



## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Georg Lockemann**, *Ernst Beckmann (1853—1923)*. Nachruf auf den am 12. Juli 1923 verstorbenen bekannten Chemiker ERNST BECKMANN. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. Abt. A. 87—130.) PFLÜCKE.

**Paul Pfeiffer**, *Alfred Werner*. Lebensbeschreibung u. Übersicht über die Arbeiten von A. WERNER. (Journ. chem. Education 5. 1090—98. Bonn, Univ.) POETSCH.

**Eugen Rabinowitsch**, *Physikalische Methoden im Chemischen Laboratorium*. IV. *Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung*. I. (III. vgl. GEHLEN, C. 1928. II. 737.) Zusammenfassender Bericht über die Grundlagen der Theorie der Atom- u. Bandenspektren sowie besonders über die spektroskop. Best. der *Ionisierungswärmen* der Atome u. der *Dissoziationswärmen* der Molekeln. (Ztschr. angew. Chem. 41. 555—61.) RABINOWITSCH.

**Eugen Rabinowitsch**, *Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium*. VII. *Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung*. II. Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassender Bericht über die spektroskop. Entdeckung neuer Molekelarten (*zweiatomige Molekeln der Metalle u. des He*, Hydride, Oxyde usw.), über die spektrale *Unterscheidung polarer und unpolarer Molekeln* sowie über einige neue Erfolge der Spektralanalyse (Erklärung der Stern- u. Nebelspektren, Fortschritte der chem. Spektralanalyse). (Ztschr. angew. Chem. 41. 1021—28.) RABINOWITSCH.

**Erich Thilo**, *Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium*. VIII. *Elektrische Titrationmethoden*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassender Bericht über die potentiometr. u. konduktometr. Analysenmethoden. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1057—61.) RABINOWITSCH.

**A. F. Richter**, *Die Multivalenz*. Es wird der Einfluß der Stabilitätsverhältnisse der erstrebten Elektronenkonfigurationen auf die Größe der Ablösarbeiten der Valenzelektronen diskutiert. Ausgehend von der Auffassung der Atome als Verb. 1. Ordnung werden in Analogie zu den Modellen der koordinativ gesätt. Verb. stat. chem. Modelle der Atome gegeben, die als Darst. des mittleren dynam. Verh. der Atome im Normalzustand aufgefaßt werden können. Da die Größe der Ablösarbeiten im negativen Gliede der Bildungswärme erscheint, wird verständlich, daß sie den Chemismus, die Multivalenz der Elemente mitbestimmt. Die negative Valenzfunktion, die Polarvalenz wird durch die positive Wärmetönung gekennzeichnet. Diese Annahme führt auf Grund der Modellvorstellung u. roher Berechnung der potentiellen Energie der Ionen zur Abweisung der Existenz des multivalenten K u. N<sup>'''</sup>-Ions. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 444—60. Brünn.) LESZYNSKI.

**G. Tammann und M. Elizabeth Pillsbury**, *Über die Viscositätsisothermen binärer Mischungen*. Das große Erfahrungsmaterial über die Viscositätsisothermen binärer Mischungen wird unter zusammenfassenden Gesichtspunkten geordnet. Aus bisher von zahlreichen Autoren ausgeführten Messungen sind Viscositätsisotherme u. Zustandsdiagramme für 56 binäre Mischungen bekannt. Diese lassen sich in 4 Hauptgruppen einreihen: 1. Auf der Isotherme der Viscosität u. auf der Schmelzkurve tritt ein Maximum auf. Beide Maxima können a) zusammenfallen, b) gegeneinander verschoben sein. 2. Auf der Viscositätskurve findet sich kein Maximum, u. aus dem Zustandsdiagramm folgt, daß aus den binären fl. Mischungen keine Verb. kristallisieren. 3. Aus den binären Mischungen kristallisiert eine Verb., aber auf der Viscositätskurve findet sich kein Maximum. Die Abstände der Viscositätsisotherme von den Geraden, welche die Viscositätswerte beider Komponenten verbinden, haben mindestens bei tieferen Temp. ein Maximum, doch stimmt die Zus., bei der das Maximum liegt, mit der der Verb. nicht überein. Es ist fast immer nach der Seite der Komponente mit größerer Viscosität verschoben. 4. Auf der Viscositätskurve findet sich ein ausgesprochenes Maximum, aber aus dem Zustandsdiagramm folgt,



daß eine Verb. zur Krystallisation nicht gelangt. — Es werden weiter Vers. mitgeteilt über die spontane Krystallisation in den Mischungen mit dem Maximum der Viscosität. Untersucht werden verschiedene Mischungen von *Methylalkohol*, *Essigsäure*, *Propionsäure* u. *Äthylalkohol* mit *Wasser*. Für die *A.-W.*-Mischungen liegt das Maximum auf den Viscositätsisothermen bei +50° bei 50% A. u. bei 0° bei 39%, entsprechend der Zus. des Hydrates  $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 243—55. Göttingen, Chem.-physik. Inst., Univ.) CREMER.

**A. Smits**, *Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien*. I. Es wird das Problem der binären Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien thermodynam. behandelt u. gezeigt, daß man verschiedene Typen von zurücklaufenden Schmelzlinien annehmen muß. Zwei von diesen sind bereits experimentell nachgewiesen. Der eine Typus wird durch das System *A.-Anthrachinon* u. der andere durch das System *W.-Natriumsulfat* vertreten. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 63—72. Amsterdam, Labor. f. allgem. u. anorgan. Chem.) CREMER.

**A. Smits** und **W. M. Mazee**, *Systeme mit zurücklaufenden Schmelzlinien*. II. *Das System Wasser-Natrium-Selenat*. (I. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an das schon früher studierte System  $H_2O-Na_2SO_4$  werden die Systeme  $H_2O-Na_2SeO_4$  u.  $H_2O-MgSO_4$  untersucht, von welchen das erste eine zum Teil zurücklaufende kontinuierliche Schmelzlinie mit einer vertikalen Tangente, u. das letztere eine rücklaufende Schmelzlinie mit einem krit. Endpunkt besitzt. Eine Schmelzlinie unter dem Dampfdruck mit zwei vertikalen Tangenten, welche theoret. möglich wäre, ist bisher noch nicht gefunden worden. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 73—84. Amsterdam, Labor. f. allgem. u. anorgan. Chem.) CREMER.

**Sam Lenher** und **Hans Joachim Schumacher**, *Bromphosgen*. I. *Der thermische Zerfall. Eine Wandreaktion erster Ordnung*. Es werden orientierende Vers. mit  $CO$  u.  $Br_2$  im Dunkeln u. im Licht ausgeführt, um die Bildungsgeschwindigkeit von  $COBr_2$  aus den Komponenten u. die Lage des therm. u. des Lichtgleichgewichts kennen zu lernen. Es wird weiter der therm. Zerfall des  $COBr_2$  untersucht u. die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche u. dem Material des Rk.-Gefäßes, sowie von der Konz. der Rk.-Prodd. u. von Fremdgasen bestimmt. Es ergibt sich, daß der therm. Zerfall des *Bromphosgens* eine Wandrk. erster Ordnung ist. Er ist unabhängig von zugesetzten Gasen. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist in *Natriumglas* kleiner als in *Borosilicatglas* u. in *Quarz* erheblich größer als in beiden. Bis 150° ist das *Bromphosgen* in allen Gefäßen prakt. beständig. Der Temp.-Koeffizient der Rk. beträgt in Borosilicatglas bei 210—230° 1,8 pro 10° Temp.-Erhöhung. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 85—101. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) CREMER.

**John D. Strong**, *Zugspannungskurven für plastischen Schwefel und Rohkautschuk bei verschiedenen Temperaturen*. Rohkautschuk u. plast. S haben sowohl elast. als auch plast. Eigg.; ein auf diese Substanzen ausgeübter Zug verursacht erstens eine reversible (elast.), zweitens eine irreversible (plast.) Deformation. Um die Zugspannungsdiagramme darstellen zu können, muß man eine plast. Deformation ausschließen. Dazu verwendet Vf. Apparaturen, die gestatten, die Belastung hinreichend rasch anzulegen, u. die die Last sowie die dadurch erzeugte elast. Spannung automat. registrieren. Auf diese Weise wird die Messung so schnell ausgeführt, daß Vf. glaubt annehmen zu können, die plast. Deformation sei, da sie Zeit beansprucht, bis auf wenige % aus seinen Werten ausgeschaltet. Die für die beiden Substanzen erhaltenen Diagramme zeigen eine gewisse, wenn auch geringe Ähnlichkeit miteinander in Form u. Temp.-Abhängigkeit. (Journ. physikal. Chem. 32. 1225—30. Schenectady, New York.) STAMM.

**Annie Millicent King**, *Der Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Gelatinierungsmitteln*. Es wird die Krystallisationsgeschwindigkeit von *Benzophenon*, *Phenylurethan*, *Diphenylurethan* u. *Formanilid* bei verschiedenem Geh. an *Nitrocellulose* untersucht. Unveröffentlichte Daten von **C. H. Harvey** an 0,2%ig. Nitrocellulose, in *o-Tolylurethan*, *Triphenylphosphat*, *Äthylphenylurethan* u. *Benzylformanilid* werden mitgeteilt. Die Schutzwirkg. der Nitrocellulose steigt linear mit der Konz. u. nimmt parallel mit dem nach techn. Erfahrungen beurteilten Gelatinierungsvermögen der Lösungsm. zu. Diphenylurethan u. Phenylurethan treten in 3, Triphenylphosphat u. Formanilid in 2 verschiedenen Modifikationen auf, deren Krystallisationsgeschwindigkeit durch Nitrocellulose in verschiedener Weise beeinflußt wird. Die Temp. maximaler Krystallisationsgeschwindigkeit wird durch die Ggw. von Nitrocellulose nicht verändert. Kleine Mengen von Verunreinigungen scheinen ohne Einfluß zu sein. (Trans. Faraday Soc. 24. 453—62. Univ. of Bristol.) KRÜ.



I. Krassikow und I. Iwanow, *Über die Löslichkeit von Salzen in gesättigten Lösungen anderer Salze.* (WeiBruss. Staatl. Akad. für Landwirtschaft, Lab. für anorgan. Chemio. 23 Seiten Sep. — C. 1928. II. 1417.) RÖLL.

Sam Lenher und Farrington Daniels, *Intensives Trocknen von Flüssigkeiten.* H. B. BAKER (C. 1922. III. 1077) fand eine starko Veränderung der physikal. Konstanten (Kp. usw.) von organ. Fl. nach mehrjährigem Trocknen über  $P_2O_5$  in zugeschmolzenen Röhren. Zur Nachprüfung wurde eine Reihe von solchen Röhren mit Bzl. u.  $CCl_4$  zugeschmolzen. Nach  $4\frac{1}{2}$  Jahren wurden 3 davon geöffnet. Keine Erhöhung des Kp. konnte festgestellt werden, dagegen neigte die Fl. zur Überhitzung. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 606—09. Dep. of Chem., Univ. of California.) RABINOWITSCH.

