b in Betracht. Wird Rk. 1 durchgeführt, so entsteht als Hauptprod. eine gelbe Verb. vom F. 142° u. 2 weiße Verb. vom F. 150 bzw. 203°, die alle die Zus. $C_{16}H_{18}O_2$ haben. Die gelbe Verb. gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Acetophenon als eines der Prodd. Wird sie ozonisiert, oder sorgfältig mit $KMnO_4$ oxydiert, so entsteht neben anderem eine weiße Säure $C_{12}H_{14}O_4$. Hierbei würde II b α,β -Dimethyl- α -phenylbernsteinsäure liefern. II a könnte keine zweibas. Säure, sondern die Ketosäure $CH_3COC(C_6H_5)(CH_3)COOH$ oder ihre Zers.-Prodd. $CH_3COCH(CH_3)C_6H_5$ u. $C_6H_5CH(CH_3)COOH$ geben, von denen keines die Zus. $C_{12}H_{14}O_4$ hat. Daher muß die gelbe Verb. vom F. 142° II b entsprechen. Beide Verb. vom F. 142° (II b) u. 150° schmelzen ohne Zers. zu einer gelben Fl. Beim Abkühlen verfestigen sie sich wieder; werden sie wieder geschmolzen, so sinkt der F. ab, bis beide Verb. nach 5- bis 6-maligem Umschmelzen nahezu den gleichen F. 110° zeigen u. sich beim Köhlen nicht mehr verfestigen. Die Verb. vom F. 203° zeigt keine Änderung des F. beim wiederholten Schmelzen. Dieses Verh. deutet darauf hin, daß die Verb. 142 u. 150° Ketoenolisomer II a u. II b sind. Die Verb. 150° wird leicht acetyliert u. gibt ein Mono-

acetat vom F. 140°; auch läßt sie sich leicht methylieren unter Bildg. eines Mono-methylderiv. F. 115°. Alle Vers., die Verb. 142° zu acetylieren oder zu methylieren, lieferten nur ein gelbes Öl u. unverändertes Material. Die Verb. vom F. 203° entspricht somit Formel I u. die erhaltene Acetyl- u. Methylverb. Formel III u. IV. Mitunter wurden bei Rk. 1 kleine Mengen eines roten festen Körpers F. 95° erhalten, die als *Mol.-Verb. von Durochinon mit II a* erkannt wurden. Mitunter entstand auch eine orange Verb., die die gleiche Zus. wie der Körper F. 95° hatte, u. offensichtlich eine andere Mol.-Verb. des Durochinons mit einem Monoadditionsprod. sein muß. Rk. 1 lieferte auch etwas dunkelgrüne Nadeln des *Chinhydrons des Durochinons*. Wird die Rk. 2 durchgeführt, so entstehen als feste Hauptprodd.: das Monoacetat III, das *Diacetat des Hydrodurochinons* u. ein weißes Prod. vom F. 245° u. der Zus. $C_{26}H_{28}O_4$. Dies entspricht der Addition von 2 Moll. C_6H_6 an 1 Durochinon u. Doppelacetylierung des Prod. Hierfür bestehen 3 Strukturmöglichkeiten (V, VI u. VII). Die Verb. II b reagiert mit Phenyl-MgBr zu einem Metallderiv., das bei der Zers. mit Acetylchlorid ein Diacetat F. 245° u. ein dunkles Öl liefert. Dies eliminiert V, da II b die Gruppierung $>C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ enthält. Auch VII kommt nicht in Betracht, da eine Verb. dieser Struktur

bei der Acetylierung des Prod. von Phenyl-MgBr an I oder II a oder II b entstehen würde. VI kann nicht anders, als durch 1:4-Addition an II a oder II b erhalten werden. Die Verb. I (F. 203°) reagiert mit Phenyl-MgBr, aber das Prod. gibt bei der Zers. mit HCl oder Acetylchlorid ein Öl aber kein Diacetat F. 245°. Dies läßt nur VI für dieses Diacetat übrig. Wird das Diacetat hydrolysiert, so entstehen feste Prodd., die von 110—197° schmelzen. Auch gelang eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation nicht. Hingegen wurde beim Acetylieren das Diacetat F. 245° erhalten. Die Zus. entsprach $C_{22}H_{24}O_2$. Wird VI hydrolysiert, so sollte das erste Prod. VIII sein, das sich zu IX u. X isomerisieren kann. Der wechselnde F. des festen Körpers, der beim Hydrolysieren des Diacetats entsteht, wird durch das Gleichgewicht dieser 3 Tautomeren verursacht. Alle 3 haben dieselbe Zus. u. geben das gleiche Diacetat. Als Nebenprodd. der Rk. des Chinons mit Phenyl-MgBr entstehen XI u. XII (bzw. dessen Diacetat XIII),

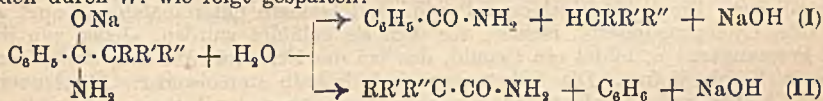


die ihren Ursprung der red. Wrkg. des Grignardreagens verdanken. Das dicke viscose Öl, das 75—80% des Rk.-Prod. ausmacht, enthält gewöhnlich ca. 20% Chinon (u. Hydrochinon oder sein Diacetat).

Versuche. 2,3,5,6-Tetramethyl-1-phenylcyclohexadien-2,5-on-4-ol-1, $C_{16}H_{18}O_2$ (I). Farblose Prismen aus A., F. 203°. — 2,3,5,6-Tetramethyl-3-phenylcyclohexadien-1,5-on-4-ol-1, $C_{16}H_{18}O_2$ (II a). Farblose Blättchen aus A., F. 150°. Reagiert nicht mit Phenyl-MgBr. Bildet eine rote Mol.-Verb. mit Durochinon. Acetat (III). Weiße Nadeln, F. 140°. Hydrolysiert mit alkoh. Kali oder Na-Äthylat zu II a. Methyläther (IV). Lange weiße Nadeln aus Methanol, F. 115°. Mol.-Verb. mit Durochinon. Rote Prismen aus A., F. 95°. Die alkoh. Lsg. hat die helle Farbe des Durochinons. — 2,3,5,6-Tetramethyl-3-phenylcyclohexen-5-dion-1,4, $C_{16}H_{18}O_2$ (II b). Gelbe Krystalle aus A., F. 142°. Reagiert mit Phenyl-MgBr unter Bldg. eines Metallderiv., das bei der Zers. mit Acetylchlorid VI vom F. 245° liefert. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Mit Semicarbazid gibt es ein stickstoffreies Isomeres vom F. 62°. Dieselbe Verb. bildet sich mit Methyljodid. Vff. betrachten die Verb. F. 62° als geometr. Isomeres. II b liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Acetophenon u. eine weiße Säure vom F. 170—172°, welche die Vff. als α,β -Dimethyl- α -phenylglybernsteinsäure ansehen; ihre Synthese gelang noch nicht. — Mol.-Verb. $C_{16}H_{18}O_2$ + Durochinon. Erhalten nach Rk. 1. Orange Verb., F. 135°. Wird beim Stehen gelb. Die Synthese der Verb. aus Durochinon u. I, II a oder II b gelang nicht. — Diadditionsverb. $C_{22}H_{24}O_2$ (VIII, IX oder X). Weiße feste Masse. F. je nach Darst. 115—197°. Beim Acetylieren entsteht nur ein Diacetat. Läßt sich nicht methylieren. Liefert mit Brom in CCl_4 HBr u. eine weiße Monobromverb., $C_{22}H_{23}O_2Br$, F. 163—164°. — 2,3,5,6-Tetramethyl-3,6-diphenylcyclohexadien-1,4-diol-1,4-diacetat, $C_{26}H_{28}O_4$ (VI). Weiße Prismen aus Chlf. + A., F. 245°. — Hydrodurochinon, F. 230°. Diacetat, F. 202°. Dibenzozat. Aus Hydrodurochinon u. Phenyl-MgBr in Ä. u. Zufügen von Benzoylchlorid. F. 259—260° aus Chlf. + A. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 869—83. Minneapolis [Minn.], Univ.) KINDSCHER.

Goro Shima, Über die elektrolytische Reduktion von Aldehyden. II. m-Nitrobenzaldehyd. Red. in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. an einer Kupferkathode liefert Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2$ (gelbliche Krystalle aus A., F. 129°; Phenylhydrazon orangef. F. 192—193°), m,m-Diaminobenzalaminohydrobenzoin $C_{28}H_{26}O_2N_2$ (gelb, amorph, $C_{28}H_{26}O_2N_2 + H_2PtCl_6$, $C_{28}H_{26}O_2N_2 + 2C_6H_3O_3N_3$) u. m-Aminobenzylalkohol C_7H_9ON (Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 92°, wird an der Luft allmählich braun). m-Aminobenzylalkohol entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei Anwendung von Bleielektroden in alkoh.-schwefelsaurer Lsg., am besten elektrolysiert man 5 g Aldehyd bei 25—35° in einem Gemisch von 100 ccm A. + 40 ccm H_2SO_4 (D. 1.2) mit einer Stromdichte von 5 Amp. auf 100 qcm. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A 11. 1—10.) Og.

Joseph Blondeau, Synthesen ausgehend vom Isopropylphenylketon. Nach HALER addieren Ketone vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot CRR'R''$ 1 Mol. NH_2Na , u. die Komplexe werden durch W. wie folgt gespalten:

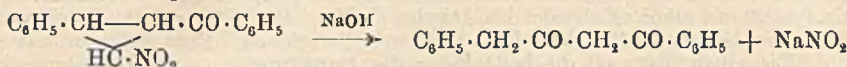
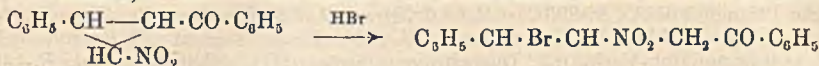


In den unten beschriebenen Beispielen erfolgt die Spaltung nach II. — Dimethyl-n-butylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_4H_9$. Isopropylphenylketon mit 1 Mol. NH_2Na u. ca. 4 Moll. Bzl. 4 Stdn. kochen, 1 Mol. n- C_4H_9J zugeben, noch 6 Stdn. kochen, W. zusetzen usw. Kp.₃₃ 160°, Kp. 268°. — 2,2-Dimethylhexanamid-(I), $C_8H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Voriges mit 2 Moll. NH_2Na in Toluol 11 Stdn. kochen, dann W. zutropfen. Blättchen, F. 92°. — Red. des Amids mit Na u. A. ergab: 1. 31% 2,2-Dimethylhexanol-(I), $C_8H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Kp.₂₉ 95°. Acetat, $C_{10}H_{20}O_2$. Phenylurethan, $C_{11}H_{23}O_2N$, Nadeln, F. 52°. — 2. 15% 2,2-Dimethyl-n-hexylamin, Kp.₂₁ 63—65°. Chloroplatinat, $(C_8H_{20}N)_2PtCl_6$. — 2,2-Dimethyldecanamid-(I), $C_8H_{17} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Dimethyl-n-octylacetophenon (APOLIT, C. 1924. II. 1910) wie oben. Kp.₁₆ 205°, Blättchen, F. 92°. — Daraus durch Red.: Sehr wenig Amin u. 30% 2,2-Dimethyldecanol-(I), $C_8H_{17} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Kp.₁₉ 134°. Phenylurethan, $C_{10}H_{21}O_2N$. — Verseifung des Amids ergab sehr wenig Säure von F. 118°. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 343—46. Sorbonne.)

LINDENBAUM.

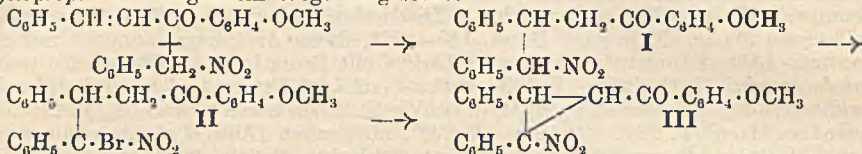
E. P. Kohler und Paul Allen jr., Studien in der Cyclopropanreihe. XI. Cyclopropanderivate mit einer mit dem Ring verknüpften tertiären Nitrogruppe. (X. vgl. C. 1922. III. 917.) Früher war gezeigt worden, daß sich Verb. mit dem Komplex

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} - \text{C} - \text{C} = \text{O}$ wie solche mit dem konjugierten System $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ verhalten. Nur Nitroverb., in denen NO_2 am Ring sitzt, bilden eine Ausnahme. Mit Säuren verbinden sie sich normal, mit Basen aber scheinen die Prodd. nicht durch Addition zu entstehen:

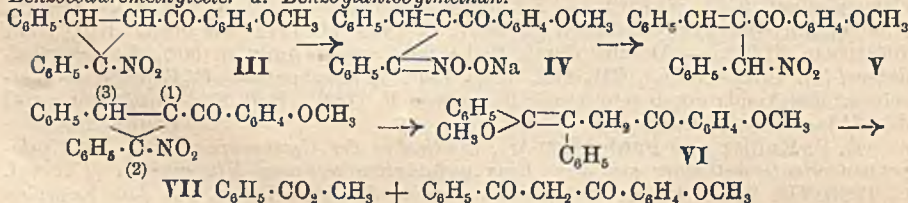


Die erste Stufe der Rk. scheint die Abspaltung von HNO_2 zu sein u. das Rk.-Prod. verdankt seine Entstehung der Instabilität des resultierenden Cyclopropanderiv. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Da nun FARMER u. INGOLD (C. 1922. III. 765) zeigten, daß Cyclopropendicarbon-säuren bei Einw. von h. Alkali in α -Ketoglutarsäure übergehen, so schien eine Nachprüfung des Mechanismus der Rk. notwendig. Es wurde 1-Nitro-1,2-diphenyl-3-anisoyl-cyclopropan auf folgendem Wege hergestellt:



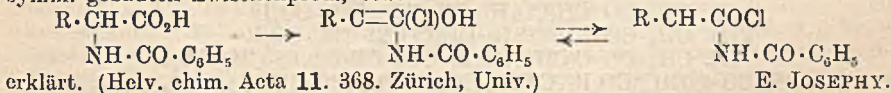
Die Addition des *Phenylnitromethan* an das ungesättigte Keton erfolgte leicht, u. die Struktur des Additionsprod. wurde durch Hydrolyse zu einem Diketon sichergestellt, das leicht zu einem Furanderiv. kondensiert werden konnte. Direkte Bromierung des Additionsprod. ergab 2 isomere α -Bromderiv., die bei der Behandlung mit HBr-absplattend. Mitteln Isoxazolinoxyde gaben. Indirekte Bromierung des Additionsprod. über das Na-Salz ergab II, die Abspaltung des HBr war aber schwierig. Selbst unter günstigsten Bedingungen entstand ein Gemisch von I u. einem Diketon, wechselnde Mengen nichtkrystallisierender Öle u. 2 Substanzen, die durch Abspaltung von HBr gebildet waren. Da keine dieser beiden Verb. ein Ozonid bildet, müssen sie 2 der 4 möglichen stereoisomeren Cyclopropanderiv. III sein. Diese Cyclopropanderiv. reagieren sehr leicht mit Basen. Kalt konz. Na-Methylat verwandelt das höher schmelzende Isomere quantitativ in die Na-Verb., die in dicken, gelben Nadeln krystallisiert. Diese Na-Verb. ergibt beim Ansäuern 2 farblose Prodd., von denen eines dieselbe Na-Verb. wieder zurückliefert, während die andere eine Na-Verb. liefert, die in gelben Prismen krystallisiert. Die beiden farblosen Prodd. sind Isomere untereinander u. sind auch mit dem Cyclopropanderiv. isomer, aus dem sie gebildet wurden. Jedes von ihnen red. Permanganat u. bildet ein Ozonid, das bei der Zers. mit W. *Benzaldehyd* neben anderen Verb. liefert. Die Substanzen sind deshalb stereoisomer. Äthylenverb., die durch Öffnen des Cyclopropanrings ohne Abspaltung der Nitrogruppe entstanden sind (III, IV, V). Offensichtlich ist der Mechanismus der Rk. zwischen Basen u. der tert. Nitrogruppe ganz anders, als die Rk. bei entsprechenden Cyclopropanderiv. mit sek. Nitrogruppe. Der Ring wird an verschiedenen Stellen gesprengt, u. das Prod. ist eine gegen Basen beständige Nitroverb. Das niedriger schmelzende Cyclopropanderiv. löst sich schnell in Na-Methylat ohne wesentliche Färbung u. die Lsg. setzt einen festen Körper ab, der weder Stickstoff noch Natrium enthält. Das Prod. red. nicht KMnO_4 , verbindet sich aber mit Ozon u. bei Zers. des Ozonids mit W. entsteht *Benzoessäuremethylester* u. *Benzoylanisoylmethan*.



Ein Vergleich der Prodd., die von den 2 Stereoisomeren erhalten wurden, zeigt, daß die Wrkg. der Alkalien auf Nitrocyclopropane überwiegend von ihrer Konfiguration abhängt. Um die Äthylenverb. V von höher schmelzenden Isomeren zu erhalten, muß der Ring zwischen C-Atom 2 u. 3 geöffnet werden. Die Äthylenverb. VI kann aber nicht aus dem niedriger schmelzenden Isomeren durch eine Ringsprengung an dieser Stelle entstehen.

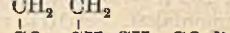
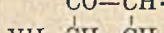
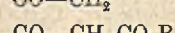
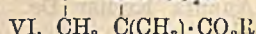
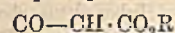
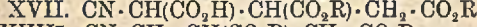
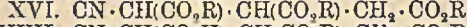
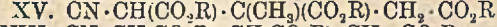
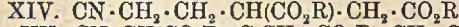
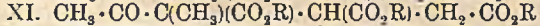
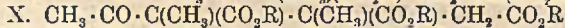
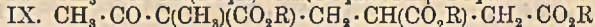
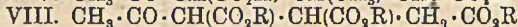
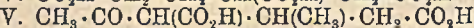
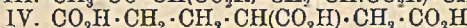
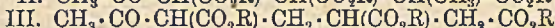
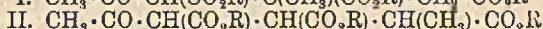
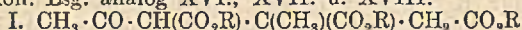
Versuche. α -Anisoyl- β , γ -diphenyl- γ -nitropropan, $C_{23}H_{21}O_4N$ (I). Weiße Nadeln aus Chf. F. 164—165°. — α -Anisoyl- β -phenyl- β -benzoyläthan, $C_{23}H_{20}O_3$. Aus vorst. Verb. durch Lösen in Na-Methylat u. Ansäuern der Lsg. mit HCl. Farblose Prismen F. 155—156°. *Dioxim*, $C_{23}H_{22}O_3N_2$. Farblose Prismen aus Methanol, F. 94—95°. — α -Anisoyl- β , γ -diphenyl- γ -nitro- γ -bromopropan, $C_{23}H_{20}O_4NBr$ (II). Aus I in Na-Methylat u. Brom. Farblose Tafeln oder Blättchen aus Chf. u. Methanol, F. 140°. Daneben entsteht etwas *Benzalacetylunisoldibromid*. — *1-Anisoyl-2,3-diphenyl-2-nitrocyclopropan*, $C_{23}H_{19}O_4N$ (III), vom F. 187° Nadeln. Läßt sich nicht ozonisieren. Liefert bei Einw. von Na-Methylat u. Schütteln des Prod. mit HCl α -Benzal- α -anisoyl- β -phenyl- β -nitroäthan, $C_{23}H_{19}O_4N$ (V) in dünnen Nadeln, F. 140°, das bei der Ozonisierung Benzaldehyd ergibt. Daneben entsteht eine *isomer. Verb.* $C_{23}H_{19}O_4N$ in Prismen aus Methanol, F. 118°. — *1-Anisoyl-2,3-diphenyl-2-nitrocyclopropan*, $C_{23}H_{19}O_4N$ (III) vom F. 137°. Nadeln oder Prismen. Läßt sich nicht ozonisieren. Bei Einw. von Basen wird HNO_3 abgespalten u. der Ring geöffnet, doch ändert sich die Natur der organ. Prodd. mit dem Reagens u. dem Lösungsmittel. In Ggw. von Methanol entsteht immer eine Methoxyverb. Bei Einw. von Na-Methylat bildet sich die gleiche Verb., das β , γ -Diphenyl- γ -methoxyallylanisylketon, $C_{23}H_{20}O_3$ (VI). Nadeln aus Methanol, F. 144—145°. Wird durch verd. Alkali nicht verändert. Bei Einw. von Säuren entsteht α -Anisoyl- β -phenyl- β -benzoyläthan oder bei Einw. von HCl das 2,3-Diphenyl-5-(p-methoxyphenyl)-furan als Hauptprod. VI gibt bei der Ozonisierung u. Zers. des Ozonids mit W. *Benzoessäuremethylester* u. *Benzoylanisoylmethan*, $C_{16}H_{15}O_3$ (VII). Blaßgelbe Blättchen, F. 129°. VII wurde auch durch Zufügen von Brom zu Benzalacetylanisol, Kochen des Dibromids mit Na-Äthylat u. Digerieren der Äthoxyverb. mit Eg. hergestellt. — Zur Darst. der VI entsprechenden Äthoxyverb. $C_{25}H_{23}O_3$ wurde das niedrig schmelzende Cyclopanderiv. mit Na-Äthylat behandelt. Farblose kub. Prismen aus A., F. 89—90°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 884—92. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

P. Karrer und M. dalla Vedova, *Notiz über eine Racemisierungserscheinung bei Aminosäurederivaten*. Vff. haben beobachtet, daß bei der Überführung opt. akt. acylierter Aminosäuren (z. B. N-Benzoyl-l-leucin N-Benzoyl-d-alanin) in die Säurechloride — Einw. von PCl_5 auf die in Acetylchlorid suspendierte oder gel. Aminosäure — völlige Racemisierung auftrat. Die ganze Rk. wickelt sich innerhalb einer Stde. bei 0° ab. Die Totalracemisierung unter diesen milden Bedingungen wird durch die Bldg. eines symm. gebauten Zwischenprod., etwa



Ananta Kumar De, *Mitteilung über eine versuchte Synthese des β -[3-Amino-phenyl]-äthylamins*. Dieses Amin wollte Vf. für synthet. Vers. in der Phenanthren-alkaloidgruppe benutzen. Die Darst. desselben ist ihm jedoch nicht gelungen. — *m-Nitrozimtsäure*, $C_9H_9O_4N$. Aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. Malonsäure in Pyridin + wenig Piperidin (Dampfbad, 1 Stde.), dann in W., mit HCl ansäuern. Nadeln, F. 201 bis 202°. — *m-Aminozimtsäure*, $C_9H_9O_4N$. Lsg. des vorigen in NH_4OH bei 90° in ammoniakal. $Fe(OH)_2$ eintropfen, noch 15 Min. auf 100° erhitzen, Filtrat mit HCl eben ansäuern. Aus A., F. 180°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{11}O_3N$. Mit sd. Acetanhydrid u. wenig Pyridin (2 Stdn.). F. 235°. — *m-Acetaminohydrozimtsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N$. Aus vorigem in verd. Alkali mit Na-Amalgam, durch Zusatz von Säure stets schwach alkal. halten, Temp.-Erhöhung vermeiden. Krusten aus verd. Essigsäure, F. 162°. — Es gelang nicht, die Säure über das Chlorid oder einen Ester in das Amid überzuführen. — *m,w-Dinitrostyrol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$. Lsg. von *m*-Nitrobenzaldehyd u. Nitromethan in A. mit wss.-alkoh. KOH tropfenweise versetzen (Temp. nicht über 5°), Eis zugeben, mit HCl ansäuern. Aus Bzl., F. 123—124°. Die Red. der Verb. gelang nicht. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 29—31. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

Prafulla Chandra Mitter und Asoke Chandra Roy, Untersuchungen über die Michaelsche Kondensation. Vff. beabsichtigten, Fumarsäureester mit Methylacetessigester nach dem MICHAELschen Verf. zu kondensieren, haben aber wegen der Kostbarkeit der Materialien die besten Bedingungen zunächst an dem leichter zugänglichen Esterpaar *Citraconsäureester* u. *Acetessigester* ermittelt u. dabei bemerkenswerte Beobachtungen gemacht. MICHAEL hat aus den beiden Estern mit NaOC_2H_5 in alkoh. Lsg. ein Kondensationsprod. (A) erhalten, welchem er Formel I. erteilt hat. Vff. erhielten nach MICHAELs Vorschrift dasselbe Prod. Als sie aber nach der Modifikation von RUHEMANN mit trockenem NaOC_2H_5 ohne A. arbeiteten, erhielten sie ein Prod. (B) von gleicher Zus., aber beträchtlich höherem Kp. Ein Ester von dem gleichen hohen Kp. (C) entstand auch bei der Kondensation mit Na in Ä. Die durch Verseifung dieser Ester erhaltenen Säuren besitzen zufällig den gleichen F. Während aber die Säuren aus B u. C keine F.-Depression miteinander geben, wird beider F. durch die Säure aus A herabgedrückt. B u. C sind also ident. u. verschieden von A. Diese Befunde haben folgende Aufklärung erfahren: Citraconsäureester wird durch NaOC_2H_5 in alkoh. Lsg. zu *Itaconsäureester* isomerisiert, u. A besitzt daher nicht Formel I., sondern III. Dieses wird unter Abspaltung des Acetyls zur bekannten Säure IV. verseift. In der Tat wurden aus Itaconsäureester u. Acetessigester mittels Na in Ä. ein Ester u. aus diesem eine Säure erhalten, welche mit A u. der Säure aus A ident. waren. Ester B (C) kann Formel I. oder II. besitzen. Da aber bei seiner Verseifung 1 CO_2H abgespalten wird, so ist I. mit einem tertiär gebundenen CO_2H wahrscheinlicher. Der Säure würde also Formel V. zukommen. — Außer den neutralen Estern I. u. III. entstehen bei diesen Kondensationen saure Prodd., u. zwar bei Verwendung von NaOC_2H_5 in überwiegender, bei Verwendung von Na in geringer Menge. Es sind das die aus I. u. III. durch Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gebildeten *Cyclohexandionderivv.* VI. u. VII., welche in Form ihrer Semicarbazone zur Analyse gebracht wurden, da sie selbst weder krystallisieren noch unzersetzt sd. — Weiter wurden folgende Kondensationen ausgeführt: *Fumarsäureester* u. *Acetessigester*. Man erhält unter allen Bedingungen den Ester VIII., da keine Isomerisierung möglich ist. — *Citraconsäureester* u. *Methylacetessigester*. Mit NaOC_2H_5 in A. bildet sich IX., mit trockenem NaOC_2H_5 X. — *Fumarsäureester* u. *Methylacetessigester* liefern XI. — In allen Fällen entstehen außerdem die entsprechenden Cyclohexandionderivv. — *Citraconsäureester* u. *Cyanessigester* liefern ebenfalls je nach Art des Kondensationsmittels verschiedene Prodd. In alkoh. Lsg. entsteht infolge Isomerisierung der neutrale Ester XII., außerdem der saure Ester XIII., welcher beim Erhitzen in CO_2 u. XIV. zerfällt. Mit Na erhält man nur das n. Kondensationsprod. XV. — *Fumarsäureester* u. *Cyanessigester* liefern in alkoh. Lsg. analog XVI., XVII. u. XVIII.



Versuche. *Citraconsäureester.* Citronensäure 1 Stde. auf 150° erhitzen, schnell dest., das über 180° Übergende rektifizieren, Citraconsäureanhydrid (Kp. 210°) mit A. u. starker H_2SO_4 verestern. — β -Methyl- γ -acelopropion- α,β,γ -tricarbonsäureester, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (I.). 1. Je 0,1 g-Mol. der Komponenten mit ca. 2 g NaOC_2H_5 (im Vakuum bei 180° getrocknet) unter Rückfluß 6 Stdn. auf ca. 130° erhitzen, dann entweder W. zusetzen, Öl in Ä. aufnehmen (VI. bleibt in der wss. Lsg.), oder ohne W.-Zusatz ansäuern, in Ä. aufnehmen, daraus VI. mit Soda ausziehen. 2. Na-Pulver in Ä. mit Acetessigester umsetzen, Citraconsäureester auf einmal zugeben, 3–4 Stdn. kochen,

W. zugeben usw. Kp.₆ 182°. — *Monosemicarbazone des 1-Methylcyclohexandion-(3,5)-dicarbonsäureesters-(1,6)*, C₁₄H₂₁O₆N₃ (nach VI.). Das bei der Darst. von I. aus den alkal. Lsgg. gewonnene Prod. (viscoses Öl) 4 Stdn. mit Semicarbazidacetat erhitzen. Aus W., F. 237°. — *δ-Acetobutan-α,β,δ-tricarbonsäureester*, C₁₅H₂₄O₇ (III.). Lsg. von 4,6 g Na in 50 ccm A. mit je 0,2 g-Mol. der Komponenten versetzen, 8 Stdn. kochen, W. zugeben, weiter wie oben. Kp.₈ 164°. — *Semicarbazone des 1-Carbäthoxycyclohexandion-(4,6)-essigesters-(3)*, C₁₄H₂₁O₆N₃ (nach VII.), F. 251°. — Verseifung der Ester erfolgt mit HCl (1:2) auf Wasserbad (5 Stdn.); dann möglichst ganz eindampfen, aus Essigeste-PAC. umkristallisieren. Aus I.: *β-Methyl-γ-acetopropan-α,γ-dicarbon-säure*, C₈H₁₂O₅ (V.), F. 119—120°. Aus III.: *Butan-α,β,δ-tricarbonsäure*, C₇H₁₀O₆ (IV.), F. 119—120°. — *γ-Acetopropan-α,β,γ-tricarbonsäureester*, C₁₁H₂₂O₇ (VIII.), Kp.₄ 145°. — *Semicarbazone des Cyclohexandion-(4,6)-dicarbonsäureesters-(1,2)*, C₁₃H₁₉O₆N₃, — *δ-Methyl-δ-acetobutan-α,β,δ-tricarbonsäureester*, C₁₆H₂₆O₇ (IX.), Kp.₉ 175°. — *Semicarbazone des 1-Methyl-1-carbäthoxycyclohexandion-(4,6)-essigesters-(3)*, C₁₅H₂₃O₆N₃, F. 247°. — *β,γ-Dimethyl-γ-acetopropan-α,β,γ-tricarbonsäureester*, C₁₆H₂₆O₇ (X.), Kp.₉ 185°. — *Semicarbazone des 1,2-Dimethylcyclohexandion-(4,6)-dicarbonsäureesters-(1,2)*, C₁₅H₂₃O₆N₃, F. 235°. — *γ-Methyl-γ-acetopropan-α,β,γ-tricarbonsäureester*, C₁₅H₂₄O₇ (XI.), Kp.₅ 149°. — *Semicarbazone des 1-Methylcyclohexandion-(4,6)-dicarbonsäureesters-(1,2)*, C₁₄H₂₁O₆N₃, F. 240°. — *δ-Cyanbutan-α,β,δ-tricarbonsäureester*, C₁₄H₂₁O₆N (XII.). Nach 7—8-std. Kochen mit HCl ansäuern, ausäthern, sauren Ester (XIII.) mit Soda ausziehen. Kp.₅ 170°. — *δ-Cyanbutan-α,β-dicarbonsäureester*, C₁₁H₁₇O₄N (XIV.). Rohes XIII. (viscoses Öl) unter at-Druck erhitzen. Kp. 286°. — *β-Methyl-γ-cyanpropan-α,β,γ-tricarbonsäure-ester*, C₁₄H₂₁O₆N (XV.). Mit Na in sd. Bzl. Kp.₆ 190°. — Bei der Verseifung mit HCl erhält man aus XII. u. XIV. die Säure IV., aus XV. *β-Methyltricarballensäure*, F. 160 bis 162°. — *γ-Cyanpropan-α,β,γ-tricarbonsäureester*, C₁₃H₁₉O₆N (XVI.), Kp.₇ 167°. — *γ-Cyanpropan-α,β-dicarbonsäureester*, C₁₀H₁₅O₄N (XVIII.). Aus rohem XVII. Kp. 282°. — Beide werden zu *Tricarballensäure* (F. 159—160°) verseift. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 33—48. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

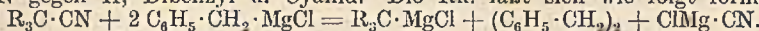
Paul Levy, *Über Coniferenharzsäuren*. Die als *Dioxydextropimarsäure* identifizierte *Dioxysäure aus Steelescher Abietinsäure* (vgl. C. 1927. II. 2298) wird auch bei der Oxydation von Abietinsäure (erhalten nach D. R. P. 221 889) oder von rohem amerikan. Kolophonium gewonnen, woraus hervorgeht, daß die bisher als einheitlich angesehenen Abietinsäuren immer noch Anteile von isomeren Harzsäuren enthalten. Unter den katalyt. Hydrierungsprodd. von Abietinsäure (aus amerikan. Terpentin) wird *Dihydrodextropimarsäure* gefunden. Die Einheitlichkeit der vom Vf. bei der Oxydation der Coniferenharzsäuren erhaltenen Dioxysäure u. Tetraoxysäuren wird durch besondere Verss. sichergestellt.

Versuche. (Unter Mitarbeit von **H. Brunotte** u. **H. Raalf**.) *Na-Abietinat*, C₂₀H₂₉O₂Na, Darst. nach D. R. P. mit gewissen Abänderungen. Dieses Präparat wird 1. mit überschüssigem KMnO₄ nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 4305 [1909] oxydiert; die Weiterverarbeitung geschieht in etwas modifizierter Form über die Ba-Salze u. nach RAALF u. LEVY (C. 1926. II. 752): es entsteht *Tetraoxyabietinsäure*, C₂₀H₃₄O₆, aus Aceton, F. 251—252°, [α]_D¹⁵ = -42,51° (0,1235 g in 25 ccm absol. A.); bei einer Säure, die direkt aus der Acetonlsg. der nach dem Abblasen der Fettsäuren mit W-Dampf hinterbleibenden Harzmasse erhalten war, wird gefunden: F. 249—251°, [α]_D¹⁵ = -60,81° (0,2878 g in 25 ccm absol. A.). — 2. Mit der nach der Gleichung C₂₀H₃₀O₂ + 2 H₂O + 2 O berechneten Menge KMnO₄ nach dem Verf. von RUZICKA (C. 1924. I. 1922) oxydiert; dabei entsteht *Dioxydextropimarsäure*, C₂₀H₃₂O₄, F. 222 bis 224° (aus wss. A.), u. *Tetraoxyabietinsäure*, F. 250° (aus A.), nicht aber die von RUZICKA beschriebene Dioxysäure. Die gleiche Dioxydextropimarsäure erhält man bei der Oxydation von STEELEScher Abietinsäure sowie von Kolophonium nach dem unter 2. angegebenen Verf., aus A. Nadelchen, F. 222—224° (Sintern bei 220°). — Die Trennung der bei der Oxydation von Kolophonium entstehenden linksdrehenden von den opt. inaktiven Tetraoxysäuren gelingt am besten über die NH₄-Salze; das NH₄-Salz der inaktiven Tetraoxysäure vom F. 209—210° ist weit schwieriger in überschüssigem NH₃ l. als das NH₄-Salz der Tetraoxysäure vom F. 250—251°. — *Dihydrod-pimarsäure*, C₂₀H₃₂O₂, katalyt. Hydrierung von Abietinsäure, F. 133—143°, mit Pt-Mohr in A., aus A. Krystalle, F. 239—241°, [α]_D¹⁵ = +19,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 616—23. Aachen, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.

Ramart-Lucas und **F. Salmon-Legagneur**, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf trisubstituierte Acetonitrile*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad.

Sciences vgl. C. 1927. I. 1444. Nachzutragen ist: Die Oxime der Ketone erhält man leicht aus den Ketimidsalzen mit NH_2OH , HCl u. Na-Acetat , auch dann, wenn die Ketone selbst unter gleichen Bedingungen nicht reagieren. — *Trimethylacetophenonimidhydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Aus der äth. Lsg. mit HCl-Gas . Aus $\text{Chlf.} + \text{Ä.}$, F. 234 bis 235°, sehr unbeständig. — *Isopropylidiphenylacetoneitril*, Kp. 193—195°, Blättchen aus A. , F. 59°. — *Isopropylidiphenylacetophenonimidhydrobromid*, F. unscharf gegen 250° (Zers.), wurde durch mehrtägiges Erhitzen mit 2 Moll. Na-Acetat in Eg. auf 100° hydrolysiert. — *Isopropylidiphenylacetophenonoxim*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ON}$, Nadelchen aus A. , F. 163—164°. — *Diphenylbenzylacetoneitril* reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in sd. Xylol so gut wie nicht. Außer sehr wenig eines Prod. von F. 153—154° u. der möglichen Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ wurde fast das gesamte Nitril zurückgewonnen. Dagegen reagiert es — ebenso wie *Triphenylacetoneitril* — mit Benzyl-MgCl (3—5 Moll.) in Toluol oder Xylol , allerdings in ganz anderer Weise. Es entstehen keine Ketone, sondern die Nitrile werden gespalten, u. als Endprod. erhält man einen KW-stoff, gebildet durch Austausch von CN gegen H , $\text{Dibenzyl u. Cyanid}$. Die Rk. läßt sich wie folgt formulieren:



Weitere theoret. Erörterungen im Sinne von PERRIN (C. 1927. II. 2357) vgl. Original. So wurden aus obigen Nitrilen ca. 70% α, α, β -Triphenyläthan (F. 54°) bzw. *Triphenylmethan* erhalten. Das Cyanid läßt sich in der wss. Schicht wie üblich nachweisen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 321—29.) LINDENBAUM.

Marius Badoche, Äthylenisomerie der β -*p*-Tolylbenzalacetophenone. Nach den Unterss. von DUFRAISSE u. Mitarbeitern in der Benzalacetophenonreihe scheint das gleichzeitige Auftreten der beiden Stereoisomeren bei der Herst. einer Äthylenbindung weniger von der Art der erzeugenden Rk. als besonders von der Natur der an der Äthylenfunktion haftenden Gruppen abzuhängen. Liegt ein Mol. von geeigneter Konst. vor, so erhält man — unabhängig von seiner Bildungsweise — leicht beide Isomere. Ein derartig günstiges Beispiel fand Vf. auch im β -*p*-Tolylbenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Dasselbe wurde auf 2 gänzlich verschiedenen Wegen dargestellt u. in beiden Fällen als Gemisch der leicht trennbaren Isomeren erhalten. — Über die verschiedenen Faktoren, welche die Bldg. der Isomeren beeinflussen, läßt sich vorläufig noch nichts Sicheres aussagen.

Versuche. *Phenyl-p-tolyl-[phenyläthynyl]-carbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{OH})(\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr-Lsg.}$ unter Kühlung mit äth. Lsg. von Phenylacetylen versetzen, bis zur beendeten Gasentw. erwärmen, unter Kühlung äth. Lsg. von *p*-Methylbenzophenon zusetzen, 1 Stde. kochen usw. Gelbbraunes, sehr viscoses Öl, Kp._{0,7} 205°. — β -*p*-Tolylbenzalacetophenon (Isomerenmisch.). Voriges in A. mit konz. H_2SO_4 1 Stde. kochen (vgl. dazu MOUREU, DUFRAISSE u. MACKALL, C. 1923. III. 1611), beim Abkühlen erhaltene Krystalle mit $\text{NaHCO}_3\text{-Lsg.}$, W. u. A. waschen. U. Mk. sind beide Isomere deutlich zu erkennen. — *Isomeres A*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus der h. gesätt. alkoh. Lsg. fallen im Eisschrank während 48 Stdn. derbe Krystalle (A) u. Nadeln (B) aus. Letztere werden durch Waschen mit lauwarmem A. entfernt, Waschl. mit Mutterlauge vereinigt, eingengt, wieder krystallisieren gelassen usw., bis die Lsg. an A. verarmt ist. Hellgelbe Krystalle aus A. , F. 109,5—110,5°. — *Isomeres B*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus den Mutterlauge unter Benutzung des Verf. von DUFRAISSE (C. 1925. I. 370). Citronengelbe Nadeln, F. 85—86°, wenig haltbar, nach einigen Tagen bei 77° zu trüber Fl. schm., welche erst bei 88° klar wird. — B wandelt sich leicht u. fast quantitativ in A um 1. durch Sonnenbelichtung in alkoh. Suspension, 2. durch Kochen der alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen konz. HCl . Umwandlung von A in B gelingt teilweise (vielleicht zu 10%) durch 10 Min. langes Erhitzen mit Spur J im Rohr auf 120—130°, Aufnehmen in Ä. , Waschen mit Thiosulfat usw. Man erhält Nadeln von F. 70—72°. — *p*-Tolylphenyl- α -brompropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus α -Brombenzalacetophenon u. *p*-Tolyl-MgBr. Nadeln aus $\text{A.}\cdot\text{Ä.}$, F. 134—135° (bloc). — Zur Überführung desselben in β -*p*-Tolylbenzalacetophenon (Isomerenmisch.) erhitzt man 8 g mit 10 g Chinolin 15 Min. auf 185—190°, gießt in W. , säuert mit verd. H_2SO_4 an, äthert aus usw. Die HBr-Abspaltung gelingt weniger gut mit Pyridin. Alkoh. KOH , NaOC_2H_5 u. K-Acetat entziehen ebenfalls HBr , aber man erhält keine Spur des ungesätt. Ketons. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 337—43. Paris, Coll. de France.) LINDENBAUM.

C. Weygand, Über eine verbesserte Methode zur *C*-Methylierung von 1,3-Diketonen (mit H. Forkel) und über das Methyl-*p*-methoxydibenzoylmethan [1-*p*-Methoxyphenyl-2-methyl-3-phenylpropan-dion-(1,3)] (mit C. Bischoff). Genannte Methylierung wird nicht, wie üblich, in A. , sondern in Aceton bzw. dessen Homologen, in denen die meisten

Alkalienolate gut l. sind, vorgekommen. — *Methylbenzoylacetone*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Lsg. von P_2O_5 -trockenem Na-Benzoylacetone (C. 1927. II. 1951) in trockenem Aceton mit CH_3J 4 Stdn. kochen, abdest., Rückstand in Ä. mit W. schütteln usw. Kp.₁₁ 130—134°. Ausbeute bis 88%. — *Methyldibenzoylmethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Na-Dibenzoylmethan. Aus CH_3OH , F. 82—83° (Diketoform). Ausbeute bis 92%. — *Tribenzoylmethan*. Aus demselben mit Benzoylchlorid. F. 223—227° (Triketoform). Ausbeute 45%. — Methylierung des p-Methoxydibenzoylmethans ist Vff. mittels des Na-Salzes ebensowenig gelungen wie BRADLEY u. ROBINSON (C. 1927. I. 1008), wohl aber mittels des *K-Salzes*, $C_{16}H_{13}O_3K$. Dieses erhält man aus dem Keton u. K in sd. Ä.-Bzl. (24 Stdn.). Nach Abdest. gelbes Krystallpulver aus Bzl. — *Methyl-p-methoxydibenzoylmethan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem P_2O_5 -trockenem K-Salz wie oben, bis Probe mit $FeCl_3$ keine Enolrk. mehr gibt. Nadeln aus Bzl., F. 68°, an der Luft zerfließend, nach Vakuumdest. (Kp.₁₂ 249°) F. 71,5—72°, nicht mehr zerfließend. Keine $FeCl_3$ -Rk., also *Diketoform*. Die *Enolform* entsteht durch $\frac{1}{2}$ -std. Behandeln mit 1 Mol. $NaOCH_3$ -Lsg. u. Gießen des gelben Filtrats in eisgekühlte 10-n. H_2SO_4 als gelbliches Prod. von F. 80°. Mit $FeCl_3$ blauviolett. *Cu-Salz*, $C_{24}H_{20}O_6Cu$, F. 178°. Beim Umkrystallisieren entsteht wieder die *Diketoform*. — Obige Autoren wollen dasselbe Diketon auf anderem Wege erhalten haben u. beschreiben es als „ α -Anisoylpropiophenon“. Dieses Prod. hat aber ganz andere Eigg. u. gibt besonders nicht die blauviolette $FeCl_3$ -Rk. der methylierten, sondern die blutrote der nicht methylierten 1,3-Diketone; ferner sind die Analysenwerte zu niedrig. Daß die Verb. der Vff. obiges Diketon ist, folgt auch daraus, daß sie mit Phenylhydrazin die beiden zu erwartenden Pyrazole liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 687—90. Leipzig, Univ.)

LINDENBAUM.

A. Korczynski und **A. Nowakowski**, *Beitrag zur Kenntnis der Darstellung von Phenolketonen nach dem Verfahren von Hoesch*. Vorliegende Unterss. bewegen sich ungefähr in der gleichen Richtung wie diejenigen von HOUBEN u. FISCHER (C. 1927. I. 739. II. 2387), jedoch mit dem Unterschied, daß Vff. negativ substituierte aromat. Nitrile zu ihren Synthesen benutzen. Mit Anisol u. Diphenyläther kondensieren sich diese Nitrile nicht, wohl aber mit Resorcin u. den dreiwertigen Phenolen. Weder Brenzcatechin u. Hydrochinon selbst noch ihre Äther kondensieren sich mit Acetonitril, Benzonitril u. p-Chlorbenzonitril. Besonders reaktionsfähig ist Oxyhydrochinon. — Anisol u. Diphenyläther liefern mit Acetonitril u. HCl Molekülverb.

Versuche. Verb. (C_6H_5)₂O, $CH_3 \cdot CN$, 2 HCl . Äth. Lsg. von Acetonitril u. Diphenyläther bei 0—5° mit HCl sättigen, 2 Tage in Eis stehen lassen, Krystalle schnell mit Ä. waschen, über $CaCl_2$ trocknen. F. 124—126° (Zers.), äußerst hygroskop., unl. in Ä., $PAc.$, ll. in $W.$, $A.$, $Eg.$, $Chlf.$ unter Zerfall in die Komponenten. Durch Zusatz von etwas $ZnCl_2$ wird die Ausbeute wesentlich erhöht. — Verb. $C_6H_5 \cdot OCH_3$, $CH_3 \cdot CN$, 2 HCl . Aus Anisol. Öliges Rohprod. mehrfach mit trockenem Ä. unter Kühlung durcharbeiten. F. 104—112° (Zers.), sonst wie voriges. — Acetonitril u. Diphenyläther liefern auch in Bzl. bei 80° oder in Amyläther bei 100° kein Keton. — *p-Nitrobenzoresorcinimidhydrochlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH, HCl) \cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus p-Nitrobenzonitril, Resorcin u. $ZnCl_2$ mit HCl -Gas in Ä. Gelbe Nadeln aus 10%ig. HCl von 50%, l. in $Eg.$, mit Ä. fällbar. — *p-Nitrobenzoresorcin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus vorigem mit sd. $W.$ oder $A.$ + $W.$ F. 200°. Alkal. Lsgg. tiefrot. Mit $FeCl_3$ in $A.$ rotbraun. — *p-Brombenzoresorcinimidhydrochlorid*, $C_{13}H_{11}O_2NClBr$. Mit p-Brombenzonitril. Gelbe Nadelchen. — *p-Brombenzoresorcin*, $C_{13}H_9O_2Br$, gelbe Nadeln aus verd. $A.$ oder $W.$ Alkal. Lsgg. tiefgelb. Mit $FeCl_3$ violett. — *p-Nitrobenzophloroglucin*, $C_{13}H_9O_4N$. Aus p-Nitrobenzonitril u. Phloroglucin. Ketimidsalz mit sd. $W.$ zers. Tiefgelbe Nadeln aus $W.$, F. 244—245°. Alkal. Lsgg. tiefrot. Mit $FeCl_3$ blau. — *4'-Chlor-2,4,5-trioxybenzophenon*, $C_{13}H_9O_4Cl$. Aus p-Chlorbenzonitril u. Oxyhydrochinon. Nach 4 Tagen viscoses Ketimidsalz mit sd. $W.$ im CO_2 -Strom zers. Tiefgelbe Nadeln aus verd. $A.$, F. 260°. Alkal. Lsgg. gelb. Mit $FeCl_3$ tiefgelb. — *4'-Chlor-2,3,4-trioxybenzophenon*, $C_{13}H_9O_4Cl$. Mit Pyrogallol. Gelbliche Nadeln aus verd. $A.$, F. 157—158°. — *2,4,5,3',4'-Pentaoxybenzophenon*, $C_{13}H_9O_6$, ein Isomeres des Maclurins. Aus dem Diacetat des Protocatechusäurenitrils u. Oxyhydrochinon in Ä. + etwas $Chlf.$ Nach 8 Tagen öliges Prod. durch kurzes Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 überführen in das *Ketimidsulfat*, $(C_{13}H_{11}O_5N)_2$, H_2SO_4 , tiefgelbe Blättchen aus $W.$ oder $Eg.$, dieses mit sd. $W.$ zers. Gelbe Nadeln aus verd. $A.$, F. 242°. Alkal. Lsgg. tiefrot. Mit $FeCl_3$ grün. — *4'-Oxy-2,4,6,3'-tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Aus Vanillinsäurenitril u. Phloroglucin-trimethyläther. Rohes Ketimidsalz mit $W.$ u. einigen Tropfen NH_4OH kochen, Nd.

in 4-n. KOH lösen, mit verd. HCl neutralisieren. Man erhält so das freie *Ketimid*, $C_{17}H_{19}O_5N$. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{20}O_5NCl$, mit h. 5-n. HCl, ll. in k. W., durch sd. W. wieder zum *Ketimid* hydrolysiert. *Sulfat*, $(C_{17}H_{19}O_5N)_2 \cdot H_2SO_4$, gelbe Blättchen aus 15%ig. H_2SO_4 . Dieses liefert mit sd. W. das *Keton*, Blättchen aus 80%ig. Essigsäure, F. 242°. Alkal. Lsgg. gelb. Mit $FeCl_3$ rotbraun. — 2',6'-*Dimethoxy-2,4,6-trioxybenzophenon*, $C_{15}H_{13}O_6$. Aus 2,6-Dimethoxybenzonnitril u. Phloroglucin. Bräunliche Krystalle aus verd. A., F. 216—218°. Alkal. Lsgg. gelb. Mit $FeCl_3$ tiefblau. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 329—37. Posen, Univ.) LINDENBAUM.

John Read und William Galloway Reid, *Die vollständige optische Auflösung von Racemformen von Säuren und Basen*. (Vgl. C. 1928. I. 2374.) Opt. Auflösung der *Traubensäure*. Durch Behandlung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Cinchonin kristallisiert zuerst das Cinchoninsalz der *l-Weinsäure*, schwach verunreinigt mit dem Salz der *d-Säure*. Aus den Mutterlaugen mit einem weiteren Mol. Cinchonin das Salz der *d-Säure*. Ausbeuten 75% bzw. 55% der Theorie. Zur Abtrennung der *d-Weinsäure* eignet sich besser das *d-Oxyhydrindamin*. Bei Verwendung von 1 Mol. dieser Base auf 1 Mol. Traubensäure kristallisiert das saure Salz der *d-Weinsäure*, aus W. Nadeln von $[\alpha]_D = +49,4^{\circ}$ (W.; $c = 0,85$). Bei Anwendung der doppelten Menge der Base erhält man das *n-Salz der d-Weinsäure* in Nadeln von $[\alpha]_D = +48,5^{\circ}$ (W.; $c = 0,85$). Beide Tartrate zers. sich ohne zu schm. bei ca. 200°. — Auflösung von *d,l-Oxyhydrindamin*. Bei Verwendung von $d\text{-}\alpha$ -Bromcampher- π -sulfonsäure erhält man das Salz der *d-Base*, vom F. 157° u. $[\alpha]_D^{15} = +71,7^{\circ}$ (W.; $c = 1$). Verwendet man auf 1 Mol. der Base 0,5 Mol. des NH_4 -Salzes der $d\text{-}\alpha$ -Bromcampher- π -sulfonsäure, so erhält man das Salz der *l-Base* von $[\alpha]_D = +49,9^{\circ}$. Aus den Mutterlaugen kristallisiert auf Zusatz von 0,33 Mol. des NH_4 -Salzes der Sulfonsäure das Salz der *d-Base* sofort rein aus. — Auflösung der *d,l-Campher-10-sulfonsäure*. Die Säure wird zur Hälfte mit NH_3 , zur anderen Hälfte mit Brucin neutralisiert. Das Filtrat von dem ersten Brucinsalzd. wird mit $\frac{1}{4}$ Mol. Brucinhydrochlorid behandelt, u. gibt das Salz der *l-Säure*. Aus dem Filtrat dieser Fraktion erhält man bei nochmaliger Behandlung mit $\frac{1}{4}$ Mol. Brucinhydrochlorid fast reines *Brucinsalz der l-Säure* u. daraus das NH_4 -Salz der *l-Campher-10-sulfonsäure* von $[\alpha]_D = -19,3^{\circ}$. Wesentlich ist bei allen diesen Trennungen, daß die Lsgg. mit opt. reinem Salz angeimpft werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 8—11. Univ. of St. Andrews.) OHLE.

Henry de Laszlo, *Die Beziehungen zwischen einigen physikalischen Eigenschaften und der Konstitution bestimmter Naphthalinderivate*. Die Unters. der Absorptionsspektren der verschiedenen *Dichlornaphthaline* ergab, daß die Strukturformel für diese Verbb. folgende Bedingungen erfüllen muß. Beide Hälften des Mol. sind in der Struktur symm. Die 4 α -Stellungen sind opt. gleich. Die beiden Paare von β -Stellungen $\beta_2\beta_1$ u. $\beta_2\beta_6$ sind nicht ganz äquivalent, die Glieder jedes Paares sind aber zueinander gleich. Alle Isomere zeigen 2 Frequenzintervalle. Das größere nähert sich stark dem für *Naphthalin* gefundenen, u. das kleinere ändert sich beträchtlich mit der Stellung der Substituenten. Der F. der $\beta_2\beta_6$ -Verbb. ist bei einer großen Zahl disubstituierter Naphthaline der höchste unter den Isomeren. Die unsymm. α,β -Deriv. haben einen niedrigeren F. als die symm. β,β - u. α,α -Verbb. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 892—904. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Gilbert T. Morgan und Harold Ainsworth Harrison, *2-Nitroacenaphthen*. Eine Korrektur. Die von MORGAN u. SHEASBY (C. 1926. I. 85) als 2-Nitro- u. 2-Aminoacenaphthen beschriebenen Verbb. sind als Mol.-Verbb. von 4-Nitro- u. 4-Aminoacenaphthen mit *Acenaphthen* aufzufassen. 2-Nitroacenaphthen vom F. 151° wird bei der wasserfreien Nitrierung von Acenaphthen erhalten u. entsteht bei der gewöhnlichen Nitrierung in einer Ausbeute von 3%. Es läßt sich durch Red. zum 2-Aminoacenaphthen vom F. 81° leicht identifizieren. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 16.) OHLE.

A. Korczynski, *Über 2-Jodfluoren*. Erwidern an CHANUSSOT (C. 1928. I. 1185) u. COURTOT u. VIGNATI (C. 1927. I. 2417). Vf. u. Mitarbeiter (C. 1927. II. 415) haben die Bldg. von 2-Jodfluoren nach SANDMEYER ebenfalls beobachtet, dieses Verf. jedoch wegen des l. c. beschriebenen viel besseren fallen gelassen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 346.) LINDENBAUM.

Prafulla Chandra Mitter und Priyalal Gupta, *Rubiadin*. II. *Synthese des 2-Methyl-1,3-dioxyanthrachinons*. (I. vgl. C. 1928. I. 2085.) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI (Journ. chem. Soc., London 63 [1893]. 969) haben für *Rubiadin* die Formel des oben genannten Anthrachinonderiv. verworfen. Nun kann aber bei der Synthese des letzteren aus 2,6-Dioxy-p-toluylsäure u. Benzoesäure leicht aus 2 Moll. der ersteren Säure ein Dimethylantrachryson als Nebenprod. entstehen, welches den F. beeinflusst.

Vf. haben daher die Synthese mit sehr viel Benzoesäure wiederholt u. so die Bldg. des Anthrachrysonderiv. fast ganz verhindert. Das erhaltene *2-Methyl-1,3-dioxyanthrachinon* war ident. mit Rubiadin. Wegen größerer Reinheit wurde der F., auch für das Acetylderiv., etwas höher gefunden, als obige Autoren angeben.

Versuche. *2,6-Dioxy-p-toluylsäure*. p-Toluylsäure, gemischt mit P_2O_5 , mit rauchender H_2SO_4 im Rohr 3—4 Stdn. auf 210—220°, 1 Stde. auf 250° erhitzen. Überführung in das Ba-, dann K-Salz. Letzteres in geschm. KOH bei 210—220° eintragen, Temp. allmählich auf 260° erhöhen. Wss. Lsg. ansäuern, ausäthern, Ä.-Rückstand nach Abpressen mit wenig Toluol ausziehen. F. 175—176°. — Der in Toluol wl. Rückstand ist *Oxyterephthalsäure*. Nach Reinigung über das Ba-Salz übergeführt in den *Dimethylester*, $C_{10}H_{10}O_6$, Krystalle aus CH_3OH , F. 93°. — *2-Methyl-1,3-dioxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_4$. 4 g Dioxytoluylsäure, 32 g Benzoesäure u. 200 g konz. H_2SO_4 15 Stdn. auf 120° erhitzen, Benzoesäure mit W.-Dampf entfernen. Hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 290°. H_2SO_4 -Lsg. orangegeb. — *Diacylderiv.* Mit sd. Acetanhydrid u. einigen Tropfen Pyridin (6 Stdn.). Krystalle aus A., F. 225°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 25—28. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

R. Takamoto, Zur „Vorläufigen Mitteilung von Herrn N. Williams über die Reduktion einiger Furanderivate“. Das von KEIMATSU u. TAKAMOTO (C. 1927. II. 1029) beschriebene Verf. zur Darst. von *Tetrahydro- α -furfurylamin* u. *ϵ -Oxy-n-amylin* aus α -Furfurylamin ist den von WILLIAMS (C. 1928. I. 347) angegebenen beiden Verff. bei weitem überlegen, da es bei kurzer Hydrierungsdauer in scharf abgegrenzten Stufen fast quantitative Ausbeuten liefert. Für die Hydrierung des α -Furfurylamins gibt WILLIAMS keine Rk.-Dauer an. Die Ausbeuten aus Tetrahydrofurfuraldoxim sind minimal. Ferner fehlen bei WILLIAMS die FF. der Salze. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 21—22.)

LINDENBAUM.

R. Takamoto, *Elektrosynthese des Tetrahydrofuryläthylamins*. Zunächst hat Vf. die Darst. des *Furyl-(2)-äthylamins*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, erheblich verbessert, indem er Furylnitroäthylen (THIELE u. LANDERS, LIEBIGS Ann. 369. 303) elektrolyt. reduziert hat. Als Kathodenfl. dient eine Lsg. des letzteren in A.-Eg. (2:1), versetzt mit H_2SO_4 (D. 1,2), als Kathode eine amalgamierte Nickelplatte, als Anodenfl. H_2SO_4 (D. 1,1), als Anode eine Bleiplatte. Temp. der Kathodenfl. 30—35°, Stromdichte 4—4,5 Amp. Zur Red. von 20 g waren 76—77 Ampèrestdn. nötig. Das Amin zeigte $Kp_{19,5}$ 26,5°, Kp_{754} 159°. Ausbeute 91%. *Pikrolonat*, F. 204°. *Oxalat*, Nadeln, F. 171 bis 172°. — *Tetrahydrofuryläthylamin*. Durch Hydrierung des Oxalats in Ggw. von PtO_2 . $Kp_{20,3}$ 34—35°, Kp_{754} 173°. Ausbeute 91%. *Pikrolonat*, F. 175°. *Pikrat*, F. 129°. *Oxalat*, Nadeln, F. 145—146°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 22—24.) LB.

Chuchi Okinaka, *Über Glutaminsäure. Studien über Proteine*. V. (IV. vgl. KOMATSU u. OKINAKA, C. 1927. II. 2200). Wird *Glutaminsäurediäthylester* (Kp_5 130,5°, D_{17}^{20} 1,0816; $[\alpha]_D^{20} = 16,66^\circ$) 5 Tage stehen lassen u. dann dest., so geht unter 3 mm bei 161° eine Fraktion mit den Eigg. des *l-Pyrrolidioncarbonsäurediäthylesters* (D_{17}^{20} 1,00747; $[\alpha]_D^{20} = -8,60^\circ$, in wss. Lsg. — 2,5°) über. Wird eine wss. Lsg. von Glutaminsäurediäthylester 10 Stdn. auf 66° erwärmt, so entstehen *Pyrrolidioncarbonsäurediäthylester*, *Glutaminsäuremonoäthylester* (F. 164—165°) u. *l-Pyrrolidioncarbonsäure* (F. 148°). — Wird *Glutaminsäure* mit 10 Tln. W. in einem durch Ausdampfen von Alkali befreiten Glasgefäß auf 120° erhitzt, so geht sie teilweise in *l-Pyrrolidioncarbonsäure* (F. 148°) über. Bei 180—200° entsteht daneben noch *d,l-Pyrrolidioncarbonsäure* (F. 178—179°). Der Ringschluß wird durch Temp.-Steigerung u. durch verd. Alkalien begünstigt, durch starke Säuren oder Alkalien gehemmt. — Aus den Bestst. der opt. Drehung u. Rotationsdispersion von Glutaminsäure, *l-Leucin*, *Tyrosin* u. *Tyrosinäthylester* bei verschiedenen pH (vgl. Original) läßt sich ableiten, daß Glutaminsäure in Form eines inneren Salzes vorliegt, welches sehr leicht in das Lactam (*Pyrrolidioncarbonsäure*) übergeht. Die Verss. sind somit eine gewisse Bestätigung der Ansicht von TROENSEGAARD (C. 1921. I. 907) über das Vork. von *Pyrrrolabkömmlingen* in den Proteinen. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto 1927. 27—59.)

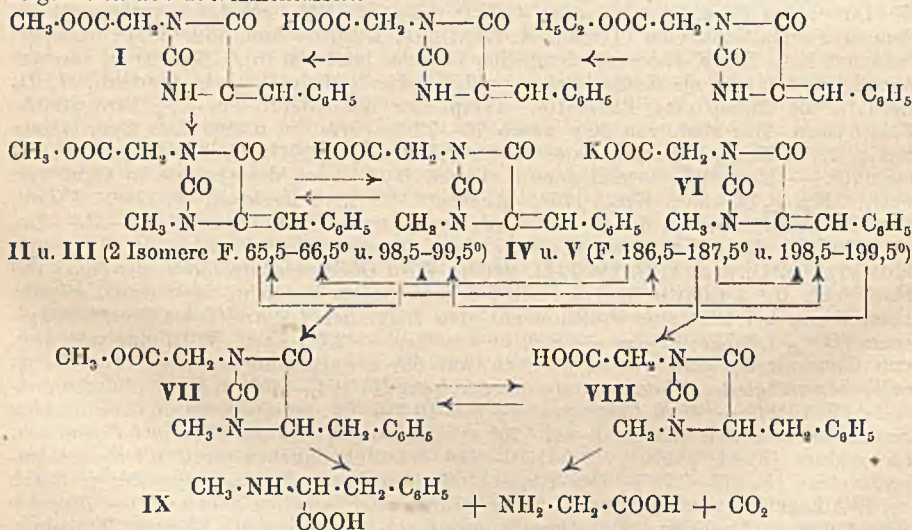
OSTERTAG.

T. Malkin und M. Nierenstein, *Zur Kenntnis des Cyanidins*. I. *Vergleichende Untersuchungen über Cyanidinchlorid und 3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavyliumchlorid*. Es wird nachgewiesen, daß das *Cyanidinchlorid* nicht mit dem *3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavyliumchlorid* (I) ident. ist, sondern als ein Isomeres dieser Verb. aufgefaßt werden muß. Denn während das *Cyanidinchlorid* mit H_2O_2 ein gelbes Oxydationsprod. liefert, das — im Gegensatz zu der Annahme von WILLSTÄTTER u. EVEREST (LIEBIGS Ann. 401. 231

[1913] — kein Flavon ist, erhält man aus I dieses Oxydationsprod. nicht. Ferner erweisen diverse Farbenrkk. bei quantitativer Ausführung die Verschiedenheit der beiden Körper. Daß letztere nicht auf Verunreinigungen oder auf molekularen Verhältnissen beruht, wird durch besondere Vers. sichergestellt.

Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl$, H_2O , 1. aus Kornblumen nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 408. 5 [1914]), 2. aus Cyaninchlorid (Rosenblätter). — *3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavylumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$, H_2O (I), nach PRATT u. ROBINSON (Journ. chem. Soc., London 127. 1189 [1925]). — Die vergleichenden Beobachtungen über die beiden Verb. (mitbearbeitet von **Christina M. Fear**) beziehen sich auf ihre Krystallformen, die Absorptionsspektren ihrer Chloride u. Farbstoffbasen, ihre Pseudobasen, ihre Löslichkeit u. Färbung in verd. HCl u. in absol. A., sowie auf die mit Na_2CO_3 u. anderen Reagenzien eintretenden Farbumschläge. Bzgl. der näheren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — *Diacetylprotocatechusäure*, Versetzen einer Lsg. von Protocatechusäure in Essigsäureanhydrid mit K_2CO_3 , aus Bzl. Nadeln, F. 162°. Daraus mittels PCl_5 : *Diacetylprotocatechusäurechlorid*, $C_{11}H_9O_5Cl$, aus viel Lsg. + wenig CCl_4 Nadeln, F. 55°. — *ω-Chlor-3,4-diacetoxyacetophenon*, $C_{12}H_{11}O_5Cl$, aus dem Säurechlorid u. Diazomethan, hellgelbe Nadeln, F. 94° (aus Lsg. + Bzl.). Seine Lsg. in Eg. wird $4\frac{1}{2}$ Stdn. mit K-Acetat erhitzt, in der erkalteten Lsg. 2,4,6-Triacetoxybenzaldehyd gel. u. HCl-Gas eingeleitet; nach 48-std. Stehen fällt man mit A., verseift mit HCl u. verarbeitet weiter nach ROBINSON u. PRATT. Das auf diese Weise über ein acetylhaltiges Zwischenprod. gewonnene 3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavylumchlorid zeigt das gleiche Verh. wie das obige, durch Entmethylieren gewonnene Präparat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 791—99. Bristol, Univ.) W. WOLFF.