N. Jefremow, *Physikalisch-chemische Untersuchungen im Gebiete der höheren Fettsäuren. I. Die thermische Analyse der Fettsäuren. A. Die binären Systeme Tristearin + Tripalmitin und Stearin + Palmitinsäure.* Der F. u. E. der höheren Fettsäuren (u. vor allem der Stearin- u. Palmitinsäure) ist der gleiche. Die von zahlreichen Autoren erhaltenen Unterschiede rühren von der Unvollkommenheit der Experimente her (schwer zu vermeidende Unterkühlung ungenügende Reinheit der Präparate). Das Gleichgewicht im System Stearinsäure + Palmitinsäure wird in der Literatur nicht richtig behandelt. Im Gegensatz zu den Diagrammen von DE WISSER, KARLIFANTI u. LEVY-MALVANO ist das vom Vf. gefundene Temp.-Konz.-Diagramm von großer Einfachheit u. die Komponenten des Systems geben ein charakterist. Diagramm ununterbrochener fester Lsgg. mit einem Minimum bei  $52,5^\circ$  u.  $67,8\%$  des Gewichts an Palmitinsäure. Aus dem geschmolzenen Zustande der Komponenten wird bei der Abkühlung keine chem. Verb. gebildet. Feste Lsgg. zerfallen äußerst langsam; daher kann die Zerfallsrichtung nicht genau festgestellt werden: Es kann sich dabei entweder eine Verb. wechselnder Zus. des sogenannten „Bertollidtypus“ bilden, oder es entsteht nach dem Zerfall ein mechan. Gemisch mit eutektoidem Punkt. Die „druckreometr.“ Methode bestätigte die Resultate der therm. Analyse. Das Druckdiagramm ist typ. für ununterbrochene feste Lsgg. u. stellt eine glatt verlaufende Kurve dar mit einem Maximumpunkt, der einem Druck von  $10,5 \text{ kg/qmm}$  u.  $45\%$  Gew. der Palmitinsäure entspricht. Die Unters. der Mikrostruktur bestätigt die erhaltenen Resultate, indem sie die charakterist. Struktur für ununterbrochene feste Lsgg. zeigt. Die in der Literatur angegebenen zwei FF. für Tristearin u. zwei für Tripalmitin, die verschieden von den EE. sein sollen, entsprechen nicht dem wahren Sachverhalt. In Wirklichkeit existieren nicht weniger als 3 polymorphe Modifikationen für jedes dieser Glyceride. Zwei davon sind ziemlich beständig, die dritte sehr unbeständig. Die beständige  $\alpha$ -Modifikation entsteht bei raschem Abkühlen von geschmolzenem Tristearin oder Tripalmitin bei  $53,2^\circ$  für Tristearin u. bei  $48,4^\circ$  für Tripalmitin. Dabei wird die labile  $\beta$ -Modifikation übersprungen. Letztere entsteht leicht bei langsamem Erkalten der geschmolzenen Glyceride im Temp.-Intervall  $55,2$ — $64,9^\circ$  für Tristearin u.  $53,8$ — $60^\circ$  für Tripalmitin. Infolge der Neigung zur Unterkühlung kristallisiert sie erst bei  $55,2^\circ$  u.  $53,8^\circ$ . Bei vorsichtigem u. langsamem Erwärmen geht sie ohne zu schmelzen in die  $\gamma$ -Modifikation über, wobei die Durchsichtigkeit u. Weichheit schwindet. Bei weiterem Erhitzen schmilzt die  $\gamma$ -Modifikation bei  $69,3^\circ$  u.  $67,5^\circ$ , beim Abkühlen aber nach dem Schmelzen verwandelt sie sich entweder in die  $\alpha$ -Modifikation, indem sie die  $\beta$ -Modifikation überspringt, oder sie geht in die  $\beta$ -Modifikation über. Das Temp.-Konz.-Diagramm des Systems Tristearin + Tripalmitin stellt eins der vollkommensten Beispiele für den Isomorphismus der Komponenten dar. Alle 3 Modifikationen der Glyceride bilden untereinander ununterbrochene feste Lsgg. III. Typus (nach ROOZEBOOM). Vf. bemängelt die allgemein übliche Methode von DELICAN u. SHUKOW zur F.-Best. der Fette u. Fettsäuren. Bei wissenschaftlichen Unters. empfiehlt Vf. die Anwendung des Thermolements. Die Unterkühlung kann nach Vf. durch Impfung vermieden werden. (Ann. Inst. polytechn. Ural 6 [1927]. 155—204. [russ.] Labor. für angewandte physik. Chemie u. physik.-chem. Analyse.) GOINKIS.

Robert E. Burk, *Thermische Ammoniakzersetzung über gemischten Wolfram-Platinoberflächen.* Oberflächenkatalyse soll nach heutigen Auffassungen wesentlich auf einer Verkleinerung der Aktivierungswärme beruhen. Wenn diese Verkleinerung durch das Auseinanderziehen der Atome in der adsorbierten Molekel bedingt ist, so muß unter Umständen eine „gemischte“ Oberfläche, die zwei Sorten von adsorbierenden Atomen enthält, eine stärkere Wrkg. ausüben, als gleichgroße Oberflächen



der beiden reinen Bestandteile — nämlich dann, wenn bei passender Raumverteilung der beiden Adsorbentien das eine auf das eine Atom der adsorbierten Molekel, das andere auf das zweite besonders stark adsorbierend wirkt. Frühere Verss. (C. 1928. I. 1142) machten es wahrscheinlich, daß W auf N, Pt auf H selektiv adsorbierend wirkt. Eine „Oberflächenlegierung“ beider Metalle (durch Kondensation von Metall von einer glühenden Spirale auf einen axial gelegenen Draht hergestellt) zeigte tatsächlich eine erhöhte katalyt. Wrkg. auf die therm. NH<sub>3</sub>-Zers. Erwartungsgemäß war auch der Temperaturkoeffizient der Rk. verkleinert; die Aktivierungswärme berechnete sich daraus zu 34—36 kcal., statt 130 kcal. an reinem Pt u. 47—48 kcal. an reinem W. (Proc. Nat. Acad. Sci., Washington 14. 601—02. Ithaca, Dep. of Chem., Cornell-Univ.)

RABINOWITSCH.

C. F. van Duin, *Heterogene Katalyse und Adsorption*. II. (I. vgl. KRUYT u. VAN DUIN, C. 1921. III. 699; vgl. auch C. 1923. I. 807.) Die Rk. zwischen wss. Lsgg. von  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure u. KJ in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre u. zwischen dem Na-Salz der Säure u. KJ in Luft sowie die Rk. zwischen *racem.* bzw. *Mesodibrombernsteinsäure* u. KJ in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wird durch die Ggw. von *Blutkohle* (MERCK) beschleunigt, die Verseifung von *m*- bzw. *o*-Sulfobenzoesäuremethylester, *Isovaleriansäuremethylester*, *Monocetin*, *Bernsteinsäuremonomethylester*, *d*-Weinsäuremonomethylester, *Mesoweinsäuredimethylester* durch NaOH u. die Inversion von *Rohrzucker* durch HCl durch die Ggw. von *Blutkohle* verzögert. Zusatz einer kolloiden SnO<sub>2</sub>-Suspension beeinflußt die Verseifungsgeschwindigkeit von *Mesoweinsäuredimethylester* nicht u. verlangsamt die Verseifung von *d*-Weinsäuremonomethylester. Bei *racem.* Dibrombernsteinsäure setzt *Kohle* die Geschwindigkeit der monomolekularen Umwandlung in *Bromfumar säure* + HBr herab u. erhöht die Geschwindigkeit der trimolekularen Rk. mit KJ. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den theoret. Vorstellungen von KRUYT u. VAN DUIN. Die Messungen an den Weinsäureestern wurden unter Mitarbeit von H. G. Snijder ausgeführt. — *d*-Weinsäure, ihr Monomethylester u. *Mesoweinsäure* lassen sich nach der Methode von KOLTHOFF (Jodometr. Studien 140 [1919]) durch Zusatz von CaCl<sub>2</sub> quantitativ bestimmen. — Aus dem nach MARCKWALD u. KARCZAG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 1518) gewonnenen Gemisch von *d*-Weinsäure u. ihrem Mono- u. Dimethylester wird reiner Monomethylester am besten in folgender Weise erhalten: Krystallisation des nach Abdampfen des überschüssigen Methylalkohols im W.-Bad verbleibenden Sirups über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Umkrystallisieren aus Äthylacetat, bis wohlgeformte Krystalle entstehen, u. dann aus dem halben Gewicht sd. W., bis der Alkaliverbrauch für Verseifung u. Neutralisation gleich ist, das gereinigte Prod. enthält 1 Mol. Krystallwasser; F. (korr.) 76—77°. — *Mesoweinsäuredimethylester* wurde durch 16-tägige Esterifizierung von *Mesoweinsäure* mit trockner HCl in Methylalkohol bei Zimmertemp., Eindampfen auf dem Wasserbad u. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum., oder besser durch 7-std. Kochen des Ag-Salzes mit Methylalkohol u. Methyljodid, Filtrieren u. Eindampfen gewonnen; Reinigung durch Umkrystallisieren aus absol. Methylalkohol; F. 114° (korr.). Der *Diphenylacylester der Fumar säure* ist zur Identifikation der Säure geeignet; der F. des nach der Methode von RATHER u. REID (C. 1921. II. 1008) hergestellten Esters stieg durch Umkrystallisation aus Essigsäure auf 204—205° (korr.). Der in analoger Weise gewonnene *Diphenylacylester der Maleinsäure* enthält gelbe Verunreinigungen die nur unter erheblichen Verlusten durch Umkrystallisieren aus h. verd. Essigsäure entfernt werden können (Auflösen in wenig h. Essigsäure, Zusatz des gleichen Vol. W. wieder zum Sieden erhitzen, filtrieren); farblose Krystalle, F. 128—129° (korr.). Auch der *Di-p-nitrobenzylester der Maleinsäure* ist zur Identifizierung der Säure nicht geeignet; in der üblichen Weise hergestellt u. durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt, schm. er bei 91° (korr.), hat aber die Tendenz, sich aus der alkoh. Lsg. als Öl abzuscheiden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 715—36. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) KRÜGER.

Karl Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Bd. 2. 2. Aufl. Lfg. 6 [Schluß d. Bdes.] (Bd. 2, Bogen 36—58.) (XIV S., S. 561—924) Stuttgart: F. Enke 1928. gr. 8°. Subskr.-Pr. nn. M. 32.—; Bd. 2 vollst. M. 83.—; Lw. M. 92.; Subskr.-Pr. M. 77.—; Lw. M. 81.—.

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

N. M. Blich, *Die Entwicklung der neuen Quantenmechanik*. Zusammenfassende Darst. (Chem. News 136. 353—57. 369—72.) LESZYNSKI.



**Allan C. G. Mitchell**, *Entropie des Elektronengases auf Grund der Fermischen Statistik*. Theoret. Abhandlung unter Zugrundelegung der von SOMMERFELD (C. 1928. I. 1834) gegebenen Anwendung der FERMI-DIRACschen Statistik auf die Probleme der metall. Leitung u. der therm. Emission. Es wird der Verlauf der Entropie des „Elektronengases“ im Sinne der FERMI-DIRACschen Statistik für alle Werte von  $T$  berechnet; für die Entropiekonstante ergibt sich ein Wert, der sich von dem SACKUR-TETRODESchen um  $R \log G$  unterscheidet, wo  $G = 2$  das statist. Gewicht des Kreis-elektrons ist. (Ztschr. Physik 50. 570—76. München, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

FRANKENBURGER.

**L. Strum**, *Massendefekt und charakteristische Kerngrößen*. Vf. stellt auf Grund von ASTONS Angaben für die Atommassen eine Beziehung zwischen Massendefekt u. Kernmasse auf, die angenähert linear ist. Es zeigt sich nämlich, daß die auf Wasserstoff bezogenen Atommassen proportional dem Massendefekt sind. Vf. folgert hieraus, daß die Protonen- u. Elektronenmasse im Verlauf der Kernbdg. eine nicht additive Größe ist, hingegen der dabei stattfindende Massendefekt der Protonenzahl angenähert proportional, d. h. als additive Größe anzusehen ist. Auf Grund der mit Hilfe dieser Beziehung berechneten inneren Energie des Atomkerns läßt sich die Summe der reziproken Werte der Entfernung zwischen den Kernbestandteilen berechnen. Auf das LENZsche Modell des He-Kerns angewandt, ergeben die Ausführungen die Größe des Kerndurchmessers ( $1,4 \cdot 10^{-14}$  cm). (Ztschr. Physik 50. 555—58. Kiow, Physikal. Forschungskathedr.)

FRANKENBURGER.

**Florence Langworthy**, *Ein Atommodell für den Chemiker*. IX. (VIII. vgl. C. 1928. II. 1297.) Vf. setzt seine Anschauungen über die Natur der Röntgenstrahlen u. Röntgenspektren auseinander. (Chem. News 137. 82—85.)

LESZYNSKI.

**A. H. Wilson**, *Die ionisierte Wasserstoffmolekel*. Aufstellung einer Wellengleichung für das Zweizentrenproblem nach der SCHRÖDINGERSchen Methode u. Vers., aus dieser Gleichung die Eigg. des  $H_2^+$ -Ions abzuleiten. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 118. 635—47. Cambridge [Engl.], Emmanuel Coll.)

RABINOWITSCH.

**Jared Kirtland Morse**, *Bau der Acetylenmolekel*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1928. I. 1614) wird ein stat.  $C_2H_2$ -Modell entwickelt, unter der Annahme einer kub. Anordnung der L-Elektronen im C, einer 2-Elektronen-Kantenbindung C-C u. einer Ein-Elektronbindung C-H. Für einige einfache Verteilungen von H-Atomen auf die freien Kubenecken werden Trägheitsmomente berechnet, die mit den aus Bandenspektren berechneten übereinstimmen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 645—49. Chicago, Univ., Dep. of physics.)

RABINOWITSCH.

**E. Posnjak**, *Die Kristallstruktur von Kalium*. Pulveraufnahmen mit Mo-Strahlung bei Zimmertemp. ergaben für Kalium eine Kantenlänge des kub. Elementarbereiches von  $a = 5,333 \pm 0,005$  Å. Der Elementarwürfel, der zwei Atome K enthält, ist raumzentriert; die Punktlagen sind demnach  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ . Die berechneten Intensitäten stimmen mit den beobachteten gut überein. — Pulveraufnahmen von Li u. Na ergaben in Übereinstimmung mit früheren Bestst. die Kantenlängen  $a_{Na} = 4,30$  Å u.  $a_{Li} = 3,51$  Å. (Journ. physical Chem. 32. 354—59.)

GOTTFRIED.

**G. Allard**, *Über einen allotropen Zustand des Silbers*. (Vgl. C. 1928. I. 2346.) Pulverdiagrammen zufolge ist das aus  $AgNO_3$ -Lsg. durch Cu gefällte Ag rhomb.; das Gitter ist aus geraden, zentrierten Prismen mit rhomb. Basis aufgebaut. Höhe  $c$  des Prismas  $4,23$  Å; Länge der Basisseiten, die einen Winkel von  $81^\circ 30'$  bilden,  $a = b = 3,76$  Å. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 223—25.)

KRÜGER.

**Toshimichi Yamamoto**, *Über die Anordnung der Mikrokrystalle in sublimierten Zink und Cadmium*. Die Sublimation der beiden Metalle erfolgt in einer evakuierten Hartglasröhre von etwa 15 cm Länge durch Erhitzen auf  $900^\circ$  bzw.  $750^\circ$ . Die Metall-dämpfe schlugen sich in dem oberen Teil der Röhre nieder, u. zwar erschien das Sublimat an den noch h. Stellen der Röhre als gut ausgebildete Kryställchen (A); während das an den kühleren Stellen befindliche Metallsublimat amorph erschien (B). Beide Proben wurden nach dem Laueverf. mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung durchleuchtet. Die Annahme, daß es sich in dem Falle A um Einzelkrystalle handelte, wurde nicht bestätigt gefunden; vielmehr sind auf der Platte mehrere Debyringe mit vielen intensiven Interferenzflecken zu erkennen, die kristallograph. wichtigen Netzebenen zugeordnet werden konnten. Lauepunkte waren auf den Platten nicht zu erkennen. Probe A besteht also nicht aus Einkrystallen, sondern aus einem irregulären Haufwerk von Mikrokryställchen. Die Aufnahmen von B ergeben, daß es sich nicht um amorphes Material handelt, denn auch in diesem Falle waren deutlich mehrere indizierbare Debyringe



zu erkennen. Also auch in diesem Falle handelt es sich um ein Haufwerk von Mikrokristallen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 39—41.) GOTTFR.

**Shoji Nishikawa** und **Kyūzi Matukawa**, *Hemiedrie der Zinkblende und Röntgenstrahlenreflexion*. Es wird versucht, röntgenograph. die Hemiedrie der Zinkblende nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden Spektralaufnahmen mit W-L-Strahlung an (111) u. ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) angefertigt. Mikrophotometr. konnte festgestellt werden, daß die  $\beta_4$ -Linie für beide Reflexionen dieselbe Intensität zeigte, daß aber die  $\beta_1$ - u.  $\beta_2$ -Linien stärker von der ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )-Ebene als von der (111)-Ebene reflektiert wurden. Um von eventuellen Oberflächenverschiedenheiten der beiden Kristallblättchen unabhängig zu sein, wurden Schwenkaufnahmen mit (110) als reflektierender Ebene u. einer Hauptachse als Drehachse ausgeführt. In diesem Fall erscheinen die Reflexe von (111) u. ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) symm. zu dem Hauptspektrum der ( $h\ k\ 0$ )-Ebenen. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. Wenn in diesem Fall, wo die Absorption u. die anderen Faktoren für beide Ebenen die gleichen sind, auch Intensitätsunterschiede nachzuweisen sind, dann würde dieser Unterschied als Effekt einer Phasenverzögerung anzusprechen sein. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 96—97.) GOTTFRIED.

**R. Fricke** und **L. Havestadt**, *Die Kristallstruktur des Quecksilbercyanides*. Durch Drehkristallaufnahmen um [001], [100], [110], [111] u. [101] wurden für das ditetragonal skalenocdr. kristallisierende  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  die folgenden Elementarkörperkantenlängen bestimmt:  $a = 9,74 \text{ \AA}$  u.  $c = 8,94 \text{ \AA}$ . Im Elementarbereich sind 8 Moll. enthalten. Wahrscheinlichste Raumgruppe  $V_d^{12}$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 344 bis 350.) GOTTFRIED.

**L. Havestadt**, *Die Struktur des  $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$* . Es wurden Drehkristallaufnahmen um die folgenden Achsen angefertigt: [001], [010], [100], [110], [011], [101] u. [111]. Die Kantenlängen des rhomb.-bipyramidalen Oxalats ergaben sich zu  $a = 6,37 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,53 \text{ \AA}$  u.  $c = 12,45 \text{ \AA}$ . Der Elementarkörper enthält 4 Moll. Raumgruppe  $V_h^{16}$ . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 351—54) GOTTFRIED.

**László Demény** und **Isamu Nitta**, *Die Kristallstruktur von Thioharnstoff*. Laue- u. Spektralaufnahmen des rhomb.-bipyramidal kristallisierenden Thioharnstoffs ergaben als Kantenlängen des Elementarbereichs  $a = 5,47 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,64 \text{ \AA}$  u.  $c = 8,54 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe wahrscheinlich  $V_h^{16}$ . Auswertung der Intensitätsverhältnisse ergaben folgende Punktlagen:  $4\text{C}/4\text{S}$  in  $u, v, 0$ ;  $\bar{u}, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + v, 0$ ;  $\frac{1}{2} + u, \bar{v}, \frac{1}{2}$  mit  $uc = 0,186$ ,  $vc = 0,144$  u.  $us = -0,095$ ,  $vs = 0,270$ .  $8\text{N}$  in  $xyz$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;  $0 - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ;  $x, y, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$  mit  $x = 0,300$ ,  $y = 0,164$  u.  $z = 0,144$ . Symmetrie des Moleküls ist  $C_8$ . Der Abstand C—S beträgt  $1,81 \text{ \AA}$ , der C—N  $1,39 \text{ \AA}$ . (Bull. Chem. Soc. Japan 3. 128 bis 136.) GOTTFRIED.

**B. N. Sreenivasaiah**, *Kristallstruktur von p-Nitrotoluol*. Es wurden Pulver- u. Laueaufnahmen des rhomb.-bipyramidal kristallisierenden *p*-Nitrotoluols angefertigt. In dem Elementarbereich mit den Kantenlängen  $a = 10,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,18 \text{ \AA}$  u.  $c = 12,3 \text{ \AA}$  sind 8 Moll. enthalten. Raumgruppe  $V_h^1$ . (Indian Journ. Physics 2. 151—66.) GOTTFR.

**A. Schleede** und **A. Hettich**, *Über die Kristallklasse des Pentaerythrits und über das tetraedrische Kohlenstoffatom*. Es wird die Zugehörigkeit des Pentaerythrits zur Systemklasse  $S_4$  durch das MEISSNERSche Röhrenelektrometerverf. zum Nachweis piezoelektr. Aufladungen u. durch Ätzverss. mit Methylalkohol nachgewiesen. Das Pentaerythrit-Mol. ist also nicht pyramidal, sondern tetraedr. gebaut, wie es mit der klass. Stereochemie in Einklang steht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 121—28. Greifswald, Chem. Inst. Univ.) CREMER.

**A. Hettich**, **A. Schleede** und **E. Schneider**, *Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur des Pentaerythrits*. Kurzer Bericht über die vorst. ref. Unterss. (Naturwiss. 16. 547. Greifswald u. Berlin.) E. JOSEPHY.

**R. O. Herzog**, *Zu der Mitteilung: „Ein neuer Einblick in die Form der Moleküle der Cellulose und der Polymerisate“, von J. R. Katz und P. J. P. Samuel*. Die Ergebnisse von KATZ u. SAMUEL (C. 1928. II. 963) stehen in Einklang mit denen der von BARTON u. HUNT (C. 1925. I. 815) ausgeführten Verss. derselben Art. (Naturwiss. 16. 673. Berlin-Dahlem.) LESZYNSKI.

**P. W. Bridgman**, *Photoelektrischer Effekt und Thermionenemission. Eine Berechtigung und Erweiterung*. Die in einer früheren Arbeit (C. 1928. I. 1621) abgeleiteten Zusammenhänge zwischen glübelekt. Austrittsarbeit u. langwelliger Grenze der lichtelektr. Erregbarkeit werden erneut berechnet unter der erweiternden Annahme, daß die lichtelektr. Grenzwellenlänge temperaturabhängig sei. Mit dieser Erweiterung



lassen sich die Abweichungen der glühelekt. Konstanten  $A$  mancher Metalle von dem universalen Wert 60,2 Amp./qcm erklären. (Physical Rev. [2] 31. 862 bis 866.)

KLUMB.

**E. Seeliger**, *Das Problem des normalen Kathodenfalls*. (Naturwiss. 16. 665 bis 669.)

LESZYNSKI.

**C. F. Eyring, S. S. Mackeown und R. A. Millikan**, *Feldströme von Punkten*. Der Austritt von Elektronen aus k. Metallen unter der Wrkg. hoher elektr. Feldstärken wird für den Fall, daß eine Spitze als Kathode einer Platte gegenübersteht, an als Rotationsellipsoide gestalteten Spitzen von  $W$ ,  $Ni$  u.  $Pt$  bis zu Feldstärken von ca.  $3 \cdot 10^6$  V/cm untersucht. Die erhaltenen Werte ergeben auch für diese Versuchsanordnung einen linearen Zusammenhang zwischen  $\log i$  u. reziproker Feldstärke. Anschließende Verss., bei denen die Spitzen positiv als Anode verwendet wurden, zeigen, daß bis zu Feldstärken von  $35 \cdot 10^6$  V/cm kein Strom auftritt. (Physical Rev. [2] 31. 900—09.)

KLUMB.

**F. A. Long**, *Bemerkung über das Verhalten von Neon-Röhren unter starken Entladungen*. Ein Ne-Rohr (vom Buchstabentypus), welches parallel zu einem Elektromagneten geschaltet wird, bewirkt, daß beim plötzlichen Unterbrechen des Stromes die EK. der Selbstinduktion nicht stark anwachsen kann, sich vielmehr durch das Ne-Rohr entlädt; dieses kann also als Sicherheitsventil dienen. Die Entladung im Rohr hat dabei eine blaviolette Farbe (statt der gewöhnlichen orangeroten) u. besitzt einige Eigentümlichkeiten, die vom Vf. beschrieben werden. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 1. 289—93. Leeds, Univ.)

RABINOWITSCH.

**M. C. Johnson**, *Beobachtungen über das Verhalten von Wasserstoff und Quecksilber an der Elektrodenoberfläche in Spektralröhren*. 1. Ein Entladungsrohr mit Al-Kathode, einmal mit Hg infiziert, zeigt auch nach 50-std. Auswaschen mit  $H_2$  u. Durchlassen von Entladungen überwiegend Hg-Spektrum. Gleichzeitig beobachtet man starke Desintegration der Kathode. Im Kanalstrahllicht der „infizierten“ Röhre ist die „ruhende Intensität“ relativ zur „bewegten“ stärker, als vor der Infizierung. 2. Die Hg-Linien erscheinen augenblicklich nach der Verunreinigung bei Gebrauch von Al-Kathoden, später u. relativ schwächer bei Ni-Kathoden. 3. Der relative Widerstand der Hg- u. Ni-Elektroden wird durch Hg-Vergiftung der Röhren nicht verändert. 4. Wenn ein Rohr stark vergiftet ist, u. mit einem Hg-Adsorbens in Kontakt steht, so findet die Abnahme der Hg-Linienintensität u. die Absorption von Hg nur während der Entladung statt. 5. Der Spiegel, der bei der Desintegration von Hg-vergifteten Al-Elektroden entsteht, besteht aus Al u. nicht aus Hg.

*Theoretische Deutung*: Hg hat die Neigung, hochwertige Ionen zu bilden. Diese treffen die Kathode mit großer Wucht. Auf Al wird die schützende Oxydschicht zerstört, das Hg wird im Al okkludiert, das Krystallgefüge des Al gelockert. Nach vollständiger Entfernung von Hg aus dem Gasraum setzt sich die Abgabe von Hg-Ionen durch die vergiftete Elektrode u. Desintegration der letzteren während der Entladung fort. Die Hg-Ionen fangen den H-Ionen im Gas Elektronen ab u. schwächen daher das Wiedervereinigungsleuchten (bewegte Intensität) des H ab. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 118. 695—708. Birmingham, Univ.)

RABINOWITSCH.

**S. S. Bhatnagar, Rama Krishna Sharma und N. G. Mitra**, *Chemische Reaktionen durch elektrodenlose Entladung*. (Vgl. MARSH u. STEWART, C. 1923. III. 1198.) Vorläufige Mitteilung. Wird *Naphthalin* Teslaentladungen ausgesetzt, so bilden sich 1—2% einer Verb. von der Formel  $C_{24}H_{20}O$ . Es wurden ferner folgende Umwandlungen durch Teslaentladungen beobachtet:  $PbSO_4 \rightarrow PbSO_3$  u.  $PbS$ ,  $CaSO_4 \rightarrow CaSO_3$ ,  $KBrO_3 \rightarrow KBrO$  u.  $KBr$ ,  $KJO_3 \rightarrow KJ$  u.  $J_2$ ,  $KClO_3 \rightarrow KClO$  u.  $KCl$ ,  $PbSO_4 + Mg \rightarrow PbS + MgO_2$ . (Journ. Indian. chem. Soc. 5. 379—82. Lahore, Univ.)