Dorothy A. Hahn und **Janet Evans**, *Synthese des Polypeptidhydantoin, Glycyl-N-3-Methylphenylalaninhydantoin*. Die von den Vff. durchgeführten Rkk. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:



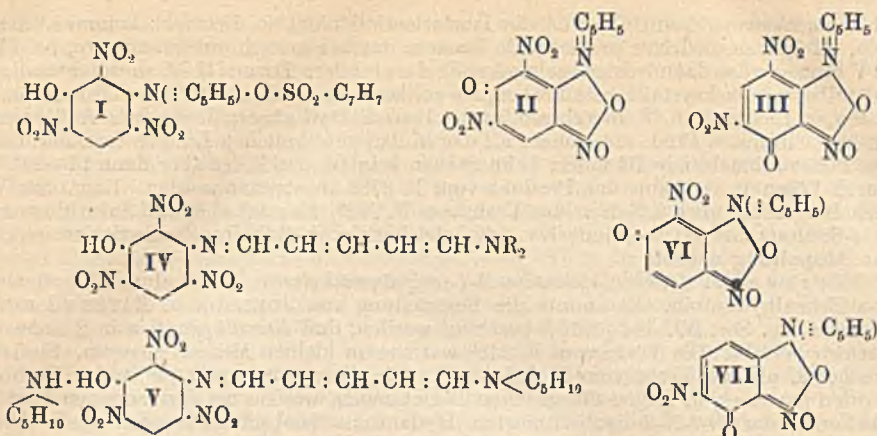
VI geht beim Ausäuern der wss. Lsg. in das niedrig schmelzende Isomere der Säure IV über. IV isomerisiert sich zu V, wenn HCl auf die verd. Lsg. in Eg. einwirkt. IV in A. mit HCl behandelt liefert das höher schmelzende Isomere III. Wird VI esterifiziert, a) mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg., b) mit Methyljodid in A., c) mit Methyljodid (Ag-Salz), so entsteht II mit niederm F., das aber unbeständig ist u. Benzaldehyd ergibt. Bei der Red. liefern II u. III die Verb. VII; IV u. V ergeben unter denselben Bedingungen VIII. Die Konstitution von VIII u. damit aller anderen Verb. ergab sich daraus, daß es bei Einw. von $Ba(OH)_2$ zu CO_2 , Glycin u. α -N-Methyl- β -phenylpropionsäure hydrolysiert wird. Weiterhin wurden die Absorptionsspektren von I, VII, IV u. V gemessen, welche zeigen, daß es sich um geometr. Isomere handelt. Weiter wurden mit IV u. V Zeiselbestimmungen durchgeführt. Es ergab sich, daß aus dem höher schmelzenden Isomeren Spuren Methyl abgespalten wurden (2% des Gesamt-methyl).

Eine Enolisierung kann also für die Isomerisation nicht in Betracht kommen. Bei II u. III ist das niedriger schmelzende Isomere das bei weitem unbeständigere, bei IV u. V hingegen ist das niedriger schmelzende die stabilere Form. II ist so unbeständig, daß selbst reinste kristallisierte Proben, die vollkommen trocken u. frei von Lösungsmitteln waren, in Licht in ein Öl übergingen, wobei Benzaldehyd abgespalten wird. Außerdem entsteht ein festes Prod. mit hohem F., das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. ist. Das höher schmelzende III liefert beim Stehen kein Öl, der F. ist aber dann 97—245°. Durch Lösen in A. kann das Produkt vom F. 278° abgetrennt werden. Lsgg. von V verhalten sich ähnlich u. liefern eine Verb. vom F. 292°. Es zeigt sich, daß Substituenten in 4-Stellung bei Hydantoinderiv., die gleichzeitig in 3-Stellung substituiert sind, zur Abspaltung neigen.

Versuche. 4-Benzalhydantoin-N-1-essigsäureäthylester. Darst. durch Alkylieren von Benzalhydantoin. Es konnte die Feststellung von JOHNSON u. BATES (Journ. Amer. chem. Soc. 37. 384 [1915]) bestätigt werden, daß Benzalhydantoin in 2 isomeren Formen besteht. Die Verb. vom F. 246° war nur in kleinen Mengen zugegen. Sie ist weniger l. als die Verb. vom F. 215—216°. Die Absorptionsspektren beider Verbb. wurden gemessen u. zeigen die gleichen Beziehungen, wie sie bei den isomeren Modifikationen der N-1-N-3-disubstituierten Hydantoinne beobachtet worden sind. Die Existenz zweier isomere 4-Benzalhydantoin-N-1-essigsäureäthylester konnten nicht bestätigt werden. — 4-Benzalhydantoin-N-1-essigsäuremethylester, $C_{13}H_{12}O_4N_2$ (I). Darst. vorst. Verb. über das K-Salz, Isolierung der freien Säure (F. 248—249°) u. Veresterung derselben. F. 180,5—181,5°. — N-3-Methyl-4-benzalhydantoin-N-1-essigsäure, $C_{13}H_{12}O_4N_2$ (IV u. V) IV wurde durch Einw. von HCl auf das Kondensationsprod. des K-4-Benzalhydantoin-N-1-acetats oder durch Ansäuern wss. Lsgg. von VI, F. 186,5—187,5°, erhalten. Liefert in Methylalkohol mit HCl III, in Eg. mit HCl die Säure V (F. 198,5—199,5°). Mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. II u. mit HJ durch Red. VIII. V kann auch aus III durch Erhitzen mit Eg. + HCl erhalten werden. V liefert bei der Esterifizierung III u. mit HJ VIII. K-Salz (VI). Aus K-4-Benzalhydantoin-N-1-acetat u. KOH in A. durch Erhitzen u. Einw. von Methyljodid auf das gebildete K-N-3-K-benzalhydantoin-N-1-acetat. Ag-Salz. Aus VI u. $AgNO_3$. Weiße Krystalle aus W. Zers.-Punkt 235°. Liefert mit KOH IV. Methylester, $C_{14}H_{14}O_4N_2$ (II). Durch Esterifizieren von IV in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. F. 65,5—66,5° aus Methanol. Liefert mit Wasserstoff (+ Pd) VII. Methylester (III). Aus IV in Methanol bei Einw. von HCl oder aus V u. II. F. 98,5—99,5°. Liefert mit Wasserstoff (+ Pd) VII u. bei der Hydrolyse V. — N-3-Methyl-4-benzylhydantoin-N-1-essigsäure, $C_{13}H_{14}O_4N_2$ (VIII). Durch Red. von II u. III, IV u. V mit HJ (+ P) oder durch Verseifen von VII. F. 136,5 bis 137,5°. Liefert bei der Esterifizierung den Methylester VII, der auch durch katalyt. Red. von II u. III erhalten werden kann (F. 93—93,5°). VIII liefert bei der Hydrolyse in Methanol mit $Ba(OH)_2$ α -N-Methyl- β -phenylpropionsäure u. Glycin. Erstere Säure (IX) wurde auch aus Malonsäureester durch Überführung in Benzylmalonester, Brombenzylmalonester, α -Brom- β -phenylpropionsäure u. Behandeln derselben mit Methylamin erhalten. — Dimethylbenzalhydantoin, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Aus Benzalhydantoin in alkoh. KOH u. Methyljodid. Rhomb. Blättchen aus A., F. 83—84°. — N-1,3-Dimethylbenzalhydantoin, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Durch Red. vorst. Verb. mit HJ (+ P). F. 86,5—87° aus Methanol. Liefert bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ Methylamin u. IX. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 806—18. South Hadley [Mass.], Mount Holyoke Coll.)

KINDSCHER.

W. Borsche und E. Feske, Über den wechselseitigen Austausch von aromatischer gebundenem Hydroxyl und Halogen. III. Mitt. (II. vgl. C. 1927. I. 1168.) Styphninsäure bildet mit Toluolsulfochlorid u. Pyridin kein Pyridiniumtoluolsulfonat, wie nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 157 [1927] zu erwarten war, sondern [2,4,6-Trinitro-3-oxyphenyl]-pyridiniumbetain (II oder III), das aus dem Anlagerungsprod. von Styphninsäuretoluol-p-sulfonester an Pyridin (I) durch Austritt von Toluolsulfonsäure entstanden ist. Analog entsteht aus 4,6-Dinitroresorcin [2,4-Dinitro-5-oxyphenyl]-pyridiniumbetain. Dagegen wird aus 2,4,6-Trinitro-3-oxydiphenylamin mit Pyridin u. Toluolsulfochlorid nur das normale Pyridiniumtoluolsulfonat erhalten, das durch h. 2-n. HCl in Toluolsulfonsäure, Pyridin u. 2,4,6-Trinitro-3-chlordiphenylamin zerlegt wird. Unter denselben Bedingungen (durch Erwärmen mit Toluolsulfochlorid in Diäthylanilin) lassen sich auch die Hydroxyle in der Aminopiokrinsäure u. im 4,6-Dinitroresorcin gegen Cl auswechseln, aber nicht im 2,4-Dinitroresorcin; dieses reagiert vielmehr wie Styphninsäure u. gibt nur einen Monotoluol-p-sulfonester.



Versuche. *Styphninsäure*; zur genauen Darst. vgl. Original, F. 174—175°. — [2,4,6-Trinitro-3-oxyphenyl]-pyridiniumbetain, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_4$ (II oder III), Lösen von Styphninsäure u. Toluol-p-sulfochlorid in Pyridin, Umfällen der entstandenen gelben Krystalle aus konz. HCl, aus sd. Nitroblz. gelbe Nadelchen, F. ca. 330° (Zers.); I. in k. rauchender HCl, vermutlich als [Trinitrooxyphenyl]-pyridiniumchlorid; eine mit diesem Chlorid möglicherweise isomere Verb. $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH})\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Cl}$ entsteht beim 3-std. Erhitzen des Betains in Eg.-HCl auf 145° in gelben Blättchen vom F. 159° (aus A.). — Mit sekundären Basen von aliph. Charakter (z. B. Diäthylamin) reagiert das Betain unter Bldg. von Salzen eines Stoffes, der als *Kondensationsprod. von 1 Mol. Glutacondialdehyd mit je 1 Mol. 2,4,6-Trinitro-3-aminophenol u. Amin (IV)* aufzufassen ist, da er beim Erwärmen mit Mineralsäuren u. a. 2,4,6-Trinitro-3-aminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_4$, F. 178° [aus A.; ein aus 2,4,6-Trinitro-3-chlorphenol dargestelltes Präparat schm. im Gegensatz zu den Angaben BLANKSMAS (C. 1919. I. 822) bei 178—179°], bildet. So entsteht durch 1-std. Kochen mit Piperidin in Methanol die Verb. V, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_6$, in 2 Modifikationen: α -Form, granatrote Nadeln, aus Methanol, F. 124—125°; β -Form, orangegelbe Blättchen, aus Methanol, F. 127 bis 128°. Sie werden durch Mineralsäuren zunächst in eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_5$, aus Methanol dunkelrote Prismen mit bläulichem Oberflächenglanz, F. 139°, darauf in 2,4,6-Trinitro-3-aminophenol verwandelt. — Dagegen liefert das Betain mit Anilin u. dessen Homologen 2,4,6-Trinitro-3-oxydiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vermutlich wieder über ein Deriv. des Glutacondialdehyds, $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hinweg, in dem $\cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch $\cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ verdrängt wird. 2,4,6-Trinitro-3-oxydiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$, Erwärmen des Betains mit Anilin, Eintragen in verd. HCl, aus verd. Aceton bräunliche Nadelchen, F. 158 bis 159°; aus dem salzsauren Filtrat vom rohen Trinitrooxydiphenylamin fällt HgCl_2 -Lsg. Phenylpyridiniumchlorid-Quecksilberchlorid, aus h. W. Nadeln, F. 145—147°. Analog 4-Methyl-2',4',6'-trinitro-3'-oxydiphenylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, aus A. ziegelrote Nadeln, F. 176—177°. Auch aus der Diäthylanilinverb. des Styphninsäuretoluol-p-sulfonesters durch Verschmelzen mit p-Toluidin erhalten. Verwendet man beim Zerlegen der Schmelze zu wenig HCl oder versäumt man aufzukochen, so fällt die p-Toluidinverb. des Phenyltolylamins, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$, aus, rote Nadeln, F. 191—193° (Zers., aus A.). — 2,4,6-Trinitro-3-chlor-diphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$, 5-std. Erhitzen von Trinitrooxydiphenylamin mit Toluol-p-sulfochlorid u. N-Diäthylanilin, Verrühren mit verd. HCl, aus A. gelbe Nadeln, F. 141—142°. — [Trinitrodiphenylaminpyridinium]-toluol-p-sulfonat, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_5\text{S}$, aus A. orangefarbene Würfel, F. 206—208°. Liefert beim Erwärmen mit 2-n. HCl Trinitrochloridiphenylamin. — 2,4,6-Trinitro-3-chloranilin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$, 3-std. Erhitzen von Aminopikrinsäure mit N-Diäthylanilin u. Toluol-p-sulfochlorid, Verrühren mit 2-n. HCl, aus A. bräunliche, violette schimmernde Blättchen, F. 185—186°. — 2,4-Dinitroresorcin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^{1,3}(\text{NO}_2)^{2,4}$, Darst. vgl. Original, F. 147—148°. Liefert beim Versetzen mit Pyridin u. Toluolsulfochlorid eine zu einem Krystallbrei erstarrende rotbraune Lsg., aus dem sich mit Methanol [2,?-Dinitro-3-oxyphenyl]-pyridinium-

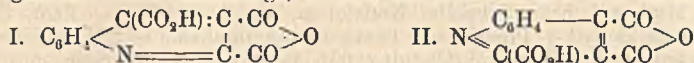
toluol-p-sulfonester, $C_{18}H_{15}O_8N_3S$, gelbe, glänzende Blättchen, F. 134°, extrahieren läßt, während die Hauptmenge als rotbraunes Krystallmehl hinterbleibt: [2, ?-Dinitro-3-oxyphe-nyl]-pyridiniumbetain, $C_{11}H_7O_5N_3$ (VI oder VII), aus Nitrobrzl. braune Kryställchen, Schwärzung bei 300°, explosionsartige Zers. um 325°. — 2, ?-Dinitro-3-chlorphenol, $C_6H_3O_3N_2Cl$, 6-std. Erhitzen des Pyridiniumbetains mit Eg.-HCl auf 145°, aus Methanol bräunlichgelbe Nadelchen, F. 112—114°. — *Verb.* $C_{21}H_{20}O_7N_6$ (= Glutakondialdehyd + Piperidin + Dinitro-m-aminophenol — 2 H_2O ; Piperidinsalz), 1-std. Erwärmen des Pyridiniumbetains mit Methanol u. Piperidin, aus Methanol braune Kryställchen, existiert in einer labilen α - u. einer stabilen β -Form vom F. 144 bis 146° bzw. 171—172°. Gibt bei der Behandlung mit HCl 3-Amino-2, ?-dinitrophenol, $C_6H_5O_6N_3$, aus Aceton + W. gelbe, blauviolett reflektierende Blättchen, F. 220 bis 222°, das auch bei der Umsetzung des Pyridiniumbetains mit Anilin, Versetzen mit HCl, entsteht; aus dem salzsauren Filtrat fällt $HgCl_2$ -Lsg. das $HgCl_2$ -Salz des Phenylpyridiniumchlorids, gelblichweiße Nadeln, F. 145° (bis 147°). — Die Aufspaltung des Pyridiniumbetains mit p-Anisidin führt neben Aminodinitrophenol zu p-Methoxyphenolpyridiniumchlorid, $C_{12}H_{12}ONCl$, aus h. W. weiße Nadelchen, F. 127 bis 129°, das als $HgCl_2$ -Doppelverb. abgeschieden u. aus ihr durch H_2S regeneriert wird. — 2,4-Dinitroresorcintoluol-p-sulfonester, $C_{13}H_{10}O_8N_3S = (NO_2)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot SO_2C_6H_4$, 1 1/2-std. Erhitzen von 2,4-Dinitroresorcin mit Toluol-p-sulfochlorid u. Diäthylanilin, Einrühren in verd. HCl, Auskochen des entstandenen Harzes mit Methanol, daraus gelblichweiße Blättchen, F. 126—127°. In Pyridin gel. verwandelt es sich in [2, ?-Dinitro-3-oxyphe-nyl]-pyridiniumbetain, beim Aufkochen mit Anilin in 2, ?-Dinitro-3-oxydiphenylamin, $C_{12}H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$, aus Methanol bräunlichgelbe Nadeln, F. 124—125°. — [3-Anilino-2, ?-dinitrophenyl]-pyridiniumtoluol-p-sulfonat, $C_{24}H_{20}O_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2N(C_6H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4$, Versetzen von Anilindinitrophenol in Pyridin mit Toluol-p-sulfochlorid, aus Methanol hellbraune Prismen, F. 116—118°. — 3-Anilino-2, ?-dinitrophenoltoluol-p-sulfonester, $C_{19}H_{15}O_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4$, 4-std. Erwärmen des Ausgangsmaterials mit Toluol-p-sulfochlorid u. Diäthylanilin, aus Methanol braungelbe Nadeln, F. 151°; vereinigt sich mit Pyridin zu einem Stoff, der aus Methanol in gelben Blättchen, F. 211 bis 213°, krystallisiert. — 4,6-Dinitroresorcin, Eintropfen von Diacetylresorcin in HNO_3 (D. 1,48) bei 10—12°, nach 24 Stdn. auf Eis gießen, Ausziehen des Nd. mit h. W. zur Entfernung von Styphninsäure, F. 214—215°. — [4,6-Dinitro-3-oxyphe-nyl]-pyridiniumbetain, $C_{11}H_7O_5N_3$, Darst. analog der 2,4-Verb. aus 2,4-Dinitroresorcin, aus Eg. oder Nitrobrzl. goldgelbe Nadelchen, die bei 320° verpuffen; 4,6 Dinitroresorcintoluol-p-sulfonester wird daneben nicht beobachtet. Beim Aufspalten mit Piperidin u. Anilin, Versetzen des Rk.-Gemisches mit verd. HCl entsteht 3-Amino-4,6-dinitrophenol, $C_6H_3O_6N_3$, aus Aceton bräunlichgelbe Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer, F. 226—227°. Beim Vers. mit Anilin läßt sich auch Phenylpyridiniumchlorid nachweisen. — N-Diäthylanilinsalz des 4,6-Dinitroresorcintoluol-p-sulfonesters, $C_{23}H_{20}O_8N_3S$, 3-std. Erwärmen von 4,6-Dinitroresorcin u. Toluol-p-sulfochlorid in Diäthylanilin, Einrühren in verd. HCl, aus Methanol gelbe, fächerartig angeordnete Platten, F. 109—110°. Daraus durch HCl der freie Ester, $C_{13}H_{10}O_8N_3S$, weiße Nadeln, F. 135°. — Wird vorstehender Vers. mit der doppelten Menge Toluol-p-sulfochlorid durchgeführt, so hinterbleibt beim Fortlösen des Diäthylanilins ein durch sd. Methanol trennbares Gemisch. Der unl. Anteil ist 2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dichlordiphenyläther, $C_{12}H_4O_4N_4Cl_2$, kaum gefärbtes Krystallmehl, F. 232—234°. Aus dem eingeeengten Filtrat davon krystallisiert 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol, $C_6H_2O_4N_2Cl_2$, F. 98—99°, das sich durch Erwärmen mit Anilin in 1,3-Dinitro-4,6-dianilinbenzol, F. 186°, verwandeln läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 690—702. Frankfurt a. M., Univ.) W. W.

N. Kishi, Über die reduktive Ringspaltung der cyclischen Ammoniumbasen. Die bisher nicht gelungene Ringspaltung des N-Methyltetrahydrochinolinjodmethylats hat Vf. auf folgenden reduktiven Wegen versucht: 1. elektrolyt.; 2. mit Zinkstaub; 3. katalyt.; 4. mit verkupfertem Zn; 5. mit Kupferwasserstoff. Verff. 1 u. 2 waren erfolglos. Von den übrigen Verff. gab 4 die besten Resultate. 10 g Jodmethylat mit 5 g verkupfertem Zinkpulver in Amylalkohol bis zur Lsg. des Zn kochen (2 Stdn.), mit Soda schütteln, amyalkoh. Schicht mit verd. HCl ausziehen, saure Lsg. alkalisieren, ausäthern. Erhalten tert. Amin $C_{11}H_{17}N$, Kp. 219°. Pikrat, F. 99°. Jodmethylat, F. 177°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 24—25.)

LINDENBAUM.

Jamuna Dutt Tewari und Sikhibhushan Dutt, Über Farbstoffe aus Chinolin-2,3,4-tricarbonensäure. Zum weiteren Ausbau der von DUTT (C. 1927. II. 1692) ent-

wickelten Färbungstheorie wollten Vff. phtaleinartige Farbstoffe aus Acridinsäure darstellen. Da letztere jedoch sehr schwer zugänglich ist, wählten sie statt ihrer die *Chinolin-2,3,4-tricarbonensäure*, welche durch KMnO_4 -Oxydation des 9-Methylacridins mit ziemlich guter Ausbeute erhältlich ist. CO_2H beeinflußt die färber. Eig. erfahrungsgemäß so gut wie nicht. Die Frage, ob sich die Säure in der Form I. oder II. mit



Phenolen u. Aminen kondensiert, ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit zugunsten von I. entscheiden. Denn α -Carbocinchomeronsäure geht beim Erhitzen zuerst in Cinchomeronsäure, dann in Isonicotinsäure über, u. Chinolinsäure liefert in gleicher Weise Nicotinsäure. Je weiter also das CO_2H vom N entfernt ist, um so stabiler ist es. In obiger Säure wird demnach das 4-ständige CO_2H intakt bleiben. Die Säure kondensiert sich schon ohne Kondensationsmittel mit Phenolen u. Aminen, aber die Verwendung eines solchen ist von Vorteil. Die Farbstoffe wurden daher wie früher (C. 1927. II. 1699) dargestellt. Ihre Absorptionsspektren folgen später. Wahrscheinlich besitzen sie auch durch den Chinolinkern sensibilisierende Eig. — *Phenol-4-carboxyacridein*, hellgelbe Nadeln, F. oberhalb 280° . Alkal. Lsg. hellrot. — *Resorcin-4-carboxyacridein*, gelbbraune Nadeln, F. 194° . Alkal. Lsg. gelb, Fluorescenz gelbgrün. — *Phloroglucin-4-carboxyacridein*, orangefarbige Nadeln, F. oberhalb 280° . Alkal. Lsg. orangefrot. — *Oxyhydrochinon-4-carboxyacridein*, braune Nadeln, F. oberhalb 280° . Alkal. Lsg. tiefrot. — *N-Diäthyl-m-aminophenol-4-carboxyacridein*, hellrote Nadeln, F. 220° . Lsg. in Säuren violettrot, Fluorescenz braun. — *m-Phenylendiamin-4-carboxyacridein*, dunkelbraun, F. oberhalb 280° . Lsg. in Säuren gelbbraun, Fluorescenz grün. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 59—62. Allahabad, Univ.)

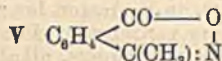
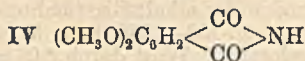
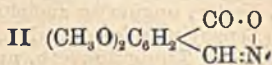
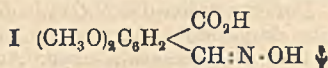
LINDENBAUM.

Chi-Ming Hsueh und C. S. Marvel, *Optisch-aktive Hypnotica*. Vff. stellten die d-, l- u. d,l-Isomeren der 5-Äthyl-5-sek.-octylbarbitursäure her. Die pharmakol. Prüfung ergab, daß prakt. kein Unterschied in der hypnot. Wrkg. u. der Toxizität des d- u. l-Isomeren besteht. Auch zeigte sich kein Unterschied zwischen den akt. Formen u. dem Racemat. — *d,l-2-Bromoctan*. Darst. aus *Caprylalkohol* mittels $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (Ausbeute 49%) oder nur mittels HBr (ca. 40%) oder mittels PBr_3 (51%). Kp.₃ 61° ; Kp.₆ 66° , Kp.₁₄ 72° ; $d_4^{25} = 1,0878$; $n_D^{25} = 1,4442$; $M_D = 47,0$. — *l-2-Bromoctan*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$. Darst. aus *d-Octanol-2* ($[\alpha]_D^{25} = +9,9$) u. PBr_3 . Ausbeute 80%. Kp.₃ 60° ; Kp.₁₁ 71° ; $d_4^{25} = 1,0982$; $n_D^{25} = 1,4475$; $M_D = 46,87$; $[\alpha]_D^{25} = -34,25^\circ$. — *d-2-Bromoctan*. Aus *l-Octanol-2* u. PBr_3 . Ausbeute 80%; physikal. Konst. gleich der l-Form, außer $[\alpha]_D^{25} = +34,2^\circ$. — *d,l-Äthyl-sek.-octylmalonsäurediäthylester*. Aus vorst. d,l-Verb. u. *Na-Äthylmalonsäurediäthylester*. Ausbeute 43%. Kp.₃ $135-140^\circ$, Kp.₆ $137-142^\circ$; Kp.₁₇ 158 bis 165° ; Kp.₂₇ $170-175^\circ$; $d_4^{25} = 0,9434$; $n_D^{25} = 1,4365$; $M_D = 83,75$. — *d-Äthyl-sek.-octylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Darst. analog vorst. Verb. Ausbeute 41%. Kp.₃ $137-138^\circ$; $d_4^{25} = 0,9323$; $n_D^{25} = 1,4370$; $M_D = 83,95$; $\alpha_D^{25} = +8,22^\circ$. — *l-Äthyl-sek.-octylmalonsäurediäthylester*. Ausbeute 41%. $[\alpha]_D^{25} = -8,07^\circ$. — *d,l-5-Äthyl-5-sek.-octylbarbitursäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem d,l-Malonsäureester u. *Harnstoff* (+ Na) in absol. A. Ausbeute 48%. F. $126-127^\circ$. — *d- u. l-5-Äthyl-5-sek.-octylbarbitursäure*. Darst. analog vorst. Verb. Ausbeuten 26,5%. F. 107° ; $[\alpha]_D^{25} = +7^\circ$ bzw. $-7,02^\circ$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 855—59. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Oscar L. Brady, Leslie C. Baker, Richard F. Goldstein und Samuel Harris, *Die Isomerie der Oxime*. XXXIII. *Die Oxime der Opiansäure und des $\frac{1}{2}$ Phthalsäureanhydrids*. (XXXII. vgl. C. 1928. I. 1397.) Vff. versuchten, durch Unters. des Übergangs von Opiansäureoxim u. dessen Anhydrid in Hemipinimid Aufklärung über die strittige Frage nach der Konfiguration der Aldoxime zu erhalten. — *Opiansäureoxim* existiert nur in einer Form u. verhält sich ähnlich wie die α -Aldoxime. Die beste Methode zur Unterscheidung von α - u. β -Aldoximen ist hier nicht verwendbar, weil Acetanhydrid das Opiansäureoxim nicht in ein Acetylderiv., sondern in Opiansäureoximanhydrid überführt. Dagegen liefert 2,4-Dinitrochlorbenzol mit dem Na-Salz ebenso wie mit dem des α -Benzaloxims den Dinitrophenyläther. Die α -Konfiguration folgt auch daraus, daß bei den Darst.-Bedingungen des Opiansäureoxims (Einw. einer alkal. Hydroxylaminlsg.), wie aus anderen Aldehyden, deren CHO-Gruppe im Kern sitzt, höchst wahrscheinlich die α -Verb. entsteht. Unter diesen Voraussetzungen hat Opiansäureoxim die Konfiguration I. Das Anhydrid verhält sich wie das Acylderiv. eines β -Oxims; es geht mit Alkali in das Nitril $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CN}$ (III) (schm. bei $74-80^\circ$ unter Übergang in Hemipinimid) über u. hat daher die Konst. II, so daß

der Übergang von I in II entsprechend der heute gebräuchlichen Formulierung der α - u. β -Aldoxime (vgl. BECKMANN, LIESCHE u. CORRENS, C. 1923. I. 833) unter Konfigurationswechsel erfolgt. Die Verss. stützen also die neuere Konfigurationsauffassung. Der Übergang von II in Hemipinimid (IV) erfolgt wahrscheinlich durch intermediäre Bldg. von III, da 1. II nicht das nach BRADY u. DUNN (C. 1926. II. 3093) für die BECKMANNSCHE Umlagerung nötige fünfwertige N-Atom enthält u. 2. das analoge Acetophenon-o-carbonsäureoximanhidrid (V) beim Schmelzen, Destillieren oder Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° nicht in N-Methylphthalimid übergeht. —



Ferner werden die gelbe u. weiße Form des *Phthaloxims* einer genaueren Unters. unterzogen. Beide Formen schm. u. zers. sich bei derselben Temp. u. liefern Reihen von Derivv., in denen der Farbunterschied erhalten bleibt. Analoge Derivv. der gelben u. weißen Form schm. stets bei derselben Temp. u. zeigen beim Mischen keine F-Depression. Beide Oxime geben tiefgefärbte Salze, die mit Säuren die ursprünglichen Oxime regenerieren. *N-Methylphthaloxim* aus Phthalsäureanhydrid u. $CH_3 \cdot NH \cdot OH$ ist weiß u. geht unter den bisher untersuchten Bedingungen nicht in eine gelbe Form über. — Die Derivv. des gelben Phthaloxims fluorescieren in alkoh. Lsg. im Wolframbogenlicht grün, das gelbe Phthaloxim selbst, das weiße Phthaloxim u. dessen Derivv. zeigen diese Eig. nicht. — Das gelbe u. weiße Phthaloxim stehen wahrscheinlich im Verhältnis einer eigenartigen Isomerie, für die der Name *Xanthoisomerie* vorgeschlagen wird; aus der Literatur werden einige weitere Fälle dieser Art angeführt. — Absorptionsspektren von *Methylhemipinimid*, *Hemipinimid*, *Opiansäureoximanhidrid*, *N*- u. *O-Methylopiansäureoxim*, *Opiansäureoxim*, gelbem u. weißem *Phthaloxim*, gelbem u. weißem *O-Methylphthaloxim*, *N-Methylphthaloxim* u. *Phthalimid* s. im Original.

Versuche. *Opiansäureoxim* (I). Darst. nach PERKIN (Journ. chem. Soc., London 57 [1890]. 1070) wird durch Anwendung von 30%ig. statt der dort empfohlenen verd. KOH verbessert. Einw. von Acetanhydrid liefert *Opiansäureoximanhidrid* (II). Mit $NaOC_2H_5$ u. 2,4-Dinitrochlorbenzol entsteht 2,4-Dinitrophenyl-opiansäureoxim, $C_{19}H_{19}O_6N_3$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 146° , bei deren Hydrolyse mit 6-n. NaOH sich nur Dinitrophenolnatrium isolieren läßt. — *N-Methylopiansäureoxim*, $C_{11}H_{13}O_6N$. Aus Opiansäure u. $CH_3 \cdot NH \cdot OH$. Prismen aus verd. A. F. $180,5^\circ$ (Zers.). Geht beim Kochen mit W. zu einem geringen Teil in *N-Methylhemipinimid*, daneben anscheinend zur Hauptsache in hemipinsaures Methylamin über, da das Filtrat davon mit NaOH Methylamin u. hemipinsaures Na liefert. Beim Erhitzen auf den F. (10 Min.) entsteht unter Aufsieden *N-Methylhemipinimid*, das aus Opiansäure u. salzsaurem $CH_3 \cdot NH \cdot OH$ in sd. 80%ig. A. oder aus der K-Verb. des Hemipinimids u. CH_3J bei 150° dargestellt werden kann. F. 168° (aus A.). — *O-Methylopiansäureoxim*, $C_{11}H_{13}O_6N$. Aus Opiansäure mit $CH_3 \cdot O \cdot NH_2$ oder mit $H_2N \cdot OH$ u. Dimethylsulfat. Würfel aus Bzl. + PAe. F. 112° . — *N-Benzylopiansäureoxim* aus Opiansäure u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$. Beim Erhitzen mit A. u. einer Spur HCl entsteht *N-Benzylhemipinimid*, welches auch aus Opiansäure u. salzsaurem *N-Benzylhydroxylamin* in A. erhalten wurde. — *Gelbes O-Methylphthaloxim*. Aus dem gelben Phthaloxim mit $NaOCH_3$ u. CH_3J oder Dimethylsulfat. Analog weißes *Methylphthaloxim*, welches mit 2-n. NaOH auf dem Wasserbad Phthalsäure u. $CH_3 \cdot O \cdot NH_2$ (HCl-Salz F. 149 — 151°) liefert. — *N-Methylphthaloxim*, $C_8H_7O_3N$. Aus $CH_3 \cdot NH \cdot OH$ u. Phthalsäureanhydrid in W. bei 60° . Krystalle aus A. F. 121 — 122° . Gibt beim Kochen mit HCl Phthalsäure u. $CH_3 \cdot NH \cdot OH$, mit konz. HJ Methylamin. — Wird weißes oder gelbes Phthaloxim in Amylalkohol mit KOH in W. gekocht, so geht die rote Farbe des K-Salzes in hellgelb über, aus der Lsg. läßt sich Anthranilsäure isolieren. (Journ. chem. Soc., London 1928. 529—39. London, Ralph Forster Lab.) Ost.

S. Aoyama, Über die flüchtige Base, die sich bei der Hyoscyaminbestimmung des *Scopoliaeztraktes* bemerkbar macht. Vf. hat festgestellt, daß diese von KAWACHI (C. 1927. I. 2581) beobachtete Base, welche bei der Dest. der Chlor-Ä.-Lsg. des Hyoscyamins aus *Scopoliaeztrakt* mit übergeht, *Dimethylamin* ist. Chloroplatinat, F. 200 — 203° . — Auch bei der W.-Dampfdest. von reinem Atropinsulfat wird eine flüchtige Base er-

halten, welche KMnO_4 reduziert u. ein Chloraurat von F. 103—108° liefert. Letzteres ist ident. mit *Atropaminchloraurat*. Atropin spaltet also bei der W.-Dampfdest. H_2O ab. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 26—27.)

LINDENBAUM.

Max und Michel Polonowski, *Über die Aminoxyde der Alkaloide*. V. *N-Oxyde des Pseudotropins und Tropacocains*. (IV. vgl. C. 1928. I. 1672.) Vff. haben untersucht, ob die noch recht dunkle Bldg. eines Scopininderiv. bei der Einw. von H_2O_2 auf Scopolamin (4. Mitt.) eine Rk. ist, die auch bei anderen Alkaloiden mit Aminalkoholfunktion eintritt. Beim Atropin ist dies nicht der Fall, vielleicht weil die OH-Gruppen am C u. N ster. ungünstig zueinander stehen. Daher wurden die *N-Oxyde des Tropacocains* (Benzoylpseudotropins) u. *Pseudotropins* dargestellt. Aber auch hier wurde die Bldg. einer Tropiniumverb. nicht beobachtet. — *Tropacocain-N-oxyd*. Aus Tropacocain u. H_2O_2 in k. Aceton bis zum Verschwinden der alkal. Rk. (mehrere Tage), im H_2SO_4 -Vakuum verdunsten. Prismen aus Aceton, F. 152—153°, ll. in W., A., unl. in Ä., neutral gegen Lackmus, alkal. gegen Methylorange. Wird durch SO_2 zurückreduziert. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NCl}$, Nadeln aus Aceton, F. 200°. *Pikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_4$. — *Pseudotropin-N-oxyd*. Voriges mit konz. HCl 12 Stdn. kochen, mehrfach unterbrechen u. Benzoesäure mit Ä. entfernen, schließlich verdampfen. Das *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$, bildet Prismen aus Aceton-A., F. oberhalb 286°. Daraus das freie N-Oxyd durch Neutralisieren mit Soda, Verdampfen u. Ausziehen mit absol. A. Nadeln, F. 229°. *Pikrat*, Zers. bei 257°. Red. mit SO_2 liefert Pseudotropin (F. 108°). — Tropacocain-N-oxyd wurde nach dem früher beschriebenen Verf. (3. Mitt.) zu *Norpseudotropin* abgebaut. Einw. von 2 Teilen Acetanhydrid bei Raumtemp., mehrfaches Verdampfen mit A. u. Ausziehen mit Bzl. liefert *N-Acetylnorpseudotropin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$. Daraus mit n. alkoh. KOH *N-Acetylnorpseudotropin*, Prismen aus Aceton, F. 127°, ll. in W., fast unl. in Ä. Dieses wird durch konz. KOH oder 20%ig. H_2SO_4 zu *Norpseudotropin* verseift. Letzteres kann auch aus Pseudotropin-N-oxyd u. Acetanhydrid erhalten werden. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 364—67.)

LINDENBAUM.

William M. Cumming und Derek G. Brown, *Die ferro- und ferricyanwasserstoffsäuren Salze der Alkaloide*. II. (I. vgl. C. 1925. II. 1602.) Darst. von reiner *Ferrocyanwasserstoffsäure*: Man fügt die berechnete Menge rauch. HCl zu einer k. gesätt. Lsg. von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, filtriert, trocknet im Vakuum, zerkleinert, verreibt mit wenig absol. Ä., filtriert u. schüttelt die schwach grüne Lsg. mit 3—5 Vol. Ä.; der Nd. (Tafeln der Zus. $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, entgegen ÉTARD u. BÉMONT, Compt. rend. Acad. Sciences 99. 972 [1884]) wird im Vakuum erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 40°, von Ä. befreit. Weißes, amorphes Pulver, reizt zum Niesen. In trockenem Zustand anscheinend unbegrenzt haltbar. Best. erfolgt am schnellsten u. zuverlässigsten durch Titration mit carbonatfreier 0,5-n. NaOH u. Phenolphthalein. — *Sparteïn*. Ferrocyanid B. [= Base] + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; in alkoh. Lsg. fällt ein schwach gelber, voluminöser Nd. der Zus. $\text{B.} + \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ferricyanid 2B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, gelber, krystallin. Nd.; in alkoh. Lsg. amorph. — *Cinchonidin*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ oder B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Lederfarbig, amorph. Ferricyanid B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, goldbraune, taflige Prismen oder B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, gelbes amorphes Pulver. — *Hydrastin*. Ferrocyanid 2B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallin. Nd., oder 2B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, amorpher Nd. Ferricyanid 2B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, goldbraune Tafeln. — *Nikotin*. Ferrocyanid. Aus saurer Lsg. rötlichgelbe Nadeln. In alkoh. Lsg. gelblicher, mikrokrystalliner Nd. 2B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, der langsam in 2B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, oranges Pulver, übergeht. Ferricyanid B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Gelber Nd. — *Pilocarpin*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Prismat. Nadeln. B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Krystallin. Nd. Ferricyanid B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Schwach gelbe Prismen. — *Piperin*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Zitronengelbe Prismen. Ferricyanid. Gelbes, amorphes Pulver oder zersetzliche Nadeln, die unter der Mutterlauge in dem Ferrocyanid sehr ähnliche Prismen übergehen. — *Narceïn*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Amorphes Pulver. — *Ekgonin*. Ferrocyanid 2B. + $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Krystallin. Nd. — *Kodeïn*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Nd. — *Morphin*. Ferrocyanid B. + $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Schwach grünlich, krystallin. Ferricyanid. Gelber, zersetzlicher Nd. — *Ekgonin*, *Narceïn*, *Kodeïn* werden durch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Coffein u. Theobromin durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zers. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 84 bis 86. Mit 1 Tafel. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

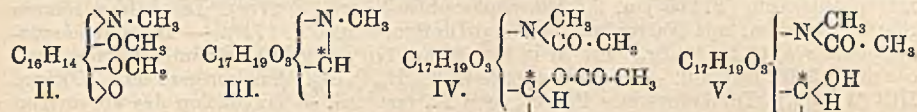
OSTERTAG.

Y. Asahina und T. Ohta, *Berichtigung zu der Arbeit: „Eine Synthese des Evodiamins“*. (Vgl. C. 1928. I. 1776.) N-Methylisatosäureanhydrid ist schon von HOUBEN

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 3193) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 869.)

LINDENBAUM.

H. Kondo und K. Yano, *Über die Alkaloide von Stephania tetrandra*, S. Moore. I. XIX. Mitt. über die Alkaloide von *Sinomenium*- und *Cocculurarten* von **H. Kondo**. (XVIII. vgl. C. 1928. I. 929.) Aus den Wurzeln genannter, in Formosa wild wachsender Arzneipflanze haben Vf. 3 Alkaloide isoliert, ein in Ä. l., ein darin unl. u. eine Phenolbase. Das erste ist das Hauptprod. u. wird *Tetrandrin* (I) genannt. Zus. $C_{10}H_{23}O_3N$, Nadeln aus Ä. u. Aceton, F. 217°, ll. außer in PAe. $[\alpha]_D^{24} = +263,1^\circ$ in Chlf. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{20}O_3NJ + H_2O$, Nadeln aus Aceton, Zers. bei 269°. I besitzt 1 NCH₃ u. 2 OCH₃. Der dritte O ist ein Brücken-O, da I in Laugen unl. ist, keine Methylenedioxyrk. gibt u. keine Ketonderivv. bildet. Die Formel kann daher nach II. aufgel. werden. Nach WIJS läßt sich 1 \square feststellen, welche aber in keiner Weise hydrierbar ist. — Mit Acetanhydrid (140—160°, 6 Stdn.) geht I (aufgel. nach III.) in *Verb. C₂₃H₂₉O₆N* (IV.) über, amorph, neutral, F. 145°, $[\alpha]_D^{16} = -14,34^\circ$ in Chlf. Daraus durch Verseifung *Verb. C₂₁H₂₇O₅N* (V.), gelblich, amorph, F. 150°, $[\alpha]_D^{18,5} = +55,31^\circ$ in Chlf. — Erhitzt man I, aufgel. nach O < $C_{17}H_{17}N(OCH_3)_2$, mit HBr (D. 1,78) 3 Stdn.



auf 100°, so entsteht *Desmethyltetrandrinol*, $C_{17}H_{17}N(OH)_4$ (VI.), Nadeln, F. 228° $[\alpha]_D^{31} = +167,9^\circ$ in Aceton. *Hydrobromid*, Nadeln, Zers. bei 276°. Durch h. Acetanhydrid wird VI. übergeführt in *Diacetyldesmethyltetrandrin*, O < $C_{17}H_{17}N(OCOCH_3)_2$, amorph, F. 180°, $[\alpha]_D^{27} = +183,8^\circ$ in Chlf. Liefert mit HBr VI. zurück. — Zinkstaubdest. von I ergab: 1. *Neutrale Substanz*, Blättchen, F. 180—185°, Mol.-Gew. 200,8. 2. *Kreosol* (Pikrat, F. 102°). 3. Nichtflüchtiges, öliges *sek. Amin*. *Chloroplatinat*, Zers. bei 203°. *Pikrat*, Nadeln, F. 200°. Vielleicht liegt β -Methylaminoinden vor. 4. $N(CH_3)_3$. — HOFMANN'Scher Abbau von I ergab in erster Stufe: 1. α -*Methin* $C_{20}H_{25}O_2N$, Nadeln aus Ä., F. 196—201°, $[\alpha]_D^{18,5} = +237,6^\circ$. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{23}O_3NJ + H_2O$, Nadeln aus CH₃OH, Zers. bei 235°. 2. β -*Methin* $C_{20}H_{25}O_3N$, Prismen aus CH₃OH + Bzl., Zers. bei 115°, $[\alpha]_D^{18,5} = +182,8^\circ$. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_3NJ + CH_3OH$, Prismen aus CH₃OH, Zers. bei 250°. Aus beiden Jodmethylaten in zweiter Stufe erhalten: $N(CH_3)_3$ u. *Verb. C₁₈H₁₅O₃*, Prismen aus Bzl., F. 220—221°, $[\alpha]_D^{16} = +11,69^\circ$. — Bei der Kalischmelze von VI. wurde *Protocatechusäure*, bei der von I *Desmonomethyltetrandrin*, O < $C_{17}H_{17}N(OH)(OCH_3)$, amorph, F. 185°, erhalten. — Diese Befunde bestätigen Formel II. u. deuten erstens auf einen Tetrahydroisochinolinring, zweitens auf einen Homoveratrolkern hin. I scheint zu den Alkaloiden der Benzyltetrahydroisochinolingruppe zu gehören. (Journ. pharm. Soc. Japan 48. 15—18.)

LINDENBAUM.

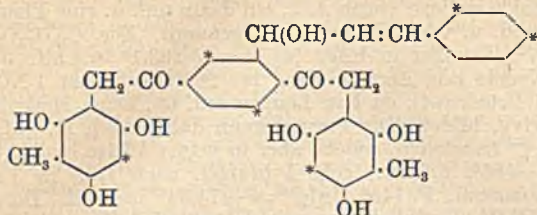
Heizaburo Kondo, *Über ein Alkaloid der chinesischen Droge „Kuh-Seng“*. I. Mitt. Zusammenfassung der von Vf. u. Mitarbeitern über *Matrin*, den wirksamen Bestandteil der Droge „Kuh-Seng“, veröffentlichten Arbeiten (C. 1921. III. 1427. 1922. I. 695. 1926. I. 410. II. 1422. 1927. I. 1961; KISHI, C. 1926. I. 410). Nachzutragen ist die Darst. des *Matrins*, $C_{16}H_{24}ON_2$. Das Drogenpulver wird 3-mal mit der 5-fachen Menge 90%ig. A. 24 Stdn. bei Zimmertemp. extrahiert; der zur Sirupdicke eingedampfte Extrakt 3-mal mit 5%ig. HCl ausgezogen u. die mit K_2CO_3 alkal. gemachte Fl. mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus PAe. Nadeln vom F. 77°, Kp. 223°, ll. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Chlf., Bzl., CS₂, wl. in PAe., etwas leichter in Ä. Die α -Form vom F. 77° scheidet sich bei 10° aus der PAe.-Lsg. ab, während bei 22—24° die β -Form vom F. 87° auskrystallisiert. Aus den Mutterlaugen krystallisierte die δ -Form in Blättern vom F. 84°. Bei der Dest. erhält man die γ -Form als dicke Fl., die an der Luft in die β -Form übergeht. Alle 4 Formen geben dasselbe Bichromat u. Chlorhydrat sowie dieselbe Matrinsäure. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 1—19. Tokio, Univ.)

OHLE.

Sikhbushan Dutt und Dhanraj Puri Goswami, *Konstitution des Rotlerins aus indischem Kamala*. II. (I. vgl. C. 1926. I. 409.) Zur weiteren Aufklärung der Konst. des *Rotlerins* oder *Rori* wurden Acetyl- u. Methoxyrotlerin nitrirt u. bromiert, wobei 6 NO₂ bzw. Br eintreten, u. die erhaltenen Prodd. oxydiert. In allen Fällen resultierten eine 2,4-disubstituierte Benzoesäure, eine 3,6-disubstituierte Phthalsäure u. eine 2,5-disubstituierte Terephthalsäure. In keinem Falle konnte ein Phloro-

glucinderiv. isoliert werden. Vff. erteilen daraufhin dem Rottlerin vorläufig nebenst. Formel, in welcher die durch NO_2 bzw. Br wahrscheinlich eingenommenen Stellen mit * bezeichnet sind.

Versuche. *Hexanitroheptaacetylrotlerin*, $\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{O}_{25}\text{N}_6$. Acetylderiv. in k. HNO_3 (D. 1,52) eintragen, $\frac{1}{2}$ Stde. auf Wasserbad erhitzen, in W. gießen. Aus verd. A. gelb,



krystallin., beim Erhitzen Zers. ohne F. — *Hexanitorotlerin*, $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_{21}\text{N}_6$. Voriges mit $3\frac{1}{2}\%$ NaOH erhitzen, dunkelrote Lsg. mit HCl fällen, Orange-farbige Nadeln aus verd. Essigsäure, bei ca. 200° explosive Zers., meist l.

— Oxydation des vorvorigen mit KMnO_4 in neutraler Lsg. ergab 2,4-Dinitrobenzoesäure (F. 179°), 3,6-Dinitrophthalsäure (F. 200°) u. 2,5-Dinitrotterephthalsäure (F. 278°). Die beiden letzten Säuren lieferten, mit Natronkalk dest., p-Dinitrobenzol (F. 172°). — *Hexabromheptaacetylrotlerin*, $\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{Br}_6$. Mit Br in Eg. (Rohr, 170° , 6 Stdn.). Braun, amorph, Zers. oberhalb 300° , fast unl. — *Hexabromrotlerin*, $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{Br}_6$. Aus vorigem mit sd. konz. HCl (6 Stdn.). Dunkelbraunes Pulver, kein F., fast unl. — Oxydation des vorvorigen verlief analog. — *Hexanitrohexamethoxyrotlerin*, $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{O}_{27}\text{N}_6$. Wie oben. Orange-braune Nadeln aus Eg., Zers. beim Erhitzen, zl. Oxydation ergab wieder obige 3 Dinitrosäuren. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 21—24. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

E. Montignie, *Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins*. IV. *Die verschiedenen Oxydationsverfahren*. (III. vgl. C. 1927. II. 1849.) An Hand der Literatur u. eigener Verss. zeigt Vf., daß kein einziges Oxydationsverf. imstande ist, über die Konst. des *Cholesterins* Auskunft zu geben. HNO_3 zerstört das Mol. völlig unter Bldg. von Prodd., welche keinen Rückschluß auf die Konst. gestatten. Alle übrigen Oxydationsmittel vermögen den eigentlichen Kern des *Cholesterins* nicht anzugreifen, der somit als sehr stabil erscheint. Überschüssiges CrO_3 verbrennt völlig. HJO_3 , K_3FeCy_6 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ greifen nicht an. $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ geben ein undefiniertes ketonartiges Prod. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 360—64.) LINDENBAUM.

T. Tsukamoto, *Über die trockene Destillation von Cholesterin mit aktiver Kohle*. (Vgl. DIELS u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 534 u. frühere Arbeiten.) Dest. von 50 g *Cholesterin* mit 20 g akt. Kohle ergibt unter Gasblgd. Öl u. Krystalle. Aus letzteren wurde *Chrysen* (F. 245°) isoliert, durch CrO_3 -Oxydation *Chrysochinon* (F. 225°) u. mit HNO_3 *Nitrochrysen* (F. 207°) erhalten. Dest. man das Öl nach Entfernung sehr tief sd. Anteile mit Kohle oder S, so erhält man reichlich Krystalle, welche wieder *Chrysen* liefern. Das Öl enthält also noch hydroaromat. Verbb. Dest. von *Cholesterin* mit Kohle + S ergibt ebenfalls *Chrysen*. Gleiche Resultate liefert „Adosol“ (japan. Fullererde) an Stelle von Kohle. — Veranlaßt durch die Unterss. von ZELINSKY (C. 1927. II. 2763), hat Vf. sodann obige Öle fraktioniert u. die Fraktionen bzgl. ihrer D.D. mit den ohne Katalysator u. von ZELINSKY mit AlCl_3 erhaltenen verglichen (Tabelle im Original). Danach erscheint das Öl der Adosoldest. als ähnlich dem natürlichen Erdöl u. das ohne Katalysator erhaltene ähnlich dem ZELINSKYschen Öl. Die hohen D.D. der hochsd. Fraktionen des mit Kohle erhaltenen Öls rühren von dem Geh. an dehydrierten Prodd. her. In der Natur dürfte Tonerde oder Kohle diese Rolle spielen. — Ein Vergleich der Drehungsvermögen zeigt, daß Adösol dasselbe am meisten schädigt. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 18—20.) LINDENBAUM.

Ume Tange und E. V. Mc Collum, *Die Allophanate einiger Sterine*. Die Darst. der Allophan Säureester der Sterine hat insofern Interesse, als diese Verbb. sich von den Muttersubstanzen in ausgeprägter Weise durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Sie können daher zur Trennung u. Reinigung der Sterine benutzt werden, u. event. gute Dienste leisten bei der Isolierung des fettlös. Vitamins A. Die Darst. der Allophan Säureester erfolgt in allen Fällen durch Einleiten gasförmiger Cyansäure in die Bzl.-Lsg. des Sterins. — *Cholesterylallophanat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Chlf. oder Pyridin Nadeln vom F. 235—236°. Die Verseifung erfolgt am besten mit alkoh. KOH. — *Sitosterylallophanat*, aus Amylalkohol mkr. Nadelchen vom F. 246—247°, durchweg swl., sehr beständig gegen Mineralsäuren. — *Dihydrocholesterylallophanat*, aus Pyridin haarfeine Nadeln vom F. 255—256°. Wird leichter hydrolysiert als *Cholesterylallo-*

phanat. — *Koprosterylallophanat*, aus Bzl. mit PAe. Nadeln vom F. 210—211°; wird von 10⁰/_{ig}, alkoh. HCl leichter verseift als die anderen Allophanate. Es ist ll. in Chlf., weniger in CCl₄, ferner ll. in sd. Dichloräthan, Bzl. u. Toluol, wl. in Aceton, A., Ä. — *Isocholesterylallophanat*, aus Pyridin mit W. amorpher Nd., ll. in Ä., CS₂, Chlf., CCl₄, Äthylendichlorid, Amylalkohol. Heiße Bzl.-Lsgg. gelatinieren beim Abkühlen. Gibt die Farbenrkk. wie Isocholesterin mit Ausnahme der SbCl₅-Rk. (Journ. biol. Chemistry 76. 445—56. Baltimore, JOHN HOPKINS UNIV.) OHLE.

E. Biochemie.

Nelson W. Taylor, *Das Eindringen von Säure in lebende Gewebe*. Vf. bestimmt die Schwellenwertkonz. des sauren Geschmacks u. die p_H dieser Lsgg. für Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Milchsäure u. Weinsäure u. berechnet das relative Verhältnis *a/b* der Konz. der undissoziierten Säure außerhalb u. innerhalb des Schmeckbechers unter der Annahme, daß das Auftreten eines gewissen Grades von saurem Geschmack auf der Einstellung einer bestimmten H⁺-Ionenkonz. in den Zellen des Schmeckbechers beruht. Ferner werden aus den Daten von CROZIER (C. 1917. I. 15) die Konz. u. Konz.-Gradienten *a/b*, bei denen die verschiedenen Säuren in gleicher Zeit Farbwechsel des im Gewebe enthaltenen Indicators hervorrufen, graph. gefunden. Besonders nach den Verss. von CROZIER ergibt sich eine deutliche Abnahme von *a/b* beim Aufsteigen in der homologen Reihe von Ameisensäure zu Capronsäure, d. h. in der Reihenfolge zunehmender Adsorbierbarkeit an Tierkohle. Dies spricht für die Aufnahme der Fettsäuren in das Gewebe durch einen Adsorptionsvorgang u. gegen die Siebtheorie der Zellwände. Polare Gruppen — OH-Gruppen u. in noch stärkerem Maße Halogen-Atome — wirken verzögernd. Auffallend ist die hohe Eindringungsgeschwindigkeit von Kohlensäure; wahrscheinlich tritt diese als CO₂ ein. Für Lsgg. gleicher p_H ist ein hoher Grad des sauren Geschmacks mit einer hohen Eindringungsgeschwindigkeit der undissoziierten Säure oder des Anions verbunden. Wegen dieses Zeitfaktors kann eine Theorie des sauren Geschmacks nicht auf Grund von Verss. entwickelt werden, bei denen H⁺-Ionen- oder Säurekonz. im Gleichgewicht gemessen werden. Das Eindringen der Säuren durch eine Membran erfolgt entweder in Form der undissoziierten Moll. oder durch gleichzeitigen Durchgang von H⁺-Ion u. Anion; für Lsgg. gleicher p_H hängt der Konz.-Gradient, der zur Einstellung einer bestimmten p_H im Zellinnern in einer gegebenen Zeit erforderlich ist, von der Durchdringungsfähigkeit des Anions ab. Die Ergebnisse des Vf. sprechen für die Lipoidnatur der Zellmembranen. (Journ. Gen. Physiol. 11. 207—19. Univ. of Minnesota, Minneapolis.) KRÜ.

Paul Reznikoff, *Mikrurgische Studien über Zellphysiologie*. V. *Der Antagonismus der Kationen bei ihrer Wirkung auf das Protoplasma von Amoeba dubia*. (Vgl. C. 1928. I. 78.) Durch Immersions- u. Injektionsverss. wird die antagonist. Wrkg. von LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ u. MgCl₂ auf das Plasmalema u. das innere Protoplasma von Amoeben untersucht. LiCl dispergiert das Plasmalema u. verflüssigt das innere Protoplasma viel stärker als NaCl. Beim Plasmalema nimmt die antagonist. Wrkg. von CaCl₂ in der Reihenfolge LiCl > NaCl > KCl, die von MgCl₂ in der Reihenfolge NaCl > LiCl > KCl ab; der Antagonismus gegen die tox. Wrkg. von LiCl u. KCl ist bei CaCl₂ besser als bei MgCl₂, gegen NaCl bei MgCl₂ besser als bei CaCl₂. Die antagonist. Wirksamkeit von CaCl₂ u. MgCl₂ beim inneren Protoplasma fällt in der Reihenfolge KCl > NaCl > LiCl; der Antagonismus gegen LiCl ist bei CaCl₂, gegen KCl u. NaCl bei MgCl₂ besser; LiCl hat stärkere antagonist. Wrkg. gegen MgCl₂ als NaCl u. KCl. Die obere Grenze für den Antagonismus ist die tox. Konz. des antagonist. wirkenden Salzes. Antagonismus findet nur statt, wenn das 2. Salz am Sitz der tox. Wrkg. des anderen Salzes zugegen ist. (Journ. gen. Physiol. 11. 221—32. Cornell Univ.) KRÜGER.

Gertrud Missbach, *Versuche zur Prüfung der Plasmaviscosität*. Vf. untersucht, durch Beobachtung der Plasmolyseform u. des Vorgangs der Wiedervermischung der durch Plasmolyse gewonnenen Teilprotoplasten an Zellen von Helodea canadensis ein Urteil über die Viscosität des Protoplasmas u. über den Grad der Verfestigung, den die Oberfläche des Protoplasmas nach Behandlung mit Lsgg. 1-, 2- u. 3-wertiger Ionen erreicht hat, zu gewinnen. Beim Einlegen in 1-n. KNO₃ bzw. NaCl-Lsgg. wurde eine verflüssigende Wrkg. des Na⁺ u. K⁺ wahrscheinlich gemacht; gewisse Unterschiede zwischen beiden Salzlgg. rühren vielleicht von den Anionen her. Ca⁺⁺ wirkt festigend u. viscositätserhöhend. Wurden die Blätter verschiedene Zeiten in AlCl₃-Lsgg. bestimmter Konz. (0,05—0,2%) gelegt u. danach durch 1/2-std. Behand-

lung mit 1-n. KNO_3 Plasmolyse herbeigeführt, so hatte die Wirksamkeit der Al^{+++} -Ionen nach einer gewissen Einwirkungsdauer ein Maximum, nahm dann ab u. hörte schließlich ganz auf. Wirken Al^{+++} -Ionen in 0,2—0,05%ig. AlCl_3 -Lsg. gleichzeitig mit 1-n. KNO_3 auf das Protoplasma ein, so erhöhen sie seine Viscosität derart, daß es kaum mit vollständiger Zerfallung zu plasmolysieren vermag; nach einem bestimmten Zeitpunkt u. zwar demselben, bei dem ungemischt wirkende Al^{+++} -Ionen ihre Maximalwrkg. erreichen, fällt aber diese verfestigende Wrkg. zunächst sprunghaft, dann allmählich u. hört schließlich ganz auf. Die Verschmelzungsverss. bestätigen die durch Beobachtung der Plasmolyseform erhaltenen Ergebnisse u. ermöglichen die Feststellung zahlenmäßiger Verhältnisse. (Protoplasma 3. 327—44. Dresden.) KRÜGER.

E. Enzymchemie.

J. B. S. Haldane, *Die Affinität verschiedener Enzymtypen zu ihren Substraten*. Bei Erhöhung der Substratkonz. unter im übrigen konstant gehaltenen Bedingungen erreicht die Enzymwrkg. ein Maximum. Die Substratkonz., bei der die Hälfte der maximalen Wrkg. beobachtet wird, bildet ein Maß für die Affinität zwischen Enzym u. Substrat. In den Fällen, in denen das Massenwirkungsgesetz erfüllt wird, ist dies die Dissoziationskonstante der Enzym-Substratverb. Wenn man diese in molaren Konz. ausdrückt, kann man 3 Gruppen von Enzymrkk. bilden. Gruppe 1: geringe Affinität, enthält die auf krystalloide Substrate wirkenden Enzyme, sowie Hefecarboxylase u. Leberkatalase. Gruppe 2: mittlere Affinität; es liegen kolloidale Substrate (Proteine, höhere Polysaccharide) vor. Gruppe 3: hohe Affinität, enthält Peroxydasen u. Oxydoreduktasen. (Nature 121. 207. Cambridge, DUNN Biochem. Lab.) HESSE.

Hans v. Euler und Elsa Grabe, *Beiträge zur Kenntnis der Mutase*. Untorsucht wurden die Mutase aus getrockneter Brauereihefe u. aus frischen u. getrockneten Weizenkeimlingen. Furfurol wird von Hefe in 30 Min. etwa zur Hälfte dismutiert, u. zwar sowohl durch ungekochte Hefe als auch durch ausgewaschene Hefe + Hefekochsaft (Co-Zymase). Formaldehyd wird zunächst rasch angegriffen. Nach 1 Stde., nach welchem Zeitraum eine Abnahme der Aldehydmenge um 30% beobachtet wird, kommt die Rk. zum Stillstand. Die Rk. wird durch geringe Mengen KCN, sowie durch CaCl_2 , KJ u. KCl (0,1-n. in der Mischung) wenig, durch CdCl_2 u. ZnCl_2 schon bei 0,003 Normalität deutlich gehemmt. — Bei Weizenkeimlingen konnte die Mutase in frischen u. in getrockneten Keimlingen, sowie in Extrakten aus diesen Materialien nachgewiesen werden. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. 9. Nr. 50. 1—6. Stockholm, Univ.) HESSE.

Hideo Kobayashi, *Über die Glycerophosphatase*. (Vgl. C. 1926. II. 2444.) Glycerophosphatase (aus *Takadiastase*) wird von Kaolin bei $\text{pH} = 4,1$ vollständig, von Tonerde bei $\text{pH} = 4,7$ maximal, bei $\text{pH} = 7$ fast gar nicht adsorbiert. Aus dem Kaolinadsorbat erfolgt Elution durch das Substrat bei $\text{pH} = 5,6$. Das früher angegebene $\text{pH} = 5,56$ der optimalen Wrkg. wird durch einen unbekanntem, X-Substanz genannten Begleitstoff bedingt; nach dessen Entfernung wirkt das Enzym optimal bei $\text{pH} = 3-4$, erhält aber durch Zusatz der X-Substanz wieder die optimale Wrkg. bei $\text{pH} = 5,56$. Die X-Substanz wird an Tonerde bei $\text{pH} = 7$, nicht aber an Kaolin bei $\text{pH} = 4,1$ adsorbiert. Man kann also das Enzym von der X-Substanz durch Kaolinadsorption u. Elution oder durch Schütteln der Lsg. mit Tonerde bei $\text{pH} = 7$ befreien. Die X-Substanz ist gegen Erhitzen auf 100° , nicht aber beim Veraschen, beständig; sie passiert Kollodiummembran u. wird durch Pb-Acetat gefällt. — Glycerophosphatase verhält sich wie ein Ampholyt mit ausgeprägter Säurenatur. Die Wrkg. der X-Substanz ist auf die Basendissoziation beschränkt, wobei die Basendissoziationskonstante vergrößert wird. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 205—23. Chiba, Medizin. Akad.) HESSE.

Shirokichi Mori, *Die Spaltung von Casein durch Trypsin. Kinetik der Enzymreaktion*. II. Die am nach VAN SLYKE ermittelten Zuwachs an Amino-N gemessene Spaltung von Casein (HAMMARSTEN) durch Trypsin (GRÜBLER) verläuft nach der Regel von SCHÜTZ bis zu einer Substratkonz. von 5%. Oberhalb dieser Konz. fällt der Reaktionskoeffizient mit steigender Substratkonz. Unterhalb einer Substratkonz. $c = 4\%$ kann die SCHÜTZsche Regel geschrieben werden: $k' = x/\sqrt{ct}$. Mit steigender Enzymmenge steigt der Reaktionskoeffizient; die Größe der Steigerung nimmt mit der Zunahme der Fermentmenge ab. Optimale Wrkg. wird bei $\text{pH} = 7,8$ gefunden; der Abfall der Kurve ist nach der sauren Seite steiler als nach der alkal. Seite. Zwischen 50 u. 55° beginnt die Verzögerung der Enzymwrkg. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 21—43. Kyoto, Imp. Univ.) HESSE.

Shirokichi Mori, *Die Spaltung von Harnstoff durch Urease. Die Kinetik der Enzymreaktion.* I. Die Spaltung von Harnstoff durch Urease der Bohnen verläuft nach der Gleichung der monomolekularen Rk., u. zwar während des ganzen Vorganges u. bei jedem p_H . Optimale Spaltung erfolgt bei $p_H = 7,15$. Da der Geschwindigkeitskoeffizient k der Enzymmenge E proportional ist, kann die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit geschrieben werden: $k' = 1/E \cdot t \ln a/(a-x)$. (Journ. Biochemistry 8 [1927]. 1—13.) HESSE.

Martin Jacoby, *Über die Adsorption der Urease durch Cholesterin.* Urease wird durch Cholesterin adsorbiert. Die Wrkg. des adsorbierten Enzyms wird durch Auxokörper gesteigert, durch Behandlung mit Alkalien vermindert. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 157—60. Berlin, Krankenh. Moabit.) HESSE.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Über die enzymatische Abspaltung von Methylalkohol aus Pektin durch ein Ferment des Tabaks.* Nach NEUBERG u. KOBEL (C. 1927. I. 1326) ist im Tabakblatt ein Tabakpektin vorhanden, das esterartig gebundenen Methylalkohol enthält. Bei der sog. Fermentation der Zigarrentabake nimmt die etwa $10\%_{00}$ von der Trockensubstanz betragende Menge an esterförmigem Methoxyl ab bis auf $1\%_{00}$, bei Zigarettentabaken dagegen nur bis auf $5-7\%_{00}$. Freies CH_3OH tritt nicht nur beim Rauchen (NEUBERG u. OTTENSTEIN, C. 1927. II. 2633), sondern auch neben A. u. Acetaldehyd bei Autolyse von Tabakblättern auf. Hierbei ist eine Pektase wirksam, die an ihrer Wrkg. auf ein Pektin aus dem Albedo von Citronenschalen untersucht wurde. Die Pektase wirkt auf das Pektin koagulierend, wobei beim natürlichen p_H (5,5) des Tabaksaftes eine fast vollständige Abspaltung des im Pektin vorhandenen Methoxyls stattfindet. Ca- u. Mg-Chlorid befördern Abscheidung eines dickeren Koagulum, wenn durch gleichzeitige Zugabe von $CaCO_3$ ein neutrales Milieu entsteht. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 232—40. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

Torao Kitasato, *Die partielle Hydrolyse des Populins zu Saligenin und Benzoylglucose durch ein Enzym der Takadiastase.* Populin wird durch Takadiastase unter Bldg. von Saligenin u. Benzoylglucose zerlegt. Daneben scheint eine geringe Hydrolyse der Benzoylglucose unter Bldg. von Benzoesäure stattzufinden. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 109—13. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

H. Lüers und J. Bader, *Über die Reinigung des Chymosins.* Die früher von LÜERS u. DIEM (C. 1926. I. 3478) ausgearbeitete Methode zur Reinigung des Labenzymes hatte zu Präparaten geführt, von denen 1 g etwa 7 Millionen g Milch zur Gerinnung brachte. Es wurde nun eine weitere Steigerung des Reinheitsgrades bis zur Labungsstärke 1:16,44 Millionen erzielt. Hierzu wird Kälbermagen (2 g) zunächst einer 96-std. Selbstverdauung in Ggw. von $5\%_{10}$ ig. Na-Acetatlg. (100 ccm) bei 25° (Zusatz von $CHCl_3$) unterworfen; dieser zur weiteren Reinigung besonders geeignete Enzymauszug wird durch Pb-Acetat von einem Teil der Eiweißkörper befreit, worauf durch Zugabe von überschüssigem sek. Na-Phosphat der Pb-Überschuß gefällt u. das Enzym aus der Pb-Eiweiß-Phosphatfällung eluiert wird. Nach Entfernung von Begleitstoffen durch eine Voradsorption mit wenig Tonerde wird zweimal an Tonerde adsorbiert u. bei $p_H = 6,97$ eluiert. Die zweite Elution wird einer Kaolinadsorption mit darauffolgender Phosphatelution unterworfen, woran sich wieder zwei Tonerdeadsorptionen u. Phosphatelutionen anschließen. Das Präparat zeigt spurenweise Biuret- u. Xanthoproteinrk., wogegen Ninhydrin- u. Millonrk. völlig negativ sind. N-Gehalt der salzfreien Trockensubstanz = $0,687\%$. FEHLINGSche Lsg. wird weder vor, noch nach Inversion reduziert. Bei der Reinigung nimmt die Chymosinwrkg. um das 39,38-fache, die Pepsinwrkg. um das 21,15-fache zu; dieser Unterschied läßt unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten keinen Schluß auf eine Verschiedenheit der beiden Enzyme zu. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 122—42. München, Techn. Hochsch.) HESSE.

Kensuke Gyotoku, *Studien über die Lipase.* I. bis III. Mitt. — I. *Über das Wirkungsoptimum der Magenlipase.* — II. *Die Organlipasen und ihre Resistenz gegenüber Säuren und Alkalien.* — III. *Chininwirkung auf Organlipase.* (Biochem. Ztschr. 193. 18—26. 27—38. 39—52. — C. 1927. II. 1479 u. 2201.) HESSE.

P. Rona und Fr. Chrometzka, *Beiträge zur Frage der fermentativen Eiweißsynthese.* Nach WASTENEYS u. BORSOOK (C. 1925. II. 1686) entstehen bei Einw. von Pepsin oder Trypsin auf hochkonz., wasserlösliche Eiweißabbauprodukt. schwerer l. Körper. Vff. bestätigen diese Beobachtung u. zeigen, daß die mitgeteilten Verss. nicht

im Sinne einer Synthese zu deuten sind. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 249—64. Berlin, Univ.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und Willibald Klein, *Über Spezifität und Wirkungsweise von Erepsin, Trypsin und Trypsinkinase*. XIII. Mitt. zur Spezifität tierischer Proteasen. (XII. vgl. C. 1928. I. 1780.) Die bisher nur an einem Beispiel (Glycyltyrosin bzw. β -Naphthalinsulfonylglycyltyrosin) gemachte Beobachtung, daß die Dipeptide, die typ. Substrate des Erepsins, nur beim Vorhandensein einer freien NH_2 -Gruppe gespalten werden, diese Spaltbarkeit durch Einführung von Acyl verlieren, u. daß die Acylierungsprodd. unabhängig von der Natur der im Peptide vorhandenen Aminosäurereste durch Trypsin spaltbar sind, wurde bestätigt an: *Carbäthoxydiglycylleucin*, *Acetylglycylglycin*, *Acetylphenylalanylalanin*; ebenfalls durch Erepsin nicht spaltbar, aber auf Spaltbarkeit durch Trypsin nicht untersucht, sind: *Glycylglycincarbonsäure* u. *Carbäthoxypentaglycin*. — *Benzoyldiglycin*, *-triglycin*, *-tetraglycin* u. *-pentaglycin* sind durch Erepsin nicht spaltbar; die Spaltbarkeit durch Trypsin nimmt mit Länge der Peptidkette ab, so daß das benzoyleierte Triglycin schwer, das benzoyleierte Pentaglycin nicht mehr spaltbar ist. — Amidierung bedingt keine Änderung der Spaltbarkeit, da *Glycylleucinamid* u. *Tetraglycinamid* wohl durch Erepsin, nicht aber durch Trypsin gespalten werden. Gleichzeitige Acylierung, z. B. bei Carbäthoxytetraglycinamid, bedingt Verlust der erect. Spaltbarkeit, ohne daß aber nun Trypsin spaltet. — Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Wrkg. des Darmerepsins der Ggw. einer freien NH_2 -Gruppe bedarf; die Wrkg. des Trypsins scheint durch das Carboxyl vermittelt zu werden. Eine Bekräftigung dieser Ansicht wird in folgenden Befunden gesehen. Die trypt. Hydrolyse der beiden acylierten Peptide Carbäthoxyglycylleucin u. Acetylphenylalanylalanin erfährt nach Aktivierung durch Enterokinase keine Beschleunigung, während die Spaltung des Tyrosinderiv. β -Naphthalinsulfonylglycyltyrosin durch Trypsinkinase mit bedeutend gesteigerter Geschwindigkeit verläuft. Die spezif. funktionelle Aufgabe der Enterokinase scheint in der Vermittlung oder in der Verstärkung der Bindung des Trypsins mittels der OH-Gruppen des Tyrosins zu bestehen, während die Anlagerung des aktivatorfreien Trypsins am Carboxyl allein erfolgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 640—45. München, Akad. d. Wiss.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und Gertrud Rauchalles, *Zur Spezifität der Peptidasen*. II. *Vergleich der Peptidzuckercondensation mit der Wirkungsweise des Erepsins*. (I. vgl. C. 1927. I. 1589; vgl. auch vorst. Ref.) Vff. suchen nach neuen Stützen für die Auffassung von v. EULER u. JOSEPHSON (C. 1927. I. 1030), daß die spezif. substratbindende Gruppe des Erepsins, welche an einer NH_2 -Gruppe des Dipeptids angreift, eine Aldehydgruppe sei. Hierzu wird die pH -Abhängigkeit der Peptidspaltung durch Erepsin u. der Glucosepeptidcondensation verglichen u. gefunden, daß beide Rkk. optimal bei $\text{pH} = 8,0$ verlaufen u. auch ihre pH -Kurven weitgehende Übereinstimmung zeigen. Es erscheint der Schluß berechtigt, daß das Peptid in beiden Fällen mit ähnlichen ohem. Gruppen in Rk. tritt, die Bldg. der Erepsinpeptidverb. dem Vorgange der Kondensation von Aldose u. Peptid wesensverwandt ist u. für ihre Vermittlung eine freie Aldehydgruppe verantwortlich ist. Die Kondensationsprodd. der Peptide mit Glucose sind ebenso wie acylierte Peptide (vorst. Ref.) durch Erepsin nicht spaltbar; in dieser Kondensation stört also die Glucose die Anlagerung des Erepsins an das Substrat. Dagegen bewirkt Fructose, mit der auch keine Kondensation beobachtet wird, keine Herabsetzung der Spaltbarkeit. Ferner ist zu bemerken, daß ebenso wie die Kondensation der Aminosäuren auch ihr hemmender Einfluß bei stärker alkal. Rk. immer beträchtlicher wird. — Die Vorstellung einer Analogie in der pH -Abhängigkeit der reaktionsfähigen chem. Gruppen bei Aldehyd- u. Erepsinkondensation bedeutet, daß in diesem Falle der Einfluß der H^+ -Ionen die Bildungsgeschwindigkeit der Enzymsubstratverb. u. nicht ihre Zerfallsgeschwindigkeit betrifft u. daß die Geschwindigkeit der Erepsinwrkg. durch die Bildungsgeschwindigkeit der Enzymsubstratverb. bestimmt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 645—56. München, Akad. d. Wiss.) HESSE.

Sven Mahlén, *Untersuchungen über die Einwirkung der Benzoesäure und der drei isomeren Oxybenzoesäuren auf die Succinodehydrogenase*. VI. hat den Einfluß der Benzoesäure, der Salicylsäure, der *m*- u. *p*-Oxybenzoesäure in Form der K-Salze auf die Succinodehydrogenase nach der Methylenblaumethode von THUNBERG bei bekanntem pH studiert. Alle diese Stoffe hemmen die Oxydation u. können nach fallender Hemmungswirkung in folgende Reihe gebracht werden: Salicylsäure-*m*-Oxybenzoesäure-*p*-Oxybenzoesäure-Benzoesäure. Damit finden die von THUNBERG mit der Mikrorespirometermethode erzielten Ergebnisse ihre Bestätigung. — Von den auf ver-

schiedenen Wegen hergestellten Enzymlgg. zeigten die mit 0,25%ig. Kochsalzlg. gewonnenen Muskelextrakte die größte Aktivität. (Skand. Arch. Physiol. 53. 152—75. Lund, Physiol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

E₂. Pflanzenchemie.

Emile André und Daniel Jouatte, *Beitrag zur Kenntnis der Chaulmoograöle. Untersuchungen über das Gorliöl.* (Vgl. ANDRÉ, C. 1926. I. 2592.) Das Gorliöl wird aus den Samen des afrikan. Strauches *Oncoba echinata*, Oliver, aus der Familie der Flacurtiaceen durch Extraktion mit Ä. gewonnen, ist unter unserem Klima fest u. besitzt folgende Eigg.: F. 40—42°, D.³² 0,9286, n_D³¹ = 1,4740, [α]_D = +56° 10', VZ. 184,5, JZ. 98. Da es nach GOULDING u. ACKERS (Proceed. Roy. Soc., London 29 [1913]. 197) 87% Chaulmoograsäure enthalten soll, hofften Vff., durch einfache Krystallisation daraus reines Trichaulmoogrin isolieren zu können. Dies ist jedoch nicht gelungen. Durch 18—20 abwechselnde Krystallisationen aus Aceton u. PAe. wurde ein in warzigen, sich harzig anfühlenden Massen krystallisierendes Prod. erhalten vom F. 51°, VZ. 194, JZ. 72,5, [α]_D = +49° 20', abweichend von den Konstanten des Trichaulmoogrins (vgl. unten). Wahrscheinlich liegt hier eine krystallin. Assoziation des letzteren mit Palmitodichaulmoogrin vor. Aus den Mutterlaugen dieses Prod. wurde erst ein teigiges u. schließlich ein fl. Gemisch von Glyceriden gewonnen. Letzteres zeigte. D.¹⁶ 0,9482, n_D = 1,4828, [α]_D = +46° 25', VZ. 194, JZ. 108. Ungefähres Mengenverhältnis: 40% krystallisierte, 40% teigige u. 20% fl. Glyceride. — Zur Gewinnung der Fettsäuren wurde jede dieser Gruppen mit alkoh. NaOH verseift u. die Säuren nach den üblichen Verff. getrennt: fraktionierte Krystallisation (meist aus A.), fraktionierte Dest. der Äthylester, fraktionierte Fällung mit Mg- oder Ba-Acetat in A. Die krystallisierten Glyceride enthalten ca. 85% Chaulmoograsäure u. 15% Palmitinsäure, die teigigen Glyceride ca. 80% Chaulmoograsäure, 10% Palmitinsäure u. 10% einer neuen fl. Säure (vgl. unten), die fl. Glyceride ca. 70% Chaulmoograsäure, 10% Palmitinsäure u. 20% neue Säure. Gorliöl ist demnach ein vorzügliches Rohmaterial zur Gewinnung der Chaulmoograsäure. Mittels derselben haben Vff. *Trichaulmoogrin* synthetisiert. — Obige neue Säure, welche Vff. *Gorlinsäure* nennen, wurde aus den fl. Glyceriden isoliert. Nach ihren Eigg. gehört sie nicht zur linearen Reihe, sondern zur cycl. Gruppe der Chaulmoogra- u. Hydnocarpsäure. Sie besitzt die Zus. C₁₈H₃₀O₂ u. enthält 2 Doppelbindungen, wahrscheinlich eine im Fünfring u. eine in der offenen Kette. Allerdings wurde die berechnete JZ. nicht ganz erreicht. Entweder enthielt die Säure noch etwas Chaulmoograsäure, oder die Differenz rührt daher, daß eine der beiden Doppelbindungen ein viel geringeres Additionsvermögen besitzt als die andere. In der Tat muß man zur Erreichung der höchsten JZ. einen sehr großen Überschuß an Halogen (nach HANUS) verwenden.

Versuche. Zur Gewinnung der *Chaulmoograsäure* wurde Gorliöl mit sd. wss.-alkoh. NaOH verseift, Rohsäuren mehrmals aus A. umkrystallisiert, schon fast reine Säure über den Äthylester (Kp.₁₃ 218—220°) völlig gereinigt u. nochmals aus A. umkrystallisiert. F. 68°, Kp._{14,5} 235°, Neutr.-Z. 198,6, JZ. 90,7, [α]_D = +61° 50'. — *Trichaulmoogrin*. Aus der Säure (geringer Überschuß) u. Glycerin bei 100° unter 20—25 mm Druck im CO₂-Strom (50—60 Stdn.), etwas freie Säure mit w. A. entfernen. Geruchlose Krystalle aus Aceton, F. 45°, D.⁴⁰ 0,9437, n_D³⁰ = 1,4764, [α]_D = +54° 50', VZ. 190,6, JZ. 87,3. Auffallend ist der tiefe F. im Vergleich zu dem der Chaulmoograsäure, während sonst die Glyceride etwas höher schm. als die Säuren. — Die Isolierung der Palmitinsäure aus den alkoh. Mutterlaugen der aus den festen Glyceriden abgeschiedenen Chaulmoograsäure wird ausführlich beschrieben. — *Gorlinsäure*, C₁₈H₃₀O₂. Fl. Glyceride verseift, Säuren mehrmals aus 90-grädigem A. krystallisiert, um die Hauptmenge der festen Säure zu entfernen, Säuren aus den Mutterlaugen in die Äthylester übergeführt, diese fraktioniert. Die höheren Fraktionen sind nach der JZ. reicher an Gorlinsäureester. Jede Fraktion verseift, Säuren stark abgekühlt, feste Säuren entfernt. Die Säure ist farblos, wird an der Luft gelblich, riecht eigentümlich u. schmeckt scharf u. brennend. Das reinste Präparat zeigte D.¹⁸ 0,9364, n_D = 1,4783, [α]_D = +50° 18', Neutr.-Z. 199,5 (statt 201), JZ. 169,6 (statt 181,4). — *Li-Salz*. Mit Li₂CO₃ in sd. 70-grädigem A., Filtrat völlig eindunsten. Seifenartige M., F. 163° (bloc) unter Zers., etwas l. in sd. Ä. — Ba-, Mg- u. Cu-Salz viscos. — *Amid.* Säure 2 Stdn. mit SOCl₂ gekocht, Überschuß entfernt, öliges Sch. Chlorid in gesätt. NH₄OH von —15° getropft. Krystalle aus Aceton, F. 95°. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 347—60. Paris, Hospice de la Salpêtrière.) LINDENBAUM.

S. D. Hardikar, *Öl von Pinus gerardiana—Chilgozöl*. I. Die Frucht genannter, im Himalaya, Afghanistan u. Persien heim. Conifere wird Chilgoza genannt u. enthält in den Zapfen einen mandelartigen Samen, dessen Öl wegen seiner stimulierenden u. heilenden Wrkng. sehr geschätzt wird. Die eßbaren Samenkerne (ca. 67,5% der Samen) enthalten ca. 50% Öl, jedoch werden durch Pressen nur 34% gewonnen. Zus. der Kerne in %: W. 7,51, Proteine 15,87, Fett 49,91, Rohfaser 2,22, Asche 2,88, Kohlehydrate 21,61. Konstanten des klaren, hellgelben Öls: D_{20}^{25} 0,9144, $n_D^{32} = 1,4709$, SZ. 3,87, VZ. 192,4, AZ. 4,07, JZ. 121,3, Unverseifbares 0,50% mit JZ. 68,4, REICHERT-MEISSL-Zahl 0,33, HEHNER-Zahl 95,01. Konstanten der Fettsäuren: D_{20}^{30} 0,8952, $n_D^{30} = 1,4622$, NZ. 200,2, JZ. 127,7, mittleres Mol.-Gew. 280,2. Nach TWITCHELLS Verf. bestehen die Säuren aus 4,92% gesätt. u. 95,08% ungesätt. Säuren. Erstere sind rein weiß u. zeigen F. 53,5°. Letztere enthalten, wie das Bromadditionsverf. ergab, keine Linolensäure u. bestehen, wie aus ihrer JZ. 129,2 errechnet wurde, aus 57,2% Ölsäure u. 42,8% Linolensäure. — Das Öl gehört zur Gruppe der halbtrocknenden Öle u. besteht zu fast 95% aus den Glyceriden ungesätt., der Rest aus den Glyceriden gesätt. Säuren. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 63—67. Gwalior, Scindia Chem. Lab.) LINDENBAUM.

Luigi Francesconi, *Ursprung der ätherischen Öle in der Pflanze*. VI. teilt folgende Hypothese mit: Ausgangspunkt Isoamylalkohol, entstanden durch Zers. von Eiweißstoffen (Leucin), Oxydation zu Isobaldrianaldehyd, aus welchen durch W.-Austritt je nach der Stelle der Abspaltung u. Eintritt der Doppelbindung Isocitronellal, Rhodinal, Citronellal entstehen. Letzteres kann sich biolog. umlagern in Geraniol, aus welchem durch Wanderung der Doppelbindung Linalol entsteht. Durch Ringschluß bilden diese Limonen bzw. Terpinol. Rhodinal geht durch Ringschluß unter Aufslg. der Doppelbindung in Menthon, Citronellal unter Ringschluß u. Austritt von W. in Isopulegol über. Aus Geraniol bildet sich durch Hydratation u. Ringschluß α -Pinen, aus Linalol durch Ringschluß u. Wanderung einer OH-Gruppe Terpeneol, aus letzterem durch Abspaltung von W. Terpinen. Diese biolog. Synthesen sind zum größten Teil durch chem. Synthesen nachkontrolliert u. bestätigt worden. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 2—6. 33—36. Genua.) GRIMME.

B. Sanjiva Rao, Vishnu Purushottam Shintre und John Lionel Simonsen, *Die Bestandteile von einigen indischen ätherischen Ölen*. XXIII. *Ätherisches Öl aus den Früchten von Piper cubeba, Linn.* (XIX. vgl. C. 1927. I. 653.) Genannte Früchte (unreif) aus Mysore lieferten, mit Dampf dest., 7,5% eines hellgrünen Öls von D_{20}^{30} 0,8937, $n_D^{30} = 1,4811$, $[\alpha]_D^{30} = +25,6^\circ$, SZ. 0,78, VZ. 5,2, nach Acetylierung 54,6. Dasselbe wurde zur Verseifung der Ester mit alkoh. KOH behandelt, getrocknet u. fraktioniert. — Die Terpenfraktionen bestanden hauptsächlich aus *d*-Sabinen, identifiziert durch Überführung in Terpinendihydrochlorid (F. 52°) u. Oxydation zu *d*-Sabinensäure (F. 55—57°, $[\alpha]_D^{30} = +110,7^\circ$ in A.). Da sich unter den Oxydationsprod. eine kleine Menge *cis*-Caronsäure (F. 172—173°) fand, wurde eine Fraktion 163—168° (685 mm) abgetrennt u. mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert (vgl. C. 1923. III. 375). Erhalten: *d*-1,1-Dimethyl-2-[γ -oxobutyl]-cyclopropan-3-carbonsäure als Semicarbazon (F. 178 bis 180°). Demnach war etwas *d*-1-Caren zugegen. — Die höheren Terpenfraktionen rochen campherartig u. enthielten eine O-haltige Substanz. Fraktion 109—112° (100 mm) lieferte mit HCl-Gas in Eg. reichlich Terpinendihydrochlorid (F. 52°) u. mit $KMnO_4$ eine Säure von F. 157° (WALLACH). Damit war die Anwesenheit von 1,4-Cineol bewiesen. In der Mutterlauge der Säure 157° fand sich wenig *cis*-Caronsäure, herührend von *d*-1-Caren. — Die Alkohole waren wesentlich tertiärer Natur. Hydratisierung mit 5%ig. H_2SO_4 lieferte *trans*-Terpinenterpin (F. 136—137°) u. wahrscheinlich etwas *cis*-Terpin, ersteres entstanden aus *d*-1-Methyl-4-isopropylcyclohexen-(1)-ol-(4) [*d*-Terpinenol-(4)] (WALLACH). Die Anwesenheit des letzteren wurde ferner bewiesen durch Oxydation der betreffenden Fraktion, wobei *d*-1-Methyl-4-isopropyl-1,2,4-trioxy-cyclohexan (F. 114—116°, wasserfrei 126—128°, $[\alpha]_D^{30} = +23,1^\circ$ in A.) erhalten wurde. — Das gleichzeitige Vork. von *d*-Sabinen, *d*-Terpinenol-(4) u. 1,4-Cineol ist bemerkenswert, da die 3 Verbb. durch das Zwischenglied 1,4-Terpin eng miteinander zusammenhängen. — In der Sesquiterpenfraktion wurde *l*-Cadinen als Dihydrochlorid (F. 117—118°, $[\alpha]_D^{30} = -38,1^\circ$ in A.) festgestellt. — Ungefähre Zus. des Öls in %: *d*-Sabinen 33, *d*-1-Caren + 1,4-Cineol 12, *d*-Terpinenol-(4) u. andere Alkohole 11, Sesquiterpene 14, Sesquiterpenalkohole 17, nicht definiert 13. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 92—94. Bangalore, Ind. Inst. of Sc.) LINDENBAUM.

A. Schittenhelm und B. Eisler, *Untersuchungen über den Vitamingehalt von Gerstenkeimen (Malzkeimen)*. In den Malzkeimlingen ist das Vitamin A vorhanden;

aus ihnen konnten Vff. eine antixerophthalm. u. wachstumsfördernde Substanz isolieren. In großen Mengen ist *Vitamin B* enthalten, so verhüten Malzkeimlinge die Beriberi bei Tauben. Das Malzkeimmehl enthält kein Antiskorbut. Vitamin, hingegen wurde die antirachit. Wirksamkeit der Keime (*Vitamin D*) an rachit. Ratten (41 Verss.) nachgewiesen. Und zwar wurden *Extrakte aus Malzkeimen* (A., PAe., Chlf.) verwandt, die in täglichen Dosen von 1—2 mg in Olivenöl (5%) gelöst mit der Sonde verfüttert wurden. Die wirksame Substanz ist der *Phytosterinfraktion* beigemischt u. stark sauerstoffempfindlich. — In den Malzkeimlingen ist auch der *Antisterilitätsfaktor* (*Vitamin E*) vorhanden. (Ztschr. ges. exp. Medizin 58. 645—61. Leipzig, Univ.) HIRSCH-KAUFFM.

M. Kubota und Y. Matsushima, *Über das Saponin der Gleditsia horrida, Makino*. Genannte Droge, welche in Japan als Niesmittel oder Seifenersatz verwendet wird, wurde mit w. W. oder verd. A. extrahiert, Extrakt nach Zusatz von ca. 3% HCl 3 bis 5 Min. gekocht, brauner Nd. mit W. u. Ä. gewaschen, aus A. gereinigt. Diese *Gleditsiasaponin* genannte Substanz hat die Zus. $C_{59}H_{100}O_{20} + 3\frac{1}{2}H_2O$ u. ist ein hellbräunliches amorphes Pulver, Sintern bei ca. 205°, F. 216—218°, unl. in W., Ä., Chlf., l. in A., Eg., Alkalien. Reduziert alkal. Cu-Lsg. nicht direkt, wohl aber nach längerem Kochen mit Säuren. Wird durch HCl oder H_2SO_4 hydrolysiert zu *Arabinose* u. *Gleditschiasapogenin*, $C_{27}H_{46}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$, weißes Pulver, F. 276—278°, l. in A., Ä., Alkalien. Die Hydrolyse verläuft also nach der Gleichung: $C_{59}H_{100}O_{20} + H_2O = 2C_{27}H_{46}O_8 + C_5H_{10}O_5$. — Das Saponin besitzt eine 75 000-fache hämolyt. Wrkg. auf die roten Blutkörperchen der Ziege. Tox. Dosis bei intravenöser Injektion = 40—47 mg pro kg Kaninchen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 25—26.) LINDENBAUM.

Nicolai N. Iwanoff, *Über Harnstoff in Pilzen*. Vf. bestätigt erneut (vgl. C. 1928. I. 365) seine Ansicht über die *Harnstoffsynthese im lebenden Pilzorganismus* gegenüber Angriffen von A. KIESEL, der den hohen Harnstoffgeh. von Pilzen patholog. Prozessen zuschreibt. (Biochem. Ztschr. 192. 36—40. Petersburg, Univ.) HAMB.

E₃, Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Bornemann, *Stickstoff- und Kohlenstoff-Ernährung der Kulturpflanzen*. Auf Grund seiner Verss. mit Geranien zieht Vf. den Schluß, daß die Pflanze nicht imstande ist, den Harnstoff direkt aufzunehmen, sondern daß die wachstumsfördernde Wrkg. der N-Düngung dadurch zustande kommt, daß der Harnstoff die Tätigkeit der Bodenbakterien anregt. Die Bakterien produzieren mehr CO_2 u. erhöhen dadurch die Assimilation der Pflanze. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 250—52.) TRÉNEL.

E. Schaffnit und A. Volk, *Beiträge zur Kenntnis der Morphologie und Physiologie verschieden ernährter Pflanzen*. Bericht über Überschuß- u. Mangelverss. mit zahlreichen Pflanzen aus den verschiedensten Pflanzenfamilien unter besonderer Berücksichtigung von Einfluß der Ernährung auf den Gerüstaufbau, die Wurzelbldg., Blütenbldg., -zahl u. -geschlecht, Anatomie u. Physiologie. N-Mangel gibt kleine derbe, P_2O_5 -Mangel kleine zarte, K_2O -Mangel gestauchte schlaffe Formen. Zur Erzielung eines leistungsfähigen Gerüsts sind P_2O_5 u. K_2O sehr wichtig. P_2O_5 u. N sind nötig zur Bldg. eines kräftigen Wurzelsystems u. geschlossener Wurzellage. Nährstoffmangel beeinflusst wohl die Zahl der Blüten, nicht aber Form u. Größe, Fehlen von P_2O_5 u. N führt bei monözischen Pflanzen zum Fehlschlagen der männlichen Blüten. Gute Ausbldg. der mechan. wirksamen Elemente wird bedingt durch gute Ernährung, vor allem mit K_2O u. P_2O_5 , N-Mangel führt zur Vegetationsverlängerung, K_2O -Mangel wirkt ähnlich wie P_2O_5 -Mangel. Dies ist besonders wichtig bei Holzgewächsen, deren Frostresistenz durch zeitige Reifung bedingt wird. (Landwirtschl. Jahrbch. 67. 305—29. Bonn-Poppelsdorf.) GRIMME.

Earl S. Johnston und W. H. Dore, *Der Einfluß von Bor auf das Wachstum der Tomate*. Vff. studierten den Einfluß von B auf das Wachstum von Tomaten (Varietäten Santa Clara Canner u. Marglobe) durch Vergleich der Entw. von in mit 0,5 Teil Borsäure p. Million versetzten Nährlsgg. mit solchen ohne Zusatz von Borsäure. Während die Pflanzen in ersteren Lsgg. n. wuchsen u. blühten, war bei Verwendung letzterer Lsgg. ein baldiges Aufhören des Wachstums, Schwärzung der Vegetationsspitzen, häufiges Aussetzen des Breitenwachstums u. purpurne Verfärbung der Blätter (Anthocyan), sowie Brüchigkeit der Blattstiele zu beobachten. Die Blätter bzw. Stengel der Bormangelpflanzen enthielten doppelt so viel bzw. nur $\frac{2}{3}$ des Gesamtzuckers der mit Borsäure gedüngten Pflanzen. Diese Häufung von Stärke in den Blättern scheint mit einer, durch Entartung des leitenden Gewebes bedingten Unfähigkeit des Zuckertransports zusammenzuhängen, was in Übereinstimmung steht mit anatom.

Studien von WARINGTON (Ann. Bot. 40 [1926]. 27—42) bei *Vicia faba*. (Science 67. 324—25. Maryland u. California, Univv.) HERZOG.

Adelia Mc Crea, *Einfluß von ultraviolettem Licht auf Digitalis purpurea*. Durch Verss. in mit verschiedenen Glassorten bedeckten Treibhäusern wird festgestellt, daß das Wachstum von *Digitalis purpurea* u. *Digitalis purpurea var. alba* durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beschleunigt wird. Aus ultraviolett bestrahlten Pflanzen hergestellte Drogen zeigen eine bis zu 35% höhere physiolog. Wirksamkeit. (Science 67. 277—78. Detroit, Michigan.) LESZYNSKI.

Enrico Cesare, *Die Reduktion von Methylenblau im Vergleich zur Aktivität der Bakteriophagen*. Bakteriophagen in Berührung mit zusagenden Keimen üben eine verzögernde Wrkg. auf die reduzierende Kraft für Methylenblau aus, abhängig von der Natur des Bakteriophagen u. seiner Virulenz. Zunächst tritt eine Red. ein, die jedoch nach gewisser Zeit je nach der Virulenz der Bakterien wieder zurückgeht. (Annali Igiene 38. 34—47. Rom.) GRIMME.

W. O. Tausson, *Über die Oxydation der Wachse durch Mikroorganismen*. *Aspergillus flavus* vermag sowohl Paraffin (C. 1925. I. 1881), als auch eine Reihe natürlicher u. synthet. Fette u. Wachse (Bienenwachs, Japanwachs, Cocosöl, Kakaobutter, Triestearin, Tripalmitin), sowie deren Bestandteile (Oleinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetylalkohol) als C-Quelle auszunutzen, was sowohl an den Mengen der in den Kulturkolben oxydierten Stoffe, als auch an der Gewichtszunahme des Mycels sich erkennen läßt. Die Beobachtungen an Fetten u. Wachsen werden als Stütze angesehen für die früher ausgesprochene Annahme, daß die Umwandlungsprodd. des Paraffins in den Pilzkulturen Ester darstellen. (Biochem. Ztschr. 193. 85—93. Moskau, TIMIRIASEW-Forschungsinst.) HESSE.

C. E. Skinner, *Die Stickstoffisierung durch aerogene und verwandte Bakterien*. Von 23 Arten des B. aerogenes konnten nur 2, möglicherweise auch 3, atmosphär. N₂ fixieren. (Soil Science 25. 195—205. Univ. of Minnesota.) TRÉNEL.

H. v. Euler, Karl Myrbäck und D. Runehjelm, *Über enzymatisch entstehende Hexosephosphate*. Im Anschluß an frühere Arbeiten wurde bei Vergärung von Glucose in Ggw. von Phosphat ein neuer Hexosemonophosphorsäureester, der $[\alpha]_D = 63^\circ$ (Ba-Salz $[\alpha]_D = 33^\circ$) aufweist, gefunden. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. 9. Nr. 49. 1—6. Stockholm, Univ.) HESSE.

P. Rona und H. W. Nicolai, *Untersuchungen über die Giftwirkung der Chininkörper auf das Gärvermögen lebender Hefe*. Durch kurze Vorbehandlung bei schwach alkal. Rk. kann die Induktionszeit der Gärung aufgehoben werden. — Mit einer näher beschriebenen Methode, welche eine getrennte Unters. der einzelnen Faktoren der Vergiftung der Gärung durch Chinaalkaloide (Abhängigkeit von der Alkaloidkonz., Dauer der Giftwrkg. u. p_H) gestattet, wurde gezeigt, daß das für die Giftwrkg. günstige p_H zusammenfällt mit dem Freiwerden der Alkaloidbase. Vucin u. Eucupin, bei denen das erste Basenäquivalent bei $p_H = 4,4$ bzw. 5,3 freigemacht wird, besitzen im Gegensatz zu Chinin u. Optochin bei der entsprechenden $[H^+]$ bereits eine hohe Giftwrkg. Neben dem Einfluß der Acidität müssen die physikal.-chem. Eig. der einzelnen Chinaalkaloide in ihrer Abhängigkeit von p_H berücksichtigt werden. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 331—47. Berlin, Univ.) HESSE.

Paul Mayer, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Arsenat und von organischen Arsensäureabkömmlingen auf die alkoholische Zuckerspaltung*. Ein Beitrag zur Analyse der Arsenwirkung. Untersucht wurde die Vergärung von Hexosediphosphat (als Mg-Salz) durch gärkräftigen Hefemacerationsaft nach LEBEDEW in Ggw. von organ. As-Verbb. bei 28° u. Zusatz von Toluol. Die Lsg. war in bezug auf die As-Verbb. 0,02-mol. Alle in Form der Alkalisalze untersuchten Verbb. (*Kakodylsäure* [Dimethylarsinsäure], *Phenylarsinsäure*, *Arsanilsäure* [Atoxy], *4-Oxy-3-amino-phenyl-1-arsinsäure*, *4-Oxy-3-nitrophenyl-1-arsinsäure*, *4-Oxy-3-acetylaminophenyl-1-arsinsäure* [Spiroizid]) beschleunigten die Vergärung, wobei der größte Effekt bei Phenylarsinsäure beobachtet wurde. Alle Wrkgg. wurden jedoch ganz erheblich von der bekannten Wrkg. von *Kaliumarsenat* übertroffen. (Biochem. Ztschr. 193. 176 bis 180. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

E. Tierchemie.

Yoshiyuki Toyama, *Zusammensetzung des Körperöls des Pottwals*. I. Fettsäuren. (Vgl. C. 1927. I. 3201.) Das aus dem Körperspeck von *Physeter macrocephalus* L. gewonnene, von Walrat nicht befreite Öl ist orange-gelb u. setzt bei Raumtemp. reichlich

krystallin. Prod. ab. D_{20}^{30} 0,8733, $n_D^{30} = 1,4620$, SZ. 1,24, VZ. 131,6, JZ. 82,4, Unverseifbares 36,40%, Fettsäuren 64,13%. Letztere sind orangegeb. bei Raumtemp. fl. u. zeigen D_{20}^{30} 0,8918, $n_D^{30} = 1,4602$, Neutralisationszahl 199,2, VZ. 201,8, JZ. 87,4, ätherunl. Bromide 5,55%. Die Säuren sind zu ca. 10% gesätt. u. 90% ungesätt. Unter den gesätt. Säuren überwiegt *Palmitinsäure*; außerdem wurden *Myristin-*, *Stearin-* u. wenig *Arachinsäure* nachgewiesen; auch Säuren unter C_{14} sind zugegen. Die ungesätt. Säuren enthalten *Zoomarinsäure* (vgl. C. 1927. II. 2744), *Ölsäure*, $C_{20}H_{38}O_2$ u. *Cetoleinsäure* (l. c.), ferner wenig $C_{14}H_{28}O_2$. Die stärker ungesätt. Säuren (nur wenige % vorhanden) enthalten außer solchen mit C_{22} auch niedere, wahrscheinlich C_{20} u. C_{18} . Nachgewiesen wurde $C_{22}H_{34}O_2$ (*Clupanodonsäure*). Anhaltspunkte für die Anwesenheit von „Physetölsäure“, $C_{18}H_{30}O_2$, wurden nicht gewonnen; die unter dieser Bezeichnung beschriebene Säure war wohl unreine Zoomarinsäure. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 137—38.)

LINDENBAUM.

Yoshiyuki Toyama, *Zusammensetzung des Körperöls des Pottwals*. II. *Unverseifbare Substanz*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das *Unverseifbare* ist gelb u. setzt bei Raumtemp. krystallin. Prod. ab. D_{20}^{30} 0,8413, $n_D^{30} = 1,4550$, VZ. nach Acetylierung 186,6, JZ. 72,2, Cholesteringeh. 0,44%. Das Unverseifbare besteht zum großen Teil aus *Oleinalkohol*; ferner sind *Cetyl-* u. *Octadecylalkohol*, sowie kleine Mengen stärker ungesätt. Alkohole, welche ätherunl. Bromide geben, vorhanden, darunter auch *Cholesterin*. — Das Acetat des Oleinalkohols lieferte mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. Nonan- u. Acetoxynonansäure, entsprechend der Formel $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ des Alkohols. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 138—39. Yōyohata, Tokyo Imp. Ind. Lab.)

LINDENBAUM.

Cyrus H. Fiske und **Y. Subbarow**, *Die Isolierung und Funktion von Phosphokreatin*. (Vgl. C. 1927. II. 2079.) Die Isolierung als krystallisiertes Ba-Salz ist sehr wenig ergiebig. Bei der Isolierung des *Phosphokreatins* aus proteinfreien Muskelfiltraten als Ca-Salz ist besondere Vorsicht nötig, um das sekundäre Salz vom tertiären u. von Verunreinigungen zu trennen. Das sekundäre Salz krystallisiert in Sphäroliten u. hat die Zus. $C_4H_8O_8N_3PCa \cdot 4 H_2O$. Danach u. auf Grund seiner Unbeständigkeit in saurer Lsg. hat Phosphokreatin wahrscheinlich die Struktur $(HO)_2PO \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Phosphokreatin hat die Aufgabe, die bei der Muskelkontraktion gebildete Milchsäure soweit wie möglich zu neutralisieren u. damit der Ermüdung entgegenzuwirken. Seine 2. Dissoziationskonstante ist ca. $2,5 \times 10^{-5}$, die 3. viel geringer als 10^{-7} ; es ist also im ruhenden, prakt. neutralen (vgl. MEYERHOF u. LOHMANN, C. 1926. I. 2491) Muskel vollständig als sek. Salz enthalten. Phosphokreatin, das zu etwa 0,45% im ruhenden Katzenmuskel enthalten ist, macht bei der Hydrolyse genügend Base frei, um unter optimalen Bedingungen ($pH = 6$; d. h. = der Acidität des vollständig ermüdeten Muskels) die in einer Konz. von 0,23% vorhandene Milchsäure zu neutralisieren; die Hälfte dieses Betrages kann schon bei $pH = 7$, d. h. ohne jede Säureentw., neutralisiert werden. Die Bedeutung der Proteine für die Neutralisation (vgl. MEYERHOF, C. 1922. III. 1235) tritt hinter die des Phosphokreatins zurück. (Science 67. 169—70. Biochem. Lab., HARVARD Med. School.)

RADT.

H. Zwaardemaker, *Vitamin B und Automatinwirkung nach Bestrahlung*. Die von Vf. unter Mitarbeit von **H. Zeehuysen** durchgeführten Verss. zeigen, daß das in Batavia zur Bekämpfung von Beri-Beri benutzte *Vitamin B* durch Bestrahlung (weiche Strahlen von 5 mg Ra-Element während 12—24 Stdn.) einen ausgesprochenen Automatineffekt aufweist. Ein durch K-Entziehung zur Ruhe gebrachtes Aalherz erwacht auf Zusatz von Automatin aus einem anderen bestrahlten Herzen nach einer Latenz von 3,5 Stdn. Die Frequenz wächst stetig u. erreicht nach $\frac{1}{4}$ Stde. ihr Maximum. Das Klopfen dauert 16 Stdn. ununterbrochen. Das Erwachen eines Versuchsherzen auf Zusatz von bestrahltem Vitamin zeigt folgendes: Nach einer Latenz von 1 Stde. entstehen plötzlich kräftige Kontraktionen. Die Frequenz wächst stetig u. erreicht nach 3,5 Min. ihr Maximum. Das regelmäßige Klopfen dauert 13 Stdn. Das Klopfen durch Automatin u. durch Vitamin B hat denselben Charakter. Die Latenz in jedem Vers. hängt ab von der Dauer des vorangehenden Auswaschens von K + Automatin, die Frequenz dagegen von der Konz. des Automatins bzw. des durch Bestrahlung aktivierten Vitamins B. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37. 6—8.)

K. WOLF.

Rudolf Brill, *Über den Bau der Gallensteine*. Die auf Anregung von NAUNYN ausgeführte Unters. ergab, daß die Gallensteine aus Schichten submkr. kleiner *Cholesterin*-kryställchen bestehen. Diese haben eine Faserstrukturanordnung. Sie stehen alle mit

ein u. derselben kristallograph. Richtung senkrecht auf der Schichtebene. Diese Richtung ist die der kleinsten Wachstumsgeschwindigkeit der *Cholesterinkristalle*. — Die äußere Gestalt der Gallensteine entsteht durch Druckwrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127 [1927]. 1—5. Forsch.-Lab. Oppau. I. G. Farben.) F. MÜLLER.

C. I. Parhon und M. Cahane, *Über den Gehalt an Ca und Mg des Gehirns bei Tieren mit Hyperthyreodismus*. Verss. an Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden u. Katzen zeigten, daß die n. Tiere mehr Ca u. Mg enthalten als die mit Hyperthyreodismus. Normal ist der Geh. im Gehirn durchschnittlich ca. Ca: 0,245 g, gegen 0,204 g bzw. bei Mg: 0,157 g gegen 0,143 g. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 403—04. Jassy, Neurol. Klin., mediz. Fakultät.) REWALD.

Angelo Contardi, *Tierische Gifte*. Sammelbericht über die derzeitigen Kenntnisse der Zus. bzw. Bestandteile von tier. Giften, wie von Kröten, Schlangen, Skorpionen u. Insekten. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. XIX—XXII.) GRIMME.

E₅. Tierphysiologie.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 112. **Tateyoshi Honda**. *Der Einfluß von Milz- und Knochenmarksextrakten auf die Blutregeneration nach Blutentzug*. (111. Mitt. vgl. C. 1928. I. 538.) Kaninchen wurden durch Entzug von etwa 35 ccm Blut anäm. gemacht, u. die Geschwindigkeit der Regeneration des Blutes beobachtet. Bei Kontrolltieren stieg der Hämoglobingeh. innerhalb von 4—5 Tagen zur Norm an. Diese Regeneration verzögerte sich aber ganz wesentlich, wenn Milz- u. Knochenmarkspräparate oder diese beide zusammen in Tabletten von 0,324 g den Tag verfüttert wurden. Vollständige Regeneration trat erst in 3—4 Wochen ein, besonders verzögernd wirkte die Milzfütterung. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 456—64. Bern, Univ.) WADEHN.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 113. **Fritz Neuschwander**. *Untersuchungen über den Eisenstoffwechsel vor und nach Milzextirpation bei Tieren mit gut ausgebildeter Überkompensation*. Um den Einfluß der Milz auf den Eisenstoffwechsel zu untersuchen, wurde an Meerschweinchen vor u. nach der Entmilzung die Eisenausscheidung geprüft. Die Ausscheidung betrug bei knapper Rüben- u. Haferfütterung durchschnittlich 1,2 mg Fe täglich. Nach Entfernung der Milz stieg die Ausscheidung in einem Fall um 50%, während in zwei anderen ein geringes Absinken beobachtet wurde. Die vermehrte Ausscheidung, die nicht auf Anämie beruht, erweist erneut den Anteil der Milz am Eisenstoffwechsel, während die geringe Verminderung der Ausscheidung in den anderen Fällen durch die früher erwiesene Stapelung des Fe in der Leber als Überkompensation erklärt wird. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 465—77. Bern, Univ.) WADEHN.

O. Krayer und G. Sato, *Schilddrüsenwirkung und autonomes Nervensystem*. Man hat angenommen, daß die Blutdruckwrkg. des Adrenalins $\frac{3}{4}$ —1 Stde. nach Thyroxin- oder Schilddrüsenextrakt-Injektion spezif. gesteigert werde. Es zeigte sich, daß Adrenalin allein zum 2. Male injiziert dasselbe tut. Es ließ sich kein deutlicher Beweis für eine Steigerung der Erregbarkeit durch Schilddrüsenstoffe mit Rücksicht auf den Adrenalineffekt beibringen. — Die Steigerung des Adrenalineffekts im akuten Vers. kann nicht als Zeichen für die Ggw. von Schilddrüsenhormon oder in Fällen von Thyreotoxikose diagnost. verwendet werden. — Alle Angaben über den Angriffspunkt der Schilddrüsenstoffe sind unsicher. Möglicherweise liegt er nicht an der Peripherie, sondern in den Ganglien oder im Zentrum. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 67—81. Freiburg, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Otto Krayer, *Über Verteilung und Ausscheidung des Jodes nach Zufuhr von Schilddrüsenstoffen*. Die Leber der Ratte fängt nach intravenöser Injektion von Thyroxin sehr rasch einen großen Teil davon ab, baut es zum Teil ab u. leitet es durch die Galle in den Darm. Nach 5—6 Stdn. sind etwa 50% des J mit dem Kot ausgeschieden. Auch in den ersten Tagen wird J hauptsächlich auf diesem Wege aus dem Körper entfernt, während keine meßbaren Mengen durch die Niere weggehen. Noch 5 Tage nach der Injektion enthalten Muskeln u. Knochen sowie Haut mehr J als n. — Die J-Resorption nach Verfütterung von Schilddrüsenpulver u. Jodthyreoglobulin ist sehr gering, der Anteil der Niere an der Ausscheidung größer, als nach intravenöser Thyroxinzufuhr. — Obwohl also der größte Teil der wirksamen Substanz nach einmaliger Injektion von Thyroxin sehr schnell ausgeschieden wird, bleiben geringe Mengen sehr lange im Organismus. Ein Beteiligung der Schilddrüse an der J-Speicherung war nicht nach-

weisbar. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 116—25. Freiburg, Pharmakol. Inst.)

F. MÜLLER.

Adolf Bolliger, *Der Einfluß von Insulin auf die Phosphorsäure des Blutes und des Urins*. Verss. an Hunden u. Menschen ergaben, daß *Insulin* den P_2O_5 -Spiegel des Blutes erniedrigt. Die Wirkungsweise des Insulins ist zeitlich u. quantitativ beschränkt. Insulin erniedrigt in ähnlicher Weise auch die Phosphate des arteriellen Blutes. Der Phosphathunger der Gewebe nach Insulinverabreichung wird quantitativ ermittelt durch die Phosphatprobe. Die Phosphatänderungen im Blute u. im Urin sind jedoch nicht typ. für die Wirkungsweise des Inselhormons. (Ztschr. ges. exp. Medizin 59. 717—23. Detroit, HENRY FORD-Hospit.)

FRANK.

F. Fischler und **O. Hirsch**, *Beiträge zur Frage der Zuckerwirkung im Organismus*. IV. Mitt. *Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten des Blutzuckers nach intravenösen Injektionen von Methylglyoxal, Dioxyceton und Traubenzucker*. (III. vgl. C. 1927. II. 116.) Bei Kaninchen bewirkt intravenöse Injektion von *Methylglyoxal* starke Schreikrämpfe u. Zeichen von Erregung der glatten Muskulatur des Dammes sowie Verengung der Pupille. Diese Erscheinungen bestehen auch bei tiefer $CHCl_3$ -Narkose. Nach subcutaner Injektion traten fibrilläre Muskelzuckungen auf. — Der Blutzucker steigt am wenigsten nach *Methylglyoxal*, stärker nach *Dioxyceton*, aber immerhin noch weniger als nach Traubenzucker im Laufe der ersten 10 Min. Er sinkt dann bei den beiden letzten steil ab, nicht dagegen beim *Methylglyoxal*. Die ersten beiden dürften schnell aus dem Blut verschwinden. — Vf. vermuten, daß sich bei Traubenzuckerabbau *Methylglyoxal* bildet, das ebenso wie seine Umwandlungsprodd., die *Brenztraubensäure*, das Zentralnervensystem nach Art des Zuckerstichs reizt. *Dioxyceton* vermag im Überschuß die Wrkg. des *Methylglyoxals* zu hemmen. Sie glauben, daß so beim Zuckerabbau eine chem. automat. Regulation stattfindet. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 287—307. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.)

F. MÜLLER.

J. Gavriła und **E. Caba**, *Wirkung von Glukhorment auf die Glucämie*. Glukhorment ist ein Pulver, dargestellt aus Pankreas mittels Fermentierung. Die Wrkg. des Glukhorments auf die Glucämie ist unbedeutend. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 408 bis 409. Cluj [Klausenburg], Med. Klin. des Pr. Katzieganu.)

REWALD.

Léon Binet und **René Fabre**, *Veränderungen des Harnsäuregehalts des Blutes im Zusammenhang mit der Atemtätigkeit. Die asphyktische Hyperuricämie*. Bei Asphyxie steigt die Blutharnsäure (sowohl im Plasma, wie in den Körperchen). Nach 15 Min. n. Atmung ist der Ausgangspunkt aber wieder erreicht. Hyperventilation beeinflusst den Harnsäurespiegel nicht (Hundeverss.). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 973—75.)

OPPENHEIMER.

Bo Claeson, *Die Wirkung der Zimtsäure und einiger ihrer Ester auf die Blutzusammensetzung, insbesondere auf Thrombocyten*. (Skand. Arch. Physiol. 53. 259—77. — C. 1927. I. 474.)

KRÖNER.

Hans Adolf Krebs, *Über das Kupfer im menschlichen Blutserum*. Die Best. des Cu erfolgte nach der Cysteinmethode. Die zu untersuchende Fl. wird mit reinem Cystein u. Natriumpyrophosphatpuffer versetzt u. mit Luft geschüttelt. Enthält die Fl. Cu, so wird O_2 verbraucht u. aus der manometr. gemessenen Geschwindigkeit des O_2 -Verbrauches wird die Cu-Menge berechnet. Der Cu-Wert ist beim gesunden, nüchternen Menschen, unabhängig von Geschlecht u. Lebensalter, immer von der gleichen Größenordnung. Er liegt zwischen $0,62 \cdot 10^{-3}$ u. $1,24 \cdot 10^{-3}$ mg Cu pro ccm Serum u. beträgt im Mittel $0,91 \cdot 10^{-3}$ mg. Erhöhungen der n. Cu-Konz. kommen bei Gravidität (um mehr als das Doppelte des Cu-Wertes im n. Serum), sowie bei Tuberkulose u. akuten Infektionen vor. Verminderungen konnte Vf. bei nephrot. Nierenerkrankungen feststellen, bis zu etwa $\frac{1}{4}$ des n. Mittelwertes. (Klin. Wchschr. 7. 584—85. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.)

FRANK.

Paul Ginsburg, *Zur Frage der Einwirkung des Digalens auf den Calcium- und Kaliumgehalt des Blutserums*. Beim Hund findet sich nach intravenöser Zufuhr von Digalen zunächst eine Steigerung des K- u. Zuckergehalts im Blutserum u. eine Erniedrigung des Ca-Gehalts. Es folgt eine zweite Phase, in der die ersten beiden vermindert, der letzte vermehrt ist. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 126—32. Odessa, Med. Inst. f. pathol. Physiol.)

F. MÜLLER.

Hans Reiter, *Lipoidnahrung und Infektion*. (Vgl. C. 1928. I. 1678.) Die biolog. Abwehrkr. der mit abgetöteten Mäusetypusbacillen subcutan immunisierten Mäuse, gemessen an den Agglutinationenwerten, erfolgt bei lipoidhaltiger Zusatzkost (*Promontia*)

kräftiger als bei gleicher, aber von Lipoiden befreiter Zusatzkost. Das Leben von mäuse-typhusinfizierten Mäusen wird bei vorheriger Immunisierung mit abgetöteten Mäuse-typhusbacillen u. gleichzeitiger Darreichung einer lipoidhaltigen Zusatznahrung gegen-über solchen Mäusen, die die gleiche, von Lipoiden befreite Nahrung erhalten haben, verlängert. (Klin. Wchschr. 7. 589—90. Rostock, Univ.) FRANK.

Julius Mehes und **Hans Molitor**, *Zur Lokalisation des Diuresezentrams.* (Vgl. MOLITOR u. PICK, C. 1927. II. 1487.) Isolierte Schädigung oder Zerstörung in der regio hypothalamica bei Kaninchen u. Hunden mittels Elektrokauters im Zentrum des Wasserwechsels bewirkt im Wasservers. Verminderung der Harnmenge, Aufhebung der Diuresehemmung durch *Hypophysenextrakte* u. der Diuresesteigerung durch *Kaffein*. Histol. fand man eine Verletzung der linken medialen Regio hypothalam., wo also das den gesamten Wasserwechsel regulierende Zentrum liegt. — Die Verss. beweisen auch den *zentralen Angriffspunkt* der diuresehemmenden Wrkg. der *Hypophysenextrakte*. Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 319—34. Wien, Pharmacol. Inst.) F. MÜLLER.

M. Frhr. v. Falkenhausen und **H. Hirsch-Kauffmann**, *Untersuchungen über das Verhalten des Lactacidogens beim experimentellen Pankreasdiabetes.* Die Muskulatur u. Leber diabet. u. normaler Hunde (Hungertiere) wird auf ihren Geh. an Lactacidogen, Milchsäure u. Glykogen untersucht. Bei n. Muskulatur wird mehr Milchsäure als Phosphorsäure abgespalten; die Leber n. Hunde zeigt das umgekehrte Verh. Analoge Beziehungen zwischen Milchsäure u. Phosphorsäure finden sich bei diabet. Hunden in Muskel u. Leber. Der diabet. Muskel bildet ebenso wie der normale Milchsäure in gleichen Mengen. Der Lactacidogengeh. zeigt annähernd die gleichen Schwankungen, so daß der Lactacidogenstoffwechsel beim experimentellen Pankreasdiabetes nicht gestört zu sein scheint. (Ztschr. ges. exp. Medizin 58 [1927]. 567—77. Med. Poliklinik und Kinderklinik d. Univ. Breslau.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Heinrich Zimmer, *Über den Kalkstoffwechsel bei mineralstoffarmer vitaminreicher Ernährung.* Bei zwei mineralstoffarm u. vitaminreich ernährten Hunden wurde eine negative Kalkbilanz festgestellt. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Höhe der Ca-Ausscheidung u. Harnquotient C: N wurden nicht beobachtet. (Ztschr. ges. exp. Medizin 58 [1927]. 362—69. Berlin, Experim. biol. Abtlg. d. Path. Inst. d. Univ.) HIRSCH-K.

A. Galamini, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Alkohols. Weitere Beobachtungen an Ratten, die mit einer ungenügenden, eiweiß- und kohlehydratarmen, fettreichen Diät ernährt wurden. Bedeutung des Darmmunictoriums für die Widerstandsfähigkeit gegen Hunger.* IV. (III. vgl. BAGLIONI u. GALAMINI, C. 1927. I. 2924.) Die früher beobachtete ungünstige Wrkg. des A. wird bestätigt; diese ist deutlicher, wenn der A. den Ratten von Anfang an oder nach einem Gewichtsverlust von 25% verabfolgt wird, als wenn es erst nach einem Gewichtsverlust von ca. 50% geschieht. Die Tatsache, daß Ratten, die mit einem Gemisch von Schweineschmalz u. Papier ernährt wurden, bis zu einer größeren Gewichtsabnahme überlebten als ohne Papierzusatz ernährte Tiere u. im Gegensatz zu letzteren n. Faeces gaben, läßt schließen, daß der Tod nicht nur von einer bestimmten Gewichtsabnahme u. der Zerstörung einer gewissen Menge Proteinsubstanz, sondern auch von Intoxikationserscheinungen abhängt, die durch eine Belebung des Darmmunictoriums vermindert werden. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 251—54. Rom, Univ.) KRÜGER.

Russell J. Fosbinder, **Farrington Daniels** und **Harry Steenbock**, *Eine quantitative Untersuchung über die photochemische Aktivierung der Sterine bei der Heilung der Rachitis.* Vff. versuchten den Betrag an Energie quantitativ zu bestimmen, der notwendig ist, um eine nachweisbare Ablagerung von Ca in den Knochen rachit. Ratten zu sichern. Diese Best. gibt nicht nur eine Vorstellung von der außerordentlichen Empfindlichkeit der physiolog. Rkk., sondern in Gemeinschaft mit dem spektrograph. Beweis zeigt sie auch, daß während *Cholesterin* von selbst mehr als gewöhnlicher Reinheit aktiviert werden kann, diese Wrkg. wahrscheinlich einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Zunächst wurde das Absorptionsspektrum des Cholesterins bestimmt u. weiterhin wurde die Verb. verschiedenen Teilen des Spektrums ausgesetzt u. dann physiolog. geprüft. Es ergab sich, daß $3,2 \times 10^{13}$ Lichtquanten von 265 m μ genügend *Vitamin D* aus gereinigtem Cholesterin produzieren, um rachit. Ratten zu beeinflussen. Unter Annahme des EINSTEINschen photochem. Verhältnisses wurde berechnet, daß $3,2 \times 10^{13}$ Moll. oder 2×10^{-8} g *Vitamin D* ausreichen, um eine nachweisbare Ablagerung von Ca herbeizuführen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 923—27. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

K. Scheer, *Die Behandlung der Rachitis mit bestrahlter Milch*. Bei rachit. Ratten genügen 0,03 cem bestrahlter Milch pro die zur Heilung, während 1—2 cem nicht bestrahlter Frischmilch keine derartige Wrkg. zeigt. Bei Kindern wurde nach täglichen Gaben von 300—600 cem bestrahlter Milch die Rachitis durchschnittlich in 4—8 Wochen geheilt. Die Bestrahlung der Milch erfolgt mit der von Dr. SCHOLL konstruierten Apparatur, es wird berechnet, daß auf diese Weise eine volle Behandlung mit einem Kostenaufwand von 4 Mark durchführbar ist, während die direkte Bestrahlung mit künstlicher Höhensonne ca. 40 Mark kostet. (Umschau 32. 251—54.) HIRSCH-K.

C. I. Urechia und **G. Popoviciu**, *Bestrahtes Ergosterin bei der experimentellen Tetanie*. (Vgl. auch C. 1928. I. 373.) Bestrahtes Ergosterin (*Vigantol* von MERCK) gibt im allgemeinen keine nennenswerten Resultate bei der experimentellen Tetanie; es beeinflußt nicht die Veränderungen in bezug auf Ca u. P in einer gleichbleibenden Weise u. es verlängert das Leben der Tiere nicht. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 405—07.) REWALD.

W. Nowodworski, *Ein Versuch, den Mechanismus spontaner Blutungen beim Skorbut zu bestimmen*. Es werden die Ursachen der spontanen Blutungen beim Skorbut untersucht. Bis 60% der Norm ist beim Skorbutiker die Thromboeytenmenge herabgesetzt, ohne jedoch die Blutungsdauer wesentlich zu beeinflussen. Die Blutgerinnung ist etwas verlangsamt (im Durchschnitt nach 5 Min. 47 Sek. beendet), entspricht aber beinahe den obersten Grenzen der Norm. Die Menge des Fibrinogens u. Thrombins ist n. Es werden daher Veränderungen der Gefäßwandung als Ursache für die Blutergüsse beim Skorbut angesehen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 58 [1927]. 424—33. Lenigrad, Med. Klinik d. Militär Med. Akademie.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E. Starckenstein, *Über die Resorbierbarkeit von Eisenverbindungen aus dem Verdauungskanal*. Die Frage nach der Resorbierbarkeit des Fe ist eine uralte. Anfangs hatte man behauptet, daß *anorgan. Fe* überhaupt nicht, dagegen *Fe in organ. Bindung* resorbiert werde. Andererseits zweifelte man überhaupt an der Wirksamkeit per os verabreichter Fe-Präparate. Die Frage ist, wie sich jetzt zeigt, dadurch so undurchsichtig gewesen, weil man immer an die Wrkg. des Fe-Ions dachte. Es handelt sich aber bei parenteral injiziertem komplex gebundenem Fe oft um ein komplexes Anion, das mit der Wrkg. des Fe-Kations gar nichts zu tun hat. — Vn. konnte mit den verschiedensten Ferrosalzen, die Eiweiß alle nicht fällen u. daher injizierbar sind, auch bei Gaben per os tödliche Vergiftung herbeiführen. Auch rektal kann man bei Warm- u. Kaltblütern für die Ferrosalze charakterist., der Mg-Narkose ähnliche Lähmungserscheinungen erzielen. — So wird verständlich, daß komplexe Fe-Salze bei Gabe per os auch tödlich wirken können. — Dagegen sind alle Ferrisalze u. die verschiedenen Formen von *kolloidalem Ferrihydroxyd* auch bei Eingabe per os ungiftig, obwohl sie resorbiert werden u. man Fe danach in den Organen findet. — Nur solche Fe-Verbb. sind ungiftig, die auch parenteral ungiftig sind. Resorbiert wird Fe in allen Teilen des Magen-Darm-Kanals u. in allen ausgeschieden. Das gilt auch für Magen u. Rektum. — Je nach der Natur des Salzes u. dem Abschnitt des Magen-Darm-Kanals ist die Resorption schneller oder langsamer. Am schnellsten werden die Cl-Salze resorbiert. — Durch Betrachtung der Intensität der Schwarzfärbung mittels $(NH_4)_2S$ kann man den großen Unterschied in der Resorption von Ferro- u. Ferrichlorid erkennen. — Ferrochlorid ist vom Magen u. Darm aus viel giftiger als Sulfat, Ferrochlorid u. Sulfat sind vom Rektum aus giftiger als vom Magen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127 [1927]. 101—24. Prag, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Karola Reitlinger und **Ph. Klee**, *Zur biologischen Wirkung der Porphyrine*. Die dem Blutfarbstoff nahe verwandten *Porphyryne* sensibilisieren lebendes Gewebe für Licht. Bei bestimmten Formen akuter Porphyrie, wie sie gelegentlich beim Menschen beobachtet werden, fehlt die Lichtsensibilisation, dagegen sieht man Darmkoliken u. Polyneuritis. Die Entstehungsweise dieser Darmspasmen, die besonders im Dünndarm lokalisiert sind, ist unbekannt. Vff. standen größere Mengen verschiedener Porphyrine zur Verfügung, die H. FISCHER u. HILGER aus den Exkreten eines Porphyrikranken rein dargestellt haben. Das nach NENCKI hergestellte *Hämatoporphyrin*, sowie das *Uro- u. Koproporphyrin* steigern den Tonus des überlebenden Dünndarms von Meer-schweinchen, Katzen u. Kaninchen u. zwar das erste u. letzte stärker als das zweite. Umgekehrt ist die Lichtgiftigkeit. Die Tonussteigerung tritt schon bei Verdd. von 1:50000 auf u. kann bei 1:25000 spast. Kontraktur bewirken. Möglicherweise ist dies die Ursache der schweren Darmkoliken bei der akuten Porphyrie. *Atropin* ist dagegen unwirksam. Beziehungen zur Wrkg. des *Cholin* fanden sich nicht. — Eine Sensibili-

sierung des Darms für Licht durch die Porphyrine wurde nicht gefunden, während Eosin dies tut. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 277—86. München, I. Med. Klinik.)

F. MÜLLER.

Erik Forsgren, *Über die Beziehung zwischen Gallen- und Glykogenbildung in der Leber des Kaninchens*. Die bisherigen Angaben über die Beziehungen zwischen Glykogen- u. Gallenbildung widersprechen sich teilweise. Vf. hat daher eine eingehende Unters. über diesen Gegenstand vorgenommen u. einen Antagonismus festgestellt, demzufolge bei reichlichem Glykogengehalt in der Leberzelle des Kaninchens wenig Gallenbestandteile vorhanden sind u. umgekehrt. Die Gallenbildg. beginnt gewöhnlich in den peripher. Zellen eines Leberläppchens, während das Glykogen in zentraler Zone deponiert wird. Die Leberfunktion ist period. Natur. Morgens findet man gewöhnlich ein Glykogenmaximum u. ein Minimum an Gallenbestandteilen. Später stellt sich der entgegengesetzte Zustand ein. Dazwischen finden sich alle Übergangsgrade. Die period. Funktionen der Leber sind nicht ausschließlich vom Eintritt von Nahrungstoffen in den Darmkanal abhängig, scheinen aber mit der rhythm. Tätigkeit der Verdauungsorgane in Beziehung zu stehen. Vf. diskutiert die Bedeutung seiner Befunde für allgemeinere Probleme des Stoffwechsels, namentlich des Zuckerstoffwechsels. Methodik: Vf. hat die Lebern von 70 Kaninchen untersucht. Die Tiere waren vor ihrem Tode verschiedenen Bedingungen unterworfen (variierte Hungerzeiten, Verabreichung von Galle, Narkose). Zur histolog. Unters. hat Vf. die spezif. Gallenbestandteile, Gallensäuren u. Gallenfarbstoffe mit 3%ig. BaCl₂-Lsg. gefärbt u. dann nach MALLORY mit Fuchsin gefärbt. Die Glykogenbest. wurde nach bekannter histolog. Methode vorgenommen u. durch quantitative Analysen kontrolliert. (Skand. Arch. Physiol. 53. 137—51. Stockholm, „Karolinska Institutet“ Histolog. Abteilung.)

KRÖNER.

F. d. Aprile, *Die Prüfung der Funktionsfähigkeit der Leber mit Tetrachlorphenolphthalein bei Gravidität*. Angabe einer Modifikation der ROSENTHAL'schen Probe mit Tetrachlorphenolphthalein (Chlorcholegnostil Gehe) u. Durchführung einer großen Anzahl von Verss., die die Ungefährlichkeit, leichte Ausführbarkeit u. das Fehlen von Nebenwrkkg. ergaben. Die Methode gibt in der Mehrzahl der Fälle exakten Aufschluß über den Funktionszustand der Leber auch bei Graviden. (Arch. Farmacol. sperim. 44. 193—224. Rom, Univ.)