K. WOLF.

**Hans Geiger und Otto Klemperer**, *Beitrag zur Wirkungsweise des Spitzenzählers*. Ausgehend von der Frage, ob der GEIGERSche Spitzenzähler eine Unterscheidung von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Teilchen erlaube, wird die Wirksamkeit des Zählers mit Pt- u. Fe-Spitzen in Luft u. Wasserstoff in Abhängigkeit vom Potential, ferner seine Wirkungsweise bei exzent. oder schief einfallender Strahlung untersucht. Es wird festgestellt, daß innerhalb eines gewissen Spannungsbereiches eine Unterscheidung verschieden stark ionisierender Strahlung möglich ist, da innerhalb dieses Bereiches der am Zähler ausgelöste Stromstoß proportional der von der Strahlung erzeugten primären Ionisation ist. (Ztschr. Physik 49. 753—60.)

KLUMB.



**Edouard Ramelet**, *Über die neue, rein elektronische Verstärkung verwendende Zählmethode für Korpusskularstrahlen*. Eine Methode zur Verstärkung von Stromstößen, die durch  $\alpha$ -Strahlen in einer Zählkammer ausgelöst werden, wird angegeben. Als Verstärker wird ein 8-Röhrenwiderstandsverstärker mit einem konstanten Verstärkungsgrad (für Ladungsmengen) von  $1,65 \cdot 10^9$  verwendet. Die mit dieser Anordnung ausgeführten Unterss. über die in der Zählkammer beobachteten Schwankungen der durch  $\alpha$ -Partikel hervorgerufenen Ionisierungsströme machen es wahrscheinlich, daß diese Schwankungen einer Geschwindigkeitsstreuung der  $\alpha$ -Teilchen zuzuschreiben sind. Die Größe der Streuung wird in  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  u. Luft untersucht u. festgestellt, daß die Größe der mittleren Ionisierung mit der Ordnungszahl des untersuchten Gases ansteigt u. daß die Streuung in Gemischen dieser Gase größer ist als in den Komponenten selbst. (Ann. Physik [4] 86. 871—913.) KLUMB.

**B. L. Worsnop**, *Notiz über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch dünne Filme*. Krit. Bemerkung über den Durchgang von Elektronen durch dünne Filme. In gewissen Fällen ist eine Erklärung durch die DEBYE-SCHERRERSche Diffraktion unhaltbar. Für Celluloidfilme u. „amorphe“ Filme wird die Streuung der Wellen durch Zentren für die beobachteten Resultate verantwortlich gemacht. (Proceed. physical Soc., London 40. 281—84. London, Univ.) K. WOLF.

**K. H. Stehberger**, *Über Rückdiffusion und Sekundärstrahlung mittelschneller Kathodenstrahlen an Metallen*. An Blechen bzw. dünnen Folien von *Au*, *Cu*, *Al* u. *Pt* werden die durch auffallende Elektronen von 1000—12 000 V Geschwindigkeit ausgelösten Elektronenmengen bestimmt u. die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen nach der Gegenfeldmethode gemessen. In der Gesamtmenge der ausgelösten Elektronen lassen sich 2 Gruppen, Sekundär- u. Rückdiffusions-elektronen, unterscheiden, von denen die erste nur aus Elektronen von 0—36 V Geschwindigkeit besteht. Die Sekundärelektronen werden durch die aus einer Tiefe von 80—120  $m\mu$  (an *Pt* gemessen) zurückkommenden Rückdiffusionselektronen ausgelöst. (Ann. Physik [4] 86. 825—63.) KLUMB.

**Albert Björkeson**, *Röntgenstrahlung aus Gasen*. Da die früheren Verss. zu keinem positiven Ergebnis führten (vgl. C. 1925. II. 2007), wurde eine andere Methode gewählt, die beschrieben wird. Unter Anwendung eines Gipskristalles als Gitter u. eines Elektronenstromes von ca. 60 Milliamp. wurde eine sehr schwache Linie erhalten, die der  $K_{\alpha}$ -Linie von *S* entspricht. (Nature 122. 14—15. Upsala, Univ.) K. WOLF.

**G. E. M. Jauncey** und **W. D. Claus**, *Interpretierung von Atomstrukturfaktoren-Kurven bei der Krystallreflexion von Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. 1928. II. 1524.) Ableitung von F- u. U-Kurven nach der klass. Theorie u. unter Berücksichtigung des Comptoneffekts. (Physical. Rev. [2] 32. 12—21. Washington Univ., St. Louis, Mo.) LESZYNSKI.

**H. Iwata**, *Fehlerquellen bei Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen und Beitrag zur Bestimmung von Röntgennormalen*. Im Anschluß an Wellenlängenmessungen der Linien  $W - L_{\alpha_1}$ ,  $W - L_{\beta_1}$ ,  $W - L_{\beta_2}$ ,  $Pb - L_{\alpha_1}$  u.  $Mo - K_{\alpha_1}$  nach der SEEMANNschen Schneidmethode u. der BRAGGSchen Drehkrystallmethode werden die Fehlerquellen beider Methoden diskutiert. Als sekundäre Röntgennormalen werden die Linien  $W - L_{\alpha_1}$ :  $\lambda = 1473,35X - E$ ;  $Mo - K_{\alpha_1}$ :  $\lambda = 708,05 \bar{X} - E$ . vorgeschlagen. [Als primäre Normale ist nach SIEGBAHN (C. 1922. IV. 1026)  $Cu - K_{\alpha_1}$ :  $\lambda = 1537,30 X - E$ . angenommen.] (Ztschr. Physik 49. 217—27. Bonn, Univ.) KRÜGER.

**Otto Stelling**, *Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Kalium in verschiedenen Verbindungen*. Beitrag zu der viel untersuchten Frage nach dem Einfluß des Anions auf die K-Absorptionskante des Kations. Untersucht wird Kalium in verschiedenen Verbb. Folgende Zahlen bedeuten die Verschiebung der K-Kante nach kurzen Wellen, in X-Einheiten, gegenüber ihrer Lage im K-Metall (3431,0):  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KH_2PO_4$  —3,1;  $KF$ ,  $KJ$ ,  $KNO_3$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2CrO_4$ , Kaliumoctocyanowolframat —3,3;  $KBrO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K$ -Tartrat —3,5;  $KClO_3$ ,  $KJO_3$ ,  $K_2PO_4$ , Kaliumoctocyanomolybdat —3,8; Kaliumferri- u. -ferrocyanid —4,0;  $KClO_4$ ,  $KJO_4$  —4,2;  $KHSO_4$ ,  $KCr(SO_4)_2$  —4,4;  $K_2SO_4$ ,  $KHCO_3$  —4,7;  $KHF_2$  —5,3;  $K$ -Bitartrat 5,5. Eine Einteilung der Verbb. in Klassen, wie sie LINDH (C. 1925. I. 1944) annahm, läßt sich aus der Tabelle nicht entnehmen. Auffallend ist der große Unterschied zwischen den neutralen u. sauren Salzen derselben Säure. (Ztschr. Physik 50. 626—28. Lund, Chem. Inst. d. Univ.) RAB.

**E. Perepelkin**, *Die relative Intensität der Spektrallinien  $H\alpha$  (*H*) und  $D_3$  (*He*) in verschiedenen Höhen der Protuberanzen*. Im Anschluß an Messungen der relativen Intensitäten der Spektrallinien  $H\alpha$  u.  $D_3$  in verschiedenen Höhen der Protuberanzen,



die Vf. 1924 in Simferopol ausgeführt hat (vgl. Astronom. Nachr. 229 [1927]. 213) wird das Verhältnis  $k$  der Intensitäten der Linie  $D_3$  ( $J_{D_3}$ ) u. der Linie  $H_\alpha$  ( $J_{H_\alpha}$ ) bestimmt.  $k$  ist eine Funktion von  $J_{H_\alpha}$  u. der wirklichen Höhe. Für Protuberanzen mit einer sichtbaren Höhe von 5'' ergibt sich  $k$  zu ungefähr 80% des Wertes für die Chromosphäre. Das Ergebnis kann entweder damit erklärt werden, daß in den Protuberanzen die  $He$ -Menge in bezug auf die  $H$ -Menge kleiner ist als in der Chromosphäre, oder daß infolge der größeren opt. Tiefe der Schicht der Chromosphäre im Vergleich zu derjenigen der Protuberanzen eine Selbstumkehr der Linien stattfindet. Die Zunahme von  $k$  mit der Höhe, die bei einer Höhe von 37 000 km  $0,40 \pm 0,08\%/1000$  km beträgt, kann auf Ionisation des  $H$  in den Protuberanzen zurückgeführt werden. (Ztschr. Physik 49. 295—305. Pulkowo, Sternwarte.) KRÜGER.

J. L. Snoek jr. und L. S. Ornstein, *Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie.* Die Theorie von SCHRÖDINGER erlaubt die relativen Absorptionsintensitäten der Spektrallinien vorauszuberechnen. Zur Prüfung wird die relative Absorption der Wasserstofflinien  $H_\alpha$  u.  $H_\beta$  in einer stromdurchflossenen Absorptionsröhre untersucht. Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit ( $\pm 20\%$ ) mit der Theorie überein. (Ztschr. Physik 50. 600—08. Utrecht.) RABINOWITSCH.

H. Beutler, *Stöße zweiter Art bei Molekülen. (Die Anregung der Lyman-Banden und das Nichtkombinieren des symmetrischen mit dem antisymmetrischen Termssystem beim Wasserstoffmolekül.)* Beim Zusatz von viel Ar zu wenig  $H_2$  gibt letzterer ein vereinfachtes Viellinienspektrum, welches nach WITMER (C. 1926. II. 1619) vorwiegend aus Banden besteht, die vom ersten angeregten Zustand des  $H_2$  ( $B$ ) mit 3 Schwingungsquanten ( $B_3$ ) ausgehen. Die selektive Anregung von  $B_3$  wird durch Resonanz mit den  $2P$ -Zuständen des Argons erklärt; die angeregten Ar-Atome übertragen Energie auf  $H_2$ -Moll. Diese Übertragung ist nach einem allgemeinen „Resonanzprinzip“ am wahrscheinlichsten, wenn die Energie möglichst vollständig aufgenommen werden kann u. kein Überschuß vorhanden ist, der in kinet. Energie verwandelt werden muß. Vf. berechnet die Energie der  $H_2$ -Mol. im Grundzustand ( $A_0$ ) unter Berücksichtigung der Rotationsenergie u. die statist. Verteilung der Moll. auf die verschiedenen Rotationszustände ( $A_0^1, A_0^2, A_0^3$  usw.); eine analoge Berechnung führt er für die angeregten Zustände  $B_2, B_3$  u.  $B_4$  aus. Wenn man noch die Verteilung der angeregten Ar-Atome auf die 4 Zustände  $2^1P_1$  u.  $2^3P_{0,1,2}$  berücksichtigt, so kommt man zum Schluß, daß das Resonanzprinzip allein zur Erklärung der selektiven  $B_3$ -Anregung nicht ausreicht. Die SCHRÖDINGERSCHE Wellenmechanik gibt aber eine Erklärungsmöglichkeit, indem sie Übergänge aus Rotationszuständen, die symm. Eigenfunktionen entsprechen, in solche mit antisymm. Eigenfunktionen verbietet. Dieses Verbot scheint sich also auch für Stöße zweiter Art, die zu Elektronensprüngen führen, seine Gültigkeit zu behalten. Die Theorie der spezif. Wärme des  $H_2$  von DENNISON (C. 1927. II. 1133) führt zur Folgerung, daß in einigen Stdn. bei  $10^{10}$  Stößen jeder Mol. pro Sek. keine merkliche Umwandlung der symm. „ $H_2$ -Modifikation“ in die antisymm. stattfindet. (Ztschr. Physik 50. 581—99. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. phys. Chemie.) RABINOWITSCH.

Yoshio Ishida und Shigeru Hiyama, *Der Starkeffekt der Balmerlinien bei hohen Feldstärken.* (Vgl. C. 1928. II. 1743.) Die Größe des nach der LO SURDO-Methode an den Balmerlinien erzeugten Starkeffektes, sowie die Intensitätsverhältnisse der Komponenten werden bestimmt. Die Unters. ist an den Linien  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$  ausgeführt u. liefert Resultate, die mit den nach der SCHRÖDINGERSCHEN Theorie für Aufspaltung u. Intensitäten zu erwartenden Werten nicht in Widerspruch stehen. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9. 1—14.) KLUMB.