OTT.

G. Vacca, *Das Reticulo-Endothelial-System und die Resistenz gegen anorganische chemische Gifte*. (Eine physiopathologische Studie.) Verss. mit Pb u. Kollargol als Gifte u. Trypanblau als aktivierender Substanz, die eine Vermehrung der Resistenz von Kaninchen gegen diese Gifte ergaben. Diese Resistenz ist zurückzuführen auf eine histogene Rk., u. der Mechanismus, durch den diese Resistenzerhöhung bedingt wird, muß in einem Umwandlungsprozeß der Gifte gesucht werden, wodurch der Organismus die schädliche Wrkg. derselben zu neutralisieren sucht durch chem. oder physik-chem., analyt. oder synthet. Prozesse, die durch Fermente des Reticulo-Endothelialsystems beeinflußt werden. Anorg. Gifte, speziell Pb, haben nicht die Funktion eines Antigens, das Antikörper hervorruft, sondern sie üben eine stimulierende Wrkg. aus auf ein komplexes System, das wesentlich zur Verteidigung des Organismus gegen diese Gifte dient u. je nach der Natur des Giftes u. dem Zustand des Organismus mehr oder weniger gereizt wird. Die Bedingungen für die Vermehrung der Resistenz gegen anorg. Gifte sind also ein adäquater Reiz des Mesenchymsystems zu einer Hypoplasie u. Proliferation von Zellen als notwendiger anatom. Grundlage für die Entw. der Defensivprozesse des Organismus. (Arch. Farmacol. sperim. 44. 177—92. Bari, Univ.)

OTT.

M. Messini, *Dispersitätsgrad und pharmakologische Wirkung des kolloiden Schwefels*. Bei intravenöser Injektion von kolloidalem S bei Kaninchen hängt die Giftigkeit von der Herstellungsart, dem Alter, der Konz. u. der Schnelligkeit der Injektion ab. Je nach dem Dispersitätsgrad erfolgt bei der Berührung des S mit Blut die Umwandlung in H₂S verschieden schnell, u. dementsprechend schwankt die letale Dosis sehr erheblich. Je höher die Dispersität, um so intensiver ist die Rk. der ausgeatmeten Luft u. der Bauchhöhle auf H₂S. — Die therapeut. Wrkg. des kolloidalen S hängt von der Umwandlung in H₂S ab. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 366—82. Padua, Pharmacol. Inst.)

F. MÜLLER.

H. Kionka, *Untersuchungen über Alkohol*. III. Mitt. *Die Schwankungen im Alkoholgehalt des menschlichen Blutes*. (II. vgl. C. 1925. I. 704.) Auch ohne Zufuhr von A. weist das Blut einen gewissen A.-Geh. auf, der bei nüchternen Personen 0,0031% beträgt, nach Nahrungsaufnahme 0,00523% im Durchschnitt. Nach Zufuhr von A.

steigen die Blutalkoholwerte in bestimmtem Verhältnis zur Menge des getrunkenen Alkohols an. Der Konzentrationsgrad des genossenen A. ist dabei ohne Einfluß auf den resultierenden A.-Geh. des Blutes. Beeinflussung der Resorption u. der Ausscheidung des A. sind insofern, den A.-Geh. des Blutes zu verändern. Unterhalb eines noch nicht bestimmten Schwellenwertes muß der A.-Geh. des Blutes völlig indifferent für den Organismus sein. Einmalige Zufuhr mäßiger A.-Mengen ist unschädlich. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 133—45. Jena, Pharmakol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

Paul Hirsch, *Untersuchungen über Alkohol*. IV. Mitt. *Die Bestimmung des Äthylalkohols im Harn*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat im Anschluß an die mit KIONKA beschriebene Methode zur Best. des A. im Blute (vgl. KIONKA u. HIRSCH, C. 1924. II. 2684) ein analoges Verf. zur Alkoholbest. im Harn ausgearbeitet. Die Fettsäuren des Harns, die bei der interferometr. Best. des A. im Destillat stören würden, müssen vorher in Kalkseifen übergeführt werden. — Auch im Harn abstinenten Personen kommt im intermediären Stoffwechsel gebildeter A. vor. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 146—49. Jena, Pharmakol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

H. Kionka und M. Haufe, *Untersuchungen über Alkohol*. V. Mitt. *Die Ausscheidung des Alkohols durch die Nieren*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Mit stärkerer Diurese steigen die absol. Mengen des ausgeschiedenen A. Die Konz. des A. im Harn wurde nie über 0,1014% gefunden, die im Harn insgesamt aufgefundenen Mengen betragen nur 0,041—1,93245% des aufgenommenen A. Zwischen dem A.-Geh. des Blutes u. dem des Harns ergeben sich keine sicheren Beziehungen, jedoch muß erst ein Schwellenwert im Blutalkohol erreicht sein, ehe die Nieren A. ausscheiden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 150—64. Jena, Pharmakol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

Ferdinand Bertram, *Zur Pharmakologie des Lobelins*. Subcutane Injektion von 0,003—0,005 g *Lobelin/kg* Körpergewicht ruft beim Kaninchen Hyperglykämie hervor, die durch eine Adrenalinausschüttung zustande kommt. Mehrmalige Injektion erschöpft die Nebennieren. Langsame intravenöse Injektion bewirkt keinen oder nur geringen Blutzuckeranstieg. In kleinen Dosen wirkt das Lobelin als Sympathicus-, in großen als Parasympathicusgift. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 179—91. Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ. Krankenhaus St. Georg.) KRÖNER.

Erik Bergström, *Beitrag zur Kenntnis der pharmakodynamischen Wirkung der Agaricinsäure*. Es wurde die Einw. der Agaricinsäure (MERCK) am Kaninchenuterus, Kaninchendarm u. am Froschherzen nach bekannten Methoden untersucht. Die Agaricinsäure besitzt eine besondere Affinität gegenüber den Endigungen des autonomen Nervensystems. Kleinere Dosen steigern im allgemeinen die Reizbarkeit der Endorgane des Sympathicus u. des Parasympathicus. Stärkere Dosen der Säure setzen die Reizbarkeit der Parasympathicusendigungen herab, noch stärkere können schließlich zur Lähmung der glatten Muskulatur führen. — Bzgl. der zahlreichen Versuchsprotokolle muß das Original eingesehen werden. (Skand. Arch. Physiol. 53. 278—315. Pharmakol. Inst. d. Univ. Upsala.) KRÖNER.

Erik Bergström, *Untersuchungen über die pharmakologischen Eigenschaften des Cumarins an isolierten, überlebenden Organen*. *Cumarin* (KAHLBAUM) übt narkot. Einfluß auf die untersuchten Organe: Kaninchenuterus, Kaninchendarm, Froschherz aus. Es hemmt die Wrkg. sympath. u. parasympath. Reizmittel infolge Herabsetzung der Reizbarkeit u. Kontraktionsfähigkeit der glatten Muskulatur. Bei relativ schwachen Dosen kann Cumarin die Reizbarkeit der Endorgane des sympath. Nervensystems steigern. (Skand. Arch. Physiol. 53. 236—58. Upsala, Pharmakol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

C. J. Bond, *Bestrahtes Ergosterin als Wundheilmittel nebst Betrachtungen über dessen Wirkungsart*. Bestrahtes *Ergosterin* (*Radiostol*), in Öl gel. u. mit fl. Paraffin gemischt, bewährte sich als Wundheilmittel. Es verhindert das Eintreten von Infektionen u. beförderte die Bldg. eines Wundschorfs. Vf. nimmt an, daß durch die Bestrahlung des Ergosterins mit ultraviolettem Licht neben dem Vitamin D noch ein O₂-haltiger Stoff entsteht, der aber das O₂ schnell wieder abgibt. Auf diese Substanz dürfte die heilende u. Infektionen verhütende Wrkg. des bestrahlten Ergosterins bei Hautwunden zurückzuführen sein. (Brit. med. Journ. 1928. I. 339—40. Leicester.) FK.

Wilhelm Frei, *Über willkürliche Sensibilisierung gegen chemisch definierte Substanzen*. I. Mitt. *Untersuchungen mit Neosalvarsan am Menschen*. Durch intracutane Injektion minimaler *Neosalvarsan*mengen ($\frac{1}{7,5}$ mg) kann es bei vereinzelt, sonst niemals mit *Salvarsan* behandelten Personen zu einer Sensibilisierung der gesamten Hautdecke gegen *Neosalvarsan* kommen. Bei syphilit. Personen, die sich gerade in

einer Neosalvarsankur befinden, läßt sich dieses Phänomen im allgemeinen nicht auslösen. (Klin. Wchschr. 7. 539—42. Breslau, Univ.) FRANK.

Schatz, *Der Tonus der glatten Muskulatur und die Phosphate*. Vf. konnte nachweisen, daß die salin. Abführmittel u. namentlich das Natriummonophosphat in Form von *Rekresal* tonussenkend u. reizbarkeitssteigernd auf die Darmmuskulatur wirken. (Ztschr. med. Chem. 5. 107—09. Berlin.) FRANK.

Raymond-Hamet, *Über die Schein-Unerregbarkeit des Herzvagus bei Uzarin-Uzara-extrakteinwirkung*. Uzarin — das krystallin. Glykosid aus Uzara — erhöht zu Beginn seiner Wrkg. die Vagus-erregbarkeit. In den tox. Endstadien antwortet nur der Vorhof auf Vagusreizung. Uzarin ist besser l. als Digitalin, weniger giftig als Ouabain; seine Verwendung als Herztherapeutikum sollte ins Auge gefaßt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 971—73.) OPPENHEIMER.

Willy König, *Herzarbeit ohne Sauerstoff*. III. Mitt. *Herzmittelwirkung am Warmblüterherzen*. Beim nach LANGENDORFF arbeitenden isolierten Säugetierherzen, das mit Ringer- oder Lockesg. durchströmt wurde, ist die Herzstätigkeit bei 30—32° weitgehend vom O₂-Gehalt unabhängig. Trotz völligen Sauerstoffmangels schlagen die Herzen in KCN-Vergiftung noch 1 Stde., in N bis zu 5 Stdn. — Bei Fehlen von O₂ wird die Wrkg. von *Digipurat* auf $\frac{1}{4}$, die von *Strophanthin* oder *Cardiazol* in N gleichfalls auf $\frac{1}{4}$ herabgesetzt, durch KCN vollkommen aufgehoben. — Fehlt O₂, so sinkt die Wrkg. von Adrenalin sehr beträchtlich; fehlt auch Traubenzucker, so versagt es nach wenigen Minuten. Auch die Gefäßerweiterung hängt vom O₂ u. Traubenzucker ab. — Bei allen genannten Mitteln tritt systol. Stillstand ein, bei Adrenalin sogar stärker als n. — Die Wrkg. von *Kaffein* hängt vom Traubenzucker ab. Fehlt auch O₂, so wirkt *Kaffein* überhaupt nicht. Auch hier ist die Neigung zu systol. Stillstand stark vermehrt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127. 349—65. Münster, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Willy König, *Pharmakologische Untersuchungen an der Muskulatur von Kehlkopf und Oesophagus*. (Ein Beitrag zur Frage der parasympathischen Muskelinnervation.) Es wurde in Verss. am Kehlkopf u. am Oesophagus von Hunden, bzw. Katzen festgestellt, daß nur die glatte Muskulatur durch Atropin gelähmt wird, die quergestreifte durch Curare. Die Natur des Erfolgsorgans bestimmt also die pharmakolog. Rk. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 192—201. Münster, Pharmakol. Inst. u. Hals-Nasen-u. Ohrenklinik d. Univ.) KRÖNER.

Kaoru Mononobe, *Über die Wirkungen des β -Tetrahydronaphthylamins auf den Blutkreislauf der Kaltblüter, besonders des Frosches*. Am Froschherzen sind Lsgg. von 0,0008—0,0016% β -Tetrahydronaphthylamins unwirksam, solche von 0,0017—0,004% vergrößern vorübergehend die Amplitude, vermindern dann aber die Schlagzahl. Konz. von 0,004—0,01% rufen Unregelmäßigkeiten hervor, noch höhere führen schließlich zu Herzstillstand. Die Kontraktionsfähigkeit des Vorhofs erweist sich als nicht so stark geschädigt wie die des Ventrikels. — *Bariumchlorid* in 0,0025—0,0125% Lsg. beseitigt die Schädigung des Herzens durch das Amin, jedoch tritt weitere Verminderung der Schlagzahl ein. Ebenso bei *Strophanthin* zu 0,01—0,013%. *Atropin* u. *Adrenalin* üben in den angewandten Dosen keinen Einfluß auf das mit dem Amin vor- oder nachbehandelte Herz aus. β -Tetrahydronaphthylamin verengt die peripher. Gefäße beim Frosch stark durch seinen Einfluß auf die sympath. Nervenendigungen u. vor allem auf die Cefäßmuskulatur. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 202—210. Kioto, Pharmakol. Inst. d. Med. Hochschule.) KRÖNER.

K. Schübel und **W. Teschendorf**, *Zur Methodik der Uteruspharmakologie*. Die Bewegungen des Uterus von Katzen u. Kaninchen wurden nach Füllung mit 10% Jodipinöl röntgenolog. in Serienaufnahmen u. graph. registriert. Die Katzen werden 24—30 Stdn. post partum ungefesselt in Ä.-Narkose gehalten. Die röntgenol. Methode ist der graph. überlegen. — Die Bewegungen des Uterus sind sehr ähnlich wie die des Darmes. 6—8 Tage nach der Geburt ist die Katze zu pharmakol. Unterss. am Uterus brauchbar. Diese Methode scheint gegenüber denen am ausgeschnittenen Organ große Vorteile zu bieten, da das Organ mit Gefäßen, Nerven u. Lymphbahnen im Zusammenhang bleibt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 82—98. Erlangen, Pharmakol. Inst. u. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

Lotte Kürzel, *Experimentell erzeugte Wehenschwäche des isolierten Uterus als Folge intrauteriner Innendrucksteigerung und ihre pharmakologische Beeinflussung*. Beim Meerschweinchen wurden am isolierten Uterus die Druckschwankungen im Innern registriert. Durch geringe Steigerung des Innendrucks nahmen die rythm. Kontrak-

tionen an Höhe u. Dauer zu, die Pendelbewegungen veränderten sich nicht. Bei Drucksteigerung über 30 mm W. nahm die Kontraktionshöhe ab (experimentell erzeugte Wehenschwäche). Bei einem derartig in seiner Arbeitsleistung herabgesetzten Uterus kann durch Zusatz von K u. Ba zur Ringerlsg. die Arbeit gesteigert, von Ca verringert werden. Auch *Hypophyseneextrakte*, *Chinin* u. *Ergotoxin* steigern die Uterusarbeit, am meisten die ersten. *Chinin* verlängert besonders die Dauer der Tonusschwankungen. Hohe Konz. schädigen den Uterus stark! Die Verss. zeigen also, daß die gebräuchlichen Wehenmittel selbst nach Schädigung des Uterus bei Arbeit gegen einen hohen Widerstand das Organ befähigen, sich zu kontrahieren. — Hemmend auf die Leistungsfähigkeit des Uterus bei erhöhtem Druck wirken *Morphin*, *Papaverin*, *Kaffein*. *Atropin* dagegen erregt u. steigert die Uteruskontraktion selbst bei hohen Konz. — *Cholin*, *Pilocarpin* wirken wie bei einem n. arbeitenden Präparat. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127. 335—48. Halle, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Gunhild Bergström, *Die Reizwirkung des Veratrins auf das autonome Nervensystem*. Zu dem Ref. C. 1928. I. 822 ist nachzutragen: Die Beobachtungen über die Wrkg. des Veratrins auf die Endigungen der autonomen Nerven im Kaninchendarm sind erschwert, da hier Reizbarkeit u. Kontraktionsfähigkeit der Muskeln gleichfalls gehemmt sind. Starke Veratridosen rufen eine starke vorübergehende Tonussteigerung hervor, die Kontraktionen werden unregelmäßig, die Frequenz wird geringer. Sie schwächen den Effekt der oben erwähnten parasympath. u. sympath. Reizmittel, ebenso wie die Wrkg. des Muskelreizmittels $BaCl_2$. Die in Frage kommenden Konz. sind folgende: 0,001 25%/ig. Veratrinlsg. schwächt die Wrkg. von Acetylcholin in 0,000 006 25 bis 0,000 003 125, von Arecolin in 0,000 006 25, von Pilocarpin in 0,000 0625, von Adrenalin in 0,000 006 25 bis 0,000 003 125 u. von $BaCl_2$ in 0,001 25%/ig. Lsg. (Skand. Arch. Physiol. 53. 208—35. Upsala, Pharmakol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

Makoto Miwa, **Masamichi Ozaki** und **Ryōhei Shiroshta**, *Pharmakologie der Gehirngefäße*. II. Mitt. *Die Wirkung des Pituitrins*. III. Mitt. *Die Wirkung des Strophanthins*, *Antipyrins* und *der Salicylsäure*. (I. vgl. C. 1927. II. 1171.) Pituitrin u. Strophanthin bringen die Gehirngefäße zur Kontraktion. Antipyrin erweitert sie, ebenso bewirkt salicylsaures Na nach vorübergehender Kontraktion ausgeprägte Dilatation. Bei Pituitrin u. Strophanthin tritt sekundär Gefäßerweiterung infolge allgemeiner arterieller Blutdrucksteigerung auf. Damit ist die Fähigkeit der Gehirngefäße, ihr Kaliber selbständig zu verändern, u. die wesentliche Abhängigkeit der Blutzirkulation im Gehirne vom allgemeinen arteriellen Blutdrucke erneut bestätigt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 211—24. Sapporo, Pharmakol. Inst. d. Hokkaido-Univ.) KRÖ.

M. Meerowitsch und **L. Moissejewa**, *Über akute Kupfervitriolvergiftung*. Bericht über einen Todesfall bei einer 21-jährigen Frau, die zum Zwecke der Fruchtabtreibung eine Ausspritzung mit $CuSO_4$ -Lsg. (2 Eßlöffel $CuSO_4$ auf 1 Glas W.) vorgenommen hatte. Die Hauptsymptome der akuten Cu-Vergiftung sind: Gastrointestinale Störungen, Ikterus, Anämie, Störungen des zentralen Nervensystems u. Nierenveränderungen geringen Grades. Die nervösen Erscheinungen setzen nicht sofort, sondern erst im weiteren Verlauf ein. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 189—92. Leningrad, OBUCHOW-NETSCHAEW-Hospit.) FRANK.

P. Mascherpa, *Die Giftwirkung des Morphins und seine gastrointestinale Ausscheidung*. Bei Fröschchen, Mäusen u. Meerschweinchen wurden gleichzeitig Ni in Form eines sehr feinen Pulvers u. *Morphin* injiziert. Wenn der Darm sich im Zustand der Ni-Ausscheidung befindet, wird die *Morphinausscheidung* durch den Darm fast völlig gehemmt. Das so zurückbehaltene Gift findet sich in größeren Mengen im Gehirn u. wirkt daher relativ stärker als sonst, so daß sonst nicht einmal giftige Dosen tödlich sein können. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 127 [1927]. 17—27. Genua, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Adolf Hartwich und **Georg Hessel**, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Harvergiftung*. Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen der durch Nierenexstirpation u. Ureterenunterbindung erzeugten Urämie u. dem durch Harneinleitung erzeugten Vergiftungsbild, sowohl bzgl. der Lebensdauer, als auch des Blutchemismus. Die Tiere mit Harneinleitung durch Uretervenenkommunikation gehen bei niedrigen Harnstoff- u. Indicanwerten im Blute schneller zugrunde als die Tiere mit doppelseitiger Nierenexstirpation u. Ureterenunterbindung. Die Höhe des Harnstoff- u. Indicanspiegels im Blute geht der Lebensdauer parallel. Im Gegensatz dazu fällt die Xanthoproteinrk. auch bei den schnell zum Tode kommenden Uretervenenfistelhunden sehr stark positiv aus. Sowohl die experimentelle P-Vergiftung, wie die

Morphiumurethanvergiftung zeigen Blutrkk., die bzgl. der Harnstoffindican- u. Xanthoproteinwerte den in den Verss. mit Uretervenenkomunikation beobachteten ähnlich sind. Wahrscheinlich handelt es sich bei letzterer um eine an sämtlichen inneren Organen angreifende Vergiftung. Der verschiedene Verlauf der Verss. mit Nierenexstirpation u. Uretervenenkomunikation macht die Annahme eines besonderen, von der Niere gebildeten Giftes wahrscheinlich. (Ztschr. ges. exp. Medizin 59. 633—55. Frankfurt a. M., Univ.)

FRANK.

A. W. Forst, *Zur Entgiftung der Blausäure*. Von allen bisher zur Entgiftung von HCN benutzten Stoffen ist Natriumthiosulfat der beste, doch wirkt auch dieses nur schützend, aber nicht heilend. Die Umwandlung von HCN in HCNS geht in saurer Lsg. sehr langsam, in schwach alkal. sehr schnell vor sich. Umgekehrt entsteht aus Natriumthiosulfat freier S nur in saurer Lsg. Es muß also der entgiftend wirkende S in saurem Milieu frei werden, ohne im alkal. zu wirken. Da dies zu lange Zeit in Anspruch nimmt, wurde die Entgiftung von HCN durch *kolloidalen S* untersucht. Bei Mäusen, Ratten u. Kaninchen kann man durch Sulfur colloideale in NaHCO_3 -Lsg. die 3—4-fache tödliche Dosis HCN noch $\frac{1}{4}$ Stde. danach entgiften. Diese Entgiftung wird gesteigert, wenn man gleichzeitig *Adrenalin* beibringt oder durch Aufrechterhaltung der Atmung mittels *Lobelin* längere Zeit zur Entgiftung gibt. — Die intravenöse Zufuhr von kolloidalem S ist nicht wirksamer als die subcutane. Bei der ersten geht viel S in Form von H_2S durch die Lungen verloren. — Aromat. Nitrile werden durch kolloidalen S nicht entgiftet. — Aber auch diese Entgiftungsform wirkt zu langsam. Es mußte ein Mittel gesucht werden, um die Oxydationshemmung der HCN aufzuheben. Dies geschieht durch intravenöse Injektion von *Traubenzucker*, schlechter durch *Insulin*. — *Dioxyaceton* schützte gegen die neunfache tödliche Dosis. Es blieb die Atmungslähmung durch HCN oft ganz aus. Auch ausgebrochene HCN-Vergiftung konnte intensiv beeinflusst werden, allerdings trat der Tod dann doch ein. — Endgültig heilte intravenöse Injektion von *Dioxyaceton* u. *kolloidalem S* bei Vergiftung durch die 9—10-fache per os zugeführte tödliche Dosis HCN. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 1—66. München, Pharmakol. Inst.)

F. MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. Gatti und R. Cajola, *Medizinische Verwendung von Essenzen*. Besprechung verschiedener medizin. verwandter äth. Öle u. Balsame, ihrer Bestandteile u. Wrkgg. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 15—16.)

GRIMME.

Ercole Ugolotti, *Pharmakologische Untersuchungen über ein kolloidales Quecksilber*. Schriftumsübersicht über kolloidale Hg-Präparate. Vf. hat Verss. angestellt mit kolloidalem HgS nach CHISTONI, hergestellt aus HgCl_2 in Ggw. von NaOH u. frischem Eiweiß. Es entsteht zunächst ein Gel, welches auf Zusatz von W. u. Erhitzen auf 100° in den Solzustand übergeht. Das schwarze Kolloid besteht u. Mk. aus kleinsten Körnern mit starker BROWNScher Bewegung, flockt beim Kochen nicht aus, auch nicht beim Versetzen mit gleichen Vol. $10\%_{ig}$ NaCl -Lsg. BaCl_2 fällt nicht. Zeigt TYNDALL-Phänomen. H_2S u. SnCl_2 fallen nicht, läßt sich nicht dialysieren, bei Zimmertemp. trocknet es allmählich aus, löst sich nach dem Pulvern in W., Hg-Gehalt 1,5 mg je 1 ccm. Bericht über Tierverss. (Arch. Farmacol. sperim. 44. 145—68. Parma.)

GRI.

W. Kumichel, *Kolloidchemische Untersuchung des Agarol*. Auf Grund kolloidchem. Unterss. ist Agarol als ein System anzusehen, das Mineralöl in gleichmäßiger Form in einem Gemisch W.-Glycerin dispergiert enthält u. durch geringe Mengen Schutzkolloid stabilisiert ist. (Ztschr. med. Chem. 5. 103—04. Göttingen, Univ.)

FRANK.

Th. Sabalitschka und R. Weidlich, *Über die Trockenhefegärung und die Ermittlung der Gärwirkung der medizinischen Hefe*. Gärverss. nach der Vorschrift des D. A. B. (0,1 g medizin. Hefe sollen in einer sterilen Lsg. von 1 g Honig in 19 ccm W. lebhaft Gärung hervorrufen) zeigten, daß unter den angegebenen Bedingungen eine lebhaft Gärung nicht innerhalb eines Tages eintritt. Verss. mit frischer, untergäriger, gewaschener Bierhefe zeigen einen erheblichen Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit der CO_2 -Entw., bei geringeren Hefemengen tritt er stärker hervor als bei größeren. — Auch Zusatz von $0,1\%$ NaHCO_3 beschleunigte die CO_2 -Entw. Durch Trocknen der Hefe teils bei 38 — 42° , teils bei 30 — 35° (15 g frische Hefe = 4 g Trockenhefe) wurde die Geschwindigkeit der CO_2 -Entw. stark herabgesetzt, u. es tritt eine erhebliche Verzögerung des Beginnens der Gärung ein. Vff. führen Literatur zur Erklärung dieser „Induktionsperiode“ an. — Andere Verss. mit bei 40° getrockneter untergäriger

Bierhefe u. Getreidehefe, die aus dem Handel bezogen waren, ergaben folgende Resultate: Bei höherer Temp. u. NaHCO_3 -Zusatz verlief die CO_2 -Entw. rascher. Bei Verss. mit nur 10 statt 20 ccm Gärgemisch war die Induktionsperiode erheblich geringer u. auch die bis zur Entw. von 5 ccm CO_2 verstrichene Zeit. Getreidehefe (0,1 u. 0,5 g) zeigte größere Gärgeschwindigkeit als Bierhefe. Auch bei Faex medicinalis ZYMA war bei 10 ccm Gärgemisch die Gärung wesentlich lebhafter als bei 20 ccm. Auf Grund dieser Ergebnisse halten Vff. die Prüfung des D. A. B. für unbrauchbar. — Vorteilhafter als Honig ist die Verwendung von Traubenzucker. Es wurden die günstigste Konz. des Zuckers u. das günstigste Verhältnis von Hefe zum Gärungsgemisch ermittelt, u. zwar ist die CO_2 -Entw. in konzentrierteren Lsgg. rascher. Bei gleicher Konz. u. verschiedenem Vol. ist sie im kleineren Vol. rascher für Getreidehefe. Bei Bierhefe ist der Gärungsverlauf in der konz. Lsg. etwas langsamer als in der verd. — An verschiedenen Frischhefen wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der CO_2 -Entw. von der Hefemenge ermittelt. Während bei frischen Hefen die Prodd. aus Hefemenge u. Zeitdauer der Entw. gleicher CO_2 -Mengen für die gleichen CO_2 -Mengen ziemlich nahe zusammen liegen, zeigen sie bei Trockenhefe erhebliche Verschiedenheiten. — Durch Zusatz von 0,02% NaHCO_3 wird die Geschwindigkeit der CO_2 -Entw. derart gesteigert, daß innerhalb von 2 Stdn. auch bei Zimmertemp. erhebliche CO_2 -Mengen entwickelt werden. Vff. empfehlen daher Abänderung der Garprobe: In einer mit 2 Tropfen NaHCO_3 -Lsg. 0,2:10 versetzten Lsg. von 0,5 Traubenzucker in 10 ccm W. muß 1 g medizin. Hefe innerhalb 2—3 Stdn. eine lebhaft CO_2 -Entw. hervorrufen. Über Prüfungen nach dieser Methode vgl. C. 1927. II. 2511. Die Angabe „tote Hefezellen“ wird durch „Ermittlung der Zymasewrkg.“ ersetzt. Die vorgeschlagene Garprobe ist in gleicher Weise auch für medizin. Hefe zur Pillenbereitung anzuwenden; hier darf innerhalb 3 Stdn. keine CO_2 -Entw. stattfinden. — Die Prüfungen werden am besten im EINHORN-Röhrchen ausgeführt. (Apoth.-Ztg. 42 [1927]. 1011—16. Berlin, Univ.)

L. JOSEPHY.

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: Heinrich Günzler und Oskar Neubert, Elberfeld, Herstellung von Tabletten für arzneiliche und ähnliche Zwecke. Zu dem Ref. nach D. R. P. 432 889; C. 1926. II. 1667 [I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., GÜNZLER u. NEUBERT] ist folgendes nachzutragen: Preßt man ein Gemisch von 30 Teilen NaHCO_3 u. 15 Teilen Acetamid in Tabletten zu 0,45, so sind diese in W. wesentlich schneller l. als solche aus reinem NaHO_3 . — Analog verhalten sich Tabletten aus Mischungen von: Antipyrin u. Acetamid, — phenyläthylbarbitursäurem Na u. Acetamid, — sowie Dimethylhexahydropyrazintartrat u. Acetamid. (A. P. 1 658 122 vom 11/5. 1925, ausg. 7/2. 1928. D. Prior. 22/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Otto Stiner und B. Diethelm, Bern, Verfahren zur Darstellung eines zu Arzneizwecken dienenden Nähr- und Futtermittels, das Jod in dauernd gleichbleibender Verteilung chemisch gebunden enthält. Eine jodhaltige Lsg. wird mit zerkleinerten, als Nähr- u. Futtermittel verwendbaren quellfähigen Pflanzenstoffen zusammengebracht, welche das J. infolge ihrer Struktur u. Zus. gleichmäßig aufnehmen u. chem. binden. Man versetzt z. B. 50 kg Kleie mit 25 l einer jodhaltigen Lsg., die pro l 0,5 g J enthält. Diese Lsg. wird hergestellt durch Lösen von J in W. oder verd. A. oder in JK-Lsg. Man knetet die M. gut durch, bis Quellung eintritt u. sich das J mit der Kleie chem. bindet. Die M. wird darauf getrocknet. An Stelle von Kleie können auch trockene bzw. getrocknete Samen, Samenhüllen, Stengel u. Blätter von Gramineen, Leguminosen u. ferner andere geeignete Pflanzenteile, wie Markpartien (z. B. Sago) oder Wurzeln u. andere Verwendung finden. (Schwz. P. 124 440 vom 26/6. 1926, ausg. 1/2. 1928.)

GARVE.

Theodor Sabalitschka, Berlin-Steglitz, Herstellung von Heilmitteln. Es handelt sich um Adsorptionsvorbb., die die adsorbierten Stoffe entweder in saurem oder in alkal. Medium selektiv abgeben, wobei die Adsorption mittels Adsorbentien erfolgt, die den gleichen Reaktionscharakter haben, wie das aufnehmende Medium. Beispielsweise werden 0,5 g As_2O_3 in 0,1%ig. HCl gel. u. die As_2O_3 durch Schütteln mit 10 g elektroneutraler Blutkohle oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ (WISLICENUS) adsorbiert. Das mit As_2O_3 beladene Adsorbens wird bei 20—30° getrocknet, auf Saugfilter gesammelt u. durchgemischt. — Ebenso werden 2 g J in verd. A. gel., mit 10 g elektroneutraler Blutkohle geschüttelt u. wie oben weiter behandelt. In gleicher Weise werden 0,5 g Morph. in 50 ccm eines 0,5% KOH enthaltenden A.-W.-Gemischs gel. u. mit 10 g elektroneutraler

Zucker- oder Blutkohlo geschüttelt u. wie oben weiter behandelt, worauf 0,2 g Weinsäure zugesetzt werden. (E. P. 228 940 vom 9/2. 1925, Auszug veröff. 8/4. 1925. F. P. 631 636 vom 7/2. 1925, ausg. 23/12. 1927. Boide D. Priorr. 8/2. 1924.) SCHÜTZ.

Alfred Owen Morris, Liverpool, Herstellung von Puder für Toiletten- und Gesundheitszwecke. Der Puder besteht aus gefärbter Stärke, z. B. Maisstärke u. einer größeren Menge eines für kosmet. Zwecke geeigneten pulverisierten Mineralstoffs, wie Talkum u. dgl. (E. P. 284 830 vom 23/12. 1926, ausg. 1/3. 1928.) SCHÜTZ.

Alfred Christen, Basel, Verfahren zur Herstellung eines Haarwuchsmittels. Benzyläthylmethylketon wird in 60%₀ig. A., dem vorteilhaft noch ca. 10%₀ Essigsäureäthylester zugesetzt ist, aufgel. Duftstoffe, äth. Öle u. Farbstoffe werden nach Bedarf zugefügt. Das Mittel soll einen günstigen Einfluß auf den Haarwuchs ausüben. (Schwz. P. 124 024 vom 27/8. 1926, ausg. 2/1. 1928. D. Prior. 21/1. 1926.) GARVE.

Ernest A. Samuelson und Ralph W. Mitchell, Kansas City, V. St. A., Wachstreifen zum Wellen von Haaren mittels sog. Marceleisens. Das zum Wellen des Frauenhaars dienende h. Eisen wird über einen Papierstreifen gezogen, der mit einer Mischung aus raffiniertem Bienenwachs (85 Gewt.) u. Eucalyptusöl (10 Gewt.), gegebenenfalls unter Zusatz von Na₂CO₃ (5 Gewt.), imprägniert ist. (A. P. 1 663 389 vom 26/3. 1926, ausg. 20/3. 1928.) SCHÜTZ.

Louis-Charles Ludin, Frankreich (Rhono), Pulver zur Erhaltung und Reinigung von Gebissen u. dgl. Das Mittel besteht aus 0,36%₀ gopulvertem Bimsstein, 0,01%₀ Anisessenz, 0,33%₀ Ca(HCO₃)₂, 0,30%₀ gopulverter Marsoiller Seife. (F. P. 633 684 vom 6/9. 1926, ausg. 2/2. 1928.) SCHÜTZ.

Theodor Sabalitschka, Berlin-Steglitz, und Heinrich Jacobson, Berlin-Dahlem, Herstellung von desinfizierenden Präparaten. Man mischt eine Präparatgrundlage, wie Seifen, Pasten u. dgl. mit einem Ester eines aliph. Alkohols mit einer solchen Oxybenzoesäure, in der die Hydroxyl- u. Carboxylgruppen nicht in o-Stellung zueinander stehen. (Schwz. P. 120 377 vom 11/12. 1925, ausg. 16/5. 1927. D. Prior. 24/12. 1924.) SCHÜTZ.

Safety Fumigant Comp., Boston, Massach., übert. von: Harry W. Houghton, Glon Echo, Maryland, V. St. A., Räuchermittel. Ein Cyanid, z. B. NaCN u. ein O₂-abgebendes Mittel, wie KClO₃, werden mit einem geeigneten Bindemittel, z. B. einer von selbst erhärtenden, aus Kalk oder Gips bestehenden Paste, die durch HCl leicht zers. wird, auf Kuchen u. dgl. verarbeitet. Man erhält so gefahrlos zu handhabende Prodd., die das bzgl. Gas, z. B. HCN, nach Zusatz von W. u. Säure sehr langsam, z. B. erst nach mehreren Min. entwickeln, so daß die das Entwesen oder Desinfizieren ausübende Person genügend Zeit hat, sich vor Eintritt der Gasentw. zu entfernen. (A. P. 1 663 082 vom 25/6. 1925, ausg. 20/3. 1928.) SCHÜTZ.

Ciro Benito del Caño y Rafael, Roldán y Guerrero, Cerámica farmacéutica. Madrid: Jesús López 1928. (VII, 188 S.) 8°. 12.—

[russ.] Gosmedtorgprom, Akt.-Ges., Moskau, Diginorm R. Gitalen, normierte Präparate des Fingerhuts. Moskau: Selbstverlag 1927. (29 S.)

G. Analyse. Laboratorium.

L. C. Bannister, Luftfreies Gas aus einem Kippischen Apparat. Es ist schwierig, auf dem gewöhnlichen Wege aus einem KIPPschen App. ein luftfreies Gas zu erhalten. Zur Gewinnung eines sehr reinen Gases versieht Vf. das Trichterrohr mit einem Glashahn, saugt mittels einer Vakuumpumpe die Säure so hoch wie möglich, schließt den Glashahn, verbindet die Pumpe mit dem Gasentbindungshahn, saugt die Luft aus, bis die Säure beinahe das feste Material erreicht, u. wiederholt dies mehrmals. Will man sodann Gas entwickeln, so muß der obere Glashahn vorsichtig geöffnet werden, bis sich der Druck außen u. innen ausgeglichen hat. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 364. Liverpool, Univ.) LINDENBAUM.

H. Norman Ridyard, Eine neue Pipette zum genauen Abmessen kleiner Mengen, besonders von benzol. Bromlsgg. wird beschrieben. (Journ. chem. Soc., London 1928. 749—50. London, Univ. King's Coll.) OSTERTAG.

Maurice Hyman, Büretten-Ablesungsvorrichtung. Beschreibung einer einfachen u. zuverlässigen Vorrichtung (Abbild. im Original). (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 100. Edinburgh, Univ.) LINDENBAUM.

H. D. H. Drane, *Herstellung hochempfindlicher Schraubensfedern aus Quarzfäden*. Angabe eines einfachen Verf. zur Herst. schraubenförmiger Federn aus Quarzfäden für Feinwägungen. Die Fadendicke beträgt ca. 0,005 cm. Der Faden wird mit einem Ende an das Ende eines Quarzrohres geschmolzen, am anderen Ende mit etwas Klebwachs beschwert u. unter seinem Eigengewicht schraubenförmig aufgewunden. Nach kurzem Eintauchen in die Heizzone (1000°) eines elektr. Ofens u. kurzem Abkühlen kann die Feder von ihrer Unterlage entfernt werden. Die übliche Empfindlichkeit von 10² cm/gr kann so auf 10⁵ cm/gr gesteigert werden. (Philos. Magazine [7] 5. 559 bis 560. Wallsend-on-Tyne.) KYROPOULOS.

Heinrich Mallison, *Das Rütgers-Viscosimeter*. Das C. 1925. II. 371 beschriebene Viscosimeter wurde verbessert durch Anbringung eines Röhrchens von 5,15 mm lichter Weite aus widerstandsfähigem Metall an Stelle der 4 mm weiten Ausflußöffnung. Die Viscositätswerte für Teere sind die gleichen. (Asphalt-Teerind. Ztg. 28. 385.) NAPH.

Leonard B. Loeb und **A. M. Cravath**, *Eine für das Studium von Ionen und Elektronen in Gasen geeignete Kammer*. Der beschriebene App. ist besonders einfach zu Reinigungszwecken zu öffnen u. daher für reaktionsfähige u. unangenehme Gase geeignet. (Journ. opt. Soc. America 16. 191—96.) SÖRENSEN.

A. Boutaric und **G. Perreau**, *Über die Gehaltsbestimmung verdünnter Salzlösungen mittels der in diesen Lösungen durch feine Suspensionen hervorgerufenen Trübung*. Um die bei nephelometr. Bestst. gewisser Salze durch rasch wachsende Korngröße u. Vermehrung der Trübung bedingte Ungenauigkeit der Ablesung zu beseitigen, schlagen Vf. den Zusatz von stabilisierenden Kolloiden vor, von denen sich arab. Gummi u. Dextrin als wirksam erwiesen, während Stärke u. Gelatine die Entw. der Trübung beschleunigen. Günstige Ergebnisse wurden erzielt bei Fällung von KCl mit AgNO₃ (Tabelle), beim Ag₃PO₄ u. Mg(OH)₂. Beim BaSO₄ (Best. von SO₄^{''} oder Ba^{''}) wird die Fällung erst nach Ablauf von ca. 15 Min. durch das Kolloid stabilisiert. Beim AlPO₄ muß ohne Gummi gearbeitet werden, da dieser die Entw. der Trübung beschleunigt. Auch beim Ca-Oxalat bewirkt Gummi Beschleunigung, doch ist hier wegen zu raschen Fortschrittes der Trübung auch ohne Kolloid eine nephelometr. Best. nicht möglich. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 692—94.) HERZOG.

F. Zernike, *Die Durchsichtigkeitsgrenze von Luft und von Quarz im Ultraviolett*. Quarzspektrographen zeigen eine erhebliche Absorption im Gebiete λ 2200—1935, die der Quarzqualität zuzuschreiben ist, während die Luftabsorption erst unterhalb 1935 bemerkbar wird. Vf. beschreibt eine einfache Methode zur Best. der Durchsichtigkeit von Quarzstücken. Unter ca. 20 Quarzpräparaten verschiedenster Herkunft wurde nur eines gefunden, das ganz gleichmäßig durchsichtig war. Vf. macht hierfür eine Zwillingsbildung verantwortlich, die sich sonst überhaupt nicht bemerkbar macht. Ein gut durchsichtiges Quarzstück, das keine Zwillingsbildung im obigen Sinne aufweist, ist somit das geeignete Ausgangsmaterial für Quarzlinsen. (Physica 8. 81—87. Groningen, Univ.) K. WOLF.

Chr. Winther, *Messung der Absorption von Ultraviolettgläsern*. Vf. verwendet zur Messung der Absorption von Ultraviolettgläsern das früher (C. 1923. IV. 486) beschriebene Netz aus geschwärtztem Messingdraht. Da es aber infolge der unvermeidlichen Reflexionsverluste im allgemeinen nicht möglich ist, eine Reihe von Schichtdicken des zu messenden Glases herzustellen, muß diese Methode mit der von HENRI (Physikal. Ztschr. 14. 515 [1913]) kombiniert werden, wobei die Änderung der Expositionszeit an Stelle derjenigen der Schichtdicke tritt. Die hierzu notwendige Messung des Exponenten p der SCHWARZSCHILD'Schen Formel $i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$ wird mit Hilfe des Netzes auf der gleichen Platte vorgenommen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25. 230—32. Photochem.-photograph. Lab. d. T. H. zu Kopenhagen.) LE.

Elmer A. Harrington, *Ein neues registrierendes Photodensitometer*. Die Schwärzung einer senkrecht zu den fotografierten Spektrellinien gleichförmig bewegten photograph. Platte wird mittels eines thermoelektr. Photometers gemessen. Der Strom wirkt auf ein Spiegelgalvanometer ein, das einen Lichtstrahl auf ein bewegtes photograph. Papier reflektiert. Man erhält direkt Intensitätskurven der fotografierten Licht- oder Röntgenspektren. (Journ. opt. Soc. America 16. 211—22.) SÖRENSEN.

L. S. v. d. Vlugt, *Ein Jodcolorimeter mit künstlicher Beleuchtung*. Um bei der Beurteilung der Jodlsgg. in Chlf. nach VON FELLEBERG vom Tageslicht unabhängig zu sein, wird eine besondere elektr. Beleuchtungslampe, bestehend aus Metalldrahtlampe mit Lichtfilter aus Kobaltglas, Milchglas u. Vergrößerungslinse, beschrieben.

Durch das Gerät wird die Genauigkeit der Ablesung wesentlich erhöht. (Chem. Weekbl. 25. 196—97. Utrecht, Centraal-Lab.)
GROSZFELD.

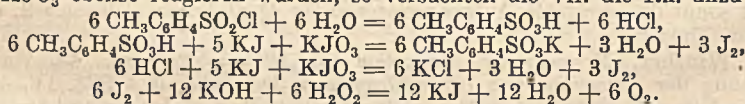
R. J. Phillips, *Bemerkung über die Beständigkeit von Kaliummetadisulfatlösungen*. Wurde eine 0,1%ig. Lsg. in einer verschließbaren Flasche aufgehoben u. wurden jeweils täglich 50 ccm abpipetiert u. mit $\frac{1}{20}$ -n. Jodlsg. titriert, so konnte festgestellt werden, daß der %-Gehalt an SO_2 in 5 Tagen von 100% auf 91,3% fiel. (Analyst 53. 150.)
RÜHLE.

H. M. Mason und G. Walsh, *Bemerkung über die Oxydation der Sulfite durch Luft*. Nach den Vers., die angestellt worden sind, werden neutrale Sulfitlsgg. an der Luft bei angenähert 100° schnell oxydiert; in saurer Lsg. wird die Oxydation wohl nicht schnell genug erfolgen, um ernste Fehler bei der Dest. zu bedingen, wenn diese in der kürzest zulässigen Zeit erfolgt. CO_2 verhindert die Oxydation bei längerer Dauer der Dest., nicht aber bei nur kurzer Dest. Am verlässlichsten zur Verhinderung von Oxydationsverlusten scheint die Ausschaltung von Luft durch Verwendung eines Vakuums bereits vor dem Beginne des Erhitzens zu sein. (Analyst 53. 142 bis 144.)
RÜHLE.

H. M. Mason und G. Walsh, *Bemerkung über die Titration verdünnter Sulfatlösungen mit eingestellten Jodlösungen*. Es ist bekannt, daß das Vol. Jodlsg., das zur Oxydation eines gegebenen Vol. Sulfitlsg. erforderlich ist, kleiner ist, wenn bei der Titration die Jodlsg. zur Sulfitlsg. läuft, als wenn dies umgekehrt erfolgt. Da die hierdurch entstehenden Unterschiede für gewisse Zwecke von Bedeutung werden können, haben Vf. die Verhältnisse durch verschiedene Versuchsreihen näher erforscht. Ist große Genauigkeit erforderlich, empfiehlt sich die Jodlsg. mit der Sulfitlsg. zu titrieren; für gewöhnlich genügt es, den Hauptteil der Jodlsg. zu der ruhenden Sulfitlsg. laufen zu lassen, dann mäßig zu mischen u. mit wenigen Tropfen zu Ende zu titrieren. (Analyst 53. 144—49.)
RÜHLE.

George Glockler und L. D. Roberts, *Die Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen*. Die Vf. nehmen die Verbrennung in einem besonderen App. vor, in dem das Verbrennungsrohr platinieren Asbest enthält. Der während der Verbrennung verbrauchte reine Sauerstoff wird durch gasometr. Messung festgestellt, u. es gelingt die Best. von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff in einer Operation. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 828—31.)
KINDSCHER.

S. Krishna und Joti Swarup, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Halogenen in bestimmten organischen Verbindungen*. KRISHNA u. DAS (Journ. Indian chem. Soc. 1927. 367) haben gezeigt, daß sich die Methode von BAUMANN u. KUX (Ztschr. analyt. Chem. 32. 129 [1893]) zur Best. der Sulfinsäuregruppe verwenden läßt. Da anzunehmen war, daß Sulfosäuren u. ihre Chloride gegen ein Gemisch von KJ u. KJO_3 ebenso reagieren würden, so versuchten die Vf. die Rk. anzuwenden:



Es ist also das in der Verb. enthaltene Chlor der Hälfte des gebildeten Sauerstoffs äquivalent. Das Verf. kann zur Best. des labilen Halogens in gewissen halogenierten organ. Verb., wie Sulfonsäure- u. Carbonsäurehalogeniden usw., angewendet werden. Es ist nicht anwendbar auf Verb., die eine Nitro- oder Aldehydgruppe enthalten. Benzylchlorid u. Chloralhydrat gaben nicht zufriedenstellende Ergebnisse. Jedoch kann die Methode zur Best. eines der Halogene in Verb. mit mehreren Halogenen mit Vorteil verwendet werden, wenn das eine Halogen, wie im Chlorbenzolsulfonsäurejodid, labil ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 798—801. Lahore [India], Univ.) KIND.

Marc Emmanuel Valentin Roudeau de Noyer und Henry Barral, Frankreich (Seine), *Fixiermittel für mikroskopische Präparate*. Das Mittel besteht aus einer sirupartigen Fl., welche erhalten wird, indem man Harze, wie Mastix u. dgl. in A. löst, worauf der A. bei Ggw. von Bzn. oder einer anderen, einen höheren Kp. als A. besitzenden Fl., vorjagt wird. (F. P. 632 519 vom 9/4. 1927, ausg. 11/1. 1928.) SCHÜTZ.

Kurt B. Eisenberg, Berlin, *Heiz- und kühlbarer Mikroskop-Objektisch* mit kreisförmiger elektr. Heizvorr. u. Bimetallthermoregulator, dad. gek., daß konzent. zu der in den Objektisch eingebauten Heizvorr. eine zweckmäßig aus einer Glasschlange bestehende Kühlvorr. eingebaut u. daß der Bimetallstreifen, ebenfalls konzent. zur

Heizvorr. gelagert ist. — Durch die Einrichtung wird das opt. System in keiner Weise beeinträchtigt. (D. R. P. 457 990 Kl. 42h vom 19/3. 1926, ausg. 28/3. 1928.) KÜHL.

José Casares Gil, Tratado de análisis químico. Tomo II., 3. ed. corregida y aumentada. Toledo: A. Medina 1927. (XII, 999 S.) 4^o. 25.—

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. R. Jensen, *Verluste an Bariumsulfat bei der gewichtsanalytischen Bestimmung*. Es ist die Einw. der Löslichkeit des BaSO₄ u. die Adsorption von BaCl₂, u. a. durch BaSO₄, u. anderer Bedingungen auf die Best. des BaSO₄ nachgeprüft worden mit dem Ergebnis, daß empfohlen wird, eine neue planmäßige Unters. aller Bedingungen für die Best. sehr kleiner Mengen BaSO₄ auszuführen. (Analyst 53. 136—38.) RÜHLE.

J. W. Black und **B. J. W. Warren**, *Bemerkungen über die Wirkung anderer reduzierender Stoffe auf die Bestimmung von Schwefeldioxyd*. Die Hauptmenge der SO₂ kommt in wenigen Minuten nach Beginn der Dest. über; hierin liegt eine Möglichkeit, zwischen SO₂ u. anderen Jod reduzierenden Stoffen annähernd zu unterscheiden u. damit auf Stoffe, die die Best. der SO₂ stören können, hinzuweisen. In Glucose u. Gelatine sind solche Stoffe zu vernachlässigen, in Senf, Ingwer u. a. ist deren Wrkg. dagegen beträchtlich, u. es wäre falsch, in solchem Falle die Dest. zu weit auszudehnen; 10 Minuten sind hierfür etwa die zulässige Grenze. Wo, wie bei getrockneten Früchten, länger als 10 Minuten destilliert werden u. mit solchen störenden Stoffen gerechnet werden muß, empfiehlt sich, zum Vergleich auch eine Best. in einer gleichen, nicht mit SO₂ versetzten Probe auszuführen. (Analyst 53. 130—32.) RÜHLE.

Harry Baines, *Nachweis von Spuren löslicher Bromide*. Das Verf. von LORENZ, GRAU, BERGHEIMER (C. 1924. II. 1119) wurde so weiter entwickelt, daß 0,000005 mg KBr in 50 cem Fl. zu ermitteln sind. 2 Lsgg. sind erforderlich. Lsg. I: 30 cem 10%ig. NaOH-Lsg., 20 cem Eg., 1 cem einer 0,25%ig. wss. Lsg. von Fluorescein-Natrium mit dest. W. auf 100 cem. Lsg. II: 0,001-n. Cl oder NaOCl. — Zu 1 cem der zu untersuchenden Fl. füge man 6 Tropfen Lsg. I, dann tropfenweise unter Schütteln Lsg. II. Ggw. von Bromid wird durch blaßrote Färbung angezeigt. Überschuß von Cl bleicht die Lsg. Eine Modifikation mit einer Lsg., die 1—2 Tage haltbar ist, wird beschrieben. Durch colorimetr. Vergleich kann das Verf. nahezu quantitativ gestaltet werden. Muster von reinem NaCl ergaben in konz. Lsg. stets blaßrote Rk. Br-freies NaCl konnte durch Umkrystallisieren in schnellem Cl-Strom erhalten werden. In Abwesenheit von Bromiden gelingt entsprechend der Nachweis von Jodiden. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 11—13.) NAPHTALI.

Kurt Täufel und **Carl Wagner**, *Über die Bestimmung von Ammoniak*. 1. Das Ausblaseverf. nach O. FOLIN (Ztschr. physiol. Chem. 37 [1903]. 161); Verss. von H. Dünwald. Durch eine Änderung in der Anordnung, besonders durch Benutzung eines Jenaer Gasverteilers als Einleitungsrohr, wobei die den Abschluß bildende poröse Glasplatte eine äußerst feine Zerteilung der Luft bewirkt, gelingt die vollständige Absorption des NH₃ in einer Vorlage. Das Schäumen wird durch Zugabe von 10 cem — stets wieder zu ergänzendem — Xylol auf 100 cem Vol. der Fl. vermieden. — Dieses Verf. hat den Vorteil, daß mit ein u. demselben Luftstrom drei bis vier Ammoniakbest. gleichzeitig ausgeführt werden können. Man leitet zu dem Zweck die aus dem Absorptionszylinder austretende, durch HCl von NH₃ befreite Luft von neuem in einen dahintergeschalteten, mit NH₃-haltiger Fl. gefüllten Reaktionskolben, der dann wieder mit einem Absorptionszylinder verbunden ist. — 2. Die Ammoniakdest. mittels überschüssigen Magnesiumoxyds. Nach Verss. von W. Preiß. Wird die zu destillierende Fl. wie gewöhnlich durch überschüssiges MgO alkal. gemacht, so ergeben sich schwankende Werte, besonders bei stark sauren Reaktionsfl., die zur Alkalisierung mit viel MgO versetzt werden müssen, u. deren Konz. an Mg-Ionen deshalb groß ist. Bei dem sich abspielenden Vorgang: $\text{Mg(OH)}_2 \text{ fest} \rightleftharpoons \text{Mg(OH)}_2 \text{ gelöst} + 2 \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ muß nach dem Massenwirkungsgesetz eine Zugabe von Mg-Ion die Konz. an NH₃ zugunsten derjenigen an NH₄-Ion verringern. Dadurch wird auch der Partialdruck an NH₃ herabgesetzt, der für den Fortgang der Dest. in erster Linie maßgebend ist. Zu exakten Ergebnissen führt dieses Verf. nur dann, wenn die zu untersuchende Fl. annähernd neutral reagiert oder vor Zugabe des MgO annähernd neutralisiert worden ist. (Ztschr. angew. Chem. 41. 285—87. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) BLOCH.

A. Scott Dodd, *Die Erzeugung gleichmäßiger Flecken bei der Gutzeitischen Arsenprobe*. Aus Anlaß früherer Angaben hierüber (vgl. STUBBS, C. 1928. I. 1442) beschreibt Vf. an Hand einer Skizze die von ihm gebrauchte einfache Vorr. (Analyst 53. 152.)

—, *Feststellung von Kohlenoxyd in Bergwerken*. In einer kleinen Röhre sind körnige Bimssteinstückchen mit einer Mischung von Jodpentoxyd u. rauchender H_2SO_4 beschickt. Diese Mischung hat den Namen „Hoolamite“ erhalten. Geht CO-haltige Luft durch das mit der Mischung beschickte Röhren, so wird J in Freiheit gesetzt u. das ursprüngliche Weiß der Körnchen wird entsprechend dem CO-Gehalt in Grün, Violettbraun oder Schwarz verwandelt. (Journ. Franklin Inst. 205. 428—30.) WILKE.

S. Krishna und Harman Singh, *Die Bestimmung der -SO·OH (Sulfinsäure)-Gruppe und des Fe^{+++}* . Wie THOMAS (Journ. chem. Soc., London 95. 342 [1909]) gezeigt hat, geben Sulfinsäuren bei der Behandlung mit Ferrisalzen in stark saurer Lsg. einen voluminösen Nd., der der Formel $(RSO_3)_3Fe$ entspricht. Wie die Verss. der Vff. ergaben, verläuft die Bldg. solcher Verb. quantitativ u. sie kann daher zur Best. der —SO·OH-Gruppe verwendet werden, u. zwar selbst in Ggw. anderer negativer Gruppen, wie $-NO_2$, $-OH$ u. $-COOH$. Die Sulfinsäure braucht nur mit einer $FeCl_3$ -Lsg. (+ verd. HCl) bekannter Konz. versetzt, der Nd. abfiltriert u. mit h. W. gut ausgewaschen zu werden u. man kann das überschüssige Fe^{+++} nach Red. zu Fe^{++} durch Titration mit einer Dichromatlg. im Filtrat bestimmen u. die Sulfinsäure berechnen. Da sich aber zeigte, daß Fe^{++} mit Sulfinsäuren keine Ndd. gibt, so kann die Rk. auch zur Best. von Fe^{+++} neben Fe^{++} verwendet werden, u. hierbei stören unter den angegebenen Bedingungen auch Ni, Co, Cu u. Al nicht. $FeCl_3$ -Lsgg. verschiedener Konz. scheinen sich in ihrem Verh. gegen Sulfinsäurelsg. nicht zu unterscheiden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 792—98. Lahore [India], Univ.) KIND.

L. S. van der Vlugt, *Die nephelometrische Bestimmung kleiner Mengen Blei neben Zink mittels Kaliumchromat*. Besonders in essigsäuren Auskochenungen aus Emailgeschirr stören bisweilen Zn-Mengen. Man verfährt dann wie folgt: Eine gewisse Menge des Auszuges (höchstens 842 mg Abdampfrückstand in 10 ccm) verdampft man zur Trockne, löst in 3 ccm 10%_{ig} Essigsäure, filtriert in ein Colorimeterglas. Dann fügt man 1 ccm Zn-Lsg. (= 20 mg Zn, 67 g Zn-Acetat im l), bringt auf 100 ccm, schüttelt um, setzt 5 Tropfen 5%_{ig} K_2CrO_4 -Lsg. zu u. beobachtet nach 20 Min. mit Vergleichslsg. von der 1 ccm = 0,1 mg Pb, in gleicher Weise u. mit Zn-Lsg. behandelt. — Bei Abwesenheit von Zn empfiehlt es sich, den Säuregrad zu verringern, weil dadurch die Empfindlichkeit gesteigert wird. (Chem. Weckbl. 25. 194—96. Utrecht, Centraal-Lab.)

GROSZFELD.

N. F. Budgen, *Die Cadmiumbestimmung in Aluminiumlegierungen*. Sulfidfällung: 2 g werden in möglichst wenig verd. HCl (1:1) gel., mit NH_3 neutralisiert, auf 200 ccm verdünnt u. mit 7 ccm konz. HCl angesäuert. Bei 90° wird durch H_2S -Einleitung das Sulfid gefällt. Elektrolyse: 2 g werden wie oben gel. u. nach Zusatz von 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zur rauchenden SO_3 -Bldg. eingedampft. Hierauf wird auf 300 ccm verd., gekocht u. elektrolysiert. Eine rotierende Anode u. eine Drahtnetzkatode werden benutzt. Stromstärke 0,25 Amp./qcm u. 5 V. Vergleiche der beiden Methoden zeigen die Überlegenheit der elektrolyt. (Metal Ind. [London] 32. 297.)

WILKE.

G. Szivessy und Cl. Münster, *Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Krystallplatte*. (Ztschr. Physik 47. 357—61. Münster i. W., Univ.)

KRÜGER.

Organische Substanzen.

Henry Gilman und Robert E. Fothergill, *Die störende Einwirkung der Nitro- und Azogruppen auf die Methode von Zerewitinow zur quantitativen Bestimmung des aktiven Wasserstoffs*. (Vgl. C. 1928. I. 332.) ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43. 3590 [1910]) bestimmte die Zahl der akt. H in Mol.-Verb. substituierter Amine u. Trinitrobenzol, sowie die Trinitrobenzolkomplexe mit *p*-Aminoazobenzol u. Anthranilsäure. Jedes von diesen enthält eine prim. Aminogruppe, u. es ist bekannt, daß eines der Amino-H bei Zimmertemp. u. das 2. beim Erhitzen reagiert. Es schien nun wahrscheinlich, daß die gut stimmenden Ergebnisse von ZEREWITINOW nicht richtig sind, da die Ggw. von Trinitrobenzol im komplexen Mol. eine stärkere Entw. von Gas verursachen sollte, als ZEREWITINOW angegeben hat. Es bestand aber die Möglichkeit, daß die Nitrogruppen in den studierten Komplexen durch die Aminokomponente maskiert werden, so daß normale Werte erhalten werden. Wie die Vff.

zeigen konnten, ist dies aber nicht der Fall. Die Komplexe gaben höhere Werte für akt. H, als sie für die Aminogruppen allein berechnet wurden. Die Nitrogruppe braucht aber nicht in jedem Falle allein für die höheren Werte verantwortlich zu sein, denn der Komplex aus *p*-Aminoazobenzol u. Trinitrobenzol enthält neben der Amino- u. Nitro- auch eine Azogruppe. Es werden nun auch Azoverbb. unter gewissen Bedingungen Gas entwickeln, wenn sie mit RMgX behandelt werden, die eine Alkylgruppe mit niederem Mol.-Gew. enthalten. Dies konnte durch Verss. bewiesen werden. Studiert wurden die Komplexe *p*-Aminazobenzoltrinitrobenzol, Anthranilsäuretrinitrobenzol u. Benzoesäure in Xylol, sowie Azobenzol, *p*-Dimethylaminoazobenzol, *p*-Aminoazobenzol u. Benzolazodiphenylamin in *n*-Butyläther. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 867—69. Ames [Jowa], State Coll.)

KINDSCHER.

H. Pirak, *Zur Analyse des Anthracens und des Anthrachinons*. Es wird gegenüber der „Höchster“ Methode der Anthracen- u. Anthrachinonbest. folgende Arbeitsvorschrift empfohlen: 1 g Anthracen wird in einem 150 ccm-Kölbchen mit aufgeschliffenem Steigrohr u. graduierstem Tropftrichter mit 45 ccm Eg. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach vollständiger Auflösung wird unter gelindem Weiterkochen eine Lsg. von 15 g krystallin. Chromsäure in 10 ccm Eg. plus 10 ccm W. zugetropft (1 ccm pro Min.), dann von der Oxydationslsg. soviel, daß die anfangs grüne Fl. einen deutlich braunen Farbton annimmt, dann noch 1 ccm der Chromsäurelsg.; nach $\frac{1}{2}$ Stde. weiteren Siedens wird abgekühlt, das Kölbchen für kurze Zeit in Eiswasser gestellt u. dessen Inhalt mit 400 ccm eiskaltem W. verd.; nach dem Absetzen wird durch einen Jenaer Glasfiliertiegel (G 3 < 7) abgesaugt, zuerst mit k. W. neutral, dann mit h. 1%ig. NaOH bis zum farblosen Ablauf u. dann wieder mit h. W. neutral gewaschen. Hierauf wird der Tiegel bei 95—100° getrocknet, der Tiegelinhalt dann vorsichtig in ein trockenes Becherglas (250 ccm) gebracht, der Tiegel mit den Resten beiseite gestellt u. das Anthrachinon im Becherglas mit ca. 10 ccm Monohydrat in einem sd. Kochsalzbade (105°) 20 Min. lang erhitzt. Dann werden 25 ccm Eg. sd. h. zu dem 100° w. Inhalt des Becherglases in einem Guß zugefügt, das Becherglas wird abkühlen gelassen — Anthrachinon krystallisiert als weicher Kuchen aus — zuerst auf Zimmertemp., dann 20 Min. in Eis, dann wird mit 50 ccm k. W. vorsichtig in kleinen Anteilen unter Einstellen in Eiswasser, dann mit weiteren 150 ccm W. verd. u. absitzen gelassen. Hierauf wird durch den beiseitegestellten Filtriertiegel filtriert, in gleicher Weise wie vorher ausgewaschen, der Tiegel mit Inhalt wird bei 95—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet u. nach dem Abkühlen gemeinsam mit einem kleinen flachen Porzellanschälchen zur Wägung gebracht. Bei 180—200° wird das Anthrachinon dann absublimiert u. zur Wägung gebracht. Das Gewicht des absublimierten Anthrachinons gibt durch Multiplikation mit 0,8558 das entsprechende Anthracengewicht. — Nach dieser Vorschrift ist eine Anthracenbest. in 4—5, eine Anthrachinonbest. in etwa 3 Stdn. durchführbar. (Ztschr. angew. Chem. 41. 231—33. Aussig a. E., Verein f. chem. u. metallurg. Produktion.)

BLOCH.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Chas. F. Hottes und **A. L. Hafenrichter**, *Ein mit konstanter Geschwindigkeit arbeitender Aspirator*. Vff. beschreiben einen besonders für das Studium der Atmung von Pflanzen in Laboratorium- u. Feldverss. geeigneten, mit konstanter Geschwindigkeit arbeitenden, auf dem Prinzip der MARIOTTESchen Flasche beruhenden Aspirator. (Abbildung). (Science 67. 320—22.)

HERZOG.

H. Stuedel und **E. Peiser**, *Über den Nachweis des Vitamin A*. Die Rk. von PRICE u. CARR (C. 1926. II. 2831) erwies sich zur colorimetr. Best. des A-Vitamingeh. von Tranpräparaten ungeeignet. Sie kann höchstens zur Orientierung dienen u. muß durch Fütterungsverss. an jungen Ratten ergänzt werden. Beim Umkrystallisieren des durch Verseifen von Tran gewonnenen Rohcholesterins verbleibt der Träger der Farbrk. in der Mutterlauge; er ist also nicht ident. mit dem Cholesterin. (Ztschr. physiol. Chem. 174. 191—95. Berlin, Univ.)

GUGGENHEIM.

Ernst Komm, *Über wichtige Methoden der klinischen Chemie und ihre Bedeutung für die Apotheke*. Überblick über wichtige klin.-chem. Unterss., besonders über quantitative Blut- u. Körpersäufestst. u. ihre Bedeutung für die Apotheke. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 193—97. Dresden-Weißer Hirsch, LAHMANN'S Sanatorium.)

L. JOSEPHY.

R. Douris und **J. Beck**, *Die Wirkung anorganischer Kolloide auf normales und syphilitisches Serum*. Die Serodiagnostik der Syphilis bedient sich zu den bekannten Flockungsreakt. wenig definierter Kolloide. Mit gut definierten anorgan. Kolloiden

ließ sich zeigen, daß der Ausfall der Rk. von den gewählten Mengenverhältnissen stark abhängig ist. Das syphilit. Serum ist empfindlicher. Mit *kolloidalem S* (aus $\frac{1}{40}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. $\frac{1}{40}$ -n. HCl) flokkt nur krankes Serum. Die Grenze bei *Cadmiumsulfid* liegt bei $\frac{1}{80}$ -n. bis $\frac{1}{160}$ -n., von *Wolframsäure* bei $\frac{1}{160}$ -n. bis $\frac{1}{320}$ -n. Mit *Kupferferrocyanid* wird der Unterschied zwischen n. u. krankem Serum uncharakterist., wohingegen *Kieselsäure* das beste Differenzierungsmittel ist ($\frac{1}{10}$ -n. Fällung n. Serums, $\frac{1}{100}$ -n. syphilit. Serums). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 977—79.) OPPENH.

G. Sensi und C. de Rosa, *Vergleichende Untersuchungen über die Verwendung von Tierkohle und aktiviertem Aluminium in der Toxikologie*. Aktiviertes Aluminium (Al-Amalgam) eignet sich nach Verss. der Vf. sehr gut zur Klärung wss.-alkoh. Fl. zur toxikolog. Alkaloidausmittlung an Stelle von Tierkohle. Zur Klärung von 1 l Fl. genügen 12 g als Blech oder 4 g als Feilstaub. (Annali Chim. appl. 18. 3—18. Genua.) GRI.

Timm, *Gerichtlich-chemische Mitteilungen*. Zum Nachweis einer chron. Pb-Vergiftung wurde in Leichteilen die qualitative Unters. kombiniert mit dem Nachweis der einzelnen Metalle in den Fällungen der Hauptgruppen auf spektrograph. Wege. Der nach dem üblichen Verf. (Zerstörung der organ. Substanz, Filtration vom Ungelösten, Verjagung des überschüssigen Cl, Abstumpfen der überschüssigen Säure, Einleitung von H_2S unter Druck usw.) erhaltene Nd. wird filtriert u. ein Teil desselben sofort im Vakuum oder zwischen hartem Filtrierpapier getrocknet. Der getrocknete Nd. wird auf eine ausgebohrte Kohlelektrode gebracht, durch einen kondensierten, selbst-induzierten Induktionsfunken verdampft, das ausgesandte Licht im Quarspektrographen zerlegt u. photographiert. Aus der Intensität u. der Anzahl der Linien lassen sich auch annähernde Schlüsse auf die Größenordnung der vorhandenen Menge ziehen. Der vom Vf. angeführte Fall lehrt, daß Pb vom lebenden Organismus lange zurückgehalten wird, u. daß der Nachweis von Pb-Schädigungen auf chem. u. physikochem. Wege noch lange Zeit nach der letzten Giftzufuhr möglich ist. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 185—88. Leipzig, Univ.) FRANK.

B. Mueller, *Über den Nachweis eingetrockneten Speichels in Tüchern*. In einem vom Vf. beschriebenen Falle erwies es sich als notwendig festzustellen, ob ein aufgefundenen Knebel sich wirklich im Munde befunden hatte. Dies gelingt durch den Nachweis von Ptyalin. Aus dem verdächtigen Stoffe wird ein 1—4 qcm großes Stück herausgeschnitten u. im Reagensglase mit Toluol versetzt, so daß der Stoff völlig von der Fl. bedeckt ist. Nach 4 Stdn. werden 5 cm einer 2%ig. Lsg. von Stärke in 2%ig. NaCl -Lsg. zugesetzt. Die Lsg. muß ungefähr neutral sein, ist sie stark sauer oder alkal., so empfiehlt sich der Zusatz eines Phosphatpuffers von $\text{pH} = 6,2$ — $6,8$. Nach 8-std. Stehen des Reagensglases im Brutschrank bei 37° erfolgt das Ablesen dann derart, daß zu der Hälfte der in ein anderes Glas abgegossenen Stärkelsg. 10 Tropfen einer im Verhältnis 1:3 verd. LUGOLSchen Lsg. gsetzt werden. Ändert sich die Farbe der Lsg. nicht wesentlich, während die einer Kontrollsg., die gleichfalls 8 Stdn. im Brutschrank gestanden hat, eine blaue Färbung annimmt, so ist die Rk. als positiv anzusehen. Ein Farbumschlag ins Dunkelrote kann nicht als positiv bezeichnet werden. Ein einwandfreier positiver Ausfall der Rk. ist beweisend für Speichel. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 211—24. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

—, *Prüfungsvorschriften des Syndikats Deutscher Spezialitätenunternehmen*. (Apoth.-Ztg. 43. 101—04. 133—36. 167—69. 196—98. 229—30. 257—58. 300—02.) PFLÜCKE.

A. Prybill und A. Adolph, *Eine einfache Methode der pH -Bestimmung für den praktischen Apotheker*. Einfache pH -Best. in farblosen Fl. ohne jede Apparatur mit dem Universalindicator MERCK, einen pH -Bereich von 4 bis 9 umfassend. Die zu bestimmende Fl. wird mit dem Indicator versetzt u. die entstehende Farbe mit der beigegebenen Farbenskala verglichen. Die Zahlen unter den einzelnen Farben drücken die Wasserstoffexponenten für diese Farben aus. (Pharmaz. Ztg. 73. 310. Gießen.) L. JOS.

Ph. Fischer und Ph. Horkheimer, *Liquor Carbonis detergens*. Die Prüfung einer Reihe fertig bezogener Handelssorten von Liquor Carbonis detergens ergab ganz ungleichmäßige Zus. der einzelnen Präparate. Vf. hält es für angebracht, daß im D.A.B. 6 Prüfung des Liquor verlangt würde u. die Herst.-Vorschrift verbessert würde, um dem nach der gegebenen Vorschrift eintretenden Absetzen vorzubeugen. (Pharmaz. Ztg. 73. 310—11. Nürnberg, Krankenhaus-Apotheke.) L. JOSEPHY.

B. v. Issekutz und M. v. Leinzinger, *Über die pharmakologische Wertbestimmung des Mutterkorns*. I. Mitt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 128. 165—72. — C. 1928. I. 1563.) KRÖNER.

M. v. Leinzinger und J. v. Kelemen, *Über die pharmakologische Wertbestimmung des Mutterkorns*. II. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 128. 173—78. — C. 1928. I. 1563.) KRÖNER.

S. G. Cath, *Die Bestimmung des Gehaltes an Salpeter- und Schwefelsäure in der bei der Bereitung von Gossypium Colloidii zu verwendenden Nitriersäure*. 2 cem der Nitriersäure werden auf 100 cem verd., davon 20 cem direkt, 20 cem nach elektrolyt. Red. titriert. Doppelte Säureabnahme infolge Bldg. von NH_3 aus HNO_3 u. Bindung des NH_3 an H_2SO_4 . Elektrolyse in einem großen Reagensglase mit 4 V u. 1—1,25 Amp., als Kathode Cu-Spirale, Anode Pt-Draht, Dauer 20 Min. (Pharmac. Weekbl. 65. 332 bis 333. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Irving Langmuir, *Atomistischer Wasserstoff als eine Hilfe bei industrieller Untersuchung*. (Science 67. 201—08. — C. 1928. I. 1898.) WILKE.

Technochemie Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von salzsäurebeständigen, nicht Eisen abgebenden Gefäßen*, dad. gek., daß die als Ausgangsmaterialien verwendeten Kaoline u. Tone vorwiegend eine Korngröße haben, die im wesentlichen unter 8μ liegt. — Selbstverständlich sind die so hergestellten salzsäurebeständigen, nicht Fe abgebenden Gefäße auch gegen alle übrigen Säuren (mit Ausnahme von HF) absolut säurebeständig. Zweckmäßig versieht man Gefäße aus diesen Massen mit Fe-freien Gläsern, Glasuren, Emailen u. dgl. (D. R. P. 457 732 Kl. 12f vom 4/9. 1927, ausg. 22/3. 1928.) KAUSCH.

Jean Baptiste Vernay, Villeurbanne, Frankreich, *Filterapparat für Flil.*, die feste Stoffe in Suspension enthalten. Der App. besteht aus einer Anzahl zylindr. Filterzellen, von denen jede ein inneres durchlochtetes Rohr aufweist, u. einem Gefäß, in dem diese Zellen angeordnet sind u. das geeignet ist, die Suspension, die filtriert werden soll, aufzunehmen. Die oberen Enden der Rohre sind mit einer Druckmittelleitung verbunden u. die unteren münden in einen Raum, in dem geringer Druck herrscht. (A. P. 1 662 726 vom 16/2. 1927, ausg. 13/3. 1928. F. Prior. 24/2. 1926.) KAUSCH.

Elektrische Gasreinigung G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg, und H. Rohmann, Saarbrücken, *Verfahren zur elektrischen Gasreinigung*, dad. gek., daß zum Schutz der Isolation der Transformatorwicklungen das Entstehen starker elektr. Schwingungen in der Gasreinigungsapparatur bei Funkenüberschlägen dad. verhindert wird, daß alle möglichen Schwingungskreise der Apparatur durch Einfügung von Ohmschem Widerstand gedämpft werden, so daß nur stark gedämpfte oder aperiod. Entladungen der in Betracht kommenden schwingungsfähigen Systeme auftreten können. (D. R. P. 457 888 Kl. 12e vom 17/5. 1922, ausg. 26/3. 1928.) KAUSCH.

H. Hollings, S. Pexton, W. A. Voss und Gas Light & Coke Co., Westminster, *Adsorption von Gasen* z. B. beim Reinigen von Gasen. Man verwendet dabei eine (Kontakt-) Kammer, die ganz oder nur an der Oberfläche aus einem Material besteht, das chem. inert gegen die Gase ist (Zn, feuerbeständige Emaille). Das Verf. dient z. B. zur Reinigung von Kohlen gas oder zur Entfernung von Carbynylen aus Gasen. (E. P. 284 758 vom 2/11. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Engelhardt, Wiesdorf), *Abscheidung organischer Gase bzw. Dämpfe*. 1. Ausfühungsform des durch das D. R. P. 310 092 u. seine Zusatzpatente 386 678 (C. 1924. I. 580) u. 435 013 (C. 1926. II. 2743) geschützten Verf., organ. Gase bzw. vergaste organ. Körper aus ihren Gemischen mit Luft oder anderen schwer bzw. nicht absorbierbaren Gasen, wie H_2 , abzuschneiden, darin bestehend, daß man zum Austreiben der Gase oder Dämpfe hier überhitzten Wasserdampf oder die überhitzten Dämpfe leicht siedender organ. Flil. verwendet u. das Trocknen bzw. Kaltblasen der Kohle mit Rauchgasen ausführt, — 2. gek. durch die Benutzung von D. R. P. 307 761 (C. 1920. IV. 468) behandelte Kohle. (D. R. P. 455 175 Kl. 12e vom 11/1. 1921, ausg. 26/1. 1928. Zus. zu D. R. P. 310 092; C. 1921. II. 216 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO.] KAUSCH.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Behälter zum Auskristallisieren von Salzen aus Lösungen durch Abkühlung*, in welchem unter den Kühlschlangen Rohrleitungen mit Austrittsdüsen für komprimierte Luft angeordnet sind, dad. gek., daß

die Düsen mit Lippenventilen aus einem elastischen Stoff, wie Gummi o. dgl., versehen sind. (D. R. P. 457 731 Kl. 12c vom 15/12. 1925, ausg. 22/3. 1928.) KAUSCH.

Soc. Internationale des Procédés Prudhomme (S. J. P. P.), Frankreich, *Behandeln von Metallverbindungen organischer oder anderer Art oder eines Gases durch ein Gas, das mit ihnen in Reaktion treten soll.* In dem Eingang der Reaktionskammer lagert man ein Metall oder Metalloxyd, das aus dem molekularen in den atomaren Zustand überzugehen vermag, wenn das Gas (z. B. ein mit ihm reagierendes Reduktionsgas) hindurchströmt. (F. P. 632 379 vom 23/7. 1926, ausg. 7/1. 1928.) KAUSCH.

[russ.] **L. Leichman**, Wörterbuch der chemischen Reagenzien. (latein.-russ., dtsch.-russ.-französ.-russ., engl.-russ., schwed.-russ., russ.-latein., russ.-dtsh., russ.-französ., russ.-engl.) 5. Aufl. Leningrad: Wissenschaftl. Chem.-Technischer Verlag 1928. (104 S.) Rbl. 1.60.

III. Elektrotechnik.

J. E. Noeggerath, *Elektrolytischer Druckersetzer für die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff bei hohem Druck ohne Kompressoren.* Es wird die Konstruktion u. Wirkungsweise eines Drucksetzers zur Erzeugung von H₂ u. O₂ bei 150 at beschrieben. Leistungsverbrauch unter den gegenwärtigen Verhältnissen: 3—3,5 kWh/m³, Reinheit des O₂: 99,1%, Reinheit des H₂: 99%. VI. geht kurz auf die Theorie der elektrolyt. Verdichtung ein u. beschreibt den Einfluß der Druck u. Temp. auf Spannung u. Leistung. Die Vorteile der Druckers. gegenüber der atmosphär. Elektrolyse sind zusammengestellt. Als wichtigste Anwendungsgebiete sind aufgezählt: 1. Eigenerzeugung von H₂ u. O₂ in chem. Werken. — 2. Energiespeicherung. — 3. H₂-Lokomotivbetrieb. — 4. Ferngasversorgung. — 5. Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Verbrennung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 373—78.) LESZYNSKI.

Bruce K. Brown und Oliver W. Storey, *Elektrochemische Erzeugung von Graphitoxyd (Graphitsäure).* Graphit, Kohle, auch hochgeglühte Kohle nichtgraphit. Art, kann zu einem abbrennenden Oxyd des Kohlenstoffs mit den Eigg. der Graphitsäure oxydiert werden, wenn sie als Anode verwendet wird in einem neutralen oder sauren elektrolyt. Bad mit einem Sauerstoff enthaltenden oxydierenden Anoden. Ein besonders geeigneter Elektrolyt für die elektrochem. Bldg. des Graphitoxys ist verd. Salpetersäure (mindestens 1 Teil W. auf 4 Teile HNO₃ vom spezif. Gew. 1,42) mit oder ohne Zusatz eines oxydierenden Salzes (Chlorate, CrO₃ u. besonders l. Chromate, wie Na₂Cr₂O₇) oder ein Gemisch von H₂SO₄ u. NaNO₃ (vgl. A. P. P. 1 639 980, 1 639 981, 1 639 982; C. 1927. II. 2333). Niedrige Stromdichte (1,08 Amp. oder weniger pro qdm Anodenoberfläche) u. niedrige Temp. (22—25°) des Elektrolyten sind erforderlich, um große Mengen Sauerstoff zu fixieren. Die besten Stromausbeuten u. der höchste Prozentsatz an gebundenem O₂ werden bei Anwendung imprägnierter Anoden erreicht; die Imprägnierung kann erfolgen mit Paraffin, Harz (Kolophonium), wasserabstoßenden Mitteln, Öl, Bzl. (bei Tempp. unter dem Gefrierpunkt des W.). Imprägnierte Anoden können ersetzt werden durch Anoden aus gepreßtem Graphitpulver mit einem Bindemittel, wie geschmolzenes Paraffin. Auf diesem (elektrochem.) Wege gelingt es, Kohlenstoffoxyde (Graphitoxys) von 10—11% verwertbarem Sauerstoff zu gewinnen. Etwa 0,05—0,06 g O₂ pro Amperestunde werden fixiert mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von etwa 20%. — Der verwertbare Sauerstoff kann mittels der Ferrosulfatmethode bestimmt werden, er ist erheblich niedriger als der Gesamtsauerstoff, dessen Gehalt bei der Verbrennung festgestellt wird. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 12 Seiten Sep.) BLOCH.

Oliver W. Storey, *Bemerkungen über Graphitoxyd (Graphitsäure) und die Brodiesche Reaktion.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Rk. von BRODIE (Philos. Trans. Roy. Soc. London 149. 249 [1859]) besteht in der Bldg. eines Graphitoxys (oder von Graphitsäure) durch chem. Oxydation gepulverter graphit. Kohle (vgl. auch SELVIG, RATLIFF, C. 1921. III. 620, u. HULETT u. NELSON, C. 1921. III. 620), besonders mittels eines im großen Überschuß angewendeten Gemisches von rauchender HNO₃ u. KClO₃; die Behandlung wird so oft wiederholt, bis ein gelbes, kolloidales, abbrennendes Oxyd gebildet ist. Bei Ausführung dieser Rk. ist eine sorgfältige Technik nötig, besonders, wenn feinverteilt, kohliges Material verwendet wird, das unterhalb der gewöhnlichen graphiterzeugenden Temp. geglüht ist. Bei 1100—1200° geglühtes Material gibt bei Behandlung mit BRODIESchem Gemisch ein abbrennendes Material, welches seiner-

seits durch BRODIESche Mischung schnell zerstört wird. Je höher die Temp. des Glühens ist, desto widerstandsfähiger wird das Prod. gegen die BRODIESche Mischung. — Der Vf. untersuchte einen krystallinen. Graphit — als solchen Achesongraphit — u. Lampenruß, der wohl eine nicht krystallin. Form der Kohle darstellt u. bei Temp. von 900 bis 2400° erhitzt war, in der von SELVIG u. RATLIFF befolgten Art, wobei aber das Oxydationsgemisch näher an 50° als an 60° gehalten wurde. Die spätere Oxydation mit einem Gemisch von h. verd. H_2SO_4 u. $KMnO_4$, der eine Behandlung mit H_2O_2 folgte, erwies sich nur bei Achesongraphit als zufriedenstellend. Für das Auswaschen des Oxyds werden besondere Vorschriften gegeben. — Graphitoxyd kann verschiedene Farbe zeigen, die Farben variieren während der verschiedenen Oxydationen u. nach dem Material von Grün über Gelb nach Weiß. Auch die Waschwässer sind je nach dem Ausgangsstoff u. der Zahl der Oxydation verschieden gefärbt. Tageslicht u. besonders Sonnenlicht beeinflussen die Farbe des Oxyds in starkem Maße. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 10 Seiten Sep.)

BLOCH.

Bruce K. Brown, *Graphitoxyd (Graphitsäure) als Depolarisator in der Leclanché-Zelle*. Graphitoxyd wirkt in der LECLANCHÉ-Zelle depolarisierend, u. kann zu diesem Zwecke entweder als Ersatz, oder als Zusatz zu Mangandioxyd verwendet werden, u. wird auch in der modernen LECLANCHÉ-Trockenzelle benutzt. Die Graphitoxydzelle hat besondere Eig., welche sie zweifellos dem MnO_2 -Typus für manche Verwendungsarten überlegen macht. Auf elektrochem. Wege erzeugtes Graphitoxyd scheint als Depolarisator besonders geeignet zu sein. Diese Herstellungsweise ist billiger als die gefährlichere Herstellungsart nach BRODIE oder die nach einem anderen rein chem. Verf. (vgl. vorst. Reff.). Graphitoxyd besitzt trotz eines Feuchtigkeitsgehaltes von 15—25% nicht genügend elektr. Leitfähigkeit, um als Kathode für LECLANCHÉ-Zellen zu dienen. Um es genügend leitfähig zu machen, wird es mit gepulvertem Graphit als leitendem Material gemischt; bei geeignetem Mischungsverhältnis ergibt sich ein ideales Material für die Depolarisation. — Die Anfangsspannung der LECLANCHÉ-Zelle mit Graphitoxyd Kathode beträgt ähnlich der der MnO_2 -Zelle 1,50 V, fällt aber nach wenigen Tagen u. scheint bei 1,30 V konstant zu werden. Eine Graphitoxydzelle ist an Gewicht 12—15% leichter als eine MnO_2 -Zelle von gleichem Vol. des Depolarisationsgemisches.

Die Leitfähigkeit bei Entladung einer Graphitoxydzelle nimmt nicht so rasch ab als die der MnO_2 -Zelle, wohl, weil der oxydierte Graphit zu einem mehr leitenden Zustand von mehr graphit. Charakter zurückgeführt wird, nachdem der Sauerstoff zur Depolarisation verwendet worden ist. Bei Entladung durch einen konstanten Widerstand, etwa 4 Ohm, zeigt die Graphitoxydzelle anfangs einen raschen Fall der Spannung auf etwa 0,65 V, bei welchem Potential die Kurve abflacht u. dann nur langsam weiter fällt. Graphitoxydzellen sind widerstandsfähiger als MnO_2 -Zellen, sie geben zu weniger Klagen Anlaß. Bei neu in Benutzung genommenen Graphitoxyd Kathoden muß, um sie leitend zu machen, die den Graphitkern umgebende Schicht von nichtleitendem Oxyd zunächst abgekratzt werden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 6 Seiten Sep. C. F. BURGESS Lab.)

BLOCH.

P. L. Hulin, Grenoble, *Ofen für die Schmelzflußelektrolyse von Salzen der Leichtmetalle*. Die von oben in die Schmelzbäder hereinragenden Kathoden sind an oberhalb der Bäder liegenden Stellen von hohlen Metallringen umgeben, durch welche Kühlwasser geleitet wird. Die Kühlung bewirkt die Bldg. einer dünnen Salzkruste um den oberen Teil der Kathoden u. verringert den zerstörenden Einfluß der Anodengase. (E. P. 284 678 vom 3/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 3/2. 1927.)

KÜHLING.

Jean Lafond, Frankreich, *Drehbare Vorrichtung zur Elektrolyse*. Innerhalb eines rechteckigen, zweckmäßig aus Ebonit bestehenden Behälters befindet sich ein ebenfalls aus Ebonit o. dgl. bestehender zylindr. Behälter mit gelochten Seitenwänden, welcher um eine isoliert gelagerte metall. Achse drehbar ist, die mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden ist, u. mit Kugeln beschwerte, frei drehbare, metall. Arme trägt. Die feststehende Anode befindet sich außerhalb dieses zylindr. Behälters u. innerhalb des rechteckigen Kastens. Der Elektrolyt füllt diesen Kasten fast vollständig, aber nur etwa den vierten Teil des drehbaren Zylinders. (F. P. 633 377 vom 27/4. 1927, ausg. 27/1. 1928.)

KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Johann Schnepf**, Nürnberg), *Tragstein für Heizwiderstände von Öfen u. dgl.*, 1. dad. gek., daß

die Sitzflächen für den Heizwiderstand mit einem Überzug aus ZrO_2 versehen sind. — 2. Verf. zum Überziehen von Tragsteinen nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Überzug durch Eintauchen des Steines in eine Aufschwemmung von pulverförmigem ZrO_2 erzeugt wird. — 3. dad. gek., daß auf den Stein Zr auf chem. oder galvan. Wege niedergeschlagen u. durch nachträgliches Brennen u. Oxydieren in ZrO_2 umgewandelt wird. — Anfressungen der Widerstandsdrähte treten nicht auf. (D. R. P. 458 043 Kl. 21h vom 18/7. 1926, ausg. 28/3. 1928.) KÜHLING.

Österreichische Siemens-Schuckert-Werke (Erfinder: Franz Berger), Wien, *Elektrischer Widerstandsdraht*. Der Draht ist an einzelnen Stellen mit Draht aus Eisen oder Eloktrizität gut leitendem Stoff, vorzugsweise Cu, fest umwickelt oder umspinnen. Das Verf. ist besonders für Widerstandsöfen von Wichtigkeit, bei denen die außerhalb des Heizraumes liegenden Teile des Drahtes in der erwähnten Art umwickelt werden, um Schadhaftheden dieser Teile zu vermeiden. (Oe. P. 108 851 vom 15/9. 1926, ausg. 10/2. 1928.) KÜHLING.

N. V. Machinerieen en Apparaten Fabrieken, Holland, *Kohlenscheibenwiderstände*. Die Stromleitplatten der Widerstände werden aus einem Metall, z. B. Ni, Ag oder Edeldahl, hergestellt, welches schwerer oxydierbar ist als die Metalle, aus denen die Platten zurzeit hergestellt werden. (F. P. 633 579 vom 29/4. 1927, ausg. 31/1. 1928. D. Prior. 5/5. 1926.) KÜHLING.

Hartmut Keller, Plauen, *Galvanisches Element nach dem Leclanché-Typ, welches erst bei Stromentnahme in Betrieb gesetzt wird*, dad. gek., daß die positive Elektrode mit dem Erreger zwischen abschließenden Isolierscheiben stempelförmig ausgebildet ist u. in einem abwechselnd aus Zink- u. Isolieringen bestehenden Rohre verschiebbar gelagert ist. — Die Anfressung der Zinkelektroden bei geöffnetem Stromkreis wird vermieden. (D. R. P. 457 806 Kl. 21b vom 31/5. 1927, ausg. 24/3. 1928.) KÜHLING.

J. Robinson, London, *Ultraviolette Strahlen aussendende Lampen*. Zwecks Erzielung eines bzgl. des Gehalts an ultravioletten Strahlen dem Tageslicht gleichen Lichtes wird ein aus Glimmer bestehender Schirm verwendet, die Lampenwände mit einem festhaftenden Überzug von Glimmerpulver oder mit einem Doppelmantel versehen, welcher auf mehrere Atm. komprimierte Luft enthält. Um gefärbtes Licht zu erhalten, kann man außerdem die Wände der Lampen färben oder den Doppelmantel statt mit Luft mit Ne füllen. (E. P. 284 746 vom 28/10. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KÜHL.

Jean Baptiste Joseph Marcel Abadie, Frankreich, *Leuchtöhren*. Quecksilberdampflampen, welche Ne oder He enthalten, sind aus Glas hergestellt, welches fluoreszierende Salze, besonders Uransalze, enthält. Die ultravioletten Strahlen der Lampen werden in den fluoreszierenden Wänden in sichtbare, z. B. grüncfärbte Strahlen umgewandelt, die Farbe der sichtbaren blauen Strahlen der Gas-Quecksilberdampffüllung wird ebenfalls geändert. Als Ergebnis erscheinen in verschiedenen Farben, besonders grün, angenehm leuchtende Röhren. — Zur Reinigung der seltenen Gase verwendet man Röhren, in denen zwischen langen Elektroden aus Erdalkali- oder Alkalimetall bzw. Erdalkali- oder Alkalimetall einerseits, Mo o. dgl. andererseits, Funkenentladungen oder Lichtbogen erzeugt werden. Durch passend angeordnete Lochungen ist den zu reinigenden Gasen Gelegenheit geboten, an der ganzen Länge der an verschiedenen Stellen ihrer Ausdehnung verschieden h. Elektroden entlang zu strömen. (F. PP. 633 393 u. 633 394 vom 14/8. 1926, ausg. 27/1. 1928.) KÜHLING.

Phönix Röntgenröhrenfabriken Akt.-Ges., Rudolstadt, *Blende im Innern von Röntgenröhren*. Die Blende besteht aus einem schon in geringer Dicke Röntgenstrahlen absorbierenden Metall, vorzugsweise Pb, welches von einem anderen, leicht entgasbaren Metall, wie Cu oder Fe, umhüllt wird. Die Blende kann z. B. an den Kathoden der Röhren befestigt werden. Sie dient zum Schutz der mit den Röhren arbeitenden Personen. (Oe. P. 108 849 vom 23/7. 1926, ausg. 10/2. 1928. D. Prior. 5/8. 1925.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Xavier Lafargue, *Die synthetische Herstellung der Salpetersäure und Nitrate mit Ammoniakgas als Ausgangsmaterial*. Beschreibung dieser Industrien mit besonderer Berücksichtigung der französ. Calciumnitratgewinnung. (La Nature 1928. 197 bis 201.) BLOCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, *Alkalisulphhydrate*. Man red. ein Alkalisulfat zu dem Sulfid durch fein verteilte bituminöse Kohle oder Koks bei 650—850°, bis der größere Teil des Sulfats in Sulfid übergegangen ist, u. laugt dann die M. mit W. aus, wobei das Sulfid u. das unveränderte Sulfat in Lsg. gehen, worauf man die Lsg. bis zu 42° Bé. eindampft, so daß fast alles Sulfat ausfällt. Letzteres wird abfiltriert, ohne die h. Lsg. erkalten zu lassen; das Sulfat kommt wieder zu neuem Ansatz zur Verwendung. Das Filtrat wird auf 37° Bé. verd. u. dann erkalten gelassen, worauf etwa 60% des Sulfids auskristallisiert. Die Mutterlauge wird mit NaHSO_3 auf H_2S u. Na_2SO_4 verarbeitet. Durch Einw. der H_2S auf die Na_2S -Krystalle wird dann NaSH erhalten. (A. P. 1 662 735 vom 15/12. 1925, ausg. 13/3. 1928.) KAUSCH.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A.-G., Berlin, *Zuführung der Schwefelsäure in mechanische Sulfatöfen* durch zwei konzent. zueinander angeordnete Rohre, von denen das innere zur Zuführung der H_2SO_4 dient, dad. gek., daß das innere Rohr leicht auswechselbar ist. (D. R. P. 457 426 Kl. 121, vom 8/5. 1925, ausg. 16/3. 1928.) SCHALL.

Friedrich Schuch, Hannover, *Rotierender, von außen beheizter Trommelfen zur Herstellung von Sulfat aus Salz und Säure bzw. Bisulfat*, 1. gek. durch einen absatzweise erweiterten Nachvergasungsraum mit vergrößerter Reaktionsoberfläche. — 2. gek. durch eine mit Löchern versehene Scheidewand zwischen Vorkammer u. erweiterter Nachkammer. — 3. gek. durch eine von außen in die erweiterte Nachkammer hineinreichende Fördervorr. für die Zufuhr von NaCl . — 4. gek. durch ein mit der Salzfördervorr. fest verbundenes Schabewerk. (D. R. P. 457 897 Kl. 121 vom 18/10. 1925, ausg. 26/3. 1928.) KAUSCH.

Herbert Wittke, Bouthen, O.-S., *Stetige Herstellung von Kalkstickstoff* in einem Schachtofen, 1. dad. gek., daß durch ununterbrochenes Einfüllen von CaC_2 in den durch ein körniges Heizbad gebildeten zylindr. Mittelraum des Ofens eine Carbidssäule gebildet wird, welche in unmittelbarer Berührung mit dem Heizbad während des Sinkens durch den Ofen durchgeführt wird, wobei die sich bildende Kalksteinsäule aus dem Ofen in bekannter Weise abgezogen wird. — 2. Vorr. zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch am unteren Ende des Ofens vorgesehene Schieber, die sich eng an die aus dem Ofen austretende Kalkstickstoffsäule anlegen können u. auch zur Regelung des Durchganges des Heizbades dienen. — Das die Carbidssäule umgebende Heizbad muß möglichst gasundurchlässig sein; es besteht vorzugsweise aus feinkörnigem Sand oder Koks. (D. R. P. 458 029 Kl. 12k vom 15/5. 1926, ausg. 28/3. 1928.) KÜHLING.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe, *Abscheidung von Phosphor aus Phosphordämpfen*, 1. dad. gek., daß diese Dämpfe einer ein- oder mehrmaligen elektrostat. Einw. unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß die in den P.-Dämpfen enthaltenen P-Nebelteilchen durch innige Berührung mit einer Fl. verschiedener, u. zwar abnehmender Temp. zum Wachsen u. hierauf auf elektrostat. Wege zur Abscheidung gebracht werden. (D. R. P. 457 762 Kl. 12i vom 29/10. 1924, ausg. 23/3. 1928.) KAUSCH.

American Cyanamid Co., übert. von: **Harry Williams Charlton**, New York, *Herstellung von Phosphaten*. P_2O_5 wird mit Rohphosphat oder Kalkstickstoff gemischt, die Mischung einige Zeit an der (feuchten) Luft stehen gelassen oder mit Dampf behandelt u. gegebenenfalls durch Erwärmen getrocknet. Es wird die Umwandlung des durch Verbrennen von P u. elektr. Niederschlag gewonnenen P_2O_5 in H_3PO_4 erspart. (A. P. 1 662 489 vom 2/8. 1923, ausg. 13/3. 1928.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Charles A. Rose**, Cranford und **Chester L. Read**, Rahway, V. St. A., *Reinigung von Rohantimon*. Das zu reinigende, vorzugsweise Fe, Sn u. Pb enthaltende Sb wird geschmolzen u. es wird in das Schmelzbad zweckmäßig bei den F. möglichst wenig übersteigenden Temp. Cl_2 eingeleitet, welches sich mit den genannten Metallen schneller verbindet als mit Sb. Die entstandenen Chloride dest. ab. (A. P. 1 662 439 vom 24/8. 1926, ausg. 13/3. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., London, und **C. J. Smithells**, Wembley, Middlesex, *Gasreinigung*. W. , O_2 oder andere oxydierende Verunreinigungen werden aus H_2 oder Edelgasen (Ar) entfernt, indem man die Gase über auf 700—850° erhitztes Cr leitet. Zuvor kann man sie über rotglühendes Cu u. P_2O_5 strömen lassen. (E. P. 284 808 vom 25/11. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Norwegen, *Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoff-Gemische*. Man leitet Gemische von Wasserdampf u. Luft über Kohlen, die elektr. zum Glühen gebracht worden sind. (F. P. 627 665 vom 18/1. 1927, ausg. 10/10. 1927. N. Priorr. 13/2. u. 9/12. 1926.) KAUSCH.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **Walter O. Borchardt**, Austinville, V. St. A., *Anreicherung von Schwerspat*. Gebebenfalls in Ggw. von Wasserglas fein zerkleinerter Schwerspat wird mit W. zum Brei verrührt u. unter Zusatz von Seife, z. B. Harzseife, Kreosotöl o. dgl. oder, besonders in Gasolin o. dgl. gelöstem Baumwollsamensölpech, d. h. bei der Reinigung von Baumwollsamensöl entfallenden Rückständen, dem Schaumschwimmverf. unterworfen. (A. PP. 1 662 633 vom 27/8. 1924, u. 1 662 634 vom 19/10. 1927, ausg. 13/3. 1928.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Donovan Werner und Stig Giertz-Hedström, *Über Korngrößenbestimmungen*. Es wird ein App. zur Best. der Korngröße verschiedener techn. Materialien (Zement, Schmirgel usw.) eingehend beschrieben, der auf dem Schlämmschwimmverf. beruht. Die wesentlichste Neuerung an dieser Konstruktion besteht darin, daß die Sedimentmenge durch Messung ihres Vol. bestimmt wird. Die Brauchbarkeit u. Anwendungsweise des App. wird an einer Reihe von Analysen dargetan. (Teknisk Tidsskr. 58. Kemi. 17—23.) W. WOLFF.

George Fielding Colbert und William Harry Colbert, Pittsburgh, V. St. A. *Nicht blendende Spiegel*. (Teilref. nach E. P. 270 234 vgl. C. 1927. II. 1296). Nach sorgfältiger Prüfung auf Planparallelität der Oberflächen wird die Rückseite der zu verarbeitenden Glasplatten von Fett befreit u. mit Mischungen wss.-alkohol. Lsgg. eines Salzes des Ag, Cu, Ni, Co, Sb; Tl, Pt oder, besonders Pb (zweckmäßig Bleiacetat) Natriumhydroxyd u. Thioharnstoff bedeckt. Es bildet sich ein festhaftender Belag von Metallsulfid, besonders Bleisulfid, der zweckmäßig mit einem schützenden Lacküberzug bedeckt wird. Der Belag absorbiert von der Vorderseite einfallendes Licht teilweise, so daß die Spiegel selbst in grellem Licht nicht blenden. (A. PP. 1 662 564 vom 30/8. 1926 u. 1 662 565 vom 3/5. 1927, ausg. 13/3. 1928.) KÜHLING.

Soc. an. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny et Cirey, Paris, *Glas für Röntgenstrahlenschirme*. Die Gläser enthalten PbO u. BaO in dem der Formel $Ba \times 1,005(PbO + {}^{380}) = 110$ entsprechendem Verhältnis, z. B. 45% PbO u. 17% BaO. (E. P. 284 648 vom 26/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 2/2. 1927.) KÜHLING.

George Baker Riley, London, *Verbundglas*. Auf die zu verbindenden Oberflächen der Glastafeln werden wss., Fischleim, Dextrin, Glycerin u. Essigsäure enthaltende Lsgg. aufgestrichen, getrocknet u. gegebenenfalls mit Formalin behandelt. Auf eine dieser Schichten legt man ein mit einer Geigenharz, Schellack u. Ricinusöl enthaltenden alkoh. Lsg. vorbehandeltes Celluloidblatt, bringt eine zweite Glastafel auf u. verbindet die Tafeln durch Preßdruck unter Erhitzen. (Oe. P. 108 676 vom 5/5. 1925, ausg. 25/1. 1928.) KÜHLING.

Yves Michel Piraud, Frankreich, *Reinigen von Kaolin und Tonen*. Die zu reinigenden Stoffe werden in reinem W. aufgeschwemmt u. die Mischung mit einem Schutzkolloid, wie Gummi arabicum, Pektin, mit Aminin oder NH₃ vermischte Seifenlsg o. dgl. versetzt. Die Beimengungen, Glimmer, Sand usw., setzen sich ab, Kaolin u. Tone bleiben in Schwebel. u. werden nach Dekantation mittels Säure ausgeflockt. (F. P. 633 745 vom 3/5. 1927, ausg. 2/2. 1928.) KÜHLING.

Fernand Parentani, Brüssel, *Reinigen von Erden und Erzen*. Die zu reinigenden Rohstoffe, besonders zu entfärbender Ton, werden mit H₂S behandelt, welcher vorhandene Eisenverb. leicht u. glatt in FeS verwandelt, u. anschließend mit verd. Säuren ausgelaugt. Der Eisengehalt eines 5,14% Fe₂O₃ enthaltenden Tons wurde durch eine derartige Behandlung auf 0,26% herabgedrückt. (Schwz. P. 123 876 vom 30/10. 1926, ausg. 2/1. 1928. Blg. Prior. 18/11. 1925.) KÜHLING.

Hans Grünwaldt, Rostock, *Entfernung von Verunreinigungen aus Mineralien* durch Behandlung der zerkleinerten Ausgangsstoffe mit Mineralsäure u. einem organ. Reduktionsmittel, wie *Oxalsäure* oder deren Salze, gekennzeichnet durch Verwendung eines Gemisches mehrerer Mineralsäuren, z. B. H₂SO₄ u. HCl, u. eines organ. Reduktions-

mittels, wie Oxalsäure oder deren Salze. — Die Ausgangsstoffe brauchen nur grob zerkleinert zu werden, Erwärmung der Mischungen von Mineral, Säuren u. Reduktionsmittel ist nicht unbedingt erforderlich. (D. R. P. 458 010 Kl. 80 b vom 12/9. 1925, ausg. 28/3. 1928.) KÜHLING.

Niels Nielsen, Dänemark, *Brennen von Zement*. Der Zementbrei wird von gröberem Teilchen, z. B. mittels eines Siebes befreit u. durch einen Zerstäuber in den oberen Teil eines Drehofens gespritzt. Der aus dem Ofen entweichende Staub wird in einer mit dem oberen Teil des Ofens verbundenen Kammer mit schiefem Boden gesammelt u. dem zerstäubten Brei beigemischt. (F. P. 633 493 vom 27/4. 1927, ausg. 30/1. 1928. E. Prior. 4/5. 1926.) KÜHLING.

Guillaume Dorgans und Charles Henri Besnard, Frankreich, *Porige Bauelemente*. Zement, Gips o. dgl. werden mit unregelmäßig gelagerten pflanzlichen, besonders Holzfasern oder anderen Abfallstoffen gemischt, mit W. behandelt u. gegebenenfalls Luft o. dgl. eingeblasen. (F. P. 633 435 vom 24/8. 1926, ausg. 28/1. 1928.) KÜHLING.

G. Knudsen (in Firma Borgestad Fabrikker), Borgestad, Norwegen, *Kunststeine*. Gekörnter Olivin oder Magnesiumorthosilicat wird mit einer als Bindemittel dienenden Mischung vermengt, welche Talkum u. MgO in solchen Verhältnissen enthält, daß sie in der Hitze Magnesiumorthosilicat bilden. Die M. wird mit W., Sirup o. dgl. zum Brei angerührt, geformt u. auf Temp. von 1300—1500° erhitzt. (E. P. 284 576 vom 23/10. 1926, ausg. 23/2. 1928.) KÜHLING.

Kar-Ben-Cast Mfg. Co. Inc., New York, *Herstellung kohlehaltiger Kunststeine* dad. gek., daß ein inniges Gemisch aus 25—40 Teilen Teerpech u. 75—60 Teilen Schlacke oder Kohlenasche fein gemahlen, nach vorgängiger gelinder Erhitzung in gegebenenfalls erhitzten Pressen geformt u. sodann unter möglichstem Luftabschluß zunächst auf eine Temp. von ungefähr 450° u. sodann auf 1100° erhitzt wird. — Falls sehr leichte Steine erzeugt werden sollen, kann man Asbest zusetzen. (D. R. P. 458 011 Kl. 80 b vom 6/8. 1925, ausg. 28/3. 1928.) KÜHLING.

Paul Gontier, Frankreich, *Geformte Massen*. Gepulverter Graphit, Sand, Ton, ZrO_2 , Al_2O_3 o. dgl. werden mit Mischungen von Metalchloriden oder -silicaten u. einer geeigneten Säure, z. B. Mischungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$ oder Kaliwasserglas mit H_3PO_4 zum Brei angerührt, die Mischungen geformt u. gegebenenfalls gebrannt oder in anderer bekannter Weise weiter verarbeitet. (F. P. 633 425 vom 23/8. 1926, ausg. 28/1. 1928.) KÜHLING.

Carborundum Co. Ltd., Manchester, übert. von: M. L. Hartmann, Lompoc, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. 90 Teile gekörntes eisenfreies SiC werden mit 8 Teilen reinem Kaolin u. 2 Teilen Feldspat gemischt, die Mischung mit W. verrührt, geformt u. gebrannt. Zwecks Befreiung von Fe (u. anderen leicht reduzierbaren Metallen) wird das gekörnte SiC magnet. geschieden u. mit Säuren behandelt. (E. P. 284 732 vom 4/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 4/2. 1927.) KÜHLING.

Stettiner Chamotte-Fabrik Akt.-Ges. vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf, *Feuerfeste Massen, Überzüge u. dgl.* Hochfeuerfeste Stoffe, wie ZrO_2 , Schamotte, Al_2O_3 o. dgl. werden mit sogenannten „Mineralleimen“ gemischt, geformt u. erhitzt. Unter „Mineralleimen“ werden Lsgg. von Metallsalzen, vorzugsweise Salze der Erdalkalien oder des Al, in den dem Salz entsprechenden Säuren verstanden, z. B. eine Lsg. von $AlPO_4$ in 50%_{ig}. H_3PO_4 . Die Erzeugnisse sind sehr alkalibeständig, sie werden z. B. von fl. bas. Schlacke nicht angegriffen. (Oe. P. 103 773 vom 18/8. 1925, ausg. 10/2. 1928.) KÜHLING.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Hochfeuerfeste Massen*. Innige Mischungen eines hitzebeständigen Metalloxyds, eines ebenfalls hitzebeständigen bas. Stoffes u. von kurzfasrigem Asbest, z. B. aus 65% ZrO_2 , 5% CaO (als $Ca[OH]_2$) u. 30% Asbest bestehende Mischungen werden befeuchtet, unter Druck geformt, getrocknet u. anhaltend mit gespanntem Dampf behandelt, wobei ein hartes Erzeugnis entsteht, das von neuem getrocknet wird. Die entstandenen steinartigen Massen werden zur Herst. von Behältern verwendet, in denen Lichtbogen erzeugt werden. (F. P. 634 021 vom 7/5. 1927, ausg. 8/2. 1928. A. Prior. 20/5. 1926.) KÜHLING.

Ludwig Springer, Einführung in die moderne Glastechnik. Altenburg, Thür.: F. O. Müller 1928. (XV, 360 S.) kl. 8°. Aus: Tschuschner-Springers Glasindustrie-Kalender 1926/27. Lw. nn. M. 5.—

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

G. Ruschmann, *Vergleichende biologische und chemische Untersuchungen an Stalldüngersorten*. III. Mitt. *Zur Physiologie der Stalldüngersorten: Nitrifikation*. (II. Mitt. vgl. C. 1928. I. 245.) Bei der biolog. Prüfung liefert der Befund an Nitrit- u. Nitratbakterien sichere Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Düngers, ihr Vorhandensein, Vermehrung u. Tätigkeit berechtigen zu dem Schlusse, daß Nitrit u. Nitrat gebildet werden, ihre Abwesenheit spricht für auf Denitrifikation beruhende N-Verluste. Heißvergärung nach KRANTZ ist allen anderen Methoden der Stalldungerverbung in dieser Beziehung überlegen. Chem. Methoden eignen sich nicht so gut zur Beurteilung von Gärungsvorgängen. Nitrit u. Nitrat erwiesen sich als unwesentliche Bestandteile des Stalldungs. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 73. 179—206. Berlin.) GRIMME.

C. L. Beach, *Guano von Hobbies Keys*. Die Analyse von 2 Proben Guano, hell (I) u. dunkel (II), stammend von Hobbieskeys an der Nicaraguaküste, ergab in %:

	N	ausnützbare P ₂ O ₅	Gesamt-P ₂ O ₅	Gesamt-K ₂ O
I	1,06	7,93	27,28	0,07
II	2,40	5,37	14,47	0,12

Der niedrige N-Gehalt setzt den Wert sehr herunter. (Connecticut Agricult. Exper. Station 1926. 89. Sep.) GRIMME.

E. Möller-Arnold und **E. Feichtinger**, *Über den Zeitpunkt der Stickstoffgabe zu Winterungen*. Düngungsverss. mit verschiedenen N-Formen im Herbst u. im Frühjahr ergaben für das Ringgebiet eine deutliche Überlegenheit der Frühjahrsdüngung. Selbst für die schwerer l. Formen der N-Dünger ist eine Teilung der N-Gabe zur Winterung nicht empfehlenswert. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 7. 119—27. Dieban.) TRÉNEL.

K. Scharrer und **A. Strobel**, *Die Jodanreicherung der Pflanzen durch Jodzufuhr*. (Vgl. C. 1927. II. 2319.) Düngungsverss. mit der Grunddüngung u. NaNO₃ bzw. Chilesalpeter mit Zugaben von 0,25—2,5 kg J₂ pro ha ergaben in Zuckerrüben eine bedeutende Anreicherung des Jodgehaltes in Wurzeln u. Blättern, u. zwar in 7% der Trockensubstanz für Grunddüngung 1,4, + NaNO₃ 0,2, Grunddüngung + NaNO₃ + 0,03% J 4,8, + 0,09% J 8,8 u. + 0,3% J 10,5, für dieselben Verss. anstatt NaNO₃ Chilesalpeter sind die Zahlen 1,4, 0,3, 5,6, 9,6 u. 28,3. Der Jodgehalt der Zuckerrübenblätter ist bedeutend höher. Für NaNO₃ sind die Ergebnisse 12,3, 11,0, 16,6, 46,5 u. 193,5 u. für Chilesalpeter 12,3, 17,3, 20,3, 58,5 u. 201,0. Spinat enthielt mit Jod gedüngt ungefähr die 10-fache Menge Jod in den Blättern, als ohne Jod mit einem Maximum 8 Tage nach der Düngung. Besonders auffallend ist die Erhöhung des Jodgehaltes nach der Joddüngung bei Luzerne u. Rotklee, Wiesenhafer u. Wiesenfuchsschwanz, sowie beim Stroh von Gerste, Hafer u. Erbsen, während deren Samen keine besonders große Steigerung des Jodgehalts aufwiesen. (Angewandte Botanik, Ztschr. f. Erforsch. d. Nutzpflanzen 9 [1927]. Nr. 2. 187—99. Sep.) ENSZLIN.

K. Lemańczyk, *Über die Absorption von Kalisalzen durch das Wurzelsystem der Pflanze*. Bericht über Verss. betreffend Adsorption von Kalisalzen durch Gerstenwurzeln. Sie zerfällt in Äquivalentadsorption u. Ionenaustausch. 50—80% des gegebenen K₂O unterliegt ersterer, die Aufnahme findet somit als Gesamtsalzmolekül statt. Der Rest unterliegt dem Ionenaustausch, teils als Kationenaustausch zwischen K einerseits u. Ca u. Mg der Zelle andererseits, teils als Anionenaustausch zwischen Neutralsalzanion einerseits u. Kohlensäureion HCO₃ der Zelle andererseits. Die Mechanik der Ionentrennung bzw. der Ionenaufnahme beruht auf Adsorptionenaustausch. Die K₂O-Aufnahme kann als Austauschadsorption oder Chemosorption aufgefaßt werden, aber auch als Doppelaustauschadsorption. Die Adsorption der einzelnen Salze setzt sich additiv zusammen aus der des Anions u. des Kations. Die Adsorbierbarkeit des K, die Aufnahme begleitender Anionen, sowie die Abgabe von Ionen durch die Wurzeln erfolgen nach der bekannten liotropen Anionenreihe: NO₃ > Cl > HCO₃ > SO₄ > H₂PO₄. Zeit- u. Konz.-Kurven verlaufen period. infolge Interferenzwrkg. von Adsorption u. Quellung. Adsorption in Elektrolytmischungen, sowie in angesäuerten bzw. alkalisierten K₂O-Lsgg. wird beeinflusst von der chem. Natur der Elektrolyte, von dem Konz.-Verhältnis der einzelnen, gleichgeladenen Ionen, von antagonist. Ionenwrkg. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie B. 1926. 47 Seiten Sep.) GRIMME.

Georges Truffaut und **N. Bezssonow**, *Über die Wirksamkeit von Gemischen natürlicher und löslicher Phosphate nach einer bakteriologischen Methode und die Wirkung auf die höheren Pflanzen*. (Vgl. C. 1927. II. 1506.) Als Indicator für die Wirksamkeit

des P wurden N-Bakterien verwandt, deren Entw. an die Ggw. von P_2O_5 gebunden ist. Dann wurden Kulturen mit Gemischen von natürlichen u. i. Phosphaten angesetzt, welche ergaben, daß die Produktion an N dem l. P_2O_5 nicht proportional ist, sondern daß auch eine bedeutende Assimilation des natürlichen Phosphats vorhanden ist, u. zwar wird ein Optimum bei $\frac{1}{3}$ natürlichem Phosphat erhalten. Die Ergebnisse mit höheren Pflanzen, wie Kartoffeln, röm. Kohl, Karotten u. Mais, gehen mit obigen Tatsachen durchaus parallel u. ergeben, daß die unl. P_2O_5 durch Zusatz von l. P_2O_5 bedeutend leichter assimiliert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 522—24.) ENSZ.

Cl. Fromageot, *Über die Abweichungen, welche die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens in sehr nahe benachbarten Punkten annehmen kann.* Die p_H verschiedener Bodenproben, welche sehr nahe beieinander entnommen waren, wurden festgestellt, u. dabei gefunden, daß dieselben unter gleichen Bedingungen im Boden sehr stark wechseln können, so daß der gemeinhin bestimmte Wert nur als Durchschnittswert gelten kann. Außerdem wechselt die p_H sehr stark mit der Tiefe der Probenahme. (In 4 cm Tiefe $p_H = 6,7$, in 18 cm Tiefe $p_H = 6,1$.) (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 787—90.) ENSZLIN.

J. Żółciński, *Das Sonnenlicht und die chemische Nitrifikation.* In wss. NH_4 -Lsgg. von Humusstoffen entsteht unter Einw. von Sonnenlicht Nitrifikation, nicht aber im Dunkeln. Die im Licht entstandenen Nitrate verschwinden im Dunkeln wieder. Biolog. Faktoren sind bei genannter Umsetzung ausgeschlossen. Im Quarzkolben erfolgt die Nitrifikation schneller als in Glaskolben infolge stärkerer Einw. der ultravioletten Strahlen. Natürliche Humusstoffe nitrifizieren langsamer als künstliche, Anwesenheit von geglühtem $Al(OH)_3$ wirkt beschleunigend. In kolloidalen Lsgg. findet keine Nitrifikation statt. Bedecken des Ackerbodens mit Pflanzen, also Ausschalten der Belichtung, verhindert die Nitrifikation im Boden. (La Pédologie 19. Heft 1—2. Sep. v. VI.) GRIMME.

Jan Żółciński, *Neue physiko-chemische Theorie über die Bildung von Humus, Torf und Öl. Die Rolle und die Bedeutung biologischer Faktoren bei diesem Vorgang.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1927. II. 1196.) Vf. erklärt die Bldg. von Humus auf Grund des Schrifttums u. eigener Verss. als physikochem. Vorgang, wobei biolog. Faktoren kaum einen Einfluß ausüben. Aus organ. Verbb. entstehen unter Einw. von Licht u. opt.-akt. Strahlen H_2O u. cycl. aromat. Verbb., welche sich wie Oxydasen u. Peroxydasen verhalten u. N-Verbb. energ. abbauen. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 16 [1927]. 48 Seiten Sep.) GRIMME.

J. L. Steenkamp, *Die Einwirkung der Entwässerung auf die Kolloide der Böden.* I. u. II. Vf. untersucht die Einw. der Trocknung von Böden auf Sättigungsgrad, austauschbare Basen, Teilchengröße u. Kalkbedarf. Die Entwässerung kann zwei verschiedene Wrkgg. hervorrufen, eine Vergrößerung der ungesätt. „Tonsäuren“ u. eine Vergrößerung des „Sättigungsgrades“ nach HISSINK. Teils wurden die Böden in ihrer physikal. Beschaffenheit verschlechtert, teils verbessert. II. Vf. behandelt die Böden bei verschiedenem Wassergeh. mit 0,1-n. HCl u. titriert die Filtrate einmal mit Phenolphthalein u. dann mit Methylorange als Indicator. Bei der 1. Titration glaubt er auf den Geh. an „Neutralsalz bildenden“, bei der 2. Titration auf den Geh. der „saure Salze bildenden“ Basen schließen zu können. Die Resultate sind nicht eindeutig. Im allgemeinen wird durch die Entwässerung die Adsorptionskraft der Böden geschwächt. (Soil Science 25. 163—82. 239—51. Univ. of Oxford.) TRÉNEL.

Josef Kuhn und Otto Drechsel, *Der Einfluß des Kalkstickstoffs auf das Bakterienleben im Boden.* Vff. untersuchten in Sand-, Lehm- u. Tonböden den Einfluß von Kalkstickstoff, Ammonsulfat, Salpeter, Cyanamid, Natrium-Cyanamid mit u. ohne CaO -Zusatz auf die Bakterienzahl nach 4, 6, 8, 10 u. 12 Wochen. Die starke belebende, alle andern N-Düngemittel weit übertreffende Wrkg. des Kalkstickstoffs beruht weder auf freiem Cyanamid, noch auf dem CaO -Geh. des Kalkstickstoffs. Die Acidität des Bodens (selbst schon p_H 5,9) schwächt die Wrkg., Alkalinität (p_H 7,45) fördert sie. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 7. 105—18. Stettin; Leipzig.) TRÉNEL.

M. Kling und O. Engels, *Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt verschiedener Bodenarten an wurzellöslichen Nährstoffen (P_2O_5 und K_2O) in Ackerkrume und Untergrund.* Die dreijährigen Unterrs. im wesentlichen nach der NEUBAUER-Methode ausgeführt — zeigen, daß der Untergrund im allgemeinen wesentlich geringere Mengen an wurzellöslichen Nährstoffen enthält als die Ackerkrume. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 7. 127—39. Speyer, Landw. Kreisversuchsstation.) TRÉNEL.

L. J. H. Teakle, *Der Phosphatgehalt der Bodenlösung in seiner Abhängigkeit von Reaktion und Kationenkonzentration.* Fe-Phosphat ist sl. bei p_H 3. Bei weniger saurer Rk. fällt $Fe(OH)_3$ aus. Mn- u. Al-Phosphate sind ll. in schwachsaurem Medium, das letztere bildet in alkal. Medium Aluminat. Ca-Phosphat ist im alkal. Medium unl. Wird das Ca durch Ammoniumoxalat aus dem Boden entfernt, so steigt die Phosphatkonz. in der Bodenlsg. auf das 20—50-fache. Ca ist die wichtigste Base für die Kontrolle der Phosphatkonz. in den untersuchten Böden. In gewissen Böden spielten auch organ. P-Verbb. eine Rolle. (Soil Science 25. 143—62. Univ. of California.) TRÉNEL.

William L. Doran, *Beziehungen zwischen Einstellung der Bodenreaktion und der schwarzen Wurzelsäule von Tabak.* Die durch den Pilz *Thielaria basicola* Zopf hervorgerufene Krankheit bewirkt bei p_H unter 5,6 prakt. keine, bei p_H über 5,9 erhebliche Schäden. Bei Ansäuerung des Bodens mit Säuren erwiesen sich H_2SO_4 u. HNO_3 als vorteilhaft, H_3PO_4 nicht, von organ. Säuren nur Essigsäure. (Science 66 [1927]. 661 bis 662. Massachusetts Agricultural Experim. Station.) GROSZFELD.

Anton H. Berkman, *Die Reaktion von Texasböden in Beziehung auf das Vorkommen gewisser Holzsorten.* *Pinus taeda* dominiert auf Böden mit p_H 6,7; *Quercus stellata* u. *Q. marylandica* überwiegen, wenn die Rk. p_H 6,5 ist. *Sabina sabinoides* scheint alkal. Böden von p_H 7,5 vorzuziehen; das gleiche scheint für *Ulmus crassifolia* zu gelten. (Soil Science 25. 133—42. Univ. of Texas.) TRÉNEL.

Alois Stöckli, *Studien über den Einfluß des Regenwurmes auf die Beschaffenheit des Bodens.* Die umfangreichen Unterss. des Vf. ergaben, daß sich die Tätigkeit des Regenwurmes im Felde für die Eigg. des Bodens günstig auswirkt. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 42. 5—118. Zürich, Techn. Hochschule.) TRÉNEL.

Ernst Schilling, *Zur Frage der Trockenbeizung von Leinsaat.* Von 14 geprüften Trockenbeizen (Agfa, Höchst, Üspulun, Germisan) erwies sich eine Anzahl für Leinsaat als ungeeignet, da sie den Leinsamen schädigt oder keine genügende Sicherheit gegen leichten Pilzbefall gewährleistet, etwa durch mangelnde Haftfähigkeit. Gegen schweren Pilzbefall, Pilz im Innern des Leinsamens, hat keine Beize gewirkt. Schwerverkrankte Leinsaat muß vom Anbau möglichst ausgeschlossen werden. Eine Anzahl Trockenbeizen hat in folgenden Punkten günstig gewirkt: Erhöhung der Keimungszahl, Erhöhung der Pflanzenzahl bei der Ernte, Ausbildung eines feineren Strohs. Besonders günstig wirkte die Trockenbeize Agfa Tr. 30, die auch den Ertrag erhöhte. (Faserforsch. 6. 105—15.) SÜVERN.

U. Pratolongo und M. P. Allan, *Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften einiger oft verwendeter Reblausbekämpfungsmittel.* Vorl. Mitt. Zur Reblausbekämpfung werden vor allem Cu-Präparate benutzt, u. zwar bilden bas. Sulfate die wirksamen Bestandteile von bordoleser Brühe, das Oxychlorid, $3CuO \cdot CuCl_2$, u. das Calcium-Cu-Oxychlorid, $3CuO \cdot CaCl_2$, von „Caffaro“-Paste, das bas. Carbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ von „Kupferprotector“. Ihre Herst. u. Löslichkeitsverhältnisse werden eingehend beschrieben, desgl. das Wesen ihrer Wrkg. (Giorn. Chim. ind. appl. 10. 3—7. Mailand.) GRIMME.

E. M. Stoddard und M. P. Zappe, *Weitere Mitteilungen über Bespritzen und Bestäuben von Äpfeln.* Als Schädlingsbekämpfungsmittel wurden benutzt eine Lsg. aus 6 Pfd. CaS_2 , 3 Pfd. Pb-Arsenat u. 100 Gallonen W., Pomodust bestehend aus 90 Teilen S u. 10 Teilen Pb-Arsenat u. Kolotex-Dust bestehend aus 85 Teilen S u. 15 Teilen Pb-Arsenat. Alle drei zeigten gute Wirksamkeit u. gleichen Ertrag an brauchbaren Früchten. (Connecticut Agricult. Exper. Station 1926. 228 bis 234. Sep.) GRIMME.

Fr. Zucker, *Prüfungen amerikanischer Bodenimpfstoffe.* Bericht über bakteriolog. Prüfung von 20 verschiedenen amerikan. Bodenimpfstoffen. Wenn auch teilweise bei der Koloniezählung in Nährlsg. hohe Keimzahlen gefunden wurden, so berechtigten doch die Bestst. von N-assimilierenden u. P_2O_5 -lösenden Keimen keineswegs zur Empfehlung der Anwendung. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. Abt. II. 73. 496—509. Budapest.) GRIMME.

E. W. M. Hammel, Berlin, *Düngemittel.* Knochenmehl oder andere Eiweißstoffe enthaltende MM. werden mit einer anorgan. Säure behandelt, welche ll. Kalksalze bildet. Während dieser Behandlung werden Salze des K zugegeben. Die erhaltene Lsg. wird mittels NH_3 neutralisiert, im Vakuum zum Trocknen verdampft u. gemahlen. (E. P. 284741 vom 27/9. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, Saatgutrockenbeize, dad. gek., daß saure Stoffe oder besser solche Stoffe langsam lösende oder abspaltende Verbb. mit durch Säuren angreifbaren, in W. unl. fungiciden Körpern oder mit derartigen in W. unl. Körper in gegenseitiger Wechselwrkg. bei Ggw. von W. bildenden Verbb. gemischt werden, mit oder ohne Beigabe anderer fungicider Stoffe oder Füllstoffe. — Es wird so die Beizwrkg. des vorzugsweise als Trockenbeizmittel dienenden CuCO_3 wesentlich gesteigert. Als solche Zusätze eignen sich CuSO_4 , Ca-Arsenit oder Cu-Acetatarsenit. Man mischt z. B. CuCO_3 u. wasserfreies CuSO_4 , — bzw. CuSO_4 , Na_2CO_3 u. Ca-Arsenit, — bzw. CuCO_3 u. $(\text{Hg})_2\text{SO}_4$, — bzw. Cu-Acetatarsenit u. As_2O_3 , — bzw. Cu-Arsenit u. wasserfreies CuSO_4 , — bzw. CuS u. Cu-Acetatarsenit (hierzu vgl. auch Chem. Fabr. LUDWIG MAYER u. MOLZ, A. P. 1 612 303 u. F. P. 598 872; C. 1927. I. 1732). (D. R. P. 454 570 Kl. 45 l vom 27/11. 1923, ausg. 12/1. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Bayerische Stickstoff-Werke A.-G., Berlin, Verfahren zum Beizen von Saatgut zur Anregung der Keimernergie u. Steigerung des Ertrages an landwirtschaftlichen oder gärtner. Kulturpflanzen, dad. gek., daß das Saatgut einer bestimmten Fruchtart in eine Anzahl möglichst gleicher Gewichtsteile geteilt u. jeder Gewichtsteil mit einer anderen für die betreffende Fruchtart besonders geeigneten stimulierenden Salzlsg. behandelt u. danach getrocknet wird, worauf die verschiedenen stimulierten getrockneten Saatguteile vor der Aussaat miteinander vermischt werden. — Von Bedeutung für die Erzielung der günstigsten Stimulationswrkg. ist auch hierbei die sofortige Trocknung des Saatgutes nach beendigter Vorbehandlung, damit nicht Lösungswrkgg. auf dem Lager oder etwa frühzeitiges Auskeimen schädlich wirken. Durch das Vermischen der verschiedenen vorbehandelten Saat oder Saatgemische wird der Wachstumscharakter eines Samens umgebildet, u. in diesen „Stimulationspopulationen“ reagieren die aus den verschieden vorbehandelten Samen hervorgehenden Pflanzen bei ihrem verschiedenen Wachstumscharakter verschieden auf die Außenbedingungen, so daß eine durchgängige Beeinträchtigung der Stimulationswrkg. durch die Außenbedingungen vermieden wird. (D. R. P. 457 995 Kl. 45 l vom 2/9. 1924, ausg. 28/3. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur Erhöhung der Keimfähigkeit von Saatgut, 1. darin bestehend, daß man das Saatgut mit organ. As-Verbb. behandelt. — 2. dad. gek., daß die As-Beizung mit der Beizung mit einem fungicid wirkenden Mittel verbunden wird. — Die Keim- u. Triebkraft der Saat wird durch die Behandlung mit äußerst verd. As-Lsg. so vorteilhaft beeinflußt, daß sie sich selbst bei Beeinträchtigung der Keimfähigkeit durch Beizmittel, wie CH_2O oder höher halogenierten Phenolen, so verhält, als wenn das Saatgut völlig unbehandelt gewesen wäre. Eine Erhöhung der Keimfähigkeit kann auch durch die As-Behandlung von Saatgut, dessen Keimfähigkeit durch besonders langes Lagern oder durch Erhitzen gelitten hat, erreicht werden. Die Patentschrift enthält tabellar. Übersichten über Keim- u. Triebkraftverss. an Gerste u. Weizen mit einer reinen Wasserbeize einerseits u. wss. Lsgg. (von 0,025—0,2%) nachstehender As-Verbb.: 3,3'-Diamino-4,4-dioxyarsenobenzoldihydrochlorid, 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure, 3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsinsäure, Anthrachinon-1-arsinsäure, p-Aminophenylarsinsäure, p-Aminophenylarsinoxyd, p-Acetylamidophenylarsinsäure u. Phenylarsinsäure, andererseits, bei einer Beizdauer von $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Stde. — Zur Beizung mit einem kombinierten Mittel aus einem As-haltigen Stoff mit einem Metallfungicid lassen sich z. B. 0,25 bzw. 0,5%_{ig} wss. Lsgg. von Mischungen aus: CuSO_4 , phenylarsinsäurem Na, HgCl_2 , NaCl, benzylnaphthalinsulfonsäurem Na u. Na_2CO_3 , — bzw. aus: CuSO_4 , Phenylarsinoxyd, Chlorphenolquecksilber, Na_2CO_3 u. 1-oxy-naphthalin-8-sulfonsäurem Na verwenden (hierzu vgl. auch Farbw. v. m. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, SCHMIDT, STEINDORFF, FLUSS u. SCHAFFRATH, A. P. 1 565 237; C. 1926. I. 2046 u. D. R. P. 450 369; C. 1928. I. 110). (D. R. P. 456 556 Kl. 45 l vom 16/12. 1919, ausg. 28/2. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Laboratorium Migohla, Inh. Karl Kief, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Konservieren bzw. Präparieren lebender Blumen und Pflanzen, welche im präparierten Zustand in Flaschen mit Fl. gefüllt zum Verkauf gelangen, dad. gek., daß ganz frische Blumen u. Pflanzen in eine Lsg. von 5% H_3BO_3 oder Salicylsäure in 50% A. u. 45% W. getan u. einige Tage darin stehengelassen werden, so daß alle fäulnisserregenden Stoffe den Pflanzen entzogen werden, daß diese Fl. dann wieder abgegossen u. der Blume oder Pflanze eine ihrem Charakter entsprechende 50—70%_{ig}. sprithaltige, parfümierte Fl. beigegeben wird, welche noch 1% der Präparierungsfl. enthält. — In dieser Fl. hält sich die Blume ganz frisch, als ob sie eben erst geschnitten wäre. (D. R. P. 455 528 Kl. 45 l vom 1/3. 1924, ausg. 3/2. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi** und **Mathias Schmiking**, Ludwigshafen a. Rh.), *Schwefelpräparat, insbesondere für Pflanzenschutz Zwecke*, gek. durch ein Gemisch von fein verteiltem S mit Humine säure oder ihren Salzen. — Der feinpulverige S kann bei Ggw. oder Abwesenheit einer Fl., vorzugsweise W. oder Alkalilsg., mit *Huminsäuren* oder deren l. Salzo, wie der Alkali- oder NH_4 -Salzo, zusammengemischt, vorriehen oder vermahlen werden. Oder man erzeugt den S aus geeigneten Verb., wie NH_4 -Polysulfid, in Ggw. von Huminsäuren oder Humaten u. dampft das Gemisch bis zur Pastenkonsistenz oder bis zur Trockne ein. Die Prodd. können in wss. Suspension verspritzt oder in trockener Form aufgestäubt werden. Z. B. wird *humusreiche Braunkohle* mit wss. NH_3 behandelt, vom Unl. abgehebert u. die Lsg. eingedampft. Der feingepulverte Rückstand wird mit der 3-fachen Menge S, erhalten durch Einflößenlassen von NH_4 -Polysulfidlsg. in sd. NaCl-Lsg., vormischt. (D. R. P. 454 933 Kl. 451 vom 21/12. 1923, ausg. 21/1. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff** und **Otto Weickert**, Höchst a. M.), *Schädlingsbekämpfungsmittel*, gek. durch die Verwendung von unl. Cu-Oxydverb., welche aus l. Cu-Salzen in wss. Lsg. bei gewöhnlicher, die Lufttemp. nicht erheblich überschreitender Temp. bei Ggw. von Sulfonsäuren hochmolekularer Körper durch Zusatz von Alkali oder Erdalkali gefällt u. durch einen geeigneten Trocken- u. Mahlprozeß in die Pulverform übergeführt werden u. welchen gegebenenfalls indifferente Körper als Streckungsmittel oder Stoffe als Haftmittel oder sonstige insekticide oder fungicide Körper beigemischt werden können. — Zur Herst. der Mittel eignen sich besonders die Sulfonsäuren hochmolekularer Stoffe harz- u. pechartiger Beschaffenheit, wie des Naphtholabfallpechs, des *Steinkohlenteerpechs*, der *Peche* u. *Harze des Urteers*, der *Cumaronharze*, anderer synthet. Harze oder auch der Naturharze, wie des *Kolophoniums*. Aus den sehr feinen u. gut auf Pflanzenteilen haftenden, in W. unl. Cu-Verbb. lassen sich, ohne Zusatz von CaO, nur mit W. verwendungsfähige Spritzbrühen bereiten, die besonders zur Rebschädlingsbekämpfung dienen können. Auch als Streupulver lassen sie sich benutzen. Z. B. werden CuSO_4 u. *sulfoniertes Naphtholpech* in W. gel. u. unter gutem Umrühren mit 20%ig. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt. Der Nd. wird entweder filtriert, oder unmittelbar höher konz. u. durch Vakuumtrocknung in Pulverform übergeführt. (D. R. P. 453 357 Kl. 451 vom 19/3. 1922, ausg. 3/12. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx** und **Karl Brodersen**, Dessau), *Herstellung von wasserlöslichen Schädlingsbekämpfungsmitteln in fester Form*, dad. gek., daß in Abänderung des D. R. P. 430712, Anspruch 3, genannten Verf. Lsgg. von Metalloiden in alkal. wirkenden Mitteln mit äquivalenten Mengen solcher hochmolekularen Säuren versetzt worden, welche aus fossilen Bronnstoffen, gegebenenfalls nach deren Oxydation, nach bekannten Methoden gewonnen werden. — So kann man aus Alkalipolysulfiden mittels dieser Säuren S, aus Sulfoarseniaten Schwefelarsen, aus Aluminaten $\text{Al}(\text{OH})_3$ in einer in W. l. Form gewinnen. In fester Form sind die Prodd. luftbeständig u. in k. W. ll. Z. B. wird eine mit S gesätt. wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. mit einer durch Oxydation von *Braunkohle* erhältlichen *hochmolekularen Säure* versetzt u. zur Trockne verdampft. Der feste braune, in W. ll. Rückstand ist ein wirksames *Fungicid*. — Zu einer wss. *Na-Aluminatlsg.* gibt man unter Rühren die durch Extraktion (nach vorheriger Oxydation) von *Torf* erhaltenen *hochmolekularen Säuren* u. dampft die M. zur Trockne. Der Rückstand ist in W. ll. (D. R. P. 456 019 Kl. 451 vom 22/12. 1922, ausg. 14/2. 1928. Zus. zu D. R. P. 430712; C. 1926. II. 1178.)