G. E. Harrison, *Änderungen in der Feinstruktur von  $H_\alpha$ .* (Vgl. HEISENBERG u. JORDAN, C. 1926. II. 702.) Vf. untersuchte die Intensitätsänderungen in der Feinstruktur von  $H_\alpha$  bei bestimmten Drucken u. Stromdichten u. variierendem Durchmesser der Entladungsröhre. Die Verss. zeigen den überwiegenden Einfluß dieser Änderung auf die Intensitätsverteilung. Das Intensitätsverhältnis  $I_0/I_L$  nimmt mit dem Durchmesser der Entladungsröhre zu.  $\Delta\nu$  des Dubletts blieb dagegen konstant. In Übereinstimmung mit HANSEN (C. 1926. I. 2774) war  $\Delta\nu$  des Dublett größer bei abnehmender Stromdichte. Diese Änderung lag jedoch innerhalb des Versuchsfehlers. Während HANSEN eine Asymmetrie nur bei der kurzwelligen Komponente beobachtete, lag bei obigen Verss. Asymmetrie bei beiden beobachteten Strahlungen vor. (Proceed. physical Soc., London 40. 300—06.) K. WOLF.



**E. Hiedemann**, *Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs*. Der Teil des H-Viellinienspektrums, der zwischen  $H_{\alpha}$  u.  $H_{\beta}$  liegt („FULCHER-Banden“) erscheint bei höheren Drucken mit relativ großer Intensität u. hat eine kleinere Anregungsspannung als das übrige Viellinienspektrum. HERZBERG (vgl. C. 1928. I. 644) schrieb es der  $H_3$ -Mol. zu. Beim Vorgang  $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$  sollte gleichzeitig das kontinuierliche Spektrum in Blau emittiert werden. Vf. sucht zu beweisen, daß die Argumente von HERZBERG nicht zwingend sind. Durch Verss. zeigt er dann, daß die FULCHER-Banden ohne das Kontinuum, das Kontinuum ohne Banden erhalten werden kann. Die Anregungsspannung des Kontinuums scheint kleiner zu sein als die der FULCHER-Banden. Vf. schreibt die FULCHER-Banden einem relativ tiefen Anregungszustand des  $H_2$  zu; für das Kontinuum soll die Deutung von BLACKETT u. FRANCK (C. 1926. I. 2773) gültig bleiben. (Ztschr. Physik 50. 618—27. Köln, Phys. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

**E. Hiedemann**, *Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon*. Beim Ar-Zusatz wird in einer Wasserstoffentladungsröhre das molekulare (Viellinien-) Spektrum ausgelöscht, das atomare (BALMER-) Spektrum nur wenig beeinflußt. Diese Beobachtung wird ausführlich diskutiert: a) Ionisationsvorgänge (prakt. wahrscheinlich unwichtig): Die  $H_2^+$ -Ionen werden beim Stoß mit Ar mit großer Wahrscheinlichkeit neutralisiert ( $H_2^+ + Ar = H_2 + Ar^+$ ) oder dissoziiert (unter Mithilfe der kinet. Energie, die die Ionen im Felde gewonnen haben). b) Anregungsvorgänge: Durch Stoß mit einem Ar-Atom werden angeregte  $H_2$ -Moll. in ein normales u. ein angeregtes H-Atom zerlegt. Dieser Vorgang dürfte für die Auslöschung des Viellinien- u. Persistenz des BALMER-Spektrums maßgebend sein. (Ztschr. Physik 50. 609—17. Köln, Phys. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

**H. A. Wilson**, *Lichtemission durch Flammen, die Natrium enthalten, und Lichtabsorption im Quecksilberdampf*. Ältere Experimente über die Intensität des Natriumlichts von einer Bunsenflamme ergaben eine Proportionalität der pro qem ausgestrahlten Lichtmenge mit  $\sqrt{d \cdot \rho}$  ( $d$  = Dicke der Flamme,  $\rho$  = Konz. der Na-Atome). Vf. bestätigt dieses Gesetz durch neue Experimente u. versucht eine Deutung zu geben, indem er die Wiederabsorption des emittierten Lichtes in der Flamme berücksichtigt. Die abgeleitete Formel scheint auch die Messungen von HUGHES u. THOMAS (C. 1928. I. 155) die die Absorption im Hg-Dampf maßen, gut zu wiedergeben. Bei der Ableitung werden die absorbierenden Atome als klass. gedämpfte Resonatoren behandelt. (Proc. Roy. Soc., London Serie A 118. 362—66. Houston, Texas, Rice-Inst.) RABINOWITSCH.

**B. Trumphy**, *Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1788.) Vf. berechnet nach SCHRÖDINGER u. SUGIURA die Übergangswahrscheinlichkeiten der Quantensprünge  $2_2 - 2_1$  u.  $3_2 - 2_1$  des Li-Atoms, u. findet  $f = 0,7230$  bzw.  $0,0642$ . Die  $f$ -Werte der übrigen Quantensprünge der Hauptserie werden nach  $a_{k_i} \sim 1/n^3$  berechnet, die Summe  $\Sigma f$  für den kontinuierlichen Teil der Absorption ergibt sich zu  $0,171$ . (Ztschr. Physik 50. 228—33. Trondhjem, T. H., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

**W. Prokofjew**, *Untersuchungen über die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Ba-Dampf*. Die Atome mit 2 Valenzelektronen besitzen 2 Resonanzlinien,  $1^1S_0 - 2^1P_1$  u.  $2^1S_0 - 2^3P_1$ . Die zweite ist eine intersystemare Singulett-Triplett-Kombination u. als solche weniger intensiv. Vf. bestimmt die relativen Wahrscheinlichkeiten der beiden Übergänge in Absorption, indem er die Intensität der anomalen Dispersion in der Nähe der beiden Resonanzlinien im Ca-, Sr- u. Ba-Dampf nach der Methode von ROSCHDESTWENSKY (Trans. Opt. Inst. Leningrad 2 [1921]. Nr. 13) mißt. Es ergibt sich eine Zunahme der relativen Wahrscheinlichkeit der Interkombination mit der Atomnummer (Ca  $1 \cdot 10^{-5}$ ; Sr  $27 \cdot 10^{-5}$ ; Cd  $82 \cdot 10^{-5}$ ; Ba  $335 \cdot 10^{-5}$ ; Hg  $1329 \cdot 10^{-5}$ ). Nach PAULI sollte die Wahrscheinlichkeit der intersystemaren Kombination proportional  $[\Delta v/\sigma v]^2$  wachsen, wo  $\sigma v$  die Termdifferenz  $2^1S - 2^3P$  u.  $\Delta v$  die Aufspaltung  $2^3P_0 - 2^3P_2$  bedeutet. Die Erfahrung wird aber besser durch die Proportionalität mit  $[\Delta v/\sigma v]^{2.44}$  wiedergegeben. Es scheint, daß Mg, Cd, Hg in bezug auf den Gang der untersuchten Wahrscheinlichkeit einer anderen Gruppe angehören als Ca, Sr, Ba, was atombautheoret. nicht unerwartet ist. (Ztschr. Physik 50. 701 bis 715. Leningrad, Opt. Inst.) RABINOWITSCH.

**Takeo Hori**, *Über die Intensitätsänderung der Quecksilberlinien unter verschiedenen Entladungsbedingungen*. Es wird das Verh. der Linienintensität von Hg-Bogenlinien



bei verschiedenen Entladungsbedingungen (senkrechte, ungekühlte bzw. gekühlte Bogenlampe, momentane Entzündung mit u. ohne Ggw. von  $H_2$ , Niederspannungsbogen, Geißlerentladung) untersucht. Durch Anwesenheit von  $H_2$  bei der momentanen Entzündung tritt eine starke Emission von  $HgH$ -Banden auf, während gleichzeitig die Absorption der metastabilen Zustände verschwindet. Danach reagiert ein angeregtes  $Hg$ -Atom mit  $H_2$  nach der Gleichung  $Hg' + H_2 = HgH + H$ . Vergleich der unter den verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Spektrogramme zeigt, daß die Ausbeute an Licht für jede einzelne Spektrallinie von der Voltgeschwindigkeit stark abhängig ist, woraus entnommen wird, daß die maximale Ausbeute erzeugende Geschwindigkeit je nach der Quantenzahl  $n, l, s, j$  mehr oder weniger weit entfernt von der krit. Spannung liegen muß. (Ztschr. Physik 49. 259—68.) KRÜGER.

**R. W. Wood und E. Gaviola**, *Das Intensitätsverhältnis der Linien bei der optischen Anregung von Quecksilber*. Das ungewöhnliche Verh. der Intensität der Linie 2650, die von opt. angeregtem  $Hg$ -Dampf emittiert wird, legt die Vermutung nahe, daß der Emission dieser Linie drei aufeinanderfolgende Absorptionsakte vorausgehen müssen. Hieraus wird geschlossen, daß die Intensität von 3650 mit der 3. Potenz der Intensität des erregenden Lichtes variieren muß. Gleiche Überlegungen gelten für eine Reihe anderer Linien, deren Intensitäten, infolge von zwei vorausgehenden Absorptionsakten, eine quadrat. Abhängigkeit von der Primärintensität zeigen sollten. Die Messung der Intensität der betr. Fluoreszenzlinien des  $Hg$ -Dampfes bei verschieden erregender Intensität führt zu einer vollen Bestätigung der erwähnten Annahmen. (Philos. Magazine [7] 6. 352—56.) KLUMB.

**R. W. Wood und E. Gaviola**, *Faktoren, die für das Auftreten der „verbotenen Linie“ 2656 bei der optischen Anregung von Quecksilber bestimmend sind*. Die Änderung der Intensität der verbotenen Linie 2656, die im opt. angeregten  $Hg$ -Dampf bei  $N_2$ -Zusatz beobachtet wird, wird in Abhängigkeit von Zusätzen an  $N_2$  u. Wasserdampf in Emission untersucht. Es wird gezeigt, daß die Linie bei gegebenem  $N_2$ -Druck im Beobachtungsgefäß mit steigendem Wasserdampfzusatz ein Intensitätsmaximum durchläuft. Wasserdampf allein erweist sich in besonderem Maße wirksam, die  $Hg$ -Moll. beim Zusammenstoß in den metastabilen Zustand überzuführen, doch wird diese Fähigkeit durch den bei der Dissoziation entstehenden, stark auslöschenden Wasserstoff, sowie durch die Aufzehrung des  $Hg$ -Dampfes durch Sauerstoff herabgesetzt. (Philos. Magazine [7] 6. 271—76.) KLUMB.

**W. de Groot**, *Die Absorption der Quecksilberlinie 1941,5 Å in der positiven Säule und die optische Konzentrationsbestimmung von  $Hg$ -Ionen*. Die Linie 1941,5 Å zeigt in einer positiven Säule von  $Hg$ -Dampf u. Argon von einigen Milliampere an deutliche Absorption, wenn als Lichtquelle dieselbe Linie im Niedervoltbogen in Argon +  $Hg$  verwendet wird. Die Beobachtungen erlauben eine Best. des Verhältnisses der Breite der Emissionslinie zu der der Absorptionslinie u. lassen weiter eine Schätzung der Ionenkonz. zu. Diese beträgt bei 100 Milliamp., 150 Volt, 80 cm Säulenlänge, 2,6 cm Durchmesser der Säule, 3 mm  $Hg$ -Dampfdruck, 0,25 mm Ar-Druck 1,6 bis  $3,2 \cdot 10^{10}$  Ionen pro 1 cm. (Ztschr. Physik 50. 559—69. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabriken.) FRANKENBURGER.

**K. Butkow und A. Terenin**, *Optische Anregung und Dissoziation einiger Halogen-salze*. Die Grenzwellenlänge der durch Einstrahlung kurzwelligeren, ultravioletten Lichtes in Dämpfen von  $CsJ$ ,  $TlJ$ ,  $TlBr$ ,  $TlCl$ ,  $CuJ$  hervorgerufenen Dissoziation in angeregtes Metallatom u. unangeregtes Halogen wird aus dem Auftreten der Atomlinien des Metalls im Lumineszenzspektrum des Dampfes bestimmt. Die Verss. ergeben, in guter Übereinstimmung mit den aus thermochemischen Messungen gewonnenen Daten, Dissoziationsenergien von 74 ( $CsJ$ ), 61 ( $TlJ$ ), 74 ( $TlBr$ ),  $> 78$  ( $TlCl$ ), 44 ( $CuJ$ ) kcal/Mol. Das Niveauschema des  $TlJ$ -Dampfes wird in großen Zügen angegeben und aus den erhaltenen Daten geschlossen, daß  $TlJ$  Atomverb. ist. (Ztschr. Physik 49. 865—84.) KLUMB.