Chemische Fabrik Dr. Reis G. m. b. H., Heidelberg, *Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*, bestehend aus p-Dichlorbenzol, welches in einem der Pflanze nicht schädlichen, zweckmäßig mit W. mischbaren Lösungsm., z. B. Pyridin, gel. einer Seifenlsg. zugesetzt ist. — Das auch bei der im Gebrauch erforderlichen Verd. der Spritzfl. gel. bleibende Mittel erzielt eine sichere Abtötung der Pflanzenschädlinge, wie Blatt- u. Schildläuse, der Blut- u. Wollaus, der Schmierlaus, roter Spinnen u. Raupen, ohne Schädigung der behandelten Pflanzen u. Beeinträchtigung des Geschmacks der Gemüse u. Früchte. Man löst z. B. p-Dichlorbenzol in Pyridin u. setzt eine wss. Schmierseifenlsg. zu. Zum Gebrauch wird die Lsg. mit der erforderlichen Menge W. verd. (D. R. P. 454 899 Kl. 451 vom 19/8. 1921, ausg. 18/1. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Adolphe Schneider, Essertines s. Rolle, Schweiz, *Mittel zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen*. Das Mittel besteht aus *flüchtigem Alkali*, *schwarzer Seife* u. *Nicotin*. Die Herst. geschieht folgendermaßen: 4% konz. Tomaten- oder Lavendelmus werden mit

2% schwarzer Seife, die 32% Öl enthält, gemischt. 1,5% 15%ig. Nicotin u. darauf 4% 22%ig. fl. Alkali u. 88,5% W. hinzugesetzt. Das Mittel ist nicht giftig u. mit besonderem Erfolg in Weinbergen zu verwenden, da es die Schädlinge auch als Ei, Larve oder Schmetterling vernichtet. (Schwz. P. 123 472 vom 15/5. 1926, ausg. 16/11. 1927.)

GARVE.

Emil Dinkelman, Pruntrut, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung von im Boden befindlichen Engerlingen und anderen Pflanzenschädlingen*. Es werden Substanzen, die Vernichtungsvermögen besitzen, z. B. Nicotin, Eisenvitriol, Ammonsulfat oder Salpeter, mit Düngemitteln, wie Kalk, Atzkalk oder Kalisalzen gemischt. Der M. wird Jauche oder W. beigefügt u. diese dann auf die in Frage kommenden Felder gebracht. (Schwz. P. 124 486 vom 16/2. 1927, ausg. 1/2. 1928.)

GARVE.

Charles Cooper & Co., Inc., Newark, übert. von: **Hugo L. Kleinhaus**, Newark, Now Jorsey, V. St. A., *Schwamm bzw. Pilze abtötendes Mittel*. Das Mittel besteht aus einem Gemisch von 40% CuCO_3 u. 60% S u. bildet mit W. eine Suspension, welche zugleich düngende Eigg. besitzt. (A. P. 1 662 462 vom 1/11. 1924, ausg. 13/3. 1928.)

SCHÜTZ.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Mittel mit fungicider und insekticider Wirkung* bestehend aus acylierten Abkömmlingen hydrierter Naphthaline für sich oder im Gemisch mit anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Emulsionsmitteln, wie z. B. Seifenlsgg. — Acylderivv. der hydrierten Naphthaline, wie *Acetyltetrahydronaphthalin*, *Benzoyltetrahydronaphthalin*, *Crotonyldecahydronaphthalin* wirken bei der Bekämpfung pflanzlicher u. tier. Schädlinge wesentlich besser als die hydrierten Naphthaline selbst. Als besonders geeignet hat sich das *Acetyltetrahydronaphthalin* erwiesen. Bei angenehmem Geruch u. geringer Flüchtigkeit kann sein Vernichtungsvermögen für die Schädlinge noch leicht dadurch gesteigert werden, daß es ein großes Lösungsvermögen für andere Stoffe, wie S, aufweist u. sich sehr gut emulgieren läßt. (D. R. P. 453 193 Kl. 451 vom 11/10. 1924, ausg. 30/11. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Stewart Joseph Lloyd, University, und **Absolom Mason Kennedy**, Montgomery, Alabama, V. St. A., *Herstellung eines Insektenvertilgungsmittels*, dad. gek., daß As_2O_3 mit NaOH im Gewichtverhältnis von ca. 4:5 gemischt, unter Verwendung einer Fe-Elektrode in neutralom oder schwach bas. Bado der Elektrolyse unterworfen, das Arsenat nach Filtrieren mit einer Ca-Vorb., wie z. B. CaCl_2 oder Ca(OH)_2 , umgesetzt u. das unl. *Ca-Arsenat* abfiltriert wird, während bei Verwendung von Ca(OH)_2 das Filtrat aufs neue zur Herst. des Ausgangsarsenits verwendet wird. — Das in W. wl. *Ca-Arsenat* ist ein wertvolles *Insektenvertilgungsmittel*, da es das Laubwerk der Pflanze nicht schädigt bzw. verbrennt. (Hierzu vgl. auch das Teilrof. nach A. P. 1517516; C. 1925. I. 1119, sowie Chem. metallurg. Engin. 32. 624; C. 1925. II. 1624.) (D. R. P. 457 996 Kl. 451 vom 19/9. 1924, ausg. 28/3. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Franz Zernik, Berlin, *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus Lsgg. geringer Mengen S in antiparasitär wirkenden Monocarbonsäureestern von Alkoholen. — Als solche eignen sich *Benzoesäurecinnamyl-ester*, das *Mononaphthenat* des *Äthylenglykols*, *Zimtsäurebenzylester*, *Benzoesäurecinnamyl-ester*. Der S steigert die antiparasitäre Wrkg. der erwähnten Ester ganz erheblich. Man löst z. B. unter Erwärmen 1,5 g S in 98,5 g *Benzoesäurebenzylester*, bzw. 0,75 g S in 99,25 g *Naphthensäuremonoglykolester*. (Hierzu vgl. auch das Teilrof. nach D. R. P. 375533; C. 1923. IV. 625 [Erdöl- u. Kohle-Verwertung Akt.-Ges. u. ZERNIK.]) (A. P. 1 652 339 vom 19/5. 1923, ausg. 13/12. 1927. D. Prior. 26/5. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Eine durch Kupfer konservierte Mumie*. Es wird eine im American Museum of Natural History, New York City, aufbewahrte Mumie eines vorgeschichtlichen Kupferbergmanns beschrieben, die sehr gut konserviert ist. Sie wurde am 22. November 1899 beim Restaurada Kupferbergwerk bei Chuquicamata in der Atacamawüste (Chile) gefunden. (Metal Ind. [New York] 26. 113.)

WILKE.

G. H. Clamer, *Die Fortschritte im elektrischen Schmelzen. Die neuesten Fortschritte beim Induktionsofen und der dadurch bewirkte Fortschritt im Metallschmelzen*. Nach einer theoret. u. histor. Einleitung wird auf den neuen Ofen nach **CHARLES B. FOLEY** hingewiesen, der in prakt. Weise den **HARINGS**chen Pinscheffekt benutzt. **FOLEY** verfolgte den Gedanken der Konstruktion des sekundären Widerstandskanals

an einem möglichst weit vom Bad entfernten Punkt u. der Zirkulation vom Boden aufwärts oder von einem möglichst weit vom Einsatz entfernten Punkt. Es folgt dann eine eingehende Beschreibung des Ajax-Wyattofens u. seine Anwendung beim Schmelzen verschiedener Metalle, des Ajax-Northrupofens u. statist. Angaben. (Metal Ind. [New York] 26. 11—12. 68—70. 116—17. The Ajax Metal Co.) WILKE.

K. von Kerpely, *Bau elektrischer Glühofen*. Berichte über Fortschritte. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 145—52.) BLOCH.

Rudolf Winderlich, *Die ersten Schmelzversuche mit einem Sauerstoffgebläse*. Der Grundgedanke des Sauerstoffgebläses stammt von ACHARD 1799. Er wurde von GEJER u. LAVOISIER zur Ausführung einer Reihe von Schmelzverss. benutzt, bevor 1833 von DANIELL die Konstruktion eines richtigen Gebläsebrenners angegeben wurde. (Arch. Gesch. Math., Naturwiss., Techn. 10. 427—31. Oldenburg i. O.) SIEB.

C. E. Meissner, *Ein saurer Siemens-Martinofen von 1 Tonne (2000 lb)*. An Hand von 3 Querschnitten wird der Ofen beschrieben. Der Ofenverlust beträgt etwa 6—10%. Die Legierungsverluste sind nicht größer als in den üblichen Öfen. Die Schmelzen können im C-Gehalt so hoch wie gewünscht gemacht werden. Man schmilzt rund 15 Punkte höher in C als der gewünschte C-Gehalt sein soll u. arbeitet ihn dann vor dem Legierungszusatz runter. Der Ofen wurde mit Öl gefeuert (etwa 80 gal./t). Der große Brennstoffverbrauch ist auf die im Verhältnis größeren Wärmeverluste in diesem kleinen Ofensystem zurückzuführen. Das Öl wurde mit komprimierter Luft bei 100 lb Druck verdampft. Der Ofen wurde für Versuchsschmelzen benutzt. (Iron Age 121. 731—32. Carteret [N. J.], Chrome Steel Works.) WILKE.

Edward J. Tournier, *Verbesserungen beim Eisensintern, Sintern verschiedener Materialien und Nutzbarmachung minderwertiger Erze*. Kontinuierliches Sintern eisenhaltiger Materialien im allgemeinen u. die Verarbeitung zweier besonderer Arten Rohmaterialien — magnet. Konzentrates u. eisenhaltiger Erze — sowie die Eignung des Verf. zur Aufarbeitung minderwertiger oder nasser Erze werden beschrieben. Ein Rohprod. mit 52,70% Fe, 11,50% SiO₂, 2,1% Al₂O₃, 1,70% CaO, 2,60% S, 0,04% P u. 0,15% Mn ergibt gesintert 54,80% Fe, 12,90% SiO₂, 2,50% Al₂O₃, 2,30% CaO, 0,10% S, 0,05% P u. 0,21% Mn. (Iron Age 121. 191—93. 243. 466—67. 510. 668—70. Clifton [N. J.]) WILKE.

—, *Die Nitrierhärtung*. III.—V. Mitt. *Richtlinien für die Herstellung nitrierter Wellen, Kurbelwellen usw., nitrierter Lehren, nitrierter Gleitbahnen u. dgl.* (Vgl. C. 1928. I. 965.) Es werden Richtlinien für die Wahl des Stahles, die rohe Formgebung, Vergüten, Verarbeiten auf Rohmaß, Entfernung der Bearbeitungsspannungen, Fertigbearbeiten, Nitrieren u. Polieren oder Einbau gegeben. (Krupp. Monatsh. 9. 46 bis 52.) WILKE.

Erik Ryd, *Ein neues Salzbad für die Härtung im Einsatz*. Ein Hinweis auf die vorteilhaften Eigg. des Cyanidsalzes *Durferrit-Cyanhärtefluß* III zur Kohlung von Fe im Einsatz. (Teknisk Tidskr. 58. Bergsvetenskap. 21—22.) W. WOLFF.

Reid L. Kenyon, *Armco-Eisen*. Eine typ. Analyse von Armco-Fe ist: 0,013% C, 0,017% Mn, 0,05% P, 0,025% S u. eine Spur Si. Es werden besprochen: Mikrostruktur, physikal. Eigg. (D., spezif. Wärme, Wärmeleitfähigkeit, elektr. Leitfähigkeit, magnet. Eigg., Ausdehnungskoeffizient, F. u. Kp.), Festigkeitseigg. (in den verschiedenen Fertigprodd.), Härte usw. Zum Schluß wird eine Literaturzusammenstellung gegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 240—69. 435—72. Middletown [Ohio], American Rolling Mill Co.) WILKE.

Peter Hidnert und W. T. Sweeney, *Thermische Ausdehnung von Legierungen der nichtrostenden Gruppe*. Die Bestst. wurden an 9 Proben zwischen Raumtemp. u. 1000° ausgeführt. Der Cr-Gehalt der Proben schwankte zwischen 11,9 u. 16,4%, der C-Gehalt zwischen 0,09 u. 0,13%. Die Ausdehnungskurven sind graph. dargestellt. Die Ergebnisse zeigen in bezug auf die krit. Regionen, daß ein Vergrößern des Cr-Gehaltes allgemein eine geringe Erhöhung der Temp. verursacht, bei der die Transformation beim Erhitzen stattfindet. Die Kontraktion während der Transformation beim Erwärmen vermindert sich mit steigendem Cr-Gehalt. Der durchschnittliche Ausdehnungskoeffizient ändert sich mit steigender Temp. von 10×10^{-6} bis $12,5 \times 10^{-6}$. (Dpt. Commerce. Scientif. Papers Bureau Standards. 22. No. 570. 9 Seiten Sep.) WILKE.

J. E. Holgate, *Die Roheisengewinnung in Natal*. Die Rohmaterialien, der Koks u. die Einzelheiten des Hochofenwerks bei Newcastle werden zuerst beschrieben. Es folgen dann die Betriebspraxis, das Anblasen, das Schmelzen der Erze, Analysen des Roheisens (bas. 1% Si, 0,05% S, 0,30% P u. 1,50% Mn), der Schlacken (31,0% SiO₂,

28%, CaO, 18,5%, MgO u. 19,0% Al₂O₃), der Gase, sowie zukünftige Kosten u. die allgemeine ökonom. Lage dieser Industrie in Natal. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 28. 155—72.)

T. Haglund, *Einige Überlegungen über die Gasentwicklung beim Erstarren des Eisens*. Es wird gezeigt, daß mehrere der Faktoren, die man früher als Beweis dafür angeführt hatte, daß diese Gasentw. im wesentlichen auf der Abgabe des im geschm. Fe physikal. gel. CO beruht, bei krit. Prüfung mit gleichem oder sogar größerem Recht die Ansicht stützen können, daß die Gasabgabe als Ursache eine chem. Rk. zwischen dem im Fe vorhandenen FeO u. dem C hat. (Teknisk Tidskr. 58. Bergsvetenskap. 19—21.)

—, *Gußeisen für Emaillierungszwecke*. Unterschiede in der Neigung zur Blasenbildung sind im Falle von hoch-Pb-haltiger Emaille nicht sehr ausgeprägt, sie sind aber bei dem höher erhitzten nassen Emaillevert., das das Bureau of Standards anwandte, deutlicher. Wird die Oberflächenschicht des Fe entfernt, so verschwindet auch bei zur Blasenbildung neigendem Fe diese Eig. Diese Oberflächenschicht kann mit dem gleichguten Erfolg durch die verschiedensten Mittel entfernt werden. (Journ. Franklin Inst. 205. 416—17.)

A. J. Meissner, *Stahlschrottzusätze ergeben ein hochwertiges Gußeisen*. Die Wichtigkeit sorgfältiger Auswahl der Rohmaterialien u. richtigen Kupolofen-Praxis wird an einem Beispiel vorgeführt. Einige ergänzende Betriebszahlen sind der Arbeit beigegeben. Das erschmolzene Material hatte etwa 2,20% Si, 0,57% Mn, 0,45% P u. 3,70% C, hiervon etwa 0,50% gebundenen C. (Foundry 56. 229—30.)

Paul R. Ramp, *Verborgene Fehler in Eisengußstücken*. An Zeichnungen wird gezeigt, wie man Gasblasen u. Schwindungshohlräume an Stellen lokalisiert, wo sie dem Gußstück keinen Nachteil zufügen können. (Iron Age 121. 791—93. 841. Newport News [Va.], Newport News Shipbuilding and Dry Dock Co.)

Frank R. Palmer, *Systematische Übersicht über korrosionsbeständige Stähle*. Die verschiedenen korrosionsbeständigen Stähle kann man in 3 allgemeine Gruppen einteilen. Diese 3 Gruppen werden mit A, B u. C bezeichnet u. die Merkmale dieser Unterteilungen sind so fundamental u. wichtig, daß sie das „ABC des korrosionsbeständigen Stahles“ genannt werden können. In Form einer Tabelle ist dann die Einteilung aufgeführt. In Gruppe A kommen Stähle mit weniger als 14% Cr, weniger als rund 0,40% C u. etwaigen kleinen Mengen W, Cu, Ni, Si oder Mo. Diese Gruppe ist magnet. Gruppe B enthält die Stähle mit mehr als rund 16% Cr, weniger als rund 0,40% C; sonst wie A. Gruppe C enthält Stähle, die genügend Cr u. Ni haben, um den Stahl austenit. u. nicht magnet. zu machen. Sie enthalten meistens 2-mal so viel Cr als Ni oder umgekehrt. Von jeder Gruppe werden dann folgende Punkte berührt: Wärmebehandlung, Zähigkeit, Kornwachstum, Eig. beim Warm- u. Kaltbearbeiten, Bearbeitbarkeit durch Maschinen, Herst. von Nieten, Schweißbarkeit, Widerstand gegen Korrosion u. gegen Glühspanbildung, sowie Festigkeit bei erhöhten Temp. (Iron Age 121. 729—30. Reading [Pa.], Carpenter Steel Co.)

M. von Moos, P. Oberhoffer und W. Oertel, *Rekrystallisationsuntersuchungen an Stahl für Transformatorenbleche*. Nach der Besprechung früherer Arbeiten werden an einem Stahl für Transformatorenbleche mit 0,05% C, 4,07% Si, 0,08% Mn, 0,007% P u. 0,006% S die Rekrystallisationsvorgänge nach der Kaltverformung untersucht u. ein Rekrystallisationsschaubild aufgestellt. Trotzdem die Vorgänge um mehrere 100° in Richtung höherer Temp. verschoben sind, gelten auch für diesen Werkstoff die allgemeinen Rekrystallisationsgesetze. Ein sog. krit. Gebiet der Verformung scheint nicht vorhanden zu sein. Neben den alten Korngrenzen kommen vor allem die Gleitkörper als Keime für die Rekrystallisation in Frage. Form u. Art des C wurden ebenfalls untersucht. Nach der Warmverformung sind sehr wenig Rekrystallisationskeime vorhanden u. daher schreitet die Rekrystallisation äußerst langsam weiter. Wird die Keimzahl durch Verfeinerung des Ausgangsgefüges künstlich erhöht, so tritt sehr rasch vollständige Rekrystallisation ein. (Stahl u. Eisen 48. 393—403. Stahlwerk BECKER, A.-G., Willich, Rhld. u. Techn. Hochsch. Aachen.)

Raffaello Zoia, *Einfluß der Makrostruktur und der Prüfungsgeschwindigkeit auf die Ausbildung tiegelförmigen (coppella) Bruches bei Barren von homogenem Eisen und Stahl*. Das Auftreten tiegelförmigen Bruches bei gewalzten Eisen- oder Stahlbarren hängt ab oder wird wesentlich beeinflußt durch ihre heterogene Struktur, u. zwar durch die Ggw. einer weniger plast. zentralen Zone. (Atti R. Accad. Scienze Torino 63. 3—6. R. Scuola d'Ingegnerica.)

H. Edwin Cowley, *Das Cowley-Verfahren der Zinkextraktion*. Diskussion über den C. 1928. I. 1909 im Auszug wiedergegebenen Vortrag. (Metal Ind. [London] 32. 281—82.) WILKE.

S. Beckinsale und **H. Waterhouse**, *Die Zerstörung von Bleikabelmänneln durch Ribbildung*. Es wird über die Unters. von über 40 Kabelmänneln berichtet, die Sprünge aufweisen. Die Analyse zeigte eine hohe Reinheit des verwandten Materials an. Reines Pb kann aber bei allen Temp. bis wenige Grad unterhalb des F. bearbeitet werden, ohne Veranlassung zu interkristallinen Brüchen zu geben. Verunreinigungen wie Ag u. Bi können in diesem Falle zu interkristallinen Brüchen führen, es sind dazu aber größere Mengen dieser Zusätze erforderlich. Die Unterss. zeigten weiter, daß zwischen Kristallgröße u. Bruch keine Beziehung besteht u. ebenso, daß allotrope Umwandlungen die Risse nicht verursachen. Bei der Einw. von HNO₃, H₂SO₄, HCl sowie KOH auf die Probestücke zeigten sich keine Brüche. Die Ggw. von 0,5% Ag scheint die Widerstandsfähigkeit des Pb gegen Essigsäure herabzusetzen, ähnlich, aber schwächer, wirken 0,03% Cu, 0,102% Bi u. 0,04% Ni. As u. Cd steigern die Widerstandsfähigkeit, Sn u. Sb geben die besten Resultate; so ist eine Legierung mit 3% Sn sehr widerstandsfähig gegen Essigsäure. Das für die Imprägnierung des Holzes verwandte Krecsot ist, wenn es essigsäurefrei ist, ohne Einfluß auf Pb. Die Unterss. deuten darauf hin, daß die Entw. interkristalliner Brüche an reinem Pb bei dauernder Zugbeanspruchung selten auftritt. Der Einfluß der Korngröße auf die Ermüdungsgrenze ist sehr gering. Da die auftretenden Risse in den Kabelmänneln eine Ermüdungserscheinung waren, so wurde versucht, die Widerstandsfähigkeit gegen wechselnde Zugbeanspruchung zu steigern. Cd, Ag u. Bi haben einen günstigen Einfluß auf die Erhöhung der Ermüdungsgrenze. Am günstigsten erwiesen sich binäre u. ternäre Legierungen von Pb mit Sn, Sb oder Cd. 0,5% Cd erhöht die Erniedrigungsgrenze auf das Dreifache der des reinen Pb. (Metal Ind. [London] 32. 302—07. Woolwich, Research Department.) WILKE.

W. Rohn, *Säurefeste Metalle und Legierungen*. Abgesehen von den Edelmetallen ist kein metall. Werkstoff absol. beständig gegenüber allen beliebigen chem. Angriffen. Für jeden Sonderzweck ist ein besonders geeigneter Baustoff herauszusuchen. Einige Beispiele werden von Ni u. seinen Legierungen besprochen. Es wird gezeigt, wie verschieden das Verh. ein u. desselben Werkstoffes gegenüber verschiedenen Säureangriffen sein kann u. wie stark gegenüber ein u. demselben Angriff die Beständigkeit des Werkstoffes von seiner Zus. abhängt. (Korrosion u. Metallschutz 4. 49—53. Hanau a. M.) WIL.

F. Wintermeyer, *Die Bedeutung des Chroms für die Metallwirtschaft*. Es wird zur Verbesserung der Eigg. von Legierungen u. als Mittel zur Korrosionsverhütung benutzt. (Metall-Wirtschaft 7. 317—20.) WILKE.

—, *Reinigung von Quecksilber*. Die Reinigung des Quecksilbers im Großbetrieb erfolgt am besten durch Übersichten desselben mit Holz- oder Blutkohle u. Dest. aus einer Eisenretorte mit Wasserkühlung. (Engin. Mining Journ. 125. 542.) ENSZLIN.

G. Tammann und **M. Straumanis**, *Die Änderungen der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen*. Beim Cu ändert sich die Widerstandsabnahme bei der Rekristallisation eines Drahtes nicht parallel der Struktur desselben, denn während bei 250° 70% der gesamten Widerstandsänderung (durch die Kaltbearbeitung hervorgerufen) aufgehoben wird, haben nur etwa 2% der M. des Drahtes ihre Orientierung geändert. Die Änderung der elast. Eigg. beim Weichwerden hängt viel enger mit der Bldg. des neuen Kornes zusammen als mit der des Widerstandes. Obwohl die Abnahme des Widerstandes beim Erhitzen harter Al-Drähte sehr ähnlich verläuft wie die beim Cu, so sind die Ursachen doch ganz andere. Beim Al mit Beimengungen scheiden sich diese beim Erhitzen aus, wodurch der Widerstand abnimmt. Die Gleitung beim Al u. Cu unterscheidet sich dadurch, daß beim Cu die Gleitrichtung eine ganz bestimmte ist (Höhe der Oktaederebene), während beim Al die Gleitrichtung nicht so streng eingehalten wird. Dementsprechend kann auch die Beanspruchung der Atome auf den Gleitebenen beim Cu eine viel größere sein als beim Al. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169. 365—80. Göttingen, Univ.) WILKE.

Milo Carlston, *Der Cyanidprozeß in Midas, Nevada*. Beschreibung einer 75-Tonnenanlage zur Goldlaugerei mittels des Cyanidprozesses. (Engin. Mining Journ. 125. 532—33.) ENSZLIN.

—, *Schutz des Duralumins gegen Brüchigkeit*. Zur Hervorrufung von Brüchigkeit wurden Chloridsgg. u. Oxydationsmittel benutzt. Danach sind alle Bleche der Duraluminart mehr oder weniger der interkristallinen Korrosion unterworfen. Wärmebehandeltes Duralumin von im wesentlich derselben Zus. in diesem Zustande unter-

scheidet sich oft stark in seiner Korrosionsbeständigkeit. Die Zus. scheint keine ausschlaggebende Wichtigkeit zu besitzen, obwohl Legierungen, die Cu als den Hauptbestandteil enthalten, mehr der Korrosion unterworfen sind als die, die kein Cu oder nur wenig davon enthalten. Die wirkliche Ursache des interkristallinen Angriffs muß strukturellen Änderungen submkr. Art zugeschrieben werden. Die Kaltbearbeitung nach einer Wärmebehandlung verstärkt etwas den Angriff. Material, das von einer Temp. abgeschreckt wird, die bedeutend tiefer liegt als die bei der die Legierungsbestandteile noch in der Al-Grundmasse l. sind, ist weniger widerstandsfähig gegen Korrosion als n. behandeltes Material. Die Abschreckgeschwindigkeit ist ein sehr wichtiger Faktor. Material, das nach dem Abschrecken der künstlichen Alterung bei erhöhter Temp. unterworfen wurde, zeigte erhöhte interkristalline Korrosion. Um erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu bekommen, muß man das Material schnell abschrecken (von 500—510°) u. bei Raumtemp. altern. Trotzdem wird man oft auch einen schützenden Überzug auf das Metall anbringen wollen. Die Geeignetheit der verschiedensten Substanzen zu diesem Zwecke wird dann untersucht. (Journ. Franklin Inst. 205. 417—20.) WILKE.

K. Gebhard, *Herstellung, Ätzung und Untersuchung von Metallschliffen*. Vortrag. Kurze Anweisung für Ausführung von Gefüge-Unters. mit Hinweisen auf besonders wesentliche Punkte. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 197—200.) SCHULZ.

M. v. Schwarz, *Diskussionsbeitrag zum Vortrag von K. Gebhard*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf Zweckmäßigkeit der Anwendung polarisierten Lichtes bei Gefügeunters. insbesondere von nichtmetall. Einschlüssen in Metallen. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 200—201.) SCHULZ.

Ancel St. John, *Schnellanalyse von Metallen mittels Hochspannungsröntgenstrahlen*. Eine schnelle u. leicht ausführbare Methode der Röntgenstrahlenanalyse ist entwickelt worden. Sie ist eine Abänderung der üblichen „Nagelloch“-Methode, die W-Strahlung bei 200000 V benutzt. Wenn notwendig, können ganze Bleche oder geformte Gegenstände in dem Instrument befestigt werden. Einige Resultate werden an Hand von Abb. besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 485—92. New-York City.) WILKE.

D. J. Benoiel, *Die Bedeutung des industriellen Reinigens*. Eine Zusammenstellung über Metallreinigung. (Metal Ind. [New York] 26. 79—80. 121—23. Philadelphia [Pa.], International Chemical Co.) WILKE.

Schuster, *Das Aluminiumoxyd in der Gießerei*. Eine allgemeine Besprechung. (Aluminium 10. 5—7.) WILKE.

Karl Pitschner, *Die Ferroxylmethode zur Untersuchung von schützenden Überzügen*. (Metal Ind. [London] 32. 298—99. — C. 1927. II. 1891.) WILKE.

D. J. Macnaughtan, *Übliche Defekte auf Nickelüberzügen*. Alles Wissenswerte über Porosität, punktförmigen Korrosionsangriff, Einfluß von Verunreinigungen u. Schmutz, Wachstum, plötzliches Abblättern u. Abspringen wird mitgeteilt. (Metal Ind. [London] 32. 326—27. 331.) WILKE.

Otto Tiedemann, *Korrosionsschutz. (Ein systematischer Überblick)*. Es wird das Überziehen des Metalls mit einer schützenden Schicht (Ölfarbe, Teer, Emailieren, Metallschicht usw., Oxyd- oder anderen Schichten), die Erzielung höherer Widerstandsfähigkeit durch Legieren mit veredelnden Bestandteilen u. die Beeinflussung der Umgebung des Metalles besprochen. (Metall-Wirtschaft 7. 285—89. 314 bis 316.) WILKE.

Krause, *Der Widerstand der Metalle gegen Korrosion*. Kurze Übersicht über die techn. wichtigen Metalle hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion. (Apparatebau 40. 61—64.) RÜHLE.

C. Benedicks, *Eingehende Untersuchung über die Wärme-Wandwirkung als Ursache von Korrosionen*. Es wird festgestellt, daß die an den Calorisoröhren in Sulfatcellulosefabriken häufig auftretenden Korrosionen zum großen Teil auf der sog. „Wärme-Wandwrg.“ beruhen, indem Fl., die gel. Gase enthalten, letztere an den wärmsten Teilen abscheiden, wodurch die Fl. an der direkten Berührung der Wand verhindert wird. Infolgedessen steigt die Temp. an diesen „Wärmepunkten“ höher, so daß dort lokale elektrochem. oder chem. Angriffe stattfinden. *Rostsicherer Stahl* erweist sich als weniger widerstandsfähig als *weiches Fe*, dagegen hält *Cr-Stahl* mit hohem Cr-Geh. (19%) am besten der Korrosion stand. (Teknisk Tidskr. 58. Bergsvetenskap. 17—19.) W. WOLFF.

V. Duffek, *Korrosion des Kupfers und des Messings unter Berücksichtigung des Kondensatorrohrproblems*. Eine zusammenfassende Beschreibung des Bekannten. (Korrosion u. Metallschutz 4. 56—58. Berlin.) WILKE.

W. Pfanhauser, *Cadmiumniederschläge als Rostschutz*. (Korrosion u. Metallschutz 4. 58—59. — C. 1928. I. 578.) WILKE.

Ulick R. Evans, *Passivität und schützende Oxydhäute*. (Vgl. KRÜGER u. NÄHRING, C. 1928. I. 1358.) Die Faktoren, welche die Dicke der schützenden Oxydschicht bestimmen, werden eingehend erörtert. (Nature 121. 351—52. Cambridge, Univ.) E. JOSEPHY.

Minerals Separation Ltd., England, *Anreichern von Erzen gemäß dem Schaum-schwimmverfahren*. Der Erzbrei wird mit einem Schaummittel, wie *Terpentin-* oder *Kreosotöl* u. einem oder mehreren der folgenden Stoffe, *Alkylxanthogenate*, $Fe(CN)_6K_3$, *benzylxanthogensaures Alkali*, *Alkylmercaptane* oder ihre l. Salze oder *Alkylxanthogendisulfid* vermischt u. in üblicher Weise belüftet. Das Verf. ist besonders zur Anreicherung Zn, Pb, Ag, Cu u. Fe enthaltender Erze geeignet. Fe bleibt mit der Gangart im Rückstand, die wertvolleren Metalle gehen über. (F. P. 633 679 vom 3/9. 1926, ausg. 2/2. 1928.) KÜHLING.

Harald Skappel, Peking, *Ausscheidung von Baryt aus sulfidischen Erzen und Hüttenprodukten*, dad. gek., daß durch Zusatz wasserl. oder leicht zersetzbarer Stoffe, nämlich einerseits solcher, die sich mit der Sulfidphase legieren u. andererseits solcher, die sich mit dem $BaSO_4$ bzw. der Sulfatphase legieren u. dessen F. herabsetzen, so dem vorgebrochenen Erz u. durch Erhitzen des Gemenges bis zur Sinterung oder bis zum Schmelzen mit nachfolgender Abkühlung in einer Operation sowohl die Sulfidphase als die Sulfatphase ganz oder teilweise umkrystallisiert u. in Krystallaggregate verwandelt werden, die durch Behandeln mit W., Luft oder anderen billigen Mitteln zum Zerfall in freibewegliche Krystallkomponenten u. Schlamm gebracht werden, worauf durch Aufbereitung eine Trennung in reine Krystalle von $BaSO_4$ u. verschiedene sulfid. Konzentrate erfolgen kann. — Das Verf. ist besonders für komplexe Blei-Zink-Silbererze von Wichtigkeit. (D. R. P. 457 623 Kl. 1 a vom 10/3. 1925, ausg. 24/3. 1928. N. Prior. 4/11. 1924.) KÜHLING.

Émile Bohon, Frankreich, *Aufarbeiten eisenhaltiger Schlacken*. Die Schlacken werden gepulvert, mit Kohlepulver, einem Flußmittel, wie Alkalicarbonat oder CaF_2 , u. einem Bindemittel, wie Teer, gemischt, brikettiert u. verschmolzen. (F. P. 633 448 vom 27/8. 1926, ausg. 28/1. 1928.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton Pophelford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks und **J. A. Holden**, Gidea Park, England, *Legierungen von hoher magnet. Permeabilität*. Die Legierungen enthalten 55—65% kohlenstoffreies oder -armes Fe, 32—42% Ni, 1—4% Si oder Al u. 1—4% eines den electr. Widerstand verstärkenden Elementes, wie Cr, W, Mo oder V. Geringe Mengen von Mn oder einem anderen reduzierenden Metall können zugegen sein. (E. P. 284 789 vom 6/11. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KÜHLING.

Thomas Watts Coslett, Birmingham, *Behandlung von Eisen oder Stahl oder Gegenständen mit eisernen oder stählernen Oberflächen mit phosphorsäurehaltigen Lösungen*. (D. R. P. 457 729 Kl. 48 d vom 30/1. 1926, ausg. 24/3. 1928. E. Prior. 26/6. 1925. — C. 1926. I. 3361.) KÜHLING.

Rheinische Metallwaaren- und Maschinenfabrik (Erfinder: **Franz Pacher**), Düsseldorf, *Erhitzen von im Einsatz behandelten Stahlstücken aus Kohlenstoffstahl höherer Festigkeit im Blei- oder Metallbad zwecks darauffolgender Härtung*. (D. R. P. 457 735 Kl. 18 e vom 18/11. 1924, ausg. 22/3. 1928. — C. 1927. II. 2106 [A. P. 1 635 384].) KÜH.

L. U. La Corsa, Turin, *Zinn aus Abfällen*. Die Abfälle werden mit, gegebenenfalls freies Cl_2 u. NH_4Cl enthaltenden Lsgg. von $FeCl_3$ behandelt u. die erhaltenen zinnhaltigen Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. mit Stromstärken von 0,1 Amp. je qem u. 1 V Spannung elektrolysiert. Das bei der Elektrolyse entwickelte Cl_2 wird in gebrauchten oder frischen Lsgg. von $FeCl_3$ aufgefangen. (E. P. 284 691 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 5/2. 1927.) KÜHLING.

U. St. Foil Co., übert. von: **William G. Golden**, Louisville, V. St. A., *Goldfarbenes Blattzinn*. Blattzinn wird sehr sorgfältig gereinigt, getrocknet u. dann 4—12 Stdn. lang in geeigneten Öfen auf Temp. von 200—230° erhitzt. Die Farbänderung beruht anscheinend auf Oxydation. Aus Zinnlegierungen hergestelltes Blattmetall zeigt das gleiche Verh. (A. P. 1 662 574 vom 26/10. 1925, ausg. 13/3. 1928.) KÜHLING.

A. Geyer, Paris, *Aluminiumlegierungen*. Bei der Gewinnung von Legierungen des Al mit Cu, Mn, Si, Mg, Fe, C, W, Ni, Mo, Cr oder Cd wird Oxydation durch Arbeiten in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre von CO, H₂ oder anderen Gasen u. unter einer Decke von Kohleklein, Carbiden, Metallsalzen, Ton o. dgl. vermieden. Durch Zugabe von Kohle kann Aluminiumcarbid, bei weiterer Zugabe von Metallen können Legierungen des Aluminiumcarbids erhalten werden. (E. P. 284 722 vom 3/2. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 4/2. 1927.) KÜHLING.

Kemet Laboratories Co., Inc., V. St. A., *Gewinnung von Beryllium*. Mischungen von BeCl₂ u. Halogeniden von Metallen, welche elektropositiver sind als Be, besonders NaCl, werden in einem zugleich als Kathode dienenden Tiegel aus Nickel- oder Ferrochrom geschmolzen u. unter Verwendung von Graphitanoden in indifferentere trockener Atmosphäre mit 5—8 V elektrolysiert. (F. P. 633 491 vom 27/4. 1927, ausg. 30/1. 1928.) KÜHLING.

Charles Perrot, Frankreich, *Silbergewinnung aus alten photographischen Filmen u. dgl.* Die silberhaltigen Schichten werden von den Trägern mittels Alkalilauge abgelöst, die Lsg. schwach mit HCl angesäuert, kurze Zeit gekocht, filtriert u. der Rückstand mit Na₂CO₃ verschmolzen. (F. P. 633 685 vom 6/9. 1926, ausg. 2/2. 1928.) KÜH.

Anton Schwarz, Deutschland, *Trennen von Mischungen von Weiß- und Rotmetall*. Die Mischungen werden, zweckmäßig unter Zusatz von Graphit, bis zu Temp. erhitzt, bei denen das oder die Weißmetalle geschmolzen sind, die Rotmetalle aber noch nicht. Dann wird, gegebenenfalls nach Abtrennung der Hauptmenge des geschmolzenen Weißmetalls, die M., während sie langsam erkaltet, durchgerührt, um das Weißmetall in feinerer Körnung zu erhalten, als das Rotmetall u. es werden die Bestandteile durch Sieben o. dgl. getrennt. (F. P. 633 900 vom 5/5. 1927, ausg. 6/2. 1928. Oe. Prior. 5/5. 1926.) KÜHLING.

General Motors Research Corp., Dayton, V. St. A., *Porige Lagermetalle*. Mischungen fein verteilter, sich nicht oder nur zum Teil legierender Metalle, von Graphit u. einem anderen Reduktionsmittel werden unter Druck geformt u. erhitzt. Eine geeignete Mischung besteht aus 90 Teilen Cu, 8 Teilen Sn, 10 Teilen Pb, 2 Teilen Phosphorzinn, 6 Teilen Graphit u. 2—4 Teilen Salicylsäure. (E. P. 284 532 vom 15/6. 1927, ausg. 23/2. 1928.) KÜHLING.

Rebourg et Dupont, Frankreich, *Schmelzöfen für Metalle*. Die schachtartigen Öfen bestehen aus einem oberen Teil, in welchem das zu schmelzende Metall auf einem pilzartig geformten Träger ruht u. der mittels eines seitlich angeordneten Brenners mit Schweröl geheizt wird. Das behandelte Metall fließt unmittelbar nach Erreichung seiner Schmelztemp. in einen unterhalb des Ölbrenners liegenden Raum, welcher eine halbringförmige Ausbuchtung besitzt, innerhalb welcher das geschmolzene Metall mittels Induktionsstroms auf Gußtemp. erhitzt wird. Es wird Oxydation des geschmolzenen Metalles fast vollständig vermieden. (F. P. 634 113 vom 10/5. 1927, ausg. 9/2. 1928.) KÜHLING.

Precious Metal Industries Ltd. und **A. J. G. Warren**, London, *Metallisieren nicht metallischer Gegenstände* aus Holz, Knochen, Elfenbein, Bakelit, Galalit, vulkanisiertem Kautschuk o. dgl. Die, wenn erforderlich, zwecks Öffnung feiner Poren mit einem geeigneten Lösungsm., wie Eg. behandelten Gegenstände werden oberflächlich mit einem leicht zersetzlichen Salz des aufzubringenden Metalles, besonders Au u. Ag₂ beladen u. dann in Ggw. von Dampf unter Druck erhitzt. Man kann auch zunächst mit Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verb., wie CS₂, tränken, u. dann das Oxyd oder ein Salz des betreffenden Metalles aufbringen. (E. P. 284 786 vom 5/11. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KÜHLING.

O. Meyer-Keller & Cie., Luzern, *Mit nicht rostenden Innenüberzügen versehene Rohre oder Schläuche*. Die Metallbänder, aus denen die Rohre bzw. Schläuche durch Längsnahtschweißen oder schraubengangförmiges Wickeln u. anschließendes Verschweißen hergestellt werden, werden vor dem Runden bzw. Wickeln einseitig nach dem Spritzvorf. mit einem rostschützenden Metall oder Legierung überzogen, welche einen höheren F. besitzt als das Bandmetall u. deshalb beim Schweißen seine rostschützende Wrkg. nicht verliert. (Schwz. P. 123 773 vom 22/7. 1926, ausg. 16/12. 1927.) KÜHLING.

W. S. Eaton, New York, *Elektrolytische Erzeugung von Chrombelägen*. Die zu chromierenden Kathoden werden zwecks Reinigung in Berührung mit Kohle oder Fe in ein alkal. Bad getaucht. Zur Chromierung werden Lsgg. elektrolysiert, welche CrO u. Alkalihydroxyd neben geringen Mengen Na₂CO₃, Na₂SO₄ u. NaCl enthalten. Die

Stromstärke beträgt 1—2 Amp. je Quadratzoll, die Spannung 5—10 V, die Arbeitstemp. 45—55°. (E. P. 284 900 vom 2/5. 1927, ausg. 1/3. 1928.) KÜHLING.

Studien-Gesellschaft für Wirtschaft u. Industrie m. b. H., München, *Oxalathaltiges Bad für galvanische Verzinnung*, gekennzeichnet durch einen Zusatz von *Dithionsäure*. — Dem Bade können auch Kolloide zugesetzt werden, welche den Zinnbelag dichter machen. (D. R. P. 457 874 Kl. 48 a vom 13/5. 1926, ausg. 26/3. 1928.) KÜHL.

[russ.] **W. Friedmann**, Physik und Chemie im metallverarbeitenden Betrieb. Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1927. (144 S.) Rbl. 0.90.

IX. Organische Präparate.

Achille Goudet, Frankreich, Hautes Alpes, *Überführung von Methan in petroleum-ähnliche Kohlenwasserstoffe*. Man läßt CH_4 auf *Ni, Fe, Co* oder deren Verb. bei 500 bis 950° u. einem Druck bis 1000 at einwirken. An Stelle der im Hauptpatent erwähnten Zusätze von CO , C_2H_2 oder C_2H_4 fügt man *Alkali-, Erdalkalimetalle, Cl₂, Br, J, S, Se, Te* hinzu, wobei man auch ohne Druck arbeiten kann. Die Umwandlung wird durch Zusatz kleiner Mengen *Hg-Dampf* u. durch Einw. eines *elektr. Feldes* erleichtert. (F. P. 32 666 vom 26/5. 1926, ausg. 15/2. 1928. Zus. zu F. P. 613 146; C. 1927. II. 2109.) DERS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe und von Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Ein Gemisch von H_2 u. *KW-stoffen*, besonders CH_4 , wird durch *unvollständige Verbrennung* mit O_2 oder durch Durchleiten durch einen *elektr. Flammenbogen* teilweise in C_2H_2 u. C_2H_4 verwandelt u. diese werden durch Absorption an *aktiver Kohle* entfernt. Sie dienen zur Herst. von *Aldehyden, C₂H₄* u. dgl. Das Restgas wird durch Behandeln mit *Wasserdampf, Sauerstoff*, mit oder ohne *Katalysatoren*, oder im *elektr. Flammenbogen* in ein Gemisch von CO u. H_2 verwandelt. Dieses kann durch weitere Einw. von H_2O -Dampf zu $CO_2 + H_2$ umgesetzt oder zur Gewinnung von CH_3OH verwandt werden. Das CO_2 - H_2 -Gemisch dient nach Entfernung der CO_2 u. nach Zusatz von N_2 zur *NH₃-Synthese*. (F. P. 634 210 vom 28/3. 1927, ausg. 11/2. 1928. D. Prior. 15/4. 1926. E. P. 269 547 vom 12/4. 1927, Auszug veröff. 15/6. 1927. D. Prior. 15/4. 1926.) DERS.

Société Anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques, Frankreich, *Herstellung von Alkylhalogeniden, Glykolen und Alkoholen aus den beim Cracken von Kohlenwasserstoffen entstehenden Gasgemischen*. Die fraktionierte Trennung der Bestandteile der Crackgase durch Verflüssigung gemäß dem Verf. des Hauptpatents wird auf alle Bestandteile, mit Ausnahme des H_2 , ausgedehnt. Die nach dem Verf. des Hauptpatents gewonnenen *Monochlorhydrine* werden in Ggw. von *Ni, Co, Cu* oder deren Gemische, hydriert oder in die entsprechenden *Alkohole*, wie *Äthyl-, Propylalkohol* usw., übergeführt. Man kann auch durch *Verseifung* der *Chlorhydrine* die entsprechenden *Glykole* gewinnen. (F. P. 32 038 vom 13/4. 1926, ausg. 14/2. 1928. Zus. zu F. P. 610 434; C. 1928. I. 283.) ULLRICH.

Adolph Zimmerli, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von konzentrierten Formaldehydlösungen*, dad. gek., daß die verd. Formaldehydsg. bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Formaldehyd u. seinen Polymeren u. Hydraten am Rückflußkühler gekocht u. alsdann fraktioniert wird. — Man erhält so aus 1% Formaldehydsg. solche von 50 u. mehr Prozent (hierzu vgl. auch C. 1927. II. 1240). (A. P. 1 662 179 vom 28/1. 1924, ausg. 13/3. 1928.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd aus acetylenhaltigen Gasgemischen*. Die Gasgemische werden in feiner Verteilung mit sauren Lsgg. die *Quecksilbersalze* enthalten, unter Druck u. bei einer Temp. von 80° u. darüber, behandelt. Der entstandene *Acetaldehyd* wird aus dem Gasgemisch, z. B. durch Waschen mit *W.*, vor Aufhebung des Druckes abgetrennt. (E. P. 278 324 vom 2/8. 1927, Auszug veröff. 23/11. 1927. D. Prior. 28/9. 1926.) ULLRICH.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Ebenezer Emmet Reid**, Baltimore, u. **Charles E. Burke**, Wilmington, V. St. A., *Herstellung von Fettsäuren* durch Oxydation von *KW-stoffen* mit *Sauerstoff*, der in einem geschlossenen Gefäß in die mit großer Geschwindigkeit gerührte Fl. in feinsten Verteilung eingeleitet wird. (A. P. 1 663 524 vom 14/2. 1925, ausg. 20/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Gottfried Trümpler, Küssnacht b. Zürich, *Herstellung von Ammoniumfermat aus Cyanamid* in wss. nicht saurer Lsg. durch elektrolyt. Red. in Ggw. von *Ammonsalzen* u. eines *Katalysators*, wie schwammförmiges *Cu* oder *Ni*, der sich auf der wirk-

samen Oberfläche einer stromdurchflossenen Kathode befindet. — 150 ccm Cyanamidlsg. mit 4 g *Cyanamid* u. 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden an einer Kupferdrahtnetzkatode von 1 qdm, bei 400 Maschen qcm, u. bei 6 Amp. Stromdichte reduziert. Die Kathode wird vorher schwammig verkupfert u. hierauf ebenso verwickelt. Als Anolyt wird 10⁰/_{ige} H_2SO_4 verwendet, die vom Katholyten durch ein Tondiaphragma getrennt ist. Als Anode dient eine PbO_2 -Elektrode. (Schwz. P. 119 222 vom 15/6. 1926, ausg. 1/7. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Consortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Essigsäure, die in Dampfform, auf 400—800^o, vornehmlich 700^o, in einem Rohr erhitzt, in einen mit einem Katalysator, wie geschmolzenes *Alkaliphosphat*, beschickten u. ebenso hoch gehöizten Rk.-Raum eingeleitet wird. Das Heizrohr u. die Rk.-Kammer bestehen aus gegen h. Essigsäure widerstandsfähigem Material, wie Kohle, Graphit, Si, Fe-, Cu-, Cr- oder Ni-Legierungen, insbesondere V 2 A- oder V 7 M-Stahl, die nicht oder nur sehr wenig in nachteiliger Weise zersetzend wirken. Die Erhitzungsdauer der Essigsäure wird so weit gekürzt, daß eine Zers. derselben vermieden wird. Die Heizung geschieht vorteilhaft elektr. (E. P. 272 923 vom 15/6. 1927, Auszug voröff. 10/8. 1927. D. Prior. 16/6. 1926. F. P. 634 466 vom 16/5. 1927, ausg. 18/2. 1928. D. Prior. 16/6. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Consortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Essigsäure, die in Dampfform auf 400—800^o vorgeheizt u. bei einer zur Anhydridldg. erforderlichen Temp. mit einem Katalysator, wie geschmolzenes *Alkaliphosphat*, behandelt wird. Die zur Vorheizung dienenden wärmeübertragenden Flächen bestehen aus Kohle, Ag, Cu, Cr- oder Ni-Stählen oder anderem Material (vgl. vorst. Ref.). (E. P. 272 951 vom 17/6. 1927, Auszug voröff. 10/8. 1927. D. Prior. 17/6. 1926.)

M. F. MÜLLER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel (Schweiz), Darstellung von Adipinsäure. Man läßt HNO_3 bei erheblich unter ihrem Kp. liegenden Temp. auf Cyclohexanol einwirken. — Es läßt sich hierbei auch techn. reines, ca. 80⁰/_{ig} Cyclohexanol verwenden. Die HNO_3 wird bei dem Verf. besser ausgenutzt, da das entweichende Gas meist N_2O ist. Oxalsäure wird nur spurenweise gebildet. Die Adipinsäure dient als Zwischenprod. für die Herst. pharmazout. Präparate. Z. B. wird in 65⁰/_{ig} HNO_3 unter Rühren u. Kühlen bei ca. 20—30^o innerhalb 5 Stdn. langsam techn. reines *Cyclohexanol* eintropfen gelassen. Die *Adipinsäure* kristallisiert bald aus. Man läßt noch einige Stdn. stehen, filtriert u. dampft die Mutterlauge vorsichtig ein. Die Ausbeute beträgt ca. 90⁰/ _{der Theorie. (Schwz. P. 120 518 vom 30/3. 1926, ausg. 1/6. 1927.)}

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, Darstellung von Adipinsäure und deren Alkylsubstitutionsprodukten. Hydrierte Phenole werden in üblicher Weise in Ggw. von O_2 -Überträgern, oxydiert. — Durch die Ggw. der O_2 -Überträger, wie HgO , Mo_2O_5 , V_2O_5 , u. deren Salzen, wie HgSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$, wird die Bldg. von Nobonprod., wie Bernstein- oder Glutarsäure, erheblich verringert, eine Ersparnis an Oxydationsmittel erzielt u. ein Arbeiten bei niedrigeren Temp. ermöglicht. — Z. B. wird *Cyclohexanol* bei 50^o langsam in mit $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ versetzte 50⁰/_{ig} HNO_3 eingetragen u. die Temp. durch Kühlung auf 50—60^o gehalten. Als Hauptprod. entsteht *Adipinsäure*. In der Mutterlauge sind *Bernstein-* u. *Glutarsäure* enthalten. — Analog entsteht aus *p-Methylcyclohexanol* die *β-Methyladipinsäure*, aus h. W. Krystalle, neben niedriger molekularer Säuren. — Man kann auch in Ggw. von HgO oder Mo_2O_5 als Katalysator arbeiten. Die durch wiederholtes Umkristallisieren aus W. gereinigte *Adipinsäure* ist rein weiß, bei 151—152^o schm. — *Hexahydro-1,3,5-xyleneol* gibt bei der Oxydation mit 50⁰/_{ig} HNO_3 in Ggw. von $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ oder Mo_2O_5 als Katalysator bei 65^o nicht übersteigenden Temp. *α,β-Dimethyladipinsäure*. (E. P. 265 959 vom 7/2. 1927, Auszug voröff. 6/4. 1927. D. Prior. 12/2. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

G. D. Searle & Co., Chicago, übert. von: Philip Adolph Kober, Evanston V. St. A., Herstellung von weinsauren Wismutsalzen, insbesondere von *Na-* oder *K-Tetra-Bi-Tartrat* der Zus. $(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{Bi}_4\text{O}_4) \cdot \text{Na} \cdot \text{OH}$ oder *K-OH* aus gefälltem Bi-Hydroxyd u. Weinsäure in alk. Lsg. durch längeres Stehen bei ca. 15^o u. wiederholtes Umschütteln u. Ausfällen des Salzes aus der filtrierten wss. Lsg. mittels A. — 100 g *bas. Bi-Nitrat* werden in 270 ccm konz. HNO_3 gel. u. mit W. auf 1500 ccm verd. Unter guter Rührung werden 300 ccm Natronlauge (50⁰/_{ig}) zugesetzt u. das ausgefällte $\text{Bi}(\text{OH})_3$ abgesaugt u. gut ausgewaschen. Zu einer Lsg. von 25 g *Weinsäure* in 75 ccm dest. W. u. 28 ccm Natronlauge (50⁰/_{ig}) wird bei 14—15^o *Bi-Hydroxyd*, wie vorher

erhalten, zugesetzt u. das Gemisch 6—7 Tage lang unter öfterem 1—2-std. Schütteln stehen gelassen. Nach dem Absaugen wird das Filtrat mit 175 ccm 95^o/_{ig}. A. vorrührt u. der ausgefallte Nd. mit A. mehrmals angerührt u. ausgewaschen. Es worden 125 g = 89^o/_o *Tetra-Bi-Tartrat* erhalten. (A. P. 1 663 201 vom 28/5. 1926, ausg. 20/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dioxyceton* durch Umwandlung von *Glycerin* durch die bekannten, diese Umwandlung bewirkenden Bakterienarten oder Wurzelbakterien, die aus Heu oder ähnlichen pflanzlichen Stoffen, welche eine Gärung durchgemacht haben, gewonnen werden, dad. gek., daß man diese Bakterien auf Nährböden züchtet, welche Extraktivstoffe aus pflanzlichen Stoffen, wie Stroh, Holz, Heu oder dgl. enthalten, denen das umzusetzende *Glycerin* zugesetzt ist. (E. P. 269 950 vom 26/4. 1927, Auszug voröff. 22/6. 1927. D. Prior. 26/4. 1926.)

ULLRICH.

International Patents Development Co., Delaware, übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Illinois, *Herstellung von reiner kristallisierter Dextrose aus Stärke* durch Hydrolyse mit einer Säure, Neutralisieren u. Eindampfen der Fl. soweit, daß sie eben noch filtrierbar ist. Nach Zusatz von Impfkristallen kristallisiert ein Teil der *Dextrose* aus, die abgeschleudert wird u. die dann geschmolzen mit Entfärbungskohle behandelt, filtriert u. nochmals kristallisiert wird. Durch Eindampfen der Mutterlaugen wird eine weniger reine *Dextrose* erhalten, die gleichfalls durch Schmelzen, Entfärben u. Umkristallisieren gereinigt wird. (A. P. 1 661 298 vom 25/4. 1924, ausg. 6/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Ernst Stern, Charlottenburg, *Herstellung von Stärkemetalloverbindungen*, insbesondere von Erdalkalimetallen, wie Ca, Ba, Sr, Mg, oder mit Zn, Cu, Al, Fe für sich oder als Doppolverbb., wie BaAl-, BaMg-, BaFe- oder BaCu-Stärke. Die Metallstärke wird mit Sulfaten, wie Na₂SO₄, gemischt, verwendet; beim Behandeln mit W. bilden sich Alkalistärke u. Metallsulfat. Die Stärkeprodd. dienen zur Desinfektion (Cu-Stärke), als Malerleim oder als Quellmittel. — 72 kg *Kartoffelmehl* werden mit 140 bis 150 kg W. u. 15 kg 30^o/_{ig}. Natronlauge vorrührt u. dann 15—20 kg W. u. 120 kg 20^o/_{ig}. BaCl₂-Lsg. allmählich zugesetzt. Dabei fällt unl. weiße *Ba-Stärke* aus, die sich schnell absetzt u. abgetrennt wird. Nach dem Trocknen bis auf 20—25^o/_o W.-Gehalt werden auf 100 Teile *Ba-Stärke* 10—15 Teile wasserfreies Na₂SO₄ zugesetzt. In gleicher Weise wird durch Zusatz von CaCl₂ oder ZnCl₂ die entsprechende Ca- oder Zn-Stärke erhalten. (A. P. 1 661 201 vom 20/3. 1926, ausg. 6/3. 1928. D. Prior. 5/8. 1924.)

M. F. MÜLLER.

Stickstoff-Werke A.-G. Ruse, Wien, **Victor Ehrlich** und **Aladar Doboczky**, Ruse, Südslavien, *Herstellung von Harnstoff* in fester Form aus einer *Cyanamidsg.*, die unter gewöhnlichem Druck bei stets schwach saurer Rk. eingedampft wird. — Eine aus Kalkstickstoff u. CO₂ gewonnene *Cyanamidsg.* mit 70 g N₂ im Liter wird mit 2,5 g H₂SO₄ auf den Liter versetzt u. durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck eingedampft, wobei noch mehrere Male die gleiche Menge H₂SO₄ zugesetzt wird. Als Endprod. wird ein Gemisch mit 67—68 g N₂ auf den Liter Ausgangslsg. berechnet erhalten, bestehend aus 91^o/_o Harnstoff, 6^o/_o (NH₄)₂·SO₄ u. 3^o/_o anderen Prodd. (Oe. P. 107 285 vom 23/5. 1924, ausg. 26/9. 1927.)

M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Alfred E. Parmelee**, Carneys Point, New Jersey, *Herstellung von Triarylguanidinen* aus *Diarylthioharnstoffen* u. einem aromat. Amin, wie *Anilin*, durch Kochen unter Rückfluß in Ggw. eines halogenierten aromat. KW-stoffes als Lösungsm. Nach beendeter Kondensation wird das Prod., z. B. mittels bas. Pb-Acetat, entschwefelt. — 68,4 g *Thiocarbamid*, 30 ccm *Anilin* u. 200 ccm C₆H₅·Cl werden unter Rückfluß gekocht, bis kein W. mehr abgespalten wird. Dann werden 84,4 g bas. Pb-Acetat langsam zugesetzt u. die M. erhitzt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat eingedampft u. beim Abkühlen scheidet sich das *Triphenylguanidin* F. 146^o aus. Ausbeute 90^o/_o. (A. P. 1 662 397 vom 9/4. 1924, ausg. 13/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung wasserlöslicher, komplexer organischer Antimonverbindungen*. (D. R. P. 458 089 Kl. 12q vom 13/5. 1925, ausg. 29/3. 1928. — C. 1927. II. 1397 [E. P. 262 301].)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Dachlauer** und **Christoph Thomsen**, Höchst a. M.), *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxyverbindungen*, dad. gek., daß man einfache oder go-

mischte halogenierte Ketone oder Äther oder halogenierte Aldehyde oder deren Derivv. mit arom. Oxyverb., mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, kondensiert u. die so entstandenen Prodd. durch Behandeln mit den üblichen Mitteln, wie konz. H₂SO₄, Cl-SO₃H, oder CH₂O u. Alkalisulfiten, in wasserlösliche Form überführt. — Die Endprodd. haben *schaumbildende u. emulgierende Eig.*, soweit sie gefärbt sind, können sie mit Reduktionsmitteln aufgeholt, bzw. entfärbt werden. Z. B. wird in *Phenol* bei 100° unter Rühren langsam *Monochloraceton* u. konz. HCl eingetragen. Nach beendeter Kondensation u. Auswaschen der HCl wird das Prod. mit 96%₀ig. H₂SO₄ bei ca. 95° sulfoniert. — Analog erfolgt die Bldg. der Sulfonsäuren aus den Kondensationsprodd. von Monochloraceton u. *Trikresol*, bzw. *Urterphenolen*, bzw. *Resorcin*. — *Monochloracetaldehyd* gibt mit Phenol nach Behandeln des Kondensationsprod. mit konz. H₂SO₄ ebenfalls eine in W. ll. Sulfonsäure. — Durch Weiterkondensation des Reaktionsprod. von Monochloraceton auf Phenol mit CH₂O u. Na₂SO₃ bei 100° entsteht ebenfalls eine in W. l. Sulfonsäure. — Weitere Beispiele betreffen die Kondensation von Phenol mit *Chloräthylmethylketon*, bzw. mit *asymm. Dichloräther* oder dem bei der Chlorierung von Ä. anfallenden Robchlorierungsgemisch u. Sulfonierung der Reaktionsprodd. mit konz. H₂SO₄. Bei der Kondensation mit *asymm. Dichloräther* wird C₂H₅Cl abgespalten. Gegebenenfalls nicht kondensierte Anteile lassen sich vor dem Sulfonieren im Wasserdampfstrom abdest. (D. R. P. 453 430 Kl. 12q vom 10/3. 1925, ausg. 7/12. 1927. F. P. 612 035 vom 2/3. 1929, ausg. 15/10. 1926. D. Prior. 9/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxyverbindungen*. (E. P. 248 782 vom 8/3. 1926, Auszug veröff. 25/5. 1926. D. Prior. 9/3. 1926. — Vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung von 2-Amino-4-nitro-1-oxybenzoloxyalkyläthern*. Oxyalkyläther des 2,4-Dinitro-1-oxybenzols werden mit Alkalisulfiden oder -polysulfiden in der Wärme behandelt. — Diese wesentlich schwerer als die Dinitroäther versoifbaren Derivv. des m-Nitranilins dienen zur Herst. von *Farbstoffen*. Z. B. gibt man zu einer wss. Suspension des *Mono-2,4-dinitrophenyläthers* des *Glycerins* eine wss. Lsg. von Na₂S₄ unter starkem Rühren bei ca. 60°, wobei sofort eine exotherme Rk. einsetzt. Man hält das Gemisch kurze Zeit bei 60°, kühlt auf 20° ab, neutralisiert mit HCl, löst den orangefarbenen Nd. in wss. HCl, filtriert vom S ab u. fällt die Lsg. mit Na₂CO₃, wobei die Base als braunes, beim Rühren krystallin. erstarrendes Öl ausfällt. Das *2-Amino-4-nitrophenoxypropandiol*, aus W. gelbliches Krystalle, F. 114°, ist ll. in Bzl. u. in verd. Säuren. Die saure Lsg. läßt sich quantitativ diazotieren. — Analog gewinnt man aus dem durch Erhitzen von *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* mit *Glykol* u. Na₂CO₃ auf 90—100° erhältlichen *Mono-2,4-dinitrophenyläther* des *Glykols* das *2-Amino-4-nitrophenoxyäthanol*, aus W. gelbe Krystallnadeln, F. 111—112°. Die Red. kann auch in wss.-alkoh. oder in rein alkoh. Lsg. erfolgen. (E. P. 263 191 vom 18/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. D. Prior. 19/12. 1925.) SCHOTTL.