**Wallace R. Brode und R. A. Morton**, *Die Absorptionsspektren von Lösungen Kobaltchlorid, Kobaltbromid und Kobaltjodid in konzentrierten Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren*. (Vgl. BRODE, C. 1928. I. 2052.) Die untersuchten Lsgg.: 0,2 g Kahlbaumsches  $CoCO_3$  wurden in 100 ccm konz.  $HBr$  gel. u. 25 ccm dieser Lsg. auf 100 ccm mit  $HBr$  verd. Diese Lsgg. enthielten 5,5 g  $CoBr_2 \cdot 6 H_2O$  pro l im Falle der konz. Lsg. u. 1,375 g  $CoBr_2 \cdot 6 H_2O$  in der verd. Lsg. — 0,2 g  $CoCO_3$  wurden in 100 ccm konz.  $HCl$  gel. Die Endlsg. hatte 4,0 g  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  im l Lsg. — 0,2 g  $CoCO_3$  wurden zu 50 ccm  $HJ$  gegeben; 5 ccm der Lsg. wurden auf 20 ccm mit  $HJ$  verd., so daß die



Lsg. 1,77 g  $\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im l Lsg. enthält. Das Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2$  in  $\text{HCl}$  wurde zwischen 600 u. 400  $\mu$  untersucht. Die in diesem Bereich beobachtete Feinstruktur ist eine Fortsetzung des Absorptionsspektrums von  $\text{CoCl}_2$  in  $\text{HCl}$  zwischen 720 u. 600  $\mu$ . Frequenzdifferenz: 12,28 f. Das Absorptionsspektrum von  $\text{CoBr}_2$  in  $\text{HBr}$  wurde im ganzen sichtbaren Teil des Spektrums bestimmt. Die Absorptionskurve läßt sich in eine Reihe von Komponentenbanden auflösen, deren Zentren Vielfache der Frequenzdifferenz (11,70 f) zwischen den Banden sind. Das Absorptionsspektrum von  $\text{CoJ}_2$  in  $\text{HJ}$  wurde zwischen 900 u. 500  $\mu$  bestimmt u. läßt sich ebenfalls in eine Reihe von Komponentenbanden auflösen, deren Zentren Vielfache der Frequenzdifferenz (10,79 f) zwischen den Banden sind. Es zeigt sich, daß Zunahme des Mol.-Gew. der Co-Halogene eine Abnahme der Frequenzdifferenz bedingt. Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven weist auf die ähnliche Konstitution der drei untersuchten Halogene hin. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 120. 21—33. Liverpool, Univ.) K. WOLF.

**Robert Robertson und J. J. Fox**, *Untersuchungen im infraroten Gebiet des Spektrums. I. Beschreibung von Prismenspektrometer und Apparatur.* (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 128—48.) K. WOLF.

**Robert Robertson, J. J. Fox und E. S. Hiscocks**, *Untersuchungen im infraroten Gebiet des Spektrums. II. Kalibrierung des Prismenspektrometers; allgemeine Maßnahmen und Darstellung von reinem Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff.* (I. vgl. vorst. Ref.) (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 120. 149 bis 160.) K. WOLF.

**Robert Robertson und J. J. Fox**, *Untersuchungen im infraroten Gebiet des Spektrums. III. Infrarote Absorptionsspektren von Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Absorptionsbanden der drei Gase  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , im Gebiet bis zu 17  $\mu$  u. die Best. der Maxima dieser Banden (vgl. SCHIERKOLK, C. 1925. I. 467). Das Zahlenmaterial ist in 8 Tabellen geordnet. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 161—89.) K. WOLF.

**Robert Robertson und J. J. Fox**, *Untersuchungen im infraroten Gebiet des Spektrums. IV. Diskussion der Absorptionsbanden von Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff.* (III. vgl. vorst. Ref.) Es bestehen fast konstante Verhältnisse zwischen den Schwingungszahlen der den drei Gasen gemeinsamen Hauptserie; die in  $\text{PH}_3$  u.  $\text{AsH}_3$  vorhandene Nebenserie hat dasselbe Verhältnis wie das in der Hauptserie für diese beiden Gase. Keines der drei Gase gehorcht der von KRATZER (C. 1921. III. 1381) aufgestellten Beziehung. Da die Intensität der übergegangenen Strahlung mit zunehmendem Druck abnimmt, wurde die Formel  $I = I_0 \cdot e^{-kp}$  benutzt, wo  $I$  = Intensität der übergegangenen u.  $I_0$  = Intensität der ursprünglichen Strahlung,  $p$  = Druck,  $k$  = Absorptionskonstante für die jeweilige Bande. Für niedrige Drucke, insbesondere für die Banden der Feinstruktur der  $\text{NH}_3$ -Bande I u. Bande 10,55  $\mu$  besteht gute Übereinstimmung zwischen berechneten u. beobachteten Werten. Für das Trägheitsmoment ergibt sich aus der Feinstruktur der Banden: für  $\text{NH}_3$  2,78,  $\text{PH}_3$  4,78,  $\text{AsH}_3$  5,53 bis  $6,51 \cdot 10^{10}$ . Die Überlegungen, die zur Tetraedergestalt des  $\text{NH}_3$ -Mol. führten (vgl. HUND, C. 1925. I. 1843) lassen sich auf  $\text{PH}_3$  u.  $\text{AsH}_3$  analog anwenden. Die Oscillationsfrequenzen werden in der Reihenfolge  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3$  langsamer u. die Wellenlängendifferenzen in den Rotationsbanden zeigen, daß die Moll. in derselben Reihenfolge immer langsamer rotieren. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 189—210. Government Labor.) K. WOLF.

**Victor Henri und Svend Aage Schou**, *Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes.* Die Unters. des im Ultraviolett liegenden Absorptionsspektrums des Formaldehyds führt zur Best. einer Formel für die auftretenden Frequenzen u. zeigt, daß eine doppelte Quantelung der Rotationsfrequenzen vorgenommen werden muß, aus der sich 2 Trägheitsmomente des als vierwertig bestimmten Formaldehydmol. zu  $1,38 \cdot 10^{-40}$  u.  $23 \cdot 10^{-40}$  berechnen lassen. Das Formaldehydmol. ist in höheren Kernschwingungszuständen stark aufgelockert (prädissoziiert), ein Zustand, der sich bei steigender Temp. auch auf die niedrigeren Niveaus erstreckt. In wss. Lsg. erweist sich die Mol. als vollständig hydratisiert, in Hexan gel. als bei  $-70^\circ$  monomolekular. Anschließend wird das  $\text{CO}$ -Spektrum in Absorption untersucht u. bei 2060 Å eine auf Grund der am Formaldehyd gemachten Erfahrungen zu erwartenden Bande festgestellt. (Ztschr. Physik 49. 774—826.) KLUMB.



**Frederick K. Bell**, *Die infraroten Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen. II. Arylgruppen enthaltende Mercaptane und Sulfide.* (I. vgl. C. 1927. II. 2275.) Früher war gezeigt worden, daß die aliphate. Mercaptane mit Leichtigkeit qualitativ von den entsprechenden Sulfiden durch das Vorhandensein eines gut definierten Absorptionsbandes bei  $3,8 \mu$  unterschieden werden können, das im Spektrum der Sulfide prakt. fehlt. Die Unters. wurde nun auf Mercaptane u. Sulfide mit einer Arylgruppe ausgedehnt u. zwar auf folgende Verb.: *Dibenzyl- u. Diphenylsulfid, Thiophenol, Thio-p-kresol u. Benzylmercaptan.* Die Infrarotabsorptionsspektren dieser Verb. wurden zwischen  $1,0$  u.  $12,0 \mu$  untersucht. Ein gut erkennbares Absorptionsband bei  $3,9 \mu$ , das bei den Mercaptanen vorhanden ist, bei den Sulfiden aber fehlt, ermöglicht eine weitere Ausdehnung des positiven Verf. zur qualitativen Unterscheidung zwischen diesen beiden Klassen von Verb., das bei der Unters. aliphate. Verb. aufgefunden wurde. Die relative Intensität des  $3,9\text{-}\mu$ -Bandes hat ihren Maximalwert bei den reinen Arylmercaptanen u. ihren Minimalwert bei den reinen Alkylmercaptanen. Bei den Arylalkyl- u. Alkylarylmercaptanen ist diese Intensität annähernd gleich groß u. zwar liegt sie ihrem relativen Werte nach zwischen der Intensität bei den Aryl- u. den Alkylmercaptanen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1918—23. Baltimore, Univ.) KINDSCHER.

**M. Born**, *Zur Theorie des Ramaneffektes.* (Vgl. PRINGSHEIM, C. 1928. II. 1530.) Wenn die SCHRÖDINGERSche Interpretierung durch die statist. Deutung der Quantenmechanik ersetzt wird, steht diese in vollem Einklang mit den Beobachtungen über den Ramaneffekt. (Naturwiss. 16. 673. Göttingen.) LESZYNSKI.

**T. C. Nugent und H. P. Walmsley**, *Lichtstreuung durch in trockner Luft dispergierte Teilchen von Metalloxyden.* Vff. berichten über Vorvers., betreffend die zeitlichen Änderungen in der Helligkeit des TYNDALL-Lichtes durch Wolken von  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $CdO$  u.  $As_2O_3$ . Die beobachteten Änderungen werden darauf zurückgeführt, daß die Wolkenteilchen durch Aggregation u. Sedimentation verschwinden. Amikroskop. Cd-Teilchen verhalten sich wie Kerne u. sammeln CdO-Dampf während eines Kondensationsprozesses. Eine Reihe von aus verschiedenen Mengen ( $m$ )  $As_2O_3$  verdampften Wolken wurde erhalten, in denen die Helligkeit des Tyndallstrahles annähernd proportional  $m^{2/3}$  war. Die als Dispersionsmittel benutzte trockene Luft war frei von Staub u.  $CO_2$ . (Proceed. physical Soc., London 40. 269—80.) K. WOLF.

**K. F. Herzfeld**, *Über die Theorie der erzwungenen Doppelbrechung (Photoelastizität).* Die Größe der an kub. u. tetragonalen Gittern bei elast. Deformation auftretenden Doppelbrechung wird berechnet unter der Annahme, daß als Ursache der Doppelbrechung nur die LORENTZ-LORENZ-Kraft anzusehen sei. Der Vergleich der unter dieser Annahme erhaltenen Werte für die Differenzen der Brechungsindizes mit den von POCKELS (Ann. Physique 39 [1890]. 440) u. von MARIS (C. 1928. I. 650) an deformierten NaCl- u. KCl-Krystallen gemessenen zeigt, daß außer der LORENTZ-LORENZ-Kraft noch andere unbekanntere Faktoren mitwirken. (Journ. opt. Soc. America 17. 26—36.) KLUMB.

**Jean Becquerel**, *Existenz von zwei verschiedenen magnetischen Drehungsvermögen, in Richtung der Achse und normal zur Achse, bei einem einachsigen Krystall.* Bei Vers. an *Tysonit* wird ein verschiedenes magnet. Drehungsvermögen in Richtung der Achse u. parallel zur Achse festgestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 215 bis 217.) KRÜGER.

**M. Leontowitsch**, *Zur Theorie der löschenden Stöße zwischen den gelösten Molekülen in zähen Flüssigkeiten.* Unter Verwendung der aus der Theorie der BROWNSchen Bewegung bekannten Beziehungen wird eine Formel für die mittlere Zeit gegeben, innerhalb der ein in einer verd. Lsg. sich befindendes gel. Mol., nachdem es opt. angeregt worden ist, mit einem anderen Mol. gleicher Art zusammenstoßen wird. (Ztschr. Physik 50. 58—63. Moskau, Inst. f. theoret. Physik d. 1. Univ.) KLUMB.

**S. Wawilow**, *Zur Theorie der Löschung der Photolumineszenz in Uranyl-salzlösungen.* Anschließend an die experimentelle Unters. der Löschung der Photolumineszenz in Uranyl-salzlsg. (C. 1928. II. 14) werden einige Überlegungen zur Berechnung der zwischen der opt. Anregung eines Mol. u. dem ersten Zusammenstoß mit einem Mol. gleicher Art liegenden mittleren Zeit angegeben. Diese Betrachtungen, sowie die von LEONTOWITSCH (vgl. vorst. Ref.) gegebene Theorie, führen zu Werten, die die aus den Vers. sich ergebenden um das 50-fache übertreffen. Mögliche Erklärungen dieser Diskrepanz werden gegeben. (Ztschr. Physik 50. 52—57. Moskau, Inst. d. Physik u. Biophysik.) KLUMB.



**Hisamitu Nisi und Kyūitirō Miyamoto**, *Über die durch Licht von verschiedenen Wellenlängen hervorgerufene Fluoreszenz von Flußspat*. Zunächst ergibt sich, daß Flußspate sich in 3 Gruppen einteilen lassen, von denen die erste blaue u. rote Fluoreszenz, die zweite nur blaue u. die dritte keine nennenswerte Fluoreszenz aufweist. Vf. untersuchte einen Flußspatkrystall der ersten Gruppe unter Anwendung von Bogen oder Funken zwischen verschiedenen Metallelektroden: Cd, Fe, Hg, Mg, Ni. Die Unterss. ergeben, daß die Hauptlinien im Fluoreszenzspektrum sich in zwei Gruppen einteilen lassen, von denen die der einen bei ca. 2300 Å, die der anderen bei ca. 2800 Å erregt werden. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 357—60. Kyushu, Univ.) K. WOLF.

**Hans Pringsheim und Otto Gerngroß**, *Über den Einfluß der Desaggregation auf die Eigenfluoreszenz komplexer Naturstoffe*. (Mitbearbeitet von C. Lamm, H. Hübner u. Graf O. Triangi.) Cellulose u. Proteine sowie deren Derivv. zeigen starke Eigenfluoreszenz, wenn sie mit filtriertem, ultraviolettem Licht beleuchtet werden. Bei einigen Polysacchariden bzw. deren Derivv. geht mit einer Verkleinerung des Ballungszustandes ein Anstieg der Fluoreszenz Hand in Hand. Bei Gelatine konnte die fortschreitende Desaggregation stufenweise durch das Anwachsen der Fluoreszenz verfolgt werden. Die verschiedenen Präparate der Polysaccharidpulver wurden serienweise nebeneinander auf nicht fluoreszierenden Tontellern dem filtrierten Ultraviolettlicht ausgesetzt. Bei Gelatine wurden gleichprozentige, in Glasröhren eingeschmolzene Lsgg. oder daraus auf Glasplatten erzeugte Filme gleicher Dicke beobachtet. Untersucht wurden: *Lichenin*, *Cellulose*, *Glykogen*, *Amylopektin*, *Stärke-Amylose*, *Inulin*, *Inulinacetat*, deren Desaggregationsprodd. sehr stark fluorescierten. Die Beobachtungen an Gelatine sind in einer besonderen Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2009—11. Berlin, Univ. u. Techn. Hochsch.) MICHEEL.

**R. W. Wood**, *Antistokesche Strahlung fluoreszierender Flüssigkeiten*. Es zeigt sich, daß im Fluoreszenzspektrum einer verdünnten Fluoresceinlg. bei Erregung mit blauem Licht eine leicht zu beobachtende antistokesche Fluoreszenz auftritt. Die Unters. der Temp.-Abhängigkeit dieser Erscheinung führt zum Resultat, daß bei Temp.-Erhöhung die gesamte Fluoreszenz stark ausgelöscht wird. (Philos. Magazine [7] 6. 310—13.) KLUMB.

**Emil Baur**, *Über sensibilisierte Photolysen*. (Vgl. NEUWEILER, C. 1928. I. 2487.) Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über die Unterss. zu seiner Theorie der sensibilisierten Photolyse, nach der der Sensibilisator nach Absorption eines Lichtquants einen Oxydator-Reduktor darstellt, u. nach der das verlagerte Elektron auf dem Umweg über eine molekulare Elektrolyse auf seine Dunkelbahn zurückkehrt. Die an Hand des vorliegenden Materials geprüften Folgerungen der Theorie sind: 1. Gleichlauf der sensibilisierten Photolysen mit den entsprechenden Elektrolysen. 2. Unabhängigkeit des Anoden- u. Kathodenvorganges. 3. Unabhängigkeit einer bestimmten sensibilisierten Photolyse von der besonderen Natur des Sensibilisators. 4. Hemmung der Photolyse durch die Photolysenprodd. 5. Forderung der W.-Photolyse. 6. Schutz des Sensibilisators durch die von ihm bewirkte Photolyse. (Ztschr. Elektrochem. 34. 595—98. Zürich, Physik.-chem. Lab. d. Eidgen. T. H.) LESZYNSKI.

**Allan C. G. Mitchell**, *Über die Richtungsverteilung der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischer Dissoziation von Jodnatrium*. Ein mit NaJ gefülltes Rohr wird bei 650° mit dem Licht eines Cd- bzw. Zn-Funkens bestrahlt u. durch Beobachtung der Dopplerverbreiterung senkrecht u. parallel zum anregenden Strahl gezeigt, daß die durch opt. Dissoziation entstehenden Atome nicht in einer bevorzugten Richtung auseinanderfliegen. Die erhaltene D-Linienfluoreszenz ist nicht merklich polarisiert. (Ztschr. Physik 49. 228—35. Göttingen, 2. Physikal. Inst.) KRÜGER.

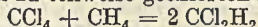
**Eggert**, *Zur Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung lichtempfindlicher Diazoverbindungen*. Nach Verss. von W. Schröter. Es wird der bei Belichtung der Diazoverb. aus 2,1-Aminonaphthol-4-sulfonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na (KALLE) in wss. Lsg. u. in festem Zustand freierwerdende Stickstoff volumetr. bestimmt. Für die Quantenausbeute  $\varphi$  ergibt sich der Wert 0,35 ( $\pm 0,05$ ). Dieser Wert ist unabhängig von der Konz. (10<sup>-2</sup>-mol. bis 10-mol. [fest]), vom Zers.-Grad der Lsg. (Belichtungszeit 30 Min. u. 100 Min.), von der Lichtintensität (0,4 bis 5 HK), von der Wellenlänge (436 bzw. 365 m  $\mu$ ) u. von der Temp. (2 bis 40°). Nicht wesentlich andere Ergebnisse brachte die Unters. der Diazoverb. von p-Aminodiphenylamin (Sulfat), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (KALLE). Bei Bestrahlung der Substanz im festen Zustand mit Röntgenstrahlen trat keinerlei



Gasentw., dagegen eine deutliche Verfärbung auf. (Ztschr. Elektrochem. 34. 602—05. Leipzig.)

LESZYNSKI.

Paul Günther, H. D. von der Horst und Georg Cronheim, *Die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Chloroform und ähnliche Verbindungen*. Vff. gehen von den Verss. von BAUMEISTER u. GLOCKER (C. 1921. IV. 314) über die Bldg. von Jod aus Lsgg. von Jodoform in Chlf. unter der Einw. von Röntgenstrahlen aus. Diese Verss. legten die Vermutung nahe, daß der Mechanismus der Jodabscheidung aus Chlf.-Lsg. ein vollkommen anderer sei als der aus anderen Lösungsm. Durch Verss., bei denen aus Jodoform ohne direkte Bestrahlung durch Eintragen in vorbestrahltes Chlf. Jod erhalten wurde, nicht aber durch Eintragen in vorbestrahltes Ligroin, Hexahydrobenzol oder Bzl., konnte gezeigt werden, daß die Röntgenstrahlen auf das Chlf. selbst einwirken. Bei dieser Einw. der Strahlen auf Chlf. wird HCl in einer bei konstant bleibender Zus. der Strahlung der eingestrahnten Energie direkt proportionalen Meng. abgespalten. In Übereinstimmung mit der Auffassung GLOCKERS, daß die chem. Wrkgg. der Röntgenstrahlen durch die ausgelösten Sekundärelektronen eingeleitet werden, ergibt sich, daß die harten Komponenten der Strahlung die wirksameren sind. Durch Ggw. von Feuchtigkeit wird die Säureausbeute vermehrt, wobei anscheinend die Hälfte der entstehenden Säure HClO ist, die sich durch Rk. von Chlor aus dem zertrümmerten Chlf. mit H<sub>2</sub>O bildet. Aus CCl<sub>4</sub> entsteht in sehr geringer Menge bei Verwendung sorgfältigst gereinigter Präparate Chlor u. bei Ggw. von Feuchtigkeit auch Säure. — Vff. berichten ferner über qualitative Verss. über die Einw. von Röntgenstrahlen auf Gemische von CCl<sub>4</sub> bzw. Chlf. einerseits u. Ligroin bzw. Cyclohexan andererseits. Es gelingt der Nachweis einer Rk. zwischen CCl<sub>4</sub> u. Ligroin (HCl-Bldg.), die als charakterist. für die chem. Wrkgg. der Röntgenstrahlen — u. wahrscheinlich auch der radioakt. β-Strahlen — angesehen werden muß. Der Nachweis der anzunehmenden Rk. zwischen Chlf. u. Ligroin kann nicht gebracht werden. Aus den Vers.-Ergebnissen wird geschlossen, daß unter dem Einfluß des Elektronenstoßes sowohl die chlorhaltigen Moleküle als auch die KW-stoffmoleküle zerstört werden, u. daß der Hauptsache nach eine Rekombination zu teilweise gechlorten KW-stoffen nach dem Schema:



erfolgt, wobei nur in seltenen Fällen gewissermaßen als Nebenrk. Cl durch HCl-Bldg. verloren geht. — Bei einer Gegenüberstellung von Röntgenrk. u. photochem. Rkk. wird von den folgenden Beobachtungen berichtet: 1. Wird in mit Luft gesätt. W. eine sehr kleine Menge HCl u. Indigo gebracht, so tritt durch Röntgenbestrahlung eine Verfärbung ein, u. zwar meist erst längere Zeit nach dem Aufhören der Bestrahlung, also durch eine langsame Zeitrk., Indigo allein ist gegen die Bestrahlung unempfindlich, u. durch Auskochen des Luftsauerstoffs kann die Rk. unterdrückt werden. 2. In mit Luft gesätt., extrem getrocknetem Chlf. wird gelegentlich nach längerer Röntgenbestrahlung HClO beobachtet. 3. Direkte Cl-Abspaltung aus HCl war bei Röntgenbestrahlung nicht festzustellen. — Besonders eingehend wird der Jodoformzerfall diskutiert. Bei Unterss. in Ligroin u. Hexahydrobenzol, die sich prakt. gleich verhalten, gelang der qualitative Beweis für die primäre Bldg. von HJ. Was außer HJ entsteht, kann — ebensowenig wie im entsprechenden Falle des Chlf. — nicht angegeben werden, es müssen aber noch weitere oxydable J-Verbb. vorhanden sein. Es genügt eine geringe Beimengung des KW-stoffs, um bei den Gemischen Chlf. bzw. CCl<sub>4</sub> u. Ligroin dem Lösungsm.-Gemisch die Eig. des reinen KW-stoffs zu geben. Die aus den Verss. zu erhebende Forderung, daß bei kleinen Jodoformkonz. in reinem Chlf. u. bei Ggw. einer genügend großen Menge Luftsauerstoff die Jodausbeute der Jodoformkonz. proportional sei, kann experimentell bestätigt werden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 616—25. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

P. Lukirski und S. Prileshajew, *Über den normalen Photoeffekt*. (Vgl. LUKIRSKI C. 1924. I. 2910.) Es wird der n. photoelektr. Effekt bei Al, Zn, Sn, Ni, Ag, Cd, Pb, Cu, Pt, bei Bestrahlung mit einzelnen Linien des Hg-Bogens untersucht u. nach der Methode des sphärl. Kondensators die Geschwindigkeitsverteilung der aus dem Metall herausfliegenden Elektronen bestimmt. Aus den gefundenen maximalen Elektronengeschwindigkeiten ergibt sich die Plancksche Konstante  $h$  im Mittel zu  $6,543 \cdot 10^{-27}$  Erg. sec. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2%; ferner werden aus den Maximalgeschwindigkeiten die Anregungsgrenzen  $h\nu_0$  der Metalle ermittelt. Die erhaltenen  $\lambda_0$ -Werte sind gegenüber den von anderen Forschern angegebenen nach größeren Wellenlängen verschoben. Der Vergleich der Anregungsgrenzen mit den für dieselben Metallproben bestimmten Kontaktpotentialdifferenzen ( $K$ ) zeigt, daß die Gleichung



$h\nu_1 - h\nu_2 = eK_{1,2}$  innerhalb der Beobachtungsfehler (einige 100stel V) erfüllt ist. Daraus schließen Vf., daß die Träger des Photoeffekts dieselben Elektronen sind, die die elektr. Leitfähigkeit der Metalle bedingen. Die auf dieselbe Elektronenzahl u. dieselbe Maximalgeschwindigkeit reduzierte Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen ist für verschiedene Metalle u. verschiedene Wellenlängen etwas verschieden u. dadurch bedingt, daß die aus größerer Tiefe abgelösten Elektronen schon im Metall an Geschwindigkeit verlieren. Verss. an dünnen Ag- u. Pt-Schichten (bis herab zu  $10^{-6}$  cm Dicke) auf Glas ergeben, daß Kontaktpotentialdifferenz u. Anregungsgrenze dieselbe, die Geschwindigkeitsverteilung jedoch eine andere ist als bei den massiven Metallen. Mit abnehmender Schichtdicke sind die Elektronengeschwindigkeiten immer mehr monochromat. u. nähern sich der maximalen Geschwindigkeit. Bei den dünnen Ag-Schichten rückt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit mit Vergrößerung der Wellenlänge näher an die maximale. Bei einer dünnen Pt-Schicht auf Al ist, weil die Photoelektronen des Al dazu kommen, das Maximum der Verteilungskurve nach kleineren Geschwindigkeiten verschoben. Aus dem Einfluß der Schichtdicke auf die Geschwindigkeitsverteilung ist zu schließen, daß die Photoelektronen auch in einer Tiefe  $> 10^{-6}$  cm abgelöst werden. (Ztschr. Physik 49. 236—58. Leningrad, Staatl. Phys.-Techn. Inst.) KRÜGER.