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Friedrich Kayser und Karl Schranz**, Elberfeld, *Herstellung von Benzylmonoglykoläther*. Man läßt entweder Glykolmonochlorhydrin auf Na-Benzylat einwirken oder behandelt Alkaliglykolate mit Benzylchlorid. — Z. B. wird zu w. *Benzylalkohol* unter Rühren metall. Na u. dann *Glykolmonochlorhydrin* gegeben. Nach dem Abfiltrieren des NaCl wird das Filtrat fraktioniert dest. Oder man behandelt *Glykol* mit KOH u. gibt zu dem entstandenen K-Glykolat bei 90—100° *Benzylchlorid*, entfernt das KCl u. unterwirft der fraktionierten Dest. Der *Benzylmonoglykoläther*, helles Öl, Kp.₁₅ 132—135°, hat wertvolle analget. u. anästhesierende Eig. u. findet als *Antiscabieticum* therapeut. Verwendung. (A. P. 1 651 458 vom 4/2. 1926, ausg. 6/12. 1927. D. Prior. 7/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Anton Mackert, Tauberbischofsheim (Baden), *Katalytische Methylierung von Ammoniak und primären oder sekundären Aminen*. Man läßt Dimethyläther unter gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, bei erhöhter Temp., in Ggw. dehydrierender Katalysatoren, besonders Al₂O₃, auf NH₃, prim. oder sek. aliph. oder arom. Amine einwirken. — Es lassen sich auch Gemische von NH₃ u. prim. oder sek. Aminen untereinander verwenden. — Das Reaktionsprod. kann gegebenenfalls mit frischem Ausgangsstoff versetzt u. von neuem der Behandlung unterworfen werden. — Man kann auch gleichzeitig oder nacheinander CH₃OH u. CH₃·O·CH₃ auf das NH₃ oder die Amine zur Einw. bringen. — Das als Katalysator verwendete Al₂O₃ muß durch

Fällung aus Lsgg. seiner Salze oder durch Zers. von Al-Amalgam mit W. u. anschließende Entwässerung des Al(OH)₃ gewonnen sein. Geglühtes Al₂O₃ ist unbrauchbar. Ferner eignen sich als Katalysatoren die Oxyde des Ti, Zr oder Th. Die Methylierung mit CH₃·O·CH₃ führt einheitlicher zu tert. Aminen, liefert höhere Ausbeuten u. erfordert nicht eine genaue Regelung der Reaktionstemp. wie diejenige mit CH₃OH. Man kann bei Temp. zwischen 300 u. 500° arbeiten. Folgende Beispiele sind angegeben: Trockenem NH₃ wird mit der 1½–2-fachen der theoret. erforderlichen Menge von trockenem Dimethyläther gemischt u. bei ca. 380–420° über Al₂O₃ geleitet. Außer dem mit Basen gesätt. Reaktionswasser erhält man ein Gemisch von unverändertem NH₃, Mono-, Di- u. Trimethylamin. — Trocknet man letzteres u. behandelt es wie vorher erneut mit trockenem CH₃·O·CH₃, so enthält das Reaktionsprod. kein freies NH₃ mehr. Die Ausbeute beträgt insgesamt ca. 97%. — Leitet man bei 270–310° Anilin zusammen mit der doppelten Menge CH₃·O·CH₃ über Al₂O₃, so bilden sich 2 Schichten, eine obere wss. mit CH₃O·CH₃ gesätt. u. eine untere ca. 97–98% Dimethylanilin u. Monomethylanilin enthaltend. — Dieses Prod. liefert nach Zusatz der gleichen Menge Anilin, wie oben behandelt, reines Dimethylanilin. — Bei Verwendung von Anilin u. der 6–7-fachen Menge CH₃·O·CH₃ erhält man reines Dimethylanilin in einer Ausbeute von über 96%. — Beim Überleiten von β-Naphthylamin u. der 7-fachen Menge CH₃·O·CH₃ bei 330–350° über ThO₂ entsteht 2-Dimethylaminonaphthalin in einer Ausbeute von ca. 93%. — Leitet man Anilin u. das 2-fache der theoret. erforderlichen Menge CH₃OH bei 270–310° über Al₂O₃, befreit das Basengeenge von dem gebildeten W. u. führt es bei derselben Temp., nach Zugabe der ca. 4-fachen Menge CH₃·O·CH₃ erneut über den Katalysator, so beträgt die Ausbeute an Dimethylanilin über 98%. (E. P. 275 377 vom 17/6. 1926, ausg. 1/9. 1927. F. P. 626 559 vom 20/12. 1926, ausg. 14/9. 1927. D. Prior. 21/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Oranienburger Chemische Fabrik A.-G., übert. von: Chem. Fabr. Milch Akt.-Ges., Oranienburg b. Berlin, Herstellung hochmolekularer Sulfonierungsprodukte durch Kondensation u. gleichzeitiges Sulfonieren von niedermolekularen Säuren, wie Essig-, Butter- oder Milchsäure, u. arom. oder hydroaromat. KW-stoffen, wie Naphthalin, Anthracen oder deren Chlor-, Oxy- oder Hydrierungsprod. — Z. B. wird ein Gemisch von Anthracen u. Propionsäure mit Cl·SO₃H behandelt. — Naphthalin, Isopropylalkohol u. H₂SO₄ liefern zunächst Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure, die mit Eg. mittels Cl·SO₃H kondensiert wird. Die Prodd. dienen als Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel in der Textil-, Papier- u. Lederindustrie in der Färberei u. Bleicherei u. in Verbindung mit Hexahydrokresol oder Tetrahydronaphthalin zum Entfetten von Wolle. (E. P. 233 864 vom 17/1. 1928, Auszug veröff. 14/3. 1928. Prior. 17/1. 1927.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ludwig Eißländer, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von 1-Diazoanthrachinon-2-carbonsäuren, dad. gek., daß man auf die nach dem Verf. des D. R. P. 360 422; C. 1923. II. 190 aus 1-Nitro-2-methylanthrachinon oder dessen Kernsubstitutionsprod. erhältlichen N-haltigen Anthrachinonderivv. HNO₂ oder diese entwickelnde Verb. einwirken läßt. — Die Diazoanthrachinoncarbonsäuren finden zur Herst. von anderen in 1-Stellung substituierten Anthrachinon-2-carbonsäuren, wie der techn. wichtigen 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure, sowie von Azofarbstoffen Verwendung. Z. B. wird Anthrachinon-1,2-isoxazol in konz. H₂SO₄ bei ca. 50° gel., zu der Lsg. die äquivalente Menge SO₃H·O·NO laufen gelassen u. unter Kühlung, zweckmäßig bei 40–60°, mit W. verd. In der gegebenenfalls filtrierten goldgelben Lsg. ist das Sulfat der 1-Diazoanthrachinon-2-carbonsäure enthalten. — Leitet man in die Suspension des Anthrachinon-1,2-isoxazols in konz. HCl bei 60° nitrose Gase, u. saugt nach beendeter Rk. vom Ungelösten ab, so erhält man eine Lsg. des Hydrochlorids, die auch durch Zugabe von konz. HCl zu einer Suspension des Isoxazols in einer wss. NaNO₂-Lsg. gewonnen werden kann. — Durch Einw. von SO₃H·O·NO auf die konz. schwefelsaure Lsg. des 5-Nitroanthrachinon-1,2-isoxazols bei 50° entsteht eine rote Lsg., aus der sich beim Abkühlen das Sulfat der 1-Diazo-5-nitroanthrachinon-2-carbonsäure, gelbrote Blättchen, abscheidet. Durch Behandeln der Lsg. mit einer stark salzsauren Cu₂Cl₂-Lsg. erhält man die 1-Chlor-5-nitroanthrachinon-2-carbonsäure, über das Mg-Salz gereinigt u. aus Nitrobenzol umkristallisiert, fahlgelbe Nadeln, F. 301°. (D. R. P. 456 859 Kl. 12q vom 29/11. 1925, ausg. 2/3. 1928. E. P. 262 119 vom 25/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. D. Prior. 28/11. 1925. F. P. 625 107 vom 25/11. 1926, ausg. 3/8. 1927. D. Prior. 28/11. 1925. Schwz. P. 124 351 vom 26/11. 1926, ausg. 16/1. 1928. D. Prior. 28/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung sauerstoffhaltiger *polycyclischer Verbindungen aus aromat. oder heterocycl. Ketonen*, die in o- oder peri-Stellung zum Carbonyl Halogen enthalten, dad. gek., daß man diese *Halogenketone*, ihre Derivv. u. Substitutionsprodd. in fl. oder Gasphase in Ggw. oder Abwesenheit katalyt. wirkender Substanz bei erhöhter Temp. mit den Salzen der Alkalien oder Erdalkaliden oder mit schwach alkal. wirkenden säurebindenden Mitteln behandelt. — Man erhält so aus *o-Chlorbenzoylbenzol* reines *Fluorenon* vom F. 83° in einer Ausbeute von 30—40%, aus *o-Chlorbenzoylnaphthalin*: *Benzanthron*, aus *1-o-Chlorbenzoyl-2-Methylnaphthalin*: *4-Methylbenzanthron* u. aus *1-o-Chlorbenzoyl-2-6-dimethylnaphthalin* das *4,12-Dimethylbenzanthron*. (F. P. 629 806 vom 13/12. 1926, ausg. 17/11. 1927. D. Prior. 15/12. 1925.)

ULLRICH.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfindor: **Walter Schoeller**, Berlin-Charlottenburg, und **Kurt Schmidt**, Berlin-Reinickendorf), Darstellung von *Oxindol-3-propionsäure*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 431 510 an Stelle von Isatin hier Oxindolaldehyd mit Malonsäure, zweckmäßig in molekularen Mengen zusammenschm. u. das erhaltene Reaktionsprod. mit Reduktionsmitteln behandelt (vgl. auch D. R. P. 436 518; C. 1927. I. 182). — Z. B. werden molekulare Mengen *Oxindolaldehyd* u. *Malonsäure*, fein verrieben, so lange auf 150 bis 160° verschmolzen, bis die Entw. von CO₂ u. W.-Dampf beendet ist. Die erkaltete rotbraune Schmelze wird in n. NOH gel., die Lsg. mit verd. HCl angesäuert u. der Nd. mehrmals aus h. verd. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die *Oxindol-3-acrylsäure*, gelbrote Nadelbüschel, sich bei 212° zers., ist in A. u. Eg. zll., in Ä. u. Essigester schwerer l., in h. W. swl., in Alkalien zll.; die Na₂CO₃-Lsg. entfärbt KMnO₄ augenblicklich. Durch Red. der *Oxindol-3-acrylsäure* in wss. alkal. Lsg. mit Al-Amalgam erhält man die *Oxindol-3-propionsäure*, aus h. W. schwach gelblich gefärbte Prismen, F. 208°, ll. in A., Ä. u. Eg., schwerer l. in PAc. u. h. W., fast unl. in k. W. (D. R. P. 451 957 Kl. 12p vom 12/2. 1926, ausg. 1/11. 1927. Zus. zu D. R. P. 431 510; C. 1926. II. 1462.)

SCHOTTLÄNDER.

Carl Mannich, Berlin-Steglitz, Darstellung von *1-Aryl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolonen*. Die aus Arylhydrazinen u. β -Ketopentamethylencarbonsäureestern erhältlichen Arylhydrazone werden mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. — Die Prodd. finden als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen u. Arzneimitteln Verwendung. Z. B. wird das *Hydrazon* aus β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester u. *Phenylhydrazin* mit trockenem NaOC₂H₅ gemischt u. die Mischung langsam in einer H₂-Atmosphäre auf 160° erhitzt, wobei A. abdest. Man löst das Reaktionsprod. in W., schüttelt die wss. Lsg. mit Ä. aus, fällt mit H₂SO₄ u. krystallisiert aus 94%ig. A. um. Das *1-Phenyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, schwach gefärbte Krystalle, F. 183 bis 184°, ist in W. unl., in A., CH₃OH u. Ätzalkalien l. Als Kondensationsmittel lassen sich auch NaOCH₃, metall. Na + Toluol oder Na·NH₂ + Toluol verwenden. — *1-p-Tolyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, schwach gefärbte Krystalle, F. gegen 202°, saure Rk. zeigend, wird aus dem β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester-*p-tolylhydrazon*, Krystalle, F. 84°, in analoger Weise gewonnen. — Durch Kondensation des β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester-*p-bromphenylhydrazons*, aus A. Krystalle, F. 101°, mit NaOC₂H₅ bei 160° entsteht das *1,4'-Bromphenyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, schwach gefärbtes, saur reagierendes Krystallpulver, F. 200°. (E. P. 260 577 vom 18/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926. D. Prior. 27/10. 1925. F. P. 623 313 vom 20/10. 1926, ausg. 22/6. 1927. D. Prior. 27/10. 1925. Schwz. P. 123 733 vom 30/9. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 27/10. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Carl Mannich, Berlin-Steglitz, Darstellung von *Alkyl- und Aralkylderivaten der 3,4-Cyclotrimethylen-1-aryl-5-pyrazolone*, dad. gek., daß man Cyclotrimethylenarylpyrazolone mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln behandelt. — Die eine starke antipyret. u. analget. Wrkg. aufweisenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. Zur Herst. der *3,4-Cyclotrimethylen-1-aryl-5-pyrazolone*, gut krystallisierend, unl. in W., l. in A., CH₃OH u. Alkalien, erhitzt man *Hydrazone* aus β -Ketopentamethylencarbonsäureestern u. aromat. Hydrazinen in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie Na-Alkoholaten oder NaNH₂, löst die Reaktionsprodd. in wss. Alkali, fällt mit Säuren u. krystallisiert von Nd. aus A. um (vgl. auch vorst. Ref.). Z. B. gibt das β -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester u. *Phenylhydrazin* erhältliche *3,4-Cyclotrimethylen-1-phenyl-5-pyrazolon* in 20%ig. KOH gel. mit *Dimethylsulfat* das *1-Phenyl-2-methyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon*, aus Toluol u. dann aus h. W. Nadeln, F. 128°, wl. in W. u. Ä., ll. in A., Bzl. u. Säuren. — Analog erhält man aus dem *1-Phenyl-3,4-cyclo-*

trimethylen-5-pyrazolon u. *Äthylbromid* das *2-Äthylderiv.*, schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 143°, — u. mit *Benzylchlorid* das *2-Benzylderiv.*, aus Ä. trikline Krystalle, F. 104°. — Das aus β -Ketopentamethylencarbonensäureäthylester u. *p-Tolylylhydrazin* erhaltliche *1-p-Tolyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* liefert mit Äthylbromid das *2-Äthylderiv.*, aus W. oder Ä. Nadeln, F. 118°, — u. das aus *p-Bromphenylhydrazin* u. β -Ketopentamethylencarbonensäureäthylester gewonnene *1,4'-Bromphenyl-3,4-cyclotrimethylen-5-pyrazolon* mit *Bromäthylbromid* das *2- β -Bromäthylderiv.*, aus Ä. schwach bräunlich gefärbte Krystalle, F. 109°, kaum l. in W., wl. in Ä. u. PAc., ll. in A., Bzl. u. Chlf. (D. R. P. 453 369 Kl. 12p vom 1/1. 1926, ausg. 5/12. 1927. A. P. 1 657 544 vom 29/11. 1926, ausg. 31/1. 1928. D. Prior. 31/12. 1925. E. P. 263 773 vom 1/12. 1926, Auszug veröff. 23/2. 1927. D. Prior. 31/12. 1925. Schwz. P. 123 818 vom 11/11. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Prior. 31/12. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Darstellung von 2-Chlorpyridin. Man läßt auf N-Alkyl-2-pyridone Phosgen einwirken. — Die Arbeitsweise ist wirtschaftlicher als das bekannte, unter Anwendung von PCl_5 arbeitende Verf. Z. B. leitet man in einen mit *N-Methyl-2-pyridon* beschickten u. mit Rückflußkühler versehenen Kessel bei ca. 120° langsam $COCl_2$ ein. Bis auf geringe Mengen, bisweilen in den Kühler sublimierender Krystalle bleibt die M. hierbei fl. Nach Aufnahme der berechneten Menge Cl_2 wird das Reaktionsprod. mit einer geringen Menge verd. NaOH versetzt u. der Wasserdampfdest. unterworfen. Die Ausbeute an *2-Chlorpyridin* beträgt 93—94% der Theorie. (E. P. 281 650 vom 28/11. 1927, Auszug veröff. 25/1. 1928. D. Prior. 3/12. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: Fritz Müller, Basel, Schweiz, Darstellung einer Verbindung aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon und einer C,C-disubstituierten Barbitursäure. Man läßt äquimolekulare Mengen von Allylisobutylbarbitursäure u. dem Pyrazolonderiv. in einem Lösungsm. aufeinander einwirken oder schm. sie zusammen. — Z. B. schm. man die Komponenten bei ca. 120° zusammen. Die gelbe, klare Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallin. M. Oder man löst die Komponenten in einer ausreichenden Menge CH_2OH u. konz. die Lsg., wobei sich die *Doppelverb.* ausscheidet. Das gelbliche krystallin. Pulver, F. 70—72°, ist in k. W. wl., l. in A., CH_2OH , Ä., nahezu unl. in PAc. Die Doppelverb. besitzt gleichzeitig hypnot. u. analget. Eigg. (A. P. 1 655 795 vom 18/5. 1927, ausg. 10/1. 1928. Schwz. Prior. 3/6. 1926. Schwz. P. 122 692 vom 3/6. 1926, ausg. 1/10. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Willy Alterhoff, Ein bedeutender Fortschritt in der Kunstseidenfärberei. Bei der Spritzfärbemaschine der Firma Maschinenfabrik TILLM. GERBER Söhne u. Gebr. WANSLEBEN, Krcfeld, tauchen die auf Porzellanwalzen aufgehängenen Stränge nicht nur in die Farbflotte hinein, sondern sie werden gleichzeitig sowohl von innen wie von außen mit der Farbstofflg. bespritzt. Nach dem Färben kann sofort gewaschen u. aviviert werden. Ein einziger Arbeiter bedient die Maschine. (Melliands Textilber. 9. 230.)

SÜVERN.

B. Gmelin, Druck auf Acetatseide und acetatseidehaltigen Mischgeweben. Eine Reihe verschiedener Ausführungsformen ist beschrieben. Vorschriften u. Muster. (Melliands Textilber. 9. 225—28.)

SÜVERN.

L. J. Hooley, Farbstoffe und ihre Anwendung: Die Beizenfarbstoffe. Die Theorien über das Zustandekommen der Metallverbb. bei Alizarin-, Salicylsäure- u. o-Oxyazofarbstoffen werden besprochen. (Chem. Age 18. Dyestuffs Monthly Suppl. 19 bis 21.)

SÜVERN.

—, *Die Herstellung von Caledonfarben.* Die Scottish Dyes Ltd., Grange-mouth stellen her: *Solway-Farben*, saure Alizarinfarbstoffe für Wolle u. Seide, *Caledonfarben*, Küpenfarbstoffe der Alizarinreihe für hauptsächlich Baumwolle, daneben Leinen, Wolle, Kunstseide u. neuerdings Zement, *Celatenefarben*, neue Anthrachinonderiv. für Acetatseide u. ähnliches u. *Soledonfarben*, eine besondere Abart der Caledonfarben, für Wolle, Seide usw. Die Herst. von *Caledonblau R* (Dianthrachinon-1,2,2',1'-N,N'-dihydroazin), seinen Halogenderivv., von *Caledon-Jadegrün* (Dimethoxydibenzanthron), von Zwischenprodd. u. Phtalsäureanhydrid ist beschrieben. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 97—103.)

SÜVERN.

Paul Kraus, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel*. Bei den Farbstoffen sind die Farbtonbest. nach der OSTWALDSchen Methode angegeben. Neue Baumwollfarbstoffe der Firma J. R. GEIGY sind: *Diphenylechtblau 4 GL*, *Diphenylechtgelb B*, *Diazophenylblau AJ*, *Diphenylblauschwarz GHS supra*, *Diazophenylschwarz D* u. *Kunstseidenschwarz G*. Neue S-Farbstoffe erschienen unter den Namen *Eclipsbraun R* u. *RV*, *Eclipserschwarz Braun D konz.*, *Eclipsengelolive 5G* u. *Eclipsfeldgrau G*, neue Küpenfarbstoffe als *Tinonchlorgelb 2 RPlv.*, *Tinonchlorblau 2G* u. *BL*. Für mercerisierte Baumwolle dient *Tinonchlorviolett B 2 RPlv.* Bei dem neuen Direktfarbstoff *Diphenylcatechin DB* wird gutes Egalisierungsvermögen u. Eignung für Baumwoll-Kunstseidengemische hervorgehoben. Eine gute Abendfarbe für Wolle u. Seide hat *Polargraugrünlich*, für Wollseidestoffe ist *Polarbrillantrot* geeignet, *Novazolsäureblau BL* ist der erste Vertreter einer neuen Klasse saurer Egalisierungsfarbstoffe u. dient hauptsächlich für schweiß- u. lichtechte Blau- u. Marinetöne. *Eriochthfloxin 3 BL*, *Eriobrillantviolett BR konz.* u. *R konz.* sind neue sauerfärbende Egalisierungsfarbstoffe für Wolle, Seide u. Wollseide, neue Chromierungsfarbstoffe *Eriochthfloxinreinblau B*, *Eriochthgrün P*, *Eriochthmalbraun AEB* u. *Eriochthmalgrau 5G konz.* Eine Musterkarte zeigt Saisonfarben auf Wolltuch, hergestellt mit Eriofarbstoffen. — Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel brachte an neuen substantiven Farbstoffen *Direktbrillantblau 6 BR* u. *Direktcatechin 3G*, an neuen Diazotierungs- u. Entwicklungsfarbstoffen *Diazoechtgrün BL* u. *Rosanthrenbrillantrot BR*. Neue Küpenfarbstoffe der Firma sind *Cibabraun G* u. *2R*, *Cibanongelb 2GPlv.*, *Cibanongoldorange 2G*, *Cibanongrün GC* u. *Cibanonschwarz BA, EA, BF* u. *ET*. An neuen Druckfarbstoffen erschienen *Chromechtgranat R*, *Alizarinchromdruckgrün B* u. *Chromdruckrot 3B, G* u. *R*. *Cibetsaphirblau G* dient zum Färben von Acetatseide. In einer Karte werden die Cibacetfarben als solche u. in Mischungen vorgeführt. Neue saure lichtechte Egalisierungsfarbstoffe für Wolle sind *Alizarinechtgrün BB*, *-echtblau BB* u. *-echtviolett R*. Saure Wollfarbstoffe, besonders für den Walkartikel sind *Neolanorange G*, *-bordeaux R*, *-violettbraun B*, *-braun GR*, *-dunkelgrün B* u. *-marineblau B*. *Kitonechtgelb 3GN* u. *RN* sind lichtechte saure Egalisierungsfarbstoffe für Wolle, neue Triphenylmethanfarbstoffe für Wolle sind *Brillantbenzylviolett 3B* u. *Benzylechtblau 3GL*. Die Verwendung der Neolanfarben wird gezeigt an einer Karte: Modenancen auf Kammzug u. einer anderen: Neolanfarbstoffe auf Seidenstück. — Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft brachte an neuen substantiven Farbstoffen *Siriusbraun GR, BR, -violett BL, -rotviolett B, R, BBL* u. *Baumwollschwarz A 4G*. Rundschreiben u. Veröffentlichungen betreffen Benzidin-farben auf Baumwollgarn, 2. Teil, moderne Farben auf Baumwollstoff, Dianilfarben auf Baumwollgarn, Siriusfarbstoffe auf Kunstseidetricot. Für die Naphthol-AS-Gruppe wichtig ist eine tabellar. Übersicht über 13 Färbesalze mit Angabe der Stärke der Entwicklungsbäder für verschiedene Verff. u. Farbtiefen. Eine Karte zeigt ferner Naphthol AS auf unbeschwerter Seide, ferner bunte Reserven unter Hydron- oder Indanthrenblaufärbungen. Von neuen S-Farbstoffen erschienen *Indocarbon CL konz.* u. *Katigen-gelb GKG extra*, von neuen Küpenfarbstoffen *Algolbraun GN Teig*, *Helindonbrillant-gelb G Plv.* u. *G konz. Plv.*, *Indanthrengelb 5 GK*, *Indanthrenbraun BR* u. *RRD*, *Indanthrenrotbraun 5 RF*, *-rubin R*, *-rotviolett RRN* u. *-dunkelblau GBE*. Welche Färbungen als „indanthrenecht“ zu gelten haben, wurde festgelegt. Zu der Karte Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollstück erschien ein Nachtrag mit Mischfärbungen, Färbungen auf Baumwolltrikot mit Kunstseide plattiert, die mit Sirius- u. Indanthrenfarben hergestellt sind, zeigt eine weitere Karte, auch Zweifarbeneffekte u. Unitöne auf Mischgeweben aus Baumwolle u. Acetatseide oder aus Kunstseide u. Acetatseide werden gezeigt. Indigosolklotzungen auf Mischgeweben aus Kunstseide u. Baumwolle wurden vorgeführt, ferner Indigosole als Buntreserven unter Anilinschwarz. Auf Neuigkeiten für den Zeugdruck, neue Woll- u. Cr-Farbstoffe kann hier nur kurz hingewiesen werden. *Colloresin D* ist ein neues Verdickungsmittel zum Drucken mit Küpenfarbstoffen, *Laventin BL* ein fl. seifenfreies Entfettungs- u. Reinigungsmittel für stark verschmutzte Abfallstoffe. Eine verbesserte Form von Rongalit CL ist *Rongalit CL extra*. *Leonil LE* dient als Emulgierungsmittel für Öle, ebenso *Nekal AEM*, mit welchem man Paraffin emulgieren kann. *Ramasit I*, eine Paraffinemulsion, dient als Zusatz zu Schlichten u. zur Erzeugung von Seidengriff, *Ramasit WD konz.* zum Wasserdichtmachen. *Feltron C* wird beim Färben von Haar- u. Wollfilzen benutzt. *Auxanin B* dient zum Nachbehandeln auf Tannin- oder Katanolbeize hergestellter bas. Färbungen. *Eulan RHF* u. *W extra* sind neue wasserlösliche Mottenmittel. (Ztschr. angew. Chem. 41. 177—81. Dresden.)

Liebeskind Williams, Philadelphia, V. St. A., *Deckfarbstoff*. Mischungen von mehr als 90% ZnO, Schwefel, Na₂CO₃, NaCl u. Ultramarinblau werden in verschlossenen Behältern aus Porzellan o. dgl. bis zum Verschwinden des ungebundenen Schwefels unter Röhren erhitzt, nach dem Abkühlen gemahlen u. mit Öl o. dgl. u. gegebenenfalls Trockenmitteln gemischt. (A. P. 1 662 625 vom 7/5. 1927, ausg. 13/3. 1928.) KÜHL.

Allen's Commercial organic analysis. Vol. 6, Colorimetry, dyes and colouring matters, the synthetic dyestuffs, and products of decomposition. 5th. ed. rev. London: J. & A. Churchill 1928. (668 S.) 8°. 30 s. net.

Hans Wagner, Die Körperfarben. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft 1928. (XX, 506 S.) gr. 8°. = Chemie in Einzeldarstellgn. Bd. 13. M. 33.—; Lw. M. 36.—.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Bresser, *Eine moderne Methode zur Herstellung von Firniscellulose (Colloidium-baumwolle)*. Eingehende Beschreibung der techn. Herst. von Nitrocellulose zur Firnisbereitung u. ihre Prüfung. (Notiziario chim.-ind. 3. 70—74. Berlin.) GRIMME.

R. G. Daniels, *Herstellung von Lösungen für Nitrocelluloselacke*. Angaben über Herst. von Gummi- u. Nitrocelluloselsgg. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 104 bis 106.) SÜVERN.

G. Schwalm, *Gold- und Silberdekore auf Kunststoffen*. Vf. bespricht die Methoden zur Erzeugung von Gold- u. Silberdekoren auf Industrieartikeln aus *Kunststoffen*, wie Zierkämmen, Knöpfen, Anhängern, Agraffen oder Perlen. Die Dekorierungsfl. besteht aus dem metall. Grundstoff, von dessen Qualität der Ausfall des Dekors abhängt, u. dem Bindemittel. Als Grundstoff werden Silberschliffbronzen u. Goldbronzen in feinsten Körnung verwandt, Wismutoxyd für weiße Töne u. dunkle Erdfarben für andere Farbtöne. Die Bindungsfl. wird dem betreffenden Material angepaßt. Es kommen hierfür Zaponlacke, alkoh. Lsgg. von Brillantlack u. auch dünne Kaseinleimlsgg. in Frage. Letztere verlangen eine Nachhärtung in einem Formalinbade. Überblick über die Vorbereitung der Waren für die Dekoration u. deren techn. Ausführung. (Herolith 2. 69—70.) SIEBERT.

Newport Co., Milwaukee (Wisconsin), übert. von: **Robert C. Palmer**, Pensacola (Florida), *Behandlung von Harzen*, insbesondere Harzsäuren, wie *Abietinsäure*, durch Erhitzen auf 250—330° in Ggw. eines Katalysators, wie ZnCl₂, SnCl₂, CuCl, der während des Erhitzens allmählich bis zu 3% der Harzmenge zugesetzt wird. Dabei bilden sich neutrale u. luftbeständige KW-stoffe unter CO₂ oder CO-Abspaltung, die im Vakuum unterhalb 250° abdest. werden, daneben bleibt Harzpech zurück. (A. P. 1 660 762 vom 4/10. 1924, ausg. 28/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Johannes Scheiber und **Walther Noack**, Leipzig, *Herstellung von Schellackersatzprodukten*. Gemische von aliphat. Oxycarbonsäuren u. hydroaromat. Oxycarbonsäuren werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Kondensationsmitteln, bis zur Erzielung einer lactidartigen Bindung der Komponenten erhitzt. — Diese Prodd. von harzartiger Beschaffenheit sind dem von Wachs u. Farbstoff befreiten Naturschellack durchaus ähnlich u. finden dieselbe techn. Verwendung wie dieser. Z. B. werden *Leinölfettsäuren* u. *Manilakopalharzsäure* in W. suspendiert, mit der zur Lsg. gerade ausreichenden Menge Alkali versetzt u. zu dem Gemisch bei 15—20° eine wss. Lsg. von KMnO₄ unter Röhren allmählich zugegeben. Nach Abfiltrieren des MnO₂ wird das Gemisch der Oxysäuren durch Zusatz einer Säure abgeschieden, abfiltriert u. gewaschen. Dann treibt man das W. durch Erhitzen des Gemisches auf 100° ab, steigert die Temp. bis auf 150° u. hält hierbei solange, bis eine klar fließende, in der Kälte sofort erstarrende harzige M., F. ca. 90°, erhalten wird. Das in A., Alkalicarbonat, NH₃ u. Na₂B₄O₇ mit hellgelber Farbe ll. Prod. ist in fetten Ölen, Bzl. u. Bzn. unl. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. *harzartiger Kondensationsprodd.* durch Erhitzen von: oxydiertem Kolophonium mit *Milchsäure*, — oxydierter, l. Manilakopalharzsäure mit oxydiertem Kolophonium u. *Ricinusölsäure* auf 200°, bei Ggw. von etwas NH₄-Lactat; liefert einen guten *Lack*, — oxydiertem, weichem *Manilakopal* mit oxydierter Ricinusölsäure; das *Harz* wird beim Erhitzen unl. u. unschmelzbar, jedoch beim Erhitzen mit HCO₂H u. Ausfällen aus der entstandenen Lsg. wieder l. u. schm. u. liefert glänzende, harte Überzüge, — oxydiertem Manilakopal, oxydiertem Kolophonium u. oxydierter Leinölfettsäure auf 200°, zweckmäßig unter Durchleiten von CO₂ oder einem anderen inerten

Gase, — sowie durch Behandeln von Manilakopal, Leinöl- u. Ricinusölsäure mit Luft bei 200°, bis zur Bldg. einer dicken, viscosen M.; F. des Harzes ca. 100°. Gibt man zu dem Ansatz 0,5—2% S, so wird ein bei längerem Erhitzen ein seine Löslichkeit in A. u. die Schmelzbarkeit einbüßendes Prod. erhalten; liefert sehr harte, nicht brüchig werdende Überzüge. Den Harzen lassen sich Japan-, Carnauba- oder Bienenwachs zusetzen, wodurch ihre Eig. je nach dem Verwendungszweck beeinflusst werden. (A. P. 1 660 094 vom 15/4. 1926, ausg. 21/2. 1928. D. Prior. 29/5. 1925. E. P. 252 715 vom 25/5. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. D. Prior. 29/5. 1925. F. P. 616 670 vom 26/5. 1926, ausg. 5/2. 1927. D. Prior. 29/5. 1925. Schwz. P. 123 163 vom 28/5. 1926, ausg. 1/11. 1927. D. Prior. 29/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Willi Hildebrand, Griesheim a. M.), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Aminen der aromatischen Reihe und Formaldehyd*, 1. dad. gek., daß man zunächst arom. Amin u. CH₂O in Ggw. von W. u. wasserlöslichem organ. Lösungsm. für das Amin unter Ausschluß von Kondensationsmitteln zur Umsetzung bringt u. darauf das ölige oder feste Umsetzungsprod. durch Erhitzen im Vakuum von den durch Dest. entfernbarer Beimengungen befreit. — 2. dad. gek., daß man auf 1 Mol. Amin nicht wesentlich unter 1 Mol. CH₂O vorteilhaft, aber mehr als 1 Mol. CH₂O einwirken läßt. — 3. dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 452 009 die arom. Amino in Ggw. einer geringen Menge eines ihrer Salze mit dem CH₂O zur Umsetzung bringt u. darauf das von der Lsg. getrennte Umsetzungsprod. bis zur Entfernung der Reste von Lösungsm., mit oder ohne Anwendung von Vakuum, erhitzt. — 4. darin bestehend, daß man die Umsetzung in wss., statt in alkoh.-wss. Lsg. durchführt. — 5. dad. gek., daß man bei gleichbleibendem Zusatz von Aminsatz den CH₂O-Zusatz verhältnismäßig bis zu etwa 1½ Mol. auf 1 Mol. Amin vergrößert. — 6. dad. gek., daß man bei gleichbleibendem CH₂O-Aminverhältnis für die Ggw. von wenigstens etwa 1% des Amins in Form eines Aminsalzes im Reaktionsgemisch sorgt. — Die Harzbdg. verläuft so sehr glatt. Durch die Vakuumdest. werden die geringen Mengen kristallisierbarer Nebenprod. entfernt. Man erhält dem Kolophonium ähnliche springharte, klare gelbliche bis hellbräunliche Massen von muscheligem Bruch u. starker Löslichkeit in vielen der üblichen organ. flüchtigen Lösungsm. für Harze, außer in A., die chem. ganz indifferent gegen W. u. Alkalien sind. Aus den Lsgg. scheidet sich das Harz auf Unterlagen, wie Glas, Porzellan, Metall, als glasklarer, hochglänzender u. luftbeständiger Überzug aus. Durch Wahl der arom. Basen kann der Erweichungspunkt der harzartigen Massen willkürlich eingestellt werden. Sie können in den verschiedensten Zweigen der Technik als *Ersatz für Naturharze*, oder auch gemischt mit diesen verwendet werden. Z. B. wird *o-Toluidin*, in 90%ig. A. gel., mit techn. CH₂O, 30%ig. (1—1,2 Mol. auf 1 Mol. Base), bei 30—80° einige Stdn. verrührt. Das sich ölig ausscheidende Umsetzungsprod. wird von dem wss. A. getrennt u. im Vakuum unter allmählich bis auf 180° gesteigerter Temp. von den anhaftenden Resten A., W., *o-Toluidin* u. nicht näher definierten kristall. Nebenprod. befreit. Man erhält in einer Ausbeute von ca. 90% des angewandten Toluidins geschmolzenes, nach dem Ausgießen in Formen zu einer kolophonium-ähnlichen M. erstarrendes Harz, Erweichungspunkt ca. 50°. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von Kondensationsprod. aus: *Anilin* u. CH₂O, gelbes Harz, E. ca. 50°. — techn. Isomergemengen von *Chlortoluidinen* u. CH₂O, Harz vom Erweichungspunkt ca. 30°, — α -Naphthylamin u. CH₂O, E. ca. 125°, — β -Naphthylamin u. CH₂O, E. ca. 80°, rotes Harz. — Durch den gleichzeitigen Zusatz von geringen Mengen eines Salzes des bzgl. prim. Amins werden nicht nur höhere Ausbeuten, sondern auch höher schm. Harze erhalten, sowie die Bldg. der kristall. Nebenprod. vermieden. Ferner wird auch ein Arbeiten in rein wss. Lsg. ermöglicht. Z. B. wird ein Gemisch von Anilin u. W. mit 30%ig. CH₂O-Lsg. u. etwas 100%ig. HCO₂H bei 90° zur Umsetzung gebracht. Das ausgeschiedene Öl liefert nach dem Erhitzen im Vakuum ein Harz vom Erweichungspunkt wenig über 30°. An Stello der freien Säure kann auch ein fertiges Salz des bzgl. Amins oder auch eines anderen Amins zugesetzt werden. Eine weitere Erhöhung des Erweichungspunktes der Harze kann bisweilen auch durch Steigerung der Aldehydmenge über das molekulare Verhältnis hinaus, z. B. bis auf 1¼—1½ Mol., erzielt werden, so bei dem Harz aus *o-Toluidin* u. CH₂O (in Ggw. des Hydrochlorids oder Formiats gewonnen) von 50° auf 95—100°. Die hochschm., hellgelben bis rötlichgelben, in W. u. A. unl. (das Harz aus α -Naphthylamin u. CH₂O ist auch in Säuren unl.) Harze unterscheiden sich physikal. von den oben beschriebenen durch größere Härte u. höheres elektr. Isolationsvermögen. — Erfolgt die Umsetzung

beim Kp. der wss. Phase oder einer niedrigeren Temp. (im geschlossenen Gefäß), so kann der zur Bldg. eines Harzes vom gleichen Erweichungspunkt, in annähernd derselben Ausboute, erforderliche Zusatz von Aminsatz oder freier Säure noch etwas mehr verringert werden, als wenn man oberhalb der Siedotemp. arbeitet. Besonders beim Arbeiten in mehreren Stufen kann eine erhebliche Ersparnis an Heizkosten erzielt werden, da die exotherme Rk. eine Aufrechterhaltung u. Regelung der erhöhten Temp. durch die Bemessung der Schnelligkeit der Zugabe der oinen Rk.-Komponente, vorzugsweise des angesäuerten Aldehyds, ermöglicht. Infolge ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Alkalien eignen sich die Harze auch zur Verwendung als Reserven in der Färberei, besonders der *Batikfärberei*, wobei mit Farbstoffen in alkal. Medium gearbeitet wird. Im Gegensatz zu den alkaliempfindlichen Naturharzen liefern sie bei der Verwendung als Druckreserven völlig scharfe Konturen. Nach dem Drucken können die neuen Harze durch organ. Lösungsm. oder durch schwache Säuren gel. oder durch Behandeln mit h. W. von der Faser abgezogen werden. Besonders eignen sich zu dem obigen Zweck Harze vom Erweichungspunkt unterhalb 60°. (D. R. P. 452 009 Kl. 12q vom 22/2. 1925, ausg. 2/11. 1927, u. D. R. P. 453 276 [Zus.-Pat.] Kl. 12q vom 12/5. 1925, ausg. 2/12. 1927. E. P. 274 155 vom 15/3. 1926, ausg. 11/8. 1927. F. P. 612 306 vom 20/2. 1926, ausg. 21/10. 1926. D. Prior. 21/2., 11/5., 26/8. u. 28/10. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **John H. Schmidt**, Chicago (Illinois), *Herstellung eines künstl. Harzes aus Phthalsäureanhydrid u. einem mehrwertigen Alkohol, wie Glycerin, Äthylen- oder Propylenglykol*, durch Kondensation bei 170 bis 175° u. nachträgliches Härten durch Erhitzen mehrere Wochen (1—12) lang auf etwas tiefere Temp. Dabei wird ein farbloses, hartes, festes u. unschmelzbares Prod. erhalten. — 1 Teil *Glycerin* u. 2 Teile *Phthalsäureanhydrid* werden zunächst bei 150—175° kondensiert, dann bei 90° in Formen gegossen u. mehrere Wochen lang bei 125° gehärtet. Das Prod. ist klar durchsichtig, farblos, unschmelzbar u. in der Wärme unter Druck formbar. (A. P. 1 663 183 vom 28/4. 1924, ausg. 20/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Polyphonwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Akustische Platten*. Aus *Acetylcellulose, Triphenylphosphat, Triacetin, Milchsäureäthylester, Sulfanilid, Aceton* u. Füllmitteln, wie BaSO₄ u. Ruß oder ähnlicher Mischungen hergestellte Platten werden gemahlen, im Vakuum vom Lösungsm. u. anhaftender Feuchtigkeit befreit u. unter Zusatz von Gummilack, künstlichem Harz, *Asphalt* u. dgl. von neuem geformt. (F. P. 633 790 vom 3/5. 1927, ausg. 3/2. 1928.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Härtung von Harnstoff-formaldehydkondensationsprodukten*, darin bestehend, daß das kondensierte u. gelatinisierte Prod. der Einw. von gasförmiger oder gel. SO₂ event. in der Wärme ausgesetzt wird. Das Prod. wird z. B. in dünner Schicht oder in feinen Fäden der Einw. von erwärmter, gasförmiger SC₂ oder einer Lsg. von SO₂ in Aceton einige Min. ausgesetzt, wobei Härtung des Prod. stattfindet. Das Prod. dient als künstliche Seide in der Textilfabrikation oder zur Herst. von Lacken, Filmen, Isoliermaterial u. a. (E. P. 259 950 vom 6/10. 1926, Auszug veröff. 15/12. 1926. D. Prior. 16/10. 1925.) M. F. MÜLLER.

Damard Lacqueur Co., Ltd., **William Frederick Fleet** und **Howard Vincent Potter**, London, *Herstellung eines künstlichen Harzes aus Harnstoff, Phenol u. Form-aldehyd* mit oder ohne Zusatz eines Beschleunigers. — 100 Teile Phenol u. 60 Teile Harnstoff werden mit 250 Teilen 40%ig. H-CHO-Lsg. 1 Stde. lang unter Rückfluß erhitzt, dann in einem offenen Gefäß eingedickt u. bei 250° gehärtet. Es hinterbleibt ein hartes u. klares Prod., das in allen Lösungsm., W., Alkali u. verd. Säuren unl. ist. In gleicher Weise wird ein Prod. hergestellt aus 100 Teilen Phenol, 200 Teilen Harnstoff u. 600 Teilen 40%ig. Aldehydlsg. (E. P. 256 711 vom 15/5. 1925, ausg. 9/9. 1926.)

M. F. MÜLLER.

William Tod jr. and Co. (1923) Ltd., Poloton, Schottland, *Herstellung von Kunstmassen aus Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukten und cellulosehaltigem Füllstoff*. (D. R. P. 458 105 Kl. 39b vom 11/5. 1924, ausg. 29/3. 1928. E. Prior. 15/5. 1923. — C. 1926. I. 113 [E. P. 218 793].)

SCHOTTLÄNDER.

Raybestos Co., übert. von: **Izador J. Novak**, Bridgeport (Connecticut), *Herstellung eines Imprägniermittels für Überzugsmaterial von Reibungskupplungen und Bremsbacken*, bestehend aus einem Gemisch von natürlichen Harzen u. künstlichen Phenolharzen, die mit Lauge verseift in einem Lösungsm. gel. werden. Ein solches Prod. besteht z. B. aus 14 Teilen Harz u. 6 Teilen Phenolharz, die mit Natronlauge verseift in 80 Teilen A. gel. werden. Nach dem Imprägnieren des Überzugsmaterials,

wie Asbest etc., wird das Prod. unterhalb 100° getrocknet, u. es ist dann gebrauchsfertig. (A. P. 1519322 vom 21/10. 1922, ausg. 16/12. 1924.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserabstoßenden Überzugsmassen*, dad. gok., daß in Abänderung des D. R. P. 429875 an Stelle von Thallöl Kopalöl zur Verwendung gelangt. — 70 Teile Kopalöl (Jodzahl etwa 114), 180 Teile Kolophonium worden geschmolzen u. mit 100 Teilen NH₃ u. 150 Teilen W. u. 100 Teilen A. behandelt. Das Prod. dient als außerordentlich billiger Lack. Derselbe kann mit organ. Lösungsmitteln u. mit wss. A., wss. Aceton u. dgl. stärker verd., auch gefärbt mit Pigmentfarben angerührt werden. Setzt man der M. desinfizierende oder giftige Substanzen zu, z. B. CuO oder Cu₂O, so erhält man einen preiswerten Holz- oder Schiffsanstrich. Einen Schwarzlack erhält man aus obigem Lack durch Zugabe von Nigrosin fettlöslich. (D. R. P. 457763 Kl. 22g vom 26/5. 1925, ausg. 23/3. 1928.) SCHALL.

Hermann Staudinger, Freiburg i. Br., *Hydrierung von Polyindinen* mit H₂ unter Druck in Ggw. eines Metallkatalysators der 8. Reihe des period. Systems bei Temp. oberhalb 200° u. in Ggw. von Verdünnungsmitteln, wie Bzl. — In einem Rührautoklaven werden 2 Teile *Polyindinen* unter Zusatz von 1 Teil Bimsstein-Ni-Katalysator (mit 10—30% Ni) zunächst bei möglichst tiefer Temp. reduziert u. dann unter 50—70 at H₂-Druck bei 250—275° 2—3 Stdn. lang hydriert. Das Reduktionsprod. wird mit Bzl. vom Katalysator getrennt u. nach dem Abtreiben des Bzl. bleibt eine weiße harzige M. zurück, die sich zu einem lockeren Pulver zerkleinern läßt u. insbesondere zur Herst. von Lacken sich eignet. (Schwz. P. 121817 vom 29/3. 1926, ausg. 1/8. 1927.) M. F. MÜ.

S. P. Wilson, Pyroxylin-Emaillen und -Lacke. Rohmaterial, Herstellung, Verwendung. Übers. v. G. F. MEIER u. F. BRITTEICH. Berlin: Union, Zweigniederlassung 1928. (186 S.) gr. 8°. Lw. M. 15.—.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

L. P. van Dillen, C. Knaus, G. M. Kraay und R. Riebl, *Untersuchungen über Natriumsilicofluorid*. Die verschiedenen über die Wirksamkeit von kieselfluorsaurer Na als Koagulant herrschenden Ansichten ließen es geboten erscheinen, die Unters. Ergebnisse der Kautschukprüfstationen Buitenzorg, Westjava, Malang u. Besochi zusammenzufassen u. mit den Ergebnissen auf Sumatra u. British-Malaya zu vergleichen. Die auf Java gesammelten Erfahrungen zeigen, daß nur bei einem Latex mit 12% Kautschukgeh. völlige Koagulation erzielt werden kann. Hierzu sind 8 bis 10 g kieselfluorsaurer Na pro kg trockenen Kautschuks erforderlich. Es ist anzunehmen, daß der Zusatz von kieselfluorsaurer Na die Bldg. von Luftblasen in sheets verringert. Zur Erzielung fester Koagel empfiehlt es sich, dasselbe erst nach 24 Stdn. zu walzen. Die Anwendung von Natriumbisulfit läßt sich reduzieren. Beim Walzen neigt das Koagel leicht zum Klebrigwerden. Eine konservierende Wrkg. konnte nicht festgestellt werden. Allgemein kann die Anwendung von kieselfluorsaurer Na als Koagulationsmittel, soweit Java in Frage kommt, nicht empfohlen werden. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 12. 61—125 [126—54].) HAUSER.

Werner Esch, *Die Verhütung des Anbrennens von Kautschukmischungen während des Knetprozesses*. Die Erscheinungen des Anbrennens von Kautschukmischungen während des Knetprozesses werden erörtert. Die Einführung sog. „master-batch“ sowie der Zusatz von erweichenden Stoffen zwecks Verhinderung des Anbrennens werden besprochen. Unter letzteren wird vornehmlich die aus Alkohol umkrystallisierte kupfer- u. ölsäurefreie Stearinsäure, die unter dem Handelsnamen „Acidax“ bekannt ist, propagiert. Bei Anwendung des Beschleunigers „Tuads“ zeigt sich aber, daß die Neigung zum Anbrennen sogar gesteigert wird. Basierend auf früheren Unters. schlägt nun Vf. den Zusatz von Bleiverbb. zur Verhütung des Anbrennens vor u. zwar kommt auf Grund der Verss. hierfür vor allem Bleisuperoxyd in Frage. Die hierfür erforderlichen Mengen schwanken zwischen 1/8—1%, auf Kautschuk bezogen. Bei Anwendung des Beschleunigers Captax empfiehlt sich der Zusatz von 1%. (Kautschuk 4. 51—55.) HAUSER.

Heinrich Feuchter, *Über die vulkanisierte Reckung des gebrochenen Kautschuks. Ein Beitrag zur Kenntnis der anisotropen Vulkanisation*. Vf. unternimmt Verss., die Reckerscheinungen an vulkanisiertem Kautschuk zu studieren. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten, an vulkanisiertem Kautschuk überhaupt nachweisbare

Reckungen festzustellen, werden die Unterss. mit vor der Vulkanisation gerecktem Material vorgenommen u. zwar bedient sich Vf. kalt vulkanisierter Platten. Es werden sowohl die therm. Einflüsse als auch die Einflüsse von Quellungsmitteln studiert. Es ergibt sich, daß die vulkanisierte Reckung thermoelast. formbeständig ist u. daß Vulkanisate durch einfache Dehnung nicht reckbar sind. Die anisotrope Quellung ist durch einen Unterschied in der Quellung in transversaler u. longitudinaler Richtung ausgezeichnet, deren Differenz als Quellungsdefekt bezeichnet wird u. den man als Merkmal einer Spannungsauslösung der vulkanisierten Reckung ansprechen kann. Es wird festgestellt, daß die Reckspannung durch Quellung vollständig auslösbar ist, daß der Einfluß höherer Temp. zu einem Reckungszerfall führt u. daß die Reckspannung der vulkanisierten Reckung durch Quellungsmittel reversibel auslösbar ist. Abschließend werden die Befunde im Zusammenhang mit unserer Kenntnis über das Vulkanisationsproblem diskutiert. (Kautschuk 4. 48—51.) HAUSER.

St. Reiner, *Guttapercha als dielektrisches Material*. Die histor. Einführung der Guttapercha als isolierende Substanz wird erwähnt. Des weiteren werden die verschiedenen Isolationsprüfmethoden diskutiert u. schließlich die neueren Arbeiten besprochen, welche darauf hinzielen, durch Erzielung von Kautschukderivv. guttaperchaähnliche Prodd. zu gewinnen. (Kautschuk 4. 55—56.) HAUSER.

Rudolf Ditmar und **Wilhelm Dietsch**, *Die Feststellung des Staubmittels auf schwefelchlorürvulkanisierten, dünnwandigen Gummiartikeln mit Hilfe der Hanauer Analysenquarzlampe*. Die längst bekannte Tatsache, daß die verschiedenen Substanzen im Lichte der Analysenquarzlampe verschiedene Fluoreszenzfarben emittieren, wird zur Differenzierung der in der Gummiindustrie üblichen Eintauchmittel angewandt (Gummi-Ztg. 42. 1415.) HAUSER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ralph V. Heuser**, Elizabeth (New Jersey), *Herstellung einer Guanidinverbindung aus α -Alkyl- α -arylguanidin u. CS₂ u. Oxydation des Kondensationsprod. mit H₂O₂*. — 2 Moll. α -Äthyl- α -phenylguanidin, in Äther gel., u. 1 Mol. CS₂ mit 10—15% Überschuß werden unter Eiskühlung 1 Stde. lang gerührt, u. nach dem Abtreiben des Äthers wird das Kondensationsprod. in W. gegeben, über Kohle filtriert u. mit wss. H₂O₂ oxydiert; dabei fällt ein feines weißes Pulver aus, Di- α -äthyl-di- α -phenyldiguanylschwefelkohlenstoff, F. 193—194,5°. Das Prod. dient als *Vulkanisationsbeschleuniger*. (A. P. 1 663 128 vom 24/4. 1926, ausg. 20/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

L. Musso, *Allgemeines über den Campherbaum und den Campher*. Geschichtliches über Einfuhr des *Camphers* in Europa, Bedeutung in der Industrie u. Zusammenstellung der *Camphersynthesen*. (Parfumerie mod. 21. 17—20.) ELLMER.

Alfons M. Burger, *Die Isobuttersäureester als Riechstoffe*. Vf. berichtet über York. u. physiolog. Bldg. in der Natur, über den analyt. Nachweis u. physikal. u. chem. Eigg. der *Isobuttersäure* u. deren *Ester*. *Isobuttersäureester* der *Terpenalkohole* riechen herber als andere Ester dieser Alkohole unter Beibehaltung des Geruchstyps der Alkohole, die Ester aliph. u. hydroaromat. Alkohole besitzen aromat. Fruchtgeruch, die Ester aromat. Alkohole große Süße u. Frische. Die Geruchsmerkmale einer großen Anzahl von *Isobuttersäureestern* werden beschrieben u. für die Verwendung derselben in der Essenzen-, Parfümerie- u. Seifenfabrikation Anregungen gegeben. (Riechstoffind. 3. 16—18.) ELLMER.

Paolo Rovesti, *Über die Verwertung der Riechstoffpflanzen in Erythrea*. (Vgl. C. 1928. I. 1105.) Als techn. ausnutzbare Riechstoffpflanzen kommen in Frage: 1. *Carum copticum* Benth., 2. *Eucalyptus globulus* Lab., 3. *Lippia adoensis* Hochst., 4. *Andropogon connatus* Hochst., 5. *Meriandra benghalensis* Benth., u. 6. *Ocimum menthaefolium* Hochst. Als Hauptbestandteile liefern sie: 1. Thymol, 2. Eucalyptusöl, 3. Caven, 4. Gingeröl, 5. Estragol, 6. Campher. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 37—39. Mailand.) GRIMME.

W. Bobiloff, *Herstellung von Citronellöl*. Nach Vorrss. des Vfs. hängt der Geh. des Citronellöls an Geraniol in hohem Maße von Standort u. den klimat. Bedingungen ab. Bei der Dest. des Öles soll ein Druck von 3 at u. eine Dauer der Dest. von 2 Stdn. nicht überschritten werden. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 21—25.) GRIMME.

Giovanni Romeo, *Betrachtungen über konzentriertes Citronenöl*. Citronenöl läßt sich durch Entzug der Terpene u. Sesquiterpene konz. Vf. gibt dem ersteren Verf. den Vorzug, weil dadurch Verfälschungen leichter aufgedeckt werden können. (Riv. Ital. Essenze Profumi **10**. 20—21.) GRIMME.

Paolo Rovesti, *Über destillierte und absolute Essenz von Salvia sclarea L.* Bericht über Anbau in Italien u. Verarbeitung auf aromat. W. u. äth. Öl. Analysen von Ölen aus Pflanzen verschiedener Gegenden im Vergleich zu deutschem u. französ. Öle. Bei der Dest. soll man nur die Blütenstände verarbeiten. Zahlreiche Tabellen im Original. (Notiziario chim.-ind. **3**. 12—16. Vallecrosia.) GRIMME.

B. Rutowski und **N. Makarowa-Semljanskaja**, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles von Lavandula Spica*. Vf. haben die aus Vers.-Pflanzungen von *Lavandula Spica DC* im Kaukasus u. in der Krim gewonnenen Öle auf ihre physikal. Konstanten u. ihren *Campher*- u. *Cineol*geh. untersucht. Die Ergebnisse der Dest. einzelner Pflanzenteile u. der Gesamtpflanzen in frischem u. trockenem Zustande sind in Tabellen niedergelegt. Bei der qualitativen Analyse wurden nachgewiesen: *Cineol*, α -*Pinen*, *Linalool* (Phenylurethan F. 64—65°), *d-Campher* (Semicarbazon F. 23,5°), *Borneol* (F. 199°). (Riechstoffind. **3**. 28—29. Chemo-Pharmaz. Forschungsinstitut.) ELLMER.

A. Rosenthal, *Castoreum*. Ausführliches Ref. über Vork., Gewinnung u. chem. Zus. (Riechstoffind. **3**. 30—31.) ELLMER.

W. A. Poucher, *Vanille als Rohstoff*. Die Vanillenschote wird histor. u. naturhistor. sowie in bezug auf ihre Verwendbarkeit in der Parfümerieindustrie beschrieben. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. **23**. 11—12.) RIETZ.

Arno Müller, *Zur Prüfung ätherischer Öle mittels der Analysenquarzlampe*. Vers., die Analysenquarzlampe in Verb. mit der Capillaranalyse nach der von P. W. DANCKWORTT u. E. PFAU für pharmazeut. Prodd. ausgearbeiteten Methode zur Unters. von äth. Ölen zu verwenden, haben erneut gezeigt, daß dieselbe zu diesem Zweck nicht geeignet ist. (Riechstoffind. **3**. 29.) ELLMER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

—, *Beaufsichtigung des Rübenwachstums nach dem Verfahren von Felix Guilbert*. Untersuchung über die Lebensfähigkeit (Vitalität). Nach Angabe der Grundlagen, auf denen das Verf. beruht, werden die Ergebnisse der in den Zuckerfabriken von Meaux u. von Arras ausgeführten Unters. gegeben u. die Verhältnisse an 4 Beispielen näher dargestellt. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **45**. 341—49.) RÜHLE.

Johann Greissing, **Franz Sečkat** und **Alexander Pollak**, *Ein Bekämpfungsversuch der Cercospora beticola in der Suranyer Zuckerfabrikwirtschaft im Jahre 1927*. Die Bekämpfung geschah durch Bespritzen mit 1%_{ig}. Bordeauxbrühe u. hatte vollen Erfolg. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**. 325—27.) RÜHLE.

P. Guedon, *Versuch, die Rüben mit Schwefelsäure zu beizen*. Infolge ungünstiger Witterung waren die Rübenpflanzen stark mit Unkräutern (Ackersenf) untermischt, die eine Trennung beider äußerst schwierig gestalteten. Es wurde deshalb versucht, durch Beizen mit H₂SO₄ die Unkräuter abzutöten, wie dies bereits bei mit Unkräutern befallenen Hafer gelungen war. Zu den Verss. diente ein Rübenfeld von 15 ha, das mit einer 8%_{ig}. Lsg. von 66%_{ig}. H₂SO₄ gebeizt wurde. Der Erfolg war, daß die Unkräuter abgetötet wurden u. entfernt werden konnten. Die Rübenpflanzen waren nur wenig angegriffen worden, das Herzstück der jungen Pflänzchen war unberührt geblieben, so daß sich die Rüben schnell wieder völlig erholten. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **45**. 370—71.) RÜHLE.

J. Hamous, *Die Zuckerverluste bei der Rübenzuckererzeugung*. Vf. erörtert Maßnahmen zur Verhinderung oder Verminderung solcher Verluste. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**. 351—52.) RÜHLE.

Alois Dolinek, *Verluste in der Zuckerfabrikation*. Zusammenfassende Erörterung ihrer Ursachen, Größe u. Best. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**. 345 bis 347.) RÜHLE.

Eduard Gutwirt, *Stärkere Auslaugung auf der Diffusions-Batterie*. Zum Artikel von Josef Hamous. Vf. stimmt mit den Ausführungen von HAMOUS (C. 1928. I. 2021) überein. Betriebstechn. Erörterungen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52**. 328.) RÜHLE.

Wilhelm Kopperl, *Zu Kargls Studie über den Einfluß der Übersaturierung auf das Fällen einiger Säuren bei Gegenwart von Magnesia und Alkalien*. Die Studie (C. 1928. I. 1813) ist nicht erschöpfend, ihre Ergänzung sehr erwünscht. (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 52. 352.) RÜHLE.

Karl Schanz, *Die Blanke-Saturation*. Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages (Ztrbl. Zuckerind. 36. 358—59.) RÜHLE.

Bohumir Ptáček, *Ein Beitrag zur Theorie der Verdampfung unter besonderer Berücksichtigung des Zuckerfabriksbetriebes*. IV. Die früher (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 49. 323; C. 1925. II. 1490) gegebene Anleitung zur Überprüfung der Verdampfstation war zu kompliziert u. deshalb für die Praxis unbrauchbar. Vf. hat deshalb eine Vereinfachung vorgenommen, deren rechner. Durchführung u. Erläuterung an einigen Beispielen gegeben wird. (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 52. 321 bis 325.) RÜHLE.

Hermann Gutherz, *Über Qualitäts-Rohzucker*. Betriebstoch. Erörterungen. (Dtsch. Zuckerind. 53. 329—31.) RÜHLE.

G. Benin, *Wasserbestimmung mittels Destillation*. Vf. hat das HOFFMANNsche Verf. nachgeprüft u. empfiehlt zur Wasserbest. in Rüben nach dem Destillationsverf. Xylol oder Terpentin als Arbeitsflüssigkeit; dieses ist bedeutend billiger als jenes. (Zapiski 1927/28. B. V. S. 145; Ztrbl. Zuckerind. 36. 359—60.) RÜHLE.

August Gräntzdörffer, Magdeburg, *Elektrode, insbesondere zur Erzeugung von Krystallausscheidungen aus Lösungen, vorzugsweise Zuckerlösungen*, bei der die einer anderen Elektrode zugekehrte Seite spitz oder scheidonartig zuläuft u. die an den Austrittsstellen des elektr. Stromes mit Bohrungen versehen ist, oder die hohl ausgebildet ist u. Anschlußstücke für Heißdampf o. dgl. besitzt. Derartige Elektroden entwickeln in gesätt. oder übersättigten Zuckerlsgg. durch geringe elektrolyt. Zors. der Lsg. Gasblasen, die in der Fl. aufsteigen u. eine gute Rührwrgk. u. lebhafte Krystallbildg. von gut ausgebildeten, grobkörnigen Krystallen ergaben. (D. R. P. 444 575 Kl. 89c vom 6/5. 1925, ausg. 26/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Dextrin Automat G. m. b. H., Österreich, *Verfahren zur Verflüssigung und Verzuckerung von Stärke oder stärkehaltigen Produkten* mittels Säure unter Druck in sd. Lg. ohne Zuleitung von direktem Dampf. Mit W. angerührte Stärkemilch wird zu einer sd. verd. Säure zugegeben u. durch Einleiten von h. Luft unter Druck gerührt u. gekocht, bis der gewünschte Verzuckerungsgrad erreicht ist. (F. P. 569 320 vom 2/8. 1923, ausg. 10/4. 1924. Oc. Prior. 9/5. 1923.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Th. Kroeber, *Über Gärungsglycerin*. Das im Weltkriege von großer Wichtigkeit gewesene Verf. der Glyceringewinnung durch Vergärung von Zucker (Protolglycerin) ist jetzt verbessert worden. Die Gärung wird ähnlich wie bei den alten, inzwischen erloschenen Protolpatenten in Ggw. von Natriumsulfit geführt, das Verf. jedoch in der Weise abgeändert, daß die flüchtigen Gärprodd. aus der Maische abdest., in der zurückbleibenden glycerinhaltigen Fl. neue Mengen Zucker mit Hefe vergoren, die flüchtigen Prodd. wieder abdest. u. dieser Vorgang beliebig oft wiederholt wird. Durch diese Arbeitsweise, welche zwei an sich schon bekannte Verff., nämlich die Sulfitgärung nach dem erloschenen D. R. P. 298 594 u. die Entfernung der flüchtigen Gärprodd. nach KOCH (C. 1921. II. 567. IV. 1279) kombiniert, wird die Bldg. von Glycerin wider Erwarten außerordentlich begünstigt, es wird eine Ausbeute von 15% vom vergorenen Zucker erhalten, während sie bei der üblichen Vergärung, d. h. ohne Entfernung der Gärprodd., zwischen 1 u. 3% schwankt. (Chem.-Ztg. 52. 222.) BLOCH.

Wolfgang Kluger, *Wasser und Malz im Lichte ihrer gegenseitigen Beeinflussung*. Zusammenfassende Besprechung bei Gelegenheit eines Vortrages des Verhältnisses von W. u. Malz zueinander in der Bierbrauerei. (Allg. Ztschr. Bierbrauerei Malzfabr. 56. 79—88.) RÜHLE.

E. Lühder, *Alkoholgehalt des Wassers der Kohlensäurewäschen an geschlossenen Gärgefäßen*. (Brennerei-Ztg. 45. 53. — C. 1928. I. 1723.) RÜHLE.