Karl Scharf, *Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Teilchen*. Im Millikan-Kondensator wird die durch die unzerlegte Strahlung der Quarzquecksilberlampe an submkr. Teilchen von Hg, Bi, Se, S erzeugte Aufladung besonders darauf untersucht, ob außer dem gewöhnlichen Photoeffekt (Abgabe negativer Ladung) auch Abgabe positiver Ladung bemerkt werden kann. Es wird festgestellt, daß bei den kleinsten verwendeten Teilchen ( $d = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-6}$  cm) eine Abgabe positiver Ladung statthat, u. zwar in um so höherem Maße, als die lichtelektr. Empfindlichkeit des Materials, aus dem das Teilchen hergestellt ist, kleiner wird. Auf Grund von Messungen der Verzögerungszeiten wird eine Empfindlichkeitsreihe der verwendeten Stoffe aufgestellt. (Ztschr. Physik 49. 827—57.) KLUMB.

G. B. Bandopadhyaya, *Photoelektrische Wirkung weicher Röntgenstrahlen*. Vf. setzt die Unters. von DAVIES (C. 1928. II. 1300) unter Anwendung einer verbesserten Vorr. zum Entgasen der photoelektr. Detektoren fort. Untersucht wurden: C, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, Ta, W, Pt u. Au. Tabellen bringen das Zahlenmaterial für  $i_p/i_i$ , das Verhältnis von photoelektr. Strom/Thermionenstrom. Die graph. Darst. der Ergebnisse (Koordinaten:  $i_p/i_i$  u. Atomnummer des Detektormaterials) zeigt, daß eine einfache Beziehung zwischen photoelektr. Wirksamkeit u. Atomnummer nicht vorhanden ist. Die relativen Lichtempfindlichkeiten unterscheiden sich nicht viel von den bei ultrarotem Licht beobachteten. So ist Al das lichtempfindlichste; Pt u. Au unterscheiden sich nur wenig, während Ag ausgesprochen lichtempfindlicher ist, in Übereinstimmung mit SUHRMANN (C. 1925. II. 1935). Ferner ist C nur wenig empfindlich gegenüber ultravioletttem Licht u. weichen Röntgenstrahlen. Hiernach ergibt sich eine Übereinstimmung der Empfindlichkeit bei weichen Röntgenstrahlen u. ultravioletttem Licht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 46—58. London, King's Coll.) K. WOLF.

Philipp Lenard, Ferdinand Schmidt u. Rudolf Tomasehek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Tl. 2. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1928. gr. 8°. = Handbuch d. Experimentalphysik. Bd. 23, Tl. 2. 2. Lichtelektrische Wirkung von Philipp Lenard u. August Becker. (XI S., S. 745—1544). M. 70.—; Subskr.-Pr. nn. M. 59.50; geb. M. 72.—; Subskr.-Pr. nn. M. 61.20.

A. Rassenfosse et G. Guehen, Des alchimistes aux briseurs d'atomes. Liège: Georges Thono 1928. (185 S.) Bibliothèque scientifique belge. 15 fr.

Wereide Thorstein, Fysikkens naturlove og molckylarfysik. Oslo: Selbstverlag 1928. (366 S.) Indb. 19.—.

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

H. V. Tartar und Victor E. Wellman, *Der Einfluß der Bewegung des Elektrolyten auf die Stetigkeit des Potentials der Sauerstoffelektrode*. Verss. in sauren, neutralen u. alkal. Lsgg. zeigen, daß das Potential der Sauerstoffelektrode weitgehend stabilisiert wird durch stetige Bewegung des Elektrolyten an der Elektrode vorbei. Ein Gang des Potentials in einer bestimmten Richtung, wie ihn frühere Beobachter beschreiben, konnte nicht festgestellt werden. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des



Elektrolyten auf das Potential war in alkal. Lsgg. u. bei schwer platinieren Elektroden am größten. Bei Verwendung einer Elektrode aus blankem Pt-Draht kann man das Potential für eine gegebene Lsg. innerhalb von 3 Millivolt konstant halten, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit der Lsg. genau kontrolliert. Auch sind die Werte bei blanken Elektroden viel besser reproduzierbar als bei platinieren; denn die Platinierung fällt immer ungleichmäßig aus. Vf. glaubt, daß das Verh. der Sauerstoffelektrode durch die von anderen Autoren vertretene Theorie der Bldg. unl. Pt-Oxyde weniger gut erklärt werde, als durch die Annahme, daß eine l. Substanz, vielleicht  $H_2O_2$  (vgl. TILLEY u. RALSTON, C. 1924. II. 867) sich an der Elektrodenoberfläche befindet, weil nur so der Einfluß einer Strömung des Elektrolyten auf das Potential zu verstehen sei. (Journ. physical Chem. 32. 1171—77. Seattle, Univ. of Washington.) STAMM.

G. Tammann und E. Jenckel, *Über den Einfluß des Drucks auf die Potentiale der mit Wasserstoff beladenen Elektroden und den Einfluß des Drucks auf die Stromspannungskurven.* (Vgl. TAMMANN u. DIECKMANN, C. 1926. I. 1768.) Für die Kette  $(Pd)H_2 | 2-n. H_2SO_4 | CdSO_4 \text{ gesätt.} | Cd$  sind die *E-p*-Kurven fast linear (schwach konvex zur Druckachse); der Temp.-Koeffizient ist bei niedrigen Drucken u. niedrigen Temp. größer als bei höheren. Aus den Temperaturkoeffizienten ergeben sich für die Wärmetönung der die Potentialdifferenz bewirkenden Rk. Werte um 27 Cal.; die Differenz gegenüber der Wärmetönung der Rk.  $Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2$  (21,5 Cal.) entsteht durch die Beladung des fast gesätt. Pd mit  $H_2$ . Das Potential der Kette  $(Pt)H_2 | 0,1-n. HCl | CdCl_2 \text{ gesätt.} | Cd$  verschiebt sich ebenfalls mit steigendem Druck auf einer schwach konvex zur p-Achse gekrümmten Kurve. Wenn in der Kette  $(Pt)H_2 | 0,1-n. HCl | 0,1-n. HCl, Hg_2Cl_2 | Hg$  (platinierter Pt-Blech oder platinierter Kohlelektrode) das gel.  $Hg_2Cl_2$  nicht an die H-Elektrode gelangen kann, so tritt bei Drucksteigerung von 1 auf 100 kg/qcm eine plötzliche Verschiebung des Potentials zu unedleren Werten ein, von 100—3000 kg/qcm ist die Druckabhängigkeit eine lineare. Bei der platinieren Kohlelektrode ist die Änderung des Potentials mit dem Druck nicht reversibel. Wenn aber die H-Elektrode vorher mit einer  $Hg_2Cl_2$ -Lsg. behandelt worden ist, bildet sich auf der Druckspannungskurve, gemessen gegen die Cd-Elektrode, ein Maximum aus. Der Einfluß des Druckes auf das Potential der H-Elektrode ist ein empfindliches Reagens auf die an ihr abgeschiedenen Fremdmetalle; die Kurven sind jedoch manchmal schlecht reproduzierbar. Der Druckeinfluß auf die EK. der Ketten  $(Pt) | FeCl_3, (Pt) | FeCl_2, (Pt) | K_3Fe(CN)_6$  bzw.  $(Pt) | K_4Fe(CN)_6$  | Kalomelektrode ist im großen u. ganzen fast linear. Die Ketten Pt-Blech, platin. | 0,1-n. KOH, 2% Pyrogallol | 0,1-n. KOH,  $Hg_2O | Hg$  u. Pt-Blech, blank | 0,1-n. HCl, Chinhydron gesätt. | 0,1-n. HCl,  $Hg_2Cl_2 | Hg$  zeigen ebenfalls eine fast lineare, aber kleinere Druckabhängigkeit des Potentials. Berechnet man aus der Vol.-Änderung des Elektrolyten bei der Stromlieferung den Einfluß des Druckes auf die Spannung, so ergibt sich nur angenäherte Übereinstimmung. Der Einfluß des äußeren Druckes auf die EK. der Kette Pt-Blech, blank | 0,1-n. HCl, Chinhydron gesätt. | KCl gesätt. | 1-n. KCl,  $Hg_2Cl_2 | Hg$  ist sehr gering; die reine Salzwrgk. ändert sich mit der Salzkonz. (KCl, NaCl, LiCl) nach einer parabol. Funktion. Das Potential einer mit geringen Mengen H beladenen blanken Pd-Elektrode fällt mit der Zeit zunächst stark in der Richtung auf edlere Potentiale, dann folgt eine Periode verzögerten Abfalls, dann ein 2. starker Abfall u. schließlich bleibt das Potential unverändert; mit steigender H-Beladung werden die einzelnen Phasen des Abfalls erst nach längerer Zeit erreicht. Mit Hilfe einer Gleichung für die Diffusion des H in die Elektrode läßt sich der Verlauf des Potentials bis an das Ende der Periode des starken Abfalls, wo wegen der geringen Dicke der Elektroden das Absinken der H-Konz. an der Oberfläche verlangsamt wird, im allgemeinen richtig wiedergeben. Die bei gleichmäßiger Verteilung des H im Pd erreichten konstanten Endpotentiale ändern sich mit der H-Beladung nach der Gleichung  $E = 650 - 121 (\log g H_2)$  Millivolt. — Mit wachsendem Druck wird unter sonst gleichen Bedingungen die Stromstärke infolge Erhöhung des Leitvermögens erhöht (Best. der Stromspannungskurven für Ni | 1-n. KOH | Ni, Pt | 1-n. KOH | Pt, Hg | 2-n.  $H_2SO_4 | Pt, Pb | 1-n. KOH$  bzw. 2-n.  $H_2SO_4 | Pt, Pt | 0,5-n. ZnSO_4 | Pt$ ); auf die zur Entfernung der Ionen aus der Lsg. nötigen Spannung hat der Druck keinen merklichen Einfluß. Der Einfluß des Druckes auf die Stromspannungskurve ist besonders groß bei den H lösenden Metallen, besonders gering bei Hg. An der Pb-Kathode ist in  $H_2SO_4$  die Stromstärke sehr viel niedriger als in KOH. Der Einfluß der Elektrolytkonz. auf die Stromspannungskurven ist formal dem Einfluß des Druckes auf diese Kurven analog. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 337—57. Göttingen, Univ.) KRÜGER.



O. Jessin und E. Krylow, *Die Abhängigkeit der Ausnutzung der Stromausbeute im Prozesse der Persulfatammoniumbildung*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit der C. 1927. I. 2513 bereits referierten Arbeit. (Ann. Inst. polytechn. Ural 6 [1927]. 221—29. [russ.]) GOINKIS.

Wolf Johannes Müller und Otto Löwy, *Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. II. Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit*. (Monatsh. Chem. 49. 47—74. Wien, Techn. Hochsch. — C. 1928. II. 1188.) HERZOG.

B. Strauß und J. Hinnüber, *Über das „Schwingen“ von Chrom und Chromlegierungen und über die Temperaturabhängigkeit von Passivierungspotentialen*. Als Schwingen des Chroms bezeichnete W. OSTWALD (Ztschr. physikal. Chem. 35 [1900]. 204) die Erscheinung, daß manche Stücke metall. Chroms beim Auflösen in Säuren abwechselnd schnell u. langsam H<sub>2</sub> entwickeln. Dieser inzwischen mehrfach beschriebene u. auch bei Eisen beobachtete Vorgang wird in der vorliegenden Arbeit in folgender Weise untersucht: An der Kette  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode/ $\frac{1}{10}$ -n. KCl; 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Metall werden die Potentialänderungen der Metallelektrode fortlaufend stromlos gemessen mit Hilfe einer Anordnung, die durch Verwendung einer Verstärkeröhre gekennzeichnet ist (Schaltschema im Original). Die einzelnen Messungsreihen werden über mehrere Tage ausgedehnt. Es zeigt sich, daß nicht nur am Chrom selbst, sondern auch an spontan passivierbaren Chromlegierungen (Chrom-Nickel-Eisen u. Chrom-Eisen) Schwingungen auftreten können, u. zwar ist dieser Wechsel zwischen aktiv u. passiv an das Vorhandensein zweier Phasen, die als Lokalelemente wirken, gebunden. Als zweite Phase tritt an den Korngrenzen des Austenitkristalls ausgeschiedenes Carbid oder in die Oberfläche der Legierung eingebranntes Oxyd auf. Entfernt man das Carbid bzw. das Oxyd durch eine geeignete Behandlung, so werden die vorher