D. Chouchak, *Anwesenheit der Glykuronsäure in den Weinen aus verdorbenen oder muffigen Lesen*. Die verdorbenen oder muffigen Weine haben einen höheren Abdampfrückstand als normale, u. geben bei der Dest. mit HCl größere Mengen Furfurol. Mit Phenylhydrazinacetat gelang es, das Osazon der Glykuronsäure aus dem Abdampf-

rückstand als gelbe nadelförmige, in h. W. l. u. in Bzl. unl. Krystalle (F. 131—132°, u. manchmal 114—115°) abzuscheiden, welches die für das Osazon charakterist. Rk. mit Naphthoresorcin gibt. Die Säure kann aus dem Wein, der vorher mit HgSO₄ behandelt war, durch eine ammoniakal. Lsg. von Bleisubacetat abgeschieden werden. Nach der Behandlung mit H₂S erhält man eine Fl., welche alle Rkk. der Glykuronsäure gibt. Es wurden Verss. mit gesunden u. kranken Mosten u. Weinen angestellt, u. gefunden, daß die gesunden nur Spuren, letztere aber bis 1,25 g Glykuronsäure enthalten. Da die Glykuronsäure ebenfalls FEHLINGsche Lsg. reduziert, so treten bei kranken Weinen leicht Fehler in der Zuckerbest. ein. Andererseits kann die Best. der Glykuronsäure zur Probe auf die Güte des Weins dienen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 520—22.)

ENSZLIN.

H. R. Jensen, *Schnelle Bestimmung von Sulfiten nach Behandeln mit Alkalien und Titration*. Es handelt sich um das RIPPERSche Verf. in mancherlei Abänderungen zur Best. von Spuren von SO₂, besonders in Weinen. (Analyst 53. 133—35.) RÜHLE.

Émile Augustin Barbet, Frankreich, *Gewinnung von Glycerin bei der alkoholischen Gärung unter Anwendung von schwefliger Säure*. Die Rückstände u. Verunreinigungen des konz. Rübensaftes werden wie die Melasse nach dem Verf. des Hauptpatents ohne besonderen Aufwand von Kosten auf Glycerin vergoren. (F. P. 32 678 vom 1/6. 1926, ausg. 15/2. 1928. Zus. zu F. P. 611 880; G. 1927. II. 2785.)

ULLRICH.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **John Edmonds**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Verbesserung in der Herstellung von Aceton und Butylalkohol durch Gärung*, dad. gok., daß die Gärung in oiner Atmosphäre von Gärungsgas unter Ausschluß von Luft erfolgt, wobei vorteilhaft das Gärungsgas während des ganzen Wrkg.-Kreises in dem Gärungskessel verbleibt. — Das aus CO₂ u. H₂ bestehende Gärungsgas wird abgeloitet, aufzufangen, sterilisiert u. alsdann für die Vordrängung des vergoronen Gemisches aus dem Gärungskessel verwendet. Die Lösungsm.-Dämpfe werden von dem durch Gärung erzeugten Gas durch Waschen mittels W. getrennt. Die Gärung erfolgt zweckmäßig bei erhöhtem Druck. (E. P. 268 749 vom 14/3. 1927, Auszug veröff. 25/5. 1927. A. Prior. 3/4. 1926.)

ULLRICH.

United States Industrial Alcohol Co., New York, *Apparatur zur Gewinnung von konzentriertem und reinem Alkohol* aus vord. wss. Lsgg., wie Bier etc., durch Dest. u. Rektifikation in Ggw. eines Lösungsm., wie Bzl., das zur Bldg. eines azeotrop. Dampfgemisches u. zur leichten Tronnung des W. vom A. dient (vgl. C. 1928. I. 857; E. P. 278 211). (E. P. 283 701 vom 29/11. 1926, ausg. 9/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Hofbräuhaus Wolters und Balhorn A.-G., Braunschweig, *Herstellung eines Spezialbieres* nach Pilsener Art durch Zusatz der beim Maischen u. Kochen der Würze entweichenden u. kondensierten Prodd. zur Maische des Spezialbieres. Das Zusatzprod. wird vorher bis zu 2° Härte mit W. vord. (E. P. 283 879 vom 18/1. 1928, Auszug veröff. 14/3. 1928. Prior. 18/1. 1927.)

M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, *Sind Vergiftungen durch Konserven möglich?* Die Vergiftungsmöglichkeiten sind nicht größer als bei jedem anderen zubereiteten Lebensmittel. (Konserven-Ind. 15. 189—90. Braunschweig.)

GROSCHFELD.

H. Drake-Law, *Das Färben von Nahrungsmitteln*. Angaben über Farbstoffe, die zum Färben von Nahrungsmitteln in den Vereinigten Staaten zugelassen sind, über Schädigungen, die auftreten u. über Veränderungen, welche die Farbstoffe bei ihrer Anwendung erfahren können. (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 78—80.) SÜVERN.

Luigi Settini, *Über verschiedene chemische Bestandteile der Kruste und der Krume des römischen Weizenbrottes*. Die an zahlreichen Tabellen illustrierten Unterss. ergaben, daß Kohlenhydrate u. Eiweißstoffe in Kruste u. Krume sehr verschiedene Konst. haben. Die Stärke wird während des Prozesses der Brotbereitung zu ca. 50% in l. Stärke u. veränderliche Mengen von Dextrin, reduzierende Zuckerarten u. Pentosane umgewandelt. Die reduzierenden Zuckerarten u. Pentosane finden sich vor allem in der Kruste. In letzterer geht der Gehalt an Cellulose, wahrscheinlich infolge Bldg. von Hydrocellulose, zurück. Der Backprozeß beeinflusst nicht die Phytin- u. Nucleinverb., dagegen gehen die Lecithinverb. merklich zurück. Der Gehalt an NaCl ist in der Kruste stets geringer als in der Krume, während die anderen Aschenbestandteile kaum

eine Verschiebung erleiden. Erwägungen über Einfluß vorgenannter Umwandlungen auf Nährwert u. Verdaulichkeit. (Annali Chim. appl. 18. 19—31. Rom.) GRIMME.

Paul Scrive, *Verbesserungen an Drehungstrocknern. Ihre Anwendung zur Trocknung verschiedener landwirtschaftlicher Erzeugnisse, im besonderen von Getreide.* Beschreibung der Konstruktion u. der Vorzüge der durch Patente (vgl. D. R. P. 428 295; C. 1926. II. 2469) geschützten Trockner des Vfs. an Hand einer Zeichnung. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 127. 152—56.) GROSZFELD.

W. Ekhard, *Stärkesirup und Marmeladenfabrikation.* Betrachtung über den Zusatz von Stärkesirup zu Marmeladen aus Anlaß der Neuregelung der Heidelberger Beschlüsse. (Ztschr. Spiritusind. 51. 82—83.) RÜHLE.

P. J. Anderson, *Das Heberverfahren zur Tabakfermentation.* Beim HEBER-Verf. werden die Tabakblätter in Mengen von 300—500 Pfd. in Holzkisten verpackt u. mit einer Lsg. von „akt. Ferment“ besprengt. Fermentationstemp. 110—120° F. Die Luftfeuchtigkeit wird so reguliert, daß ein Austrocknen der Blätter unmöglich ist. Der Fermentationsverlust war unter 1%, das Fertigprod. zeichnet sich durch schöne helle Farbe aus, die Fermentation ist in kürzester Zeit beendet. (Connecticut Agricult. Exper. Station 1926. T. 57—58. Sep.) GRIMME.

E. H. Jenkins, *Der Einfluß von Chloriden auf die Brennbarkeit von Tabak.* Düngungsverss. mit KCl bei Tabak ergaben ein fermentiertes Material, welches sich durch sehr geringe Brenndauer (4,8 Sek.) auszeichnete, während andere K₂O-Dünger (Sulfat, Carbonat, Nitrat) Tabak mit Brenndauern von 34,3—44,9 Sek. ergaben. Das beste Material lieferte K₂CO₃. KCl ist als Tabakdünger ungeeignet. Die schlechte Brennbarkeit beruht auf dem Gehalte der Blätter an leicht schmelzbaren Salzen, welche die Kohle einhüllen u. so das Weiterglimmen verhindern. (Connecticut Agricult. Exper. Station 1926. 92—95. Sep.) GRIMME.

H. Wassermeyer, *Zur Biologie der Milch.* Übersichtsreferat. (Klin. Wehschr. 7. 529—32. Basel, Univ.) FRANK.

G. Quagliariello, *Einwirkung von Kälte auf Milchfett.* Wird Milch längere Zeit auf Temp. unter 10° abgekühlt, so bemerkt man einen Abfall der Oberflächenspannung, bedingt durch Übergang der Triglyceride der niederen Fettsäuren aus der Kugelform in fl. Zustand mit nachfolgender Lsg. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 7. 75—78. Neapel.) GRIMME.

H. Scholl, *Der Apparat zur Bestrahlung von Milch.* Kurze Beschreibung der Apparatur, deren Prinzip darin besteht, daß die Bestrahlung der Milch in einer Kohlen-säureatmosphäre erfolgt; eine derartige Milch ist nicht ranzig, wie es sonst bei Bestrahlungen unter Anwesenheit des Luftsauerstoffs der Fall ist. Wichtig ist noch, daß die Ultraviolettstrahlen Milch nur in Schichten bis zu 0,8 mm wirksam durchdringen können, bei Bestrahlung dicker Schichten erfolgt nur eine Teilaktivierung. Der App. ist in zweifacher Ausführung vorhanden für Kleinbetriebe (Kliniken) u. auch für Großbetriebe (Molkereien). Die Dauer der Bestrahlung beträgt in der „Klinik-Apparatur“ 3 $\frac{1}{2}$ —4 Sek., in der „Großapparatur“ ungefähr die doppelte Zahl. (Umschau 32. 254—56.) HIRSCH-KAUFFMANN.

A. W. Knapp und **L. E. Campbell**, *Bericht des Chemikerausschusses der Vereinigungen der Hersteller von Lebensmitteln und von Futtermitteln zur Bestimmung von Erhaltungsmitteln. Bestimmung von Schwefeldioxyd.* Es sind die bisher hierfür gebräuchlichen Verf. u. App. eingehend durchgearbeitet worden, u. es werden ein Verf. u. ein App. zur Best. nach dem Destillationsverf. angegeben, bei denen bei möglichster Schnelligkeit zu Zwecken der Betriebskontrolle genügende Zuverlässigkeit u. Genauigkeit gewahrt sind. (Analyst 53. 118—29.) RÜHLE.

P. Fleury und **G. Boyeldieu**, *Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Eiweißstoffen. Anwendung auf die Bestimmung der Stärke in Broten, besonders in sogenannten Glutenbroten.* Bei der Prüfung des Einflusses von Eiweißstoffen auf das Reduktionsvermögen von Glucose ergab sich, daß Albumine u. Aminosäuren ohne Einfluß sind, Albumosen u. Peptone jedoch das Reduktionsvermögen vermindern. Die Entfernung von Albumosen u. Peptonen geschieht am zweckmäßigsten mit saurem Hg-Sulfat; die Resultate mit Hg waren bei weitem besser als bei Anwendung von neutralem Pb-Acetat. Auch bei der Best. der Stärke im Mehl u. Brot, selbst in Glutenbrot, erwies sich die Eliminierung der Peptone mittels Hg-Sulfat vollkommener als mittels Pb-Acetat. Die Ausführung der Best. geschah nach folgendem Verf.: Hydrolyse des Brotes mit verd. H₂SO₄ im Autoklaven bei 120° u. filtrieren. — Behandeln mit einer sauren Lsg. von Hg-Sulfat u. langsames Zufügen von NaOH unter Abkühlung bis zur schwach

sauren Rk. Filtrieren in ein Gefäß mit Zinkstaub, abermals filtrieren u. polarimetr. Best. des Filtrates. Zur Best. des Reduktionsvermögens wird ein Teil des letzten Filtrates verdünnt. Die Best. kann nach verschiedenen Verff. erfolgen. Umrechnung der wasserfreien Glucose in Stärke durch Multiplikation mit dem Faktor 0,90. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 207—14. 249—55. Paris, Labor. de Chimie biol.) L. Jos.

D. Marotta und **M. E. Alessandrini**, *Bestimmung von Vaselineöl in Kaffee*. 100 g gebrannter Kaffee wird im Schütteltrichter dreimal mit 70—80 ccm PAe. (Kp. 60—70°) extrahiert, Lsgg. filtrieren u. abdest., braunen Rückstand nach Zusatz von 1 g festem NaOH mit 10—12 ccm H₂O₂ (30%) in Portionen von 2 ccm versetzen, zugeben von 50 ccm alkoh. KOH (12%) u. unter Rückfluß 1 Stde. erhitzen. Nach Verdünnen mit 50 ccm W. Fl. mit Ä. ausschütteln, äth. Lsg. mit W. waschen, mit Na₂SO₄ trocknen, filtrieren u. abdest. Rückstand zwecks Reinigung 1/4 Stde. mit 5—10 ccm Eg. auf dem Wasserbad erhitzen, überfüllen in kalibriertes Glasrohr, nachspülen mit Eg. 1/4 Stde. auf 60—70° erhitzen u. ablesen der Vaselineölschicht. Korrektur + 0,1 je ccm. Resultat: 1,12 = % Vaselineöl. (Annali Chim. appl. 18. 37—39. Rom.) GRIMME.

H. Osman Jones, *Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Würstchen und die Bestimmung von Schwefeldioxyd in Futtermitteln durch Destillation im Vakuum*. Die Verss. mit Würstchen zeigen, daß das Übertreiben der SO₂ aus Würstchenmasse langwieriger ist als aus manchen anderen Stoffen; es sind dazu wenigstens 20 Minuten vom Beginne des Kochens an gerechnet erforderlich. Das Vakuumverf. gibt gute Werte, ist aber für gewöhnliche Unterss. zu langsam in der Ausführung. (Analyst 53. 138 bis 141.) RÜHLE.

G. D. Elsdon und **J. R. Stubbs**, *Refraktion von Milch mit weniger als 8,5% fettfreier Trockensubstanz*. In Ergänzung früherer Unterss. (Analyst 52. 193; C. 1927. II. 2786) wurde festgestellt, daß das refraktometr. Verf. keinen Vorteil gegenüber der Best. der fettfreien Trockensubstanz bietet. (Analyst 53. 150—51.) RÜHLE.

Theodor Sabalitschka, Berlin-Stoglitz, *Konservierung von eiweiß- und kohlenhydrathaltigen Stoffen*. Man verwendet als Konservierungsmittel von Futterstoffen die Ester von carbocycl. Säuren, z. B. *p*-Oxybenzoesäuremethylester. In der Mongo von 0,07% beeinträchtigt dieser Ester in keiner Weise den Geschmack. (Schwz. P. 119 163 vom 17/4. 1925, ausg. 1/3. 1927. D. Prior. 17/4. 1924.) SCHÜTZ.

R. Seligman, London, *Entfernen von Inkrustationen von Metallflächen, die mit h. Milch in Berührung kommen, mit Hilfe einer Casein oder Gelatine enthaltenden Säure* (medizin. H₃PO₄-Lsg. [2 Teile der Säure, 1 Teil Casein u. 97 Teile W.]), die man mit einer Temp. von 85—100° rasch über die Flächen zirkulieren läßt. (E. P. 284 778 vom 4/11. 1926, ausg. 1/3. 1928.) KAUSCH.

[russ.] **E. Ssokolow**, Mikroskopische Futtermittelanalyse. Moskau u. Leningrad: Staatsverlag 1928. (119 S.) Rbl. 0.80.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Eibner und **R. Held**, *Über begrenzte Spaltvorgänge beim natürlichen Öltrocknen und die sog. nichttrocknenden Leinöle*. Im Bewußtsein der Bedenken, die einer Extrapolation aus intensiven Schnell- (Gewalt-) Versuchen auf langsame Naturvorgänge anhaften, werden Analogieschlüsse aus dem SZ-Anstieg beim natürlichen Trocknungsvorgang von Ölanstrichen u. bei der partiellen Verseifung der betr. Öle (im Bombenrohr, mit H₂O, unter CO₂) gezogen: Die Bindung der höher ungesätt. Fettsäuren in den Glyceriden der Anstrichöle (Leinöl, Holzöl, Mohnöl usw.) ist schwächer als die der weniger ungesätt. oder der gesätt. Säuren. Größere Mengen durch partielle Verseifung entstehender, freier Fettsäuren behindern das Trocknen des Ölfilmes; nur die Säureglyceride sind (abnehmend vom Tri- zum Monoglycerid) trocknungsfähig. Infolge fermentativer partieller Verseifung u. dadurch bedingter SZ-Steigerung sind Anstriche mit Ölen aus verdorbener (verschimmelter) Leinölsaart mangelhaft. Für die Praxis verdienen Holzöle u. Standöle wegen geringerer Neigung ihrer Anstrichfilme zur Säurebildg. gegenüber Leinöl u. Leinölfirnissen den Vorzug; Zusätze bas. Farben fördern den Trocknungsvorgang. Die rein kolloidchem. Auffassung des Trocknungsprozesses (AUER, C. 1927. I. 821) reicht nicht zur völligen Erklärung aus. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 65—77. München, Techn. Hochschule.) RIETZ.

A. M. Wright und Ida Thompson, *Der Titer von neu-seeländischem Hammeltalg*. Auf Grund einiger Tausend Titerbestst. in 7 Jahren wurde festgestellt, daß die Durchschnittswerte des Titers nicht nur nach Rasse, Alter, Geschlecht u. Jahreszeit, sondern auch nach dem *Breitengrade* bei im wesentlichen gleichen Futterbedingungen in Neu-Seeland variieren. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 13—14.) NAPHALI.

G. Popp und H. Popp, *Physiol A I. als Zusatz zu Seifen*. Physiol A I (weißlich-graue, fadenziehende Schleimmasse; Füllmittel für Feinseifen) besteht aus: 92,2% Feuchtigkeit, 1,4% Asche, 0,15% N-haltige Substanz (als Eiweiß berechnet), 0,02% direkt invertierbaren zuckerartigen Stoffen, 3,9% nach Spaltung im Autoklaven reduzierenden Subst. (berechnet als „Zucker“); die letzteren werden als gummiartige Pflanzenprodd. bezeichnet. Fett, Stärke, Konservierungsmittel wie Benzoesäure u. dgl. nicht zugegen. Physiol schimmelt innerhalb 4 Monaten nicht. Die Wirkungen des Physiols als Seifenzusatz zählt das Gutachten auf. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 183—84.) RIETZ.

A. W. Knapp und R. J. Phillips, *Die Bestimmung des Schwefeldioxyds in Fettstoffen*. Wenn ranzige Fette in einer untersuchten Probe (z. B. Kakao, Milchpulver u. a.) vorkommen, kann das maßanalyt. Verf. Spuren von SO₂ anzeigen, während das gewichtsanalyt. Verf. keine Spur von BaSO₄ erkennen läßt. (Analyst 53. 149.) RÜHLE.

Baud und Courtois, *Nachweis von raffinierten Olivenölen in den Jungfernoilivenölen*. (Journ. Pharm. Chim. [8] 120. 215—18. — C. 1928. I. 1471.) RIETZ.

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

Heinrich Brüggemann, *Bericht über die Ermittlungen in der Snialangfaser-spinnerei (Sniafilkammgarnspinnerei) Altessano bei Turin der Snia Viscosa Turin*. Snialangfaser (Sniafil) läßt sich ohne Schwierigkeiten in jedem Betriebe, der mit Kammwollmaschinen ausgerüstet ist, wirtschaftlich verarbeiten. Mit Wolle darf Sniafaser nur in einem Sniafaserbetrieb verarbeitet werden, nicht in einer Kammgarnbuntspinnerei. Die Anwendungsmöglichkeiten der Sniafaser werden besprochen. (Melliands Textilber. 9. 222—23.) SÜVERN.

H. N., *Folgen ungeeigneter Temperaturen in Spinnereien*. Zu niedrige Temp. übt nicht nur auf das Schmiermittel, sondern auch auf das Wollenfettungsmittel nachteilig. Als n. Raumtemp. kann man 18° annehmen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 203.) SÜVERN.

M. Iljinsky und D. Kodner, *Über die primäre Einwirkung von Chromsäure auf die Wollfaser*. Die Wollfaser ist befähigt, Chromsäure aus wss., selbst eiskalten Lsgg. an sich zu ziehen unter Bildg. von gelben Komplexen bestimmter Zus., welche, einmal gebildet, die aufgenommene Chromsäure an W. nur sehr langsam abgeben, d. h. prakt. gegen W. beständig sind. Dieselben gelben Chromsäure-Wollkomplexe bilden sich auch, wenn Wolle mit Chromsäurelsg. in Ggw. von Mineral- oder organ. Säuren behandelt wird. Die Zus. der mit Chromsäure gesätt. Komplexe entspricht dem Ausdruck: $(WNH_2)_2, H_2Cr_2O_7$. Hierbei wird mit KURT H. MEYER u. FIKENTSCHER (C. 1926. II. 1788) angenommen, daß 1200 g Wolle $(WNH_2)_2$ ein Äquivalent Säure zu binden vermögen. Bildet man nach K. H. MEYER u. FIKENTSCHER erst das Sulfat bzw. Chlorid der Wolle u. läßt darauf Chromsäure einwirken, so entstehen dieselben Chromsäure-Wollkomplexe unter Freiwerden äquivalenter Mengen Mineralsäure: $(WNH_2)_2, H_2SO_4 + 2 H_2CrO_4 \rightarrow (WNH_2)_2, H_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$. Demnach verhält sich der amphotere, typ. kolloidale Wollfaserkern primär Chromsäure gegenüber wie eine Base u. ist in diesem, salzartig rund 10% $H_2Cr_2O_7$ zu binden. — Analog wie die Wolle verhält sich Chromsäure gegenüber auch die Seidenfaser, nur betragen die Mengen Chromsäure, welche Seide maximal salzartig zu binden vermag, etwa $2\frac{1}{2}\%$. (Ztschr. angew. Chem. 41. 283—85; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 50. 193—207. Moskau, Zentrallab. des 1. Staats-Wollen-Trustes.) BLOCH.

H., *Fortschritte der Seidenforschung*. Ältere Arbeiten über den S-Geh. der Seide u. die Diazotierbarkeit des Seidenfibroids sind besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 203—04.) SÜVERN.

P. Heermann, *Über die spezifischen Gewichte erschwerter Seiden*. (Melliands Textilber. 9. 217—21. — C. 1928. I. 1472.) SÜVERN.

Reinhard Schulze, *Energiewirtschaft in der Papier- und Zellstoffindustrie*. (Wärme 51. 241—43. — C. 1928. I. 1473.) SÜVERN.

Bruno Schulze, *Luftdurchlässigkeit von Papier*. Das Interesse an der Prüfung von Sackpapieren auf Luftdurchlässigkeit hat zugenommen. Die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Bestst. sind mitgeteilt. (Wchbl. Papierfabr. 59. 318. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

G. Dalén und P. Wilke, *Die Ermittlung der Lichtechtheit farbiger Papiere durch Belichtung mit der Quarz-Quecksilberlampe*. Aus mitgeteilten Verss. geht hervor, daß zwar keine völlig parallel laufende Wrkg. des Lampen- u. Sonnenlichts besteht, daß aber die Unterschiede nicht erheblich sind. Die Änderung in der Einw. des Lampenlichts ist ein Übelstand, aber sie ist nur in den ersten 10—20 Brennstunden erheblich, später erfolgt sie so langsam, daß sie keine prakt. Bedeutung mehr hat. Bedenken gegen die Verwendung des Quarzquecksilberlampenlichts als Ersatz für Sonnenlicht, wenn dieses nicht wirksam genug ist, bestehen nicht. (Wchbl. Papierfabr. 59. 345—49. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

J. Hausen, *Neuerungen auf dem Gebiete der Laugeneindampfung*. Die bisherige Entw. auf dem Gebiete des Verdampferbaus, die zur Mehrfacheffektanlage mit Brüdenverdichtung führte, wird kurz geschildert, danach die Anwendung des Siemens-Elektrokesselschutzes auf Verdampferanlagen zur Verhütung der Inkrustation der Heizrohre. Es folgt die Beschreibung des Drucktransformatorverf. von KOENEMANN u. von Zerstäubungsverss. mit der Molekulardüse der N u b i l o s a - G. m. b. H., Meißen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 173—79. Berlin.) SÜVERN.

Schd., *Ein Beitrag zu gemeinsamer Nutzbarmachung von Sulfid- und Sulfat-Ablauge (Schwarzlauge)*. Beschreibung des MÜNTZINGSchen Verf., die sauren Sulfitablaugen dazu zu benutzen, aus den Schwarzlaugen alkal. Natur die Ligninstoffe auszufällen (Schwed. P. 64180). Ein Vorteil liegt in der Erzielung einer leicht zusammensinternden, gut abcheidbaren Fällung, der Alkaligewinnung aus dem Sulfatablaugenanteil u. der Herabsetzung der Geruchsbelästigung. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 183—84.) SÜVERN.

T. Brough, *Kunstseide und ihre Verwendung*. Die Horst. aus gereifter Viscoso nach dem Zentrifugenspinnverf. u. die Verwendung besonders in Mischung mit anderen Faserstoffen ist behandelt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 71—73.) SÜVERN.

Rudolf Konrad, *Kunstseidenpräparation*. Die Anwendung der Kunstseidenpräparation H der Oranienburger Chemischen Fabrik Akt.-Ges. ist näher beschrieben. (Melliands Textilber. 9. 223—25.) SÜVERN.

M. Münch, *Hochwertige Hilfsmittel für die Kunstseidenveredlung*. Die Verwendung der Prästabilitöle u. des Spezialprod. Glykom der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Co., Krefeld, ist erläutert. (Melliands Textilber. 9. 222.) SÜVERN.

L. G. Lawrie, *Die mikroskopische Untersuchung von Kunstseidefasern*. Angaben über den allgemeinen Eindruck der Fasern, Verhalten im polarisierten Licht, Querschnitte u. Quellungsvermögen in W. (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 73—77.) SÜVERN.

Umberto Pomilio, *Technische Hygiene in ihrem Zusammenhange mit der Kunstseidenfabrikation in Italien*. Als hygien. Gefahrenquellen kommen die Abgase u. Abwässer der Kunstseidenfabrikation in Frage. Bericht über Zus. u. Winke zur Unschädlichmachung. (Giorn. Chim. ind. appl. 10. 7—11.) GRIMME.

S. R. Trotman, *Der Nachweis und die Bestimmung von Schädigung in Wolle*. Die Arbeiten über den Nachweis von Alkalien u. Säuren sind besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 118—19.) SÜVERN.

Gunnar Porrvik, *Bestimmung der Alpha-, Beta- und Gamma-Cellulose*. (Forts. u. Schluß zu C. 1928. I. 1598.) Der JENTGENSchen α -Bestimmungsmethode haftet bei genauer Arbeit eine Ungenauigkeit von über 2% an. Gründe hierfür werden angegeben. Eine Titrationsmethode wurde ausgearbeitet, sie beruht darauf, daß der Stoff mit Lauge wie gewöhnlich behandelt wird, dann wird ein aliquoter Teil der Lauge, der Hauptteil, abgesaugt u. in ihm β - u. γ -Cellulose durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ bestimmt. Der restierende Stoff + der anhaftenden bekannten Laugenmenge wird in H_2SO_4 gel. u. gleichfalls durch Oxydation bestimmt. Aus der Differenz ermittelt man den α -Wert. Es wird also nicht mit Verdünnung gearbeitet. Mittels der Titrationsmethode wurde die Löslichkeit des Stoffes in Lauge verschiedener Konz. bestimmt. Löslichkeit u. Quellung folgen einander im großen u. ganzen u. erreichen ihr Maximum bei 12 g NaOH in 100 ccm. Bei stärkerer Lauge nimmt die Löslichkeit ab, der α -Wert steigt. Alle mit

Verdünnung u. Auswaschen arbeitenden Methoden gehen nach u. nach durch niedrigere Laugenkonz., also auch 12 g NaOH in 100 ccm, wo das höchste Herauslösungsvermögen liegt. Hierdurch wird das Resultat beeinflußt, es findet eine Abnahme des α -Wertes bis zu 5—6% statt. Für einen guten Kunstseidezellstoff erhält man nach der Titrationsmethode etwa 90% α -Cellulose, nach JENTGEN 86—89%. Bei der Behandlung zweier Stoffproben, der einen mit starker, der anderen mit schwacher Lauge, so daß in beiden Fällen gleich viel herausgelöst wird, hat der zurückbleibende Stoff verschiedene Eig. Vor Eintritt der Sättigung kann die Lauge mehr γ - als β -Cellulose aufnehmen. Durch die Einw. der Lauge findet eine langsame Überführung von β - in γ -Cellulose statt. Die Ausdehnung der Reaktionsdauer bringt also sinkenden α -Wert, ungefähr konstanten β - u. steigenden γ -Wert. Diese Rk. wird im Gegensatz zur Quellung die bei höherer Temp. niedriger ist, durch solche u. mechan. Bearbeitung begünstigt. Die Werte für β -Cellulose u. Quellung laufen parallel, während die γ -Werte durch andere Faktoren beeinflußt werden. Die Gummizahl nach den älteren Bestimmungsmethoden kann von 3—4 oder um 25% schwanken. Eine Methode zur Best. der Gummizahl wurde ausgearbeitet, sie arbeitet mit 18%ig. Lauge u. Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$. Zwei neue gravimetr. α -Bestimmungsmethoden wurden ausgearbeitet. Nach der einen, Minimimethode genannt, wird der Stoff mit Lauge von 12 g NaOH in 100 ccm behandelt, das in Lsg. gegangene wird mit derselben Lauge gewegewaschen, worauf die Lauge durch Waschen mit W. u. Säure entfernt wird. Nach der anderen, Alkoholmethode genannt, wird der Stoff mit Lauge von 18 Gewichtsprozent behandelt, das Gelöste wird mit gleicher Lauge gewegewaschen, wonach die Lauge zur Vermeidung des Durchgangs durch das Quellungs- u. Löslichkeitsmaximum bei 12 g NaOH in 100 ccm mit A. gewegewaschen wird. Ein gewöhnlicher Kunstseidezellstoff bleibt bei der Verarbeitung auf Kunstseide mit etwa 90% ungel. Diese Menge + der in der anhaftenden Lauge gel. Stoff gelangen zur Vorreife, in welcher etwa weitere 2% der Cellulose in Lsg. gehen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 120—24. 133—39. 151—57. 179—83. Skoghall, Schweden.) SÜVERN.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Jas. T. Donnelly, C. Hamilton Foott, Harald Nielsen und Joseph Reilly, *Einfluß vorheriger Oxydation auf die Destillationsprodukte der Kohle. I. Die Voroxydation der Kohle.* Es wurden zunächst Muster von oxydierten Kohlen zur weiteren Unters. nach verschiedenen Verf. vorbereitet. Kent-, Durham- u. Yorkshirekohlen werden gepulvert u. je $\frac{1}{2}$, 1 u. 2 Stdn. auf 150° bzw. 200, 250 u. 300° erhitzt, nachher bei 200° verkocht u. die Eig. der erhaltenen Kokse erörtert. — Sodann wurde Durhambokohle in einem näher beschriebenen App. mit O_2 6—7 Tage je 8 Stdn. bei 200° behandelt u. Gewichtszunahme, CO_2 , CO u. H_2O sowie Elementarzus. der Kohle vor u. nach dem Vers. bestimmt. Aus den tabellar. gegebenen Resultaten war keine Relation zwischen Oxydationsgrad u. Menge der Rk.-Prodd. abzuleiten. Für die weitere Unters. sollen die an der Rk. beteiligten Komponenten einzeln bestimmt werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 1—4.) NAPHTALI.

H. P. Hird, *Tiefstemperaturverkokung.* Nach dem Verf. des Vf. kann gewöhnliche u. gewaschene Kleinkohle in einer gut eisernen Retorte mittels einer Anzahl in der Mitte der Charge rotierender Schaufeln bei 600° verkocht werden, Überhitzung der Erstprodd. wird vermieden, so daß 20 gal. Öl pro t, von denen 15% als Motortreibstoff verwendbar sind (Phenolgeh. 35%) u. ein als rauchloser Brennstoff verwertbarer Halbkoks mit 8% flüchtigen Bestandteilen erhalten werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 30—32.) NAPHTALI.

E. Börnstein, *Die Bestandteile des Tiefstemperaturteers.* Die Befunde von MORGAN u. PRATT (C. 1927. I. 1253) bestätigen die früheren Angaben des Vf. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 1238), daß β -Methylantracen ein Bestandteil des Tiefstemperaturteers ist, was auch durch die neue Arbeit von Vf. u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 776) bewiesen wird. (Nature 121. 356—57. Berlin-Charlottenburg.) E. JOSEPHY.

Jacques Senart, *Gasfabrikation.* Ausführliche Beschreibung der neuzeitlichen Verf. u. Öfen zur Steinkohlendest. u. der bei diesem Prozeß entstehenden Prodd. (La Nature 1928. I. 154—61. 209—13.) BLOCH.

H. J. Rose, *Kohlenaufbereitung für Kokerei und Gasfabrikation.* (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 32—33.) NAPHTALI.

Rumpf, *Acetylenflaschen im Feuer. Ein Beitrag zur Frage der Explosionsgefährlichkeit von Stahlflaschen mit gelöstem Acetylen.* (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 159—60. — C. 1928. I. 1601.) BLOCH.

Edmund Laske, *Ursachen der vorzeitigen Erschöpfung der hannoverschen Erdöllager.* Die Ursachen liegen nach Ansicht des Vf. im vorzeitigen Verfüllen der scheinbar erschöpften Bohrlöcher, sowie in Bohrungen, die anstatt auf Grund bohrtechn. Erfahrungen auf die Angaben von Suchapp. angesetzt werden. Das in Sanden u. Sandsteinbänken abgelagerte Öl soll nach Erschöpfung der flachen Bohrlöcher durch Vertiefung gewonnen werden, die vertieften sollen nicht nach Erschöpfung verfüllt, sondern mit Kapsel über Tage verschlossen u. so für spätere Ölsammlungen offen gehalten werden. Auch Schachtbau statt Bohrsonden sowie Sprengungen werden in einzelnen Fällen empfohlen. (Petroleum 24. 426—27.) NAPHTALI.

Ewald Pyhälä, *Die Leichtölrückstände der Ölgasteere aus Solaröl (Gasöl) und aus Rohnaphttha.* Die aus dem Solaröl gewonnenen Leichtölrückstände enthalten terpeninähnliche KW-stoffe, firnisbildende Öle u. neutrale Harze. Diese fehlen in den aus Bakuer Rohöl stammenden Leichtölrückständen, die dafür Naphthalin, dessen Menge durch zersetzende Dest. gesteigert werden kann, enthalten. (Erdöl u. Teer 4. 146 bis 149.) TYPKE.

—, *Das Kaltasphalt-Verfahren.* Nach einem geschichtlichen Überblick wird das Verf. zum Straßenbau mit ca. 50% Bitumen enthaltenden wss. *Asphaltemulsionen* erörtert, das ohne Rücksicht auf feuchte Witterung u. ohne Erwärmung erfolgt u. durch feinste Verteilung bessere Imprägnierungsmöglichkeit gewähren soll. (Asphalt-Teerind. Ztg. 28. 418—22.) NAPHTALI.

Rudolf Knitsch, *Ölseparatoren zur Reinigung von Werkstatt- und Treiböl.* Es wird der „Westfalia“-Ölseparator, Hersteller Firma RAMESOHL & SCHMIDT A.-G., Öle, an Hand von 4 Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung besprochen. (Ztschr. Zuckerind. tschechoslov. Rep. 52. 342—44.) RÜHLE.

—, *Wiedergewinnung von gebrauchtem Öl.* Ein von der Sharples Speciality Co., Philadelphia entwickeltes Verf. besteht darin, das verunreinigte Schmieröl aus dem Motorgehäuse mit einer Klärfl., deren Zus. nicht bekannt gegeben ist, gemischt einer Zentrifuge zulaufen zu lassen, in der das Öl von der Klärfl. getrennt wird. Hierauf wird zur Entfernung der Brennstoffreste, mit direktem Dampf erhitzt, dann nochmals zentrifugiert. Eine Tabelle zeigt, daß D., Flammpunkt, Zündpunkt, Viscosität u. z. gereinigter Öle nicht wesentlich schlechter als ungebrauchtes Öl gleicher Sorte ist. (Auto-Technik 16. Nr. 19. 6.) NAPHTALI.

Typke, *Wiedergewinnung von gebrauchtem Öl.* Untor Bezugnahme auf vorst. referierte Mitt. wird das Fehlen von Angaben über Säurezahl, Asphalt- u. Aschgehalt u. Verkohlungsahl bemängelt u. auf die techn. u. wirtschaftlichen Schwierigkeiten des Problems hingewiesen. Solange keine einwandfreie Beschaffenheit des auf kostspieligerem Wege regenerierten Öls gewährleistet werden kann, genüge evtl. Filtrieren oder Zentrifugieren. (Auto-Technik 17. Nr. 5. 12.) NAPHTALI.

Harry Arndt, *Über Färben und Beizen der Hölzer.* Bericht über die in Verwendung stehenden Verf. u. Farbe- u. Beizmittel. (Kunststoffe 18. 10—12. 32—33. Dresden.) BL.

D. J. W. Kreulen, *Weitere Angaben zur Bestimmung der Aschenschmelzpunkte bei Steinkohlen.* (Vgl. C. 1928. I. 867.) Genauere Beschreibung der Einzelheiten des Verf. u. der verwendeten Geräte. (Chem. Weekbl. 25. 192—94. Rotterdam, Lab. v. Brandstof en Olieonderzoek „Glückauf“.) GROSZFIELD.

H. Schlüter, *Vereinheitlichung der Ölprüfungsverfahren.* Der bisherige Flammpunktsapp. mit offenem Tiegel wurde durch Festlegung der Thermometerstellung, Einführung senkrechter Flammenführung u. Metalltiegels, sowie Ersatz des Sandbades durch ein Luftbad verbessert. (Chem.-Ztg. 52. 261—64.) TYPKE.

F. J. Nellensteyn und J. P. Kuipers, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Asphalt.* Beschreibung des ultramkr. Bildes von Asphalt u. Teersorten in verschiedenen Lösungsm. Das Kunstprod. liefert das gleiche Bild wie Naturasphalt, wenn es zuvor mit feinverteilten Mineralstoffen (Zement) vermischt wurde. Trinidadasphalt ist nicht wegen seines kolloiden Füllstoffes überlegen. Das ultramkr. Bild von Asphalt u. dgl. hängt im wesentlichen von den Oberflächenspannungen von Lösungsm. u. Asphalt ab. Die Gleichsetzung der Bewertung der Löslichkeit von Kohlentee in CS₂ mit der von Petroleumasphalt darin ist unrichtig. (Chem. Weekbl. 25. 190—92. Delft, Rijkswegenbouwl.) GROSZFIELD.

E. H. Riesenfeld, *Kennziffer oder Siedezahl?* Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die der Ermittlung der Kennziffer gleichzeitig mit der Englerdest. entgegenstehen, empfiehlt Vf. die einfacher zu erhaltende Siedezahl, die auch an Hand von Formeln u. Tabellen (C. 1926. II. 2521) in die Kennziffer umgerechnet werden kann. (Auto-Technik 17. Nr. 5. 10.)

NAPHTAL.

E. S. Suffern, Verona, N. J., und **Gasifield Fuel Ltd.**, **H. E. Hazellhurst** und **O. Margetson**, London, *Ofen und Gaserzeuger*. Man führt pulverigen oder fl. Brennstoff in eine primäre Verbrennungskammer mit einer beschränkten Menge Luft ein, indem man sie durch eine Seitenwand derart einbläst, daß der Strom des brennenden Materials zurückkehrt u. rund um den Einführungsstrahl strömt. Die Gase können dann unmittelbar unter Luftzuführung verbrannt oder durch einen Abhitzekeßel geleitet u. schließlich gesammelt werden. (E. P. 284 738 vom 1/9. 1926, ausg. 1/3. 1928.)

KAUSCH.

G. Sauerbrey Maschinenfabrik Akt.-Ges., Staßfurt, *Destilliervorrichtung für feinkörnige Massengüter* nach Patent 456 891 mit mehreren nacheinander vom Gut überlaufenen Trommeln, 1. dad. gek., daß die Vorr. mehrere Trommeln in derartig schräger Lage übereinander enthält, daß das Gut von der Ablaufstelle einer Trommel unmittelbar auf die Auflaufstelle der nächsttieferen Trommel fällt. — 6 weitere Patentansprüche betreffen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 457 478 Kl. 10 a vom 9/10. 1923, ausg. 19/3. 1928. Zus. zu D. R. P. 456 891; C. 1928. I. 1988.)

KAUSCH.

International Combustion Engineering Corp., New York, übert. von: **Samuel Mc Ewen**, London, *Verkokung von zerteilten Brennstoffen*. Die gepulverten Brennstoffe werden suspendiert in einem h. elast. Mittel (Gas) in die Verkokungskammer eingeführt, das elast. Mittel wird abgezogen. Ein Teil des letzteren wird in die Kammer zurückgeleitet, ein anderer Teil mit einem geeigneten Brenngas gemischt in der Kammer verbrannt. (A. P. 1 648 856 vom 11/7. 1921, ausg. 8/11. 1927. E. Prior. 11/10. 1920.)

KAUSCH.

Karoline Dobbelstein, **Rolf Dobbelstein**, **Alinita Dobbelstein**, **Otto Dobbelstein** und **Irmgard Dobbelstein**, Essen, *Vorrichtung zum Trocknen und Verschwelven von Schuttgütern aller Art* nach Patent 455 679, 1. dad. gek., daß der innere Heizraum der ringförmigen Trommel durch strahlenförmig angeordnete Trennungswände in Kanäle unterteilt ist, die durch Öffnungen ihrer Wandung mit den Heizkammern u. außerdem in der Reihenfolge abwechselnd nur mit der Gaszuleitung oder nur mit der Gasableitung in Verb. stehen. — 5 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 457 382 Kl. 10 a vom 5/4. 1925, ausg. 15/3. 1928. Zus. zu D. R. P. 455 679; C. 1928. I. 1566.)

KAUSCH.

Paul Gloess und **Michel Marini**, Frankreich, *Emulsionen und andere Mischungen von Teeren, Bitumen, Ölen u. dgl.* Die Teere usw. werden mit Algin vermischt u. gegebenenfalls mit W. oder anderen Stoffen zu Emulsionen u. dgl. verarbeitet. Die Erzeugnisse sind beständiger, bildsamer, klebkräftiger usw. als alginfreie Massen. Besonders wertvoll sind alginhaltige Teer-, Pech- oder Asphaltemulsionen für Straßenbauzwecke. (F. P. 633 687 vom 6/9. 1926, ausg. 2/2. 1928.)

KÜHLING.

Joseph Trautmann, Deutschland, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle*. Kohlendestillationsgase werden nach Befreiung von Katalysatorgiften unter Zusatz von anderen Gasen, wie H_2 , CO , Wassergas oder überhitztem Dampf, in Ggw. von Katalysatoren in fein verteiltem Zustande, wie Zn , Sn , Ni , in ölige KW-stoffe übergeführt. Die Zusatzgase können auch bereits in den Schmelofen eingeführt werden u. dieser so mit einem Wassergasgenerator verbunden werden, daß dessen Wärme zur Beheizung des Schmelofens dient. (F. P. 633 945 vom 5/5. 1927, ausg. 6/2. 1928. D. Prior. 11/6. 1926.)

DERSIN.

Daniel Florentin, **André Kling** und **Camille Matignon**, Frankreich, Seine, *Überführung schwerer Kohlenwasserstoffe in leicht siedende durch Druckhydrierung*. Das Verf. des Hauptpatentes wird auf die Überführung von Phenolen, Kresolen, Teeren in die entsprechenden Benzol-KW-stoffe ausgedehnt. Die Phenole werden mit H_2 in Ggw. eines dehydrierenden Katalysators wie Al_2O_3 , ThO_2 behandelt. Bei der Verarbeitung von Tieftemperaturteer kann man mit einem Gemisch von dehydrierenden u. substituierenden Katalysatoren arbeiten, — nach Beispiel 2 mit $Al_2O_3 + AlCl_3$ — wobei sich die Hydrierung in 2 Phasen vollzieht, die auch nacheinander bei verschiedenen Temp. vorgenommen werden können, indem man zuerst mit dem 1., dann mit dem

2. Katalysator behandelt. 2 Beispiele. (F. P. 32 521 vom 23/10. 1926, ausg. 24/1. 1928. Zus. zu F. P. 608 560; C. 1927. II. 529.)

DERSIN.

Société Internationale des Procédés Prudhomme, Frankreich, Seine, *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Schwelgasen bei gewöhnlichem Druck und ohne Katalysatoren*. Die bei der Dest. oder Verschwelung minderwertiger Brennstoffe, wie Braunkohle, Torf, Schiefer, erhaltenen Gase werden durch einen Kondensator von den über 400° sd. Bestandteilen befreit, entschwefelt u. darauf mit H₂, Wassergas oder Restgasen des Verf. bei einem Überdruck von einigen cm Wassersäule in einem App. hydriert, der aus einer vertikalen Rk.-Kammer besteht, deren Wände von zahlreichen Löchern durchsetzt sind, u. die von einem Ring von Kammern umgeben ist, die auf gelochten Blechen katalyt. wirkende Stoffe, Metalle oder Oxyde, besonders Ni, V, oder NiO auf Trägern wie Bimsstein, enthalten. Durch die Katalysatorkammern werden die Hydriergase den Schwelgasen in der Reaktionskammer zugeleitet. Durch Einw. der Katalysatoren werden die Hydriergase atomisiert, so daß die Hydrierung der Schwelgase bewirkt wird, ohne daß diese mit dem Katalysator in Berührung kommen. (F. P. 633 112 vom 3/8. 1926, ausg. 21/1. 1928.)

DERSIN.

Internationale Bergin Compagnie voor Olie en Kolen Chemie, Luxemburg, *Reinigung und Hydrierung von schweren Mineralölen, Teeren und Kohlensuspensionen in Ölen*. Man führt zunächst eine rohe Befreiung der Öle von O₂, N₂- u. S-haltigen Verb. durch Erhitzen mit starken Alkalien oder Erdalkalien unter Wasserstoffdruck durch, worauf die Raffination durch Behandeln mit metall. Na unter Wasserstoffdruck erfolgt. — Beispiel 1: Rohanthracen mit 65% Geh. wird mit 5% NaOH bei 400° u. H₂ unter Druck behandelt. Durch Dest. wird ein Zwischenprod. hergestellt u. dieses unter Zusatz von 3—5% Na hydriert. Man erhält ein Gemisch der höheren hydrierten Verb. des Anthracens, das frei von Carbazol ist. — Beispiel 2: Ein durch Kohledruckhydrierung erhaltenes Rohschmieröl wird mit KOH bei 400° unter H₂-Druck behandelt, wodurch die harzbildenden Stoffe zerstört werden. Das gewaschene u. getrocknete Rohprod. wird mit Na raffiniert. — Man kann den Alkalien u. Erdalkalien auch noch poröse Stoffe, wie Fullererde oder auch Metalloxyde zusetzen, u. in kontinuierlicher Weise arbeiten, wenn man mehrere in Serie geschaltete Autoklaven benutzt. (F. P. 32 509 vom 7/7. 1926, ausg. 24/1. 1928. Zus. zu F. P. 559 787; C. 1924. II. 1998.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Richard W. Hanna**, Piedmont, Calif., *Kontrolle der zersetzenden Destillation des Petroleumöles*. Man dest. ein Öl unter der erforderlichen Temp. u. dem notwendigen Druck. Die Verdampfungsprod. werden durch ein Dreistufentrennsystem unter dem Druck der Crackrk. in der ersten Stufe geleitet. In der ersten Stufe steigen die Dämpfe aufwärts durch einen Regen des zu verrackenden u. des zurückfließenden Öles der zweiten Stufe, u. in der zweiten Stufe durch einen Regen des Kondensats der dritten Stufe. In der dritten Stufe werden die Gase auf die gewünschte Temp. gekühlt. (A. P. 1 658 241 vom 12/2. 1923, ausg. 7/2. 1928.)

KAUSCH.

William H. Ellerington, Naples, New York, V. St. A., *Reinigung von gebrauchtem Schmieröl*, insbesondere Autoöl, durch Behandlung mit Seife, Na-Silicat u. Talkpulver. Die Seife wird hergestellt aus Palmöl oder Baumwollsaatöl u. Natronlauge. — Z. B. werden zu 25 kg gebrauchtem Schmieröl 5 kg Seife zugesetzt, hergestellt aus 1350 Teilen Palmöl u. 240 Teilen NaOH (94% ig.) in 480 Teilen W. gel.; nach gutem Verühren werden 240 Teile Na₂SiO₃ u. 240 Teile Talkpulver hineingerührt. Das gereinigte Öl setzt sich in 2—14 Tagen ab u. wird durch Abhebern von dem Bodenschlamm getrennt. (A. P. 1 662 701 vom 23/1. 1926, ausg. 13/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Leo Patrick Curtin, V. St. A., *Holzkonservierung*. Man imprägniert die Hölzer mit einer Lsg. von in W. l. Verb., z. B. Zn-Salze neben As₂O₃, so daß sich unter Einw. der Luft im Holz oder auf seiner Oberfläche unl. Verb., z. B. Zn-metaarsenit, Zn(AsO₂)₂, abscheiden, welche eine starke antisept. Wrkg. ausüben. (F. P. 633 302 vom 25/4. 1927, ausg. 27/1. 1928.)

SCHÜTZ.

Gilbert Gunn, England, *Konservierung von Holz, Bauholz u. dgl.* Man imprägniert das Holz usw. mit einer durch rohe Holzessigsäure angesäuerten wss. Lsg. eines Dichromates, z. B. K₂Cr₂O₇ (5,6%) u. eines Cu-Salzes, z. B. CuSO₄ (5,6%), worauf man es mit einem Pflanzenextrakt, z. B. von Quebracho (0,25%) behandelt, welcher mit den bzgl. Salzen unl. Verb. eingeht. Um die Imprägnierungsmittel zu fixieren, unterwirft man das imprägnierte Holz noch der Einw. von gesätt. Dampf. (F. P. 632 917 vom 16/4. 1927, ausg. 18/1. 1928.)

SCHÜTZ.

Louis Bringer, Frankreich (Seine), *Verfahren und Vorrichtung zum Konservieren von Holzpfählen*. Man unterwirft die Hölzer einem starken Temperaturwechsel gemäß dem Verf. des Hauptpatentes in einem Schüttelautoklaven. (F. P. 32 625 vom 13/12. 1926, ausg. 14/2. 1928. Zus. zu F. P. 600 696; G. 1927. I. 1397.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Pilze*, besonders zur Holzkonservierung, bestehend in der Verwendung von Nitrosophenolsalzen. — Die I. Salze von Nitrosophenolen üben auf das Wachstum schädlicher Pilze eine sehr erhebliche hemmende Wrkg. aus u. schädigen andererseits die lebenden Organe höherer Pflanzen wenig. Z. B. imprägniert man Kiefernholz mit einer 3⁰/₀₀ig. wss. Lsg. von *p-Nitrosophenol-Na* bzw. einer 1,5⁰/₀₀ *p-Nitrosophenol-Na* u. 7,5⁰/₀₀ *NaF* enthaltenden wss. Lsg. in üblicher Weise unter Anwendung von Vakuum u. Druck. Das Holz ist gegen Pilzbefall immun. Das *p-Nitrosophenol-Na* läßt sich durch die gleiche Gewichtsmenge der *Na-Salze* des *4-Nitroso-1-oxo-3-methylbenzols*, des *1-Nitroso-2-oxynaphthalins* oder des *Dinatriumsalzes* der *1-Nitroso-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* ersetzen. (D. R. P. 456 848 Kl. 451 vom 2/11. 1923, ausg. 2/3. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Waclaw Iwanowski und **Josef Turski**, Polen, *Anwendung chlorierter Phenole zur Imprägnierung von Holz und anderen Pflanzenstoffen*. Man benutzt die *Di-, Tri-, Polychlorsubstitutionsprod.* der Phenole u. ihrer Homologen in wss. Lsg. entweder allein oder in Mischung mit anderen antisept. Mitteln. Es genügt zur Imprägnierung eine 0,07—0,1⁰/₀ig. Lsg. Es lassen sich auch *Chlornitrophenole* u. die *Kondensationsprod.* von chlorsubstituierten Phenolen mit *AsCl₃* verwenden. (F. P. 634 106 vom 10/5. 1927, ausg. 9/2. 1928.) SCHÜTZ.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

O. Gerngroß, *Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei-Chemie und -Technik*. Zusammenfassender Bericht über Entw. der Chemie u. Technik der Gerberei in den letzten Jahren. (Ztschr. angew. Chem. 41. 221—26. 254—62. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) BLOCH.

Mario Geronazzo, *Analytische Kontrolle der Sulfoöle, welche in der Gerbindustrie Verwendung finden*. Forderung der Aufstellung von einheitlichen Analysemethoden für Sulfoöle. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 136—38.) GRIMME.

—, *Fortschritte auf dem Gebiete der Ledertrocknung*. Bei der beschriebenen „Umluftstufentrocknung“ für Sämisch- u. Glacéfelle werden die Häute mechan. durch Trockenkanäle bewegt, wo sie angewärmten Kreisluftströmen ausgesetzt sind, die durch „Patent-Umluft-Zellengebläse“ hervorgerufen werden. Die Felle werden in fast gesättigter Luft langsam angewärmt; dann nimmt das Trockenvermögen der Luft langsam zu. Gegen Ende der Trocknung befinden sich die Häute in etwas angesätt. Luft bei gleichzeitigem Abfallen der Temp. Die Anlage ist auch für kleinere Betriebe empfehlenswert. (Ledertechn. Rdsch. 19 [1927]. 243—46.) RIESS.

Friedrich Riedig, *Über Absaugeanlagen in der Lederindustrie*. Der für die Beseitigung von Gasen u. Staub in Gerbereien empfohlene „Vakuumlüftungseinsatz“, der auf den Dächern angebracht wird, beruht darauf, daß der Wind auf der Anfallseite durch die mit der Hohlseite nach außen gerichteten Lamellen abgewiesen wird, während auf der Gegenseite eine gewisse Luftleere entsteht, die die gashaltige Luft aus den Räumen entfernt. Zur Beseitigung des Staubes bei der Lederbearbeitung genügt diese Einrichtung nicht; hier sind noch Entstaubungsturbinen mit zugehörigem Zentrifugalabscheider nötig. (Ledertechn. Rdsch. 19. 220—21.) RIESS.

Gebhardt Bumcke, *Eine Studie über sulfurierte Öle und ihre Einwirkung auf Leder*. Vf. untersuchte 4 sulfurierte Öle, von denen die beiden ersten dunkle, fleckige Leder (wie verbrannt) gaben, während die beiden anderen normale Leder lieferten. Die beiden ersten Öle waren sulfurierte Lebertrane, Öl 3 sulfuriertes Öl mit ca. 50% Unverseifbarem u. Öl 4 war ein mäßig sulfurierter Tran. Durch Vermischen der ersten beiden Öle mit der 4-fachen Menge Mineralöl konnten diese auch brauchbar gemacht werden. Vf. berechnet nun aus der Analyse der Öle, daß bei einer völligen Abspaltung der organ. gebundenen Schwefelsäure in der Hitze die beiden ersten Öle einen Überschuß an freier Säure enthalten würden, Öl 3 nur einen geringen Überschuß an Säure enthielte u. Öl 4 sogar einen Alkaliüberschuß. Vf. kommt zu dem Schluß, daß der Sulfurierungsgrad nicht allein die Güte eines Öles ausmacht,

sondern daß auch Neutralisationsgrad u. Mineralölgeh. maßgebend sind. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22 [1927]. 621—35.) RIESS.

G. Baggini und L. Chiesa, *Der Einfluß der verschiedenen Methoden der Kalkbehandlung auf die physikochemischen Charakteristika des Leders bei der Tanningerbung.* Auf Grund eingehender Verss. kommen Vff. zu folgenden Ergebnissen. Kalkung mit reinem Kalk gibt Leder mit niedriger D., beträchtlicher Schwellung, geringer Undurchlässigkeit, guter Fettaufnahmefähigkeit, guter Reißfestigkeit u. Dehnbarkeit. Kalkung mit CaS gibt Leder mit n. D., mittlerer Undurchlässigkeit u. Feuchtigkeit, n. Aschengehalt, guter Reißfestigkeit u. n. Dehnbarkeit. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 113—24. Turin.) GRIMME.

Giuseppe Antonio Bravo, *Über die chemischen Bestandteile und gerbenden Substanzen der Birkenrinde.* Zusammenstellung der Angaben des Schrifttums über die Chemie der Birkenrinde u. ihre Geeignetheit als Gerbstofflieferant. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 125—30. Turin.) GRIMME.

Andrea Ponte, *Geschwüre und Gerbung.* Die Gefahren der Ausbreitung von Furunkulose durch Gerbereiabwässer u. Abwehrmaßnahmen werden beschrieben. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 131—35. Mailand.) GRIMME.

Giuseppe Antonio Bravo, *Die Bedeutung des Symbols p_H und die Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen.* Die Bedeutung von p_H u. die wichtigsten Methoden zu ihrer Best. werden eingehend beschrieben. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 6. 10—31.) GRIMME.

M. C. Brown, *Standardisierung der Häute.* Das Komitee für Häute- u. Fellkonservierung in Washington stellt ein Programm auf zur Bezeichnung u. Klassifizierung der Häute u. zur Ausrottung der Insektenkrankheiten, der mechan. Verletzungen u. Brandmäler. Den mit den einzelnen Aufgaben betrauten Bureaus sollen Führer anderer interessierter Organisationen zur Seite gestellt werden. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22 [1927]. 639—43.) RIESS.

Augusto Gansser, *Über den Schutz und die Wertbestimmung von Häuten.* Sammelbericht über die Ursache der Beschädigung u. des Verderbens von Häuten, Konservierungsmethoden, Bekämpfung von schädigenden Parasiten, Vorschläge zur einheitlichen Wertbest. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 67—87.) GRIMME.

Stefano Camilla, *Die Vorbehandlung mit leicht chromiertem Hautpulver beeinflusst nicht die genaue Bestimmung der Nichtgerbstoffe nach der modifizierten Schüttelmethode Baldracco-Camilla.* Wenn bei der Auswahl des Hautpulvers genau auf p_H geachtet wird u. die Chromierung so ausgeführt wird, daß p_H nicht zur sauren Seite umschlägt, gibt die Methode BALDRACCO-CAMILLA einwandfreie Resultate. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 108—12. Turin.) GRIMME.

A. Gansser, *Zur Vereinheitlichung der Analysenmethoden in der Lederchemie.* (Die Verhandlungen zwischen den einzelnen internationalen Vereinigungen.) Bericht über die eingesetzten Kommissionen u. deren Arbeitsprogramm. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 48—51. Mailand.) GRIMME.

H. C. Reed, *Bericht des Komitees für vergleichende Gerbstoffanalyse.* Die Verss. betrafen das Abkühlen bei der Herst. der Gerbstofflsgg. Bei Quebrachoextrakt wurde nach der amerikan. Methode als Durchschnitt zahlreicher Analysen bei langsamem Abkühlen 71,03% Gerbstoff, bei raschem Abkühlen 71,84% gefunden; die internationale offizielle Methode ergab 71,74% Gerbstoff. Der untersuchte Valoneaextrakt gab für die ALCA-Methode u. die neue internationale Methode prakt. dieselben Werte. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22 [1927]. 635.) RIESS.

—, *Internationale Methode zur quantitativen Analyse von Gerbstoffen.* Genauer Wortlaut der vom 1. Januar 1928 gültigen internationalen Analysenmethode für Gerbstoffe. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 6. 2—9.) GRIMME.

Roberto Lepetit, *Verbesserungen der Methode zur Identifizierung vegetabilischer Gerbextrakte mittels Färbung auf gebeizte Haut.* Mittels der PAESSLERSCHEN Methode der Ausfärbung auf gebeizte Haut lassen sich die hauptsächlichsten Gerbstoffe in drei Klassen gruppieren: 1. Gallen. Kein Unterschied zwischen n. u. sulfitiertem Extrakt; 2. Valonen, Kastanien. Helle Färbung mit Al des n. Extrakts, Umschlagen in dunkel nach dem Sulfitieren, aber nicht gelb, 3. Myrobalanen, Sumach. Gelbliche Färbung mit Al des reinen Extraktes, Farbvertiefung nach dem Sulfitieren. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 5 [1927]. 61—66. Mailand.) GRIMME.

Heinrich Rheinboldt und **Heinrich Breuer**, Bonn a. Rh., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, darin bestehend, daß man die Blöße entweder nach einer Vorbehandlung mit eiweißfallenden Stoffen in schwach alkal. oder neutrale wss. Lsgg. natürlicher oder synthet. Humusstoffe einbringt u. diese durch eine Nachbehandlung mit Säuren, Salzen oder einer Kombination von Salz u. Säure in der Hautfaser fixiert oder die Hautblöße unmittelbar mit einer mit eiweißfallenden Stoffen versetzten alkal. oder neutralen Humussäurelsg. behandelt. — Als eiweißfallende Stoffe eignen sich hier Hg-, Cu-Salze, Cr-Alaun, CH₂O, Phenole u. Phenolate, Pikrate, Nitrit u. CH₃CO₂H, K₄Fe(CN)₆ u. CH₃CO₂H, sämtliche natürlichen pflanzlichen, sowie synthet. Gerbstoffe. Soweit diesen Stoffen selbst eine Gerbwirkg. zukommt, kann ihre Konz. so gering gewählt werden, daß durch ihre alleinige Einw. nahezu kein Leder erzielt wird. Durch das Verf. wird eine wesentliche Beschleunigung des Gerbevorganges (gesamte Gerbdauer ca. 48 Stdn.) u. eine schnelle Aufnahme der an sich nicht oder nur wenig gerbend wirkenden alkal. oder neutralen wss. Huminsäurelsgg. durch die Haut ermöglicht. Z. B. wird die in üblicher Weise zubereitete Blöße ca. 12 Stdn. in ein Bad von verd. wss. HgCl₂, bzw. CH₂O-, bzw. Cr-Alaunlsg., bzw. von verd. wss. Lsg. eines vegetabil. Gerbstoffs, wie *Quebracho*, *Tannin*, *Sumach*, gebracht u. darauf unmittelbar in eine schwach alkal. oder neutrale Humussäurelsg. von 1—10° Bé. (wie *Kasseler Braun*, *erdige Braunkohle* des rhein. Beckens, *Fichtelit* oder *Torf*), worin sie verbleibt, bis sie vollkommen von der braunen Lsg. durchtränkt ist (je nach Dicke der Haut 12—24 Stdn.). Danach kommt die Haut, nach oberflächlichem Abspülen mit W., kurze Zeit in ein Bad von NaCl, W. u. etwas H₂SO₄, wird gespült u. getrocknet. — Oder man gibt zu einer alkal. oder neutralisierten Humussäurelsg. von ca. 3° Be. etwas 40%ig. CH₂O-Lsg. u. bringt in dieses Bad die unvorbehandelte Blöße ein, in dem sie ca. 12—24 Stdn. verbleibt, bis sie vollkommen von der braunen Lsg. durchdrungen ist. Die Nachbehandlung erfolgt entweder mit NaCl-Lsg. + verd. H₂SO₄ oder mit verd. Säure (Oxalsäure + H₂SO₄ in starker Verd. mit W.), bzw. mit einer 2—3%ig. Lsg. eines synthet. Gerbstoffs, wie der Kondensationsprodd. aus *Phenolsulfonsäuren* oder sulfonierten arom. KW-stoffen u. CH₂O, bzw. mit vegetabil. Gerbstoffen von 1—2° Bé., wie *Quebracho* oder *Sumach*. (D. R. P. 453 435 Kl. 28a vom 13/2. 1926, ausg. 6/12. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Maschinenfabrik Turner A.-G., Frankfurt a. M., und **Paul Schneider**, Homburg v. d. H., *Verfahren zum Haarlässigmachen von tierischen Häuten und Fellen, insbesondere von Schaffellen, für die Gerbung*, dad. gek., daß Enthaarungsmittel, wie Na₂S, (NH₄)₂S oder NH₃, in wss. Lsgf. in einer geschlossenen Kammer unter gleichzeitigem Absaugen der gebildeten Dämpfe in dünner Schicht auf die Fleischseite des Felles oder der Haut aufgespritzt werden. — Die in sehr feiner Verteilung auf die Haut gesprühte Lsg. durchdringt diese in wenigen Minuten. Das Haar kann sofort entfernt werden, noch bevor es Zeit hatte, die Schwödefl. in sich hochzuziehen; es zeigt daher die Schädigungen des nach früheren Verf. gewonnenen nicht mehr. Vielmehr wird es in seiner natürlichen Glätte, in voller Stärke u. vollem Gewicht erhalten. (D. R. P. 452 578 Kl. 28a vom 11/9. 1924, ausg. 14/11. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Carl Höper, Oyten, Achim, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Leder*, dad. gek., daß die Blöße zunächst mit einer Na₂S₂O₃-Lsg. u. dann mit einer Brühe aus K₂Cr₂O₇, FeSO₄, ZnSO₄ u. HCl behandelt wird, worauf eine Nachbehandlung mit Na₂CO₃-Lsg. u. NH₃ folgt. (D. R. P. 457 818 Kl. 28a vom 30/5. 1926, ausg. 24/3. 1928.) SCHOTTL.

Henry Welti, Basel, *Verfahren zur Herstellung von schwarzem oder farbigem Oberleder*. Ganz oder teilweise mineral. gegerbte Felle u. Häute werden in nassem Zustande mit einer wss. Emulsion, die in feinsten Verteilung ein glanzerzeugendes Wachs oder einen Wachs enthaltenden Stoff enthält, in der Flotte durch u. durch imprägniert. Die Emulsion wird nach bekanntem Verf. mit oder ohne Zusatz von Emulsionsmitteln aus *Montan-*, *Bienen-*, *Carnaubawachs* oder auch *Walrat* hergestellt. Das mit der Emulsion behandelte Leder kann im übrigen in üblicher Weise gegerbt, gefettet u. gefärbt werden. Man erzielt durch Abreiben oder Bürsten einen guten Glanz auf der Oberfläche des so behandelten Leders. (Schwz. P. 121 819 vom 13/2. 1926, ausg. 1/8. 1927.) GARVE.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Herstellung von Sulfonsäuren aus den sauren Bestandteilen hochmolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe*. (D. R. P. 458 250 Kl. 12q vom 22/7. 1919, ausg. 2/4. 1928. Zus. zu D. R. P. 386 297; C. 1924. I. 2661. — C. 1921. IV. 547 [E. P. 148 738].) SCHOTTLÄNDER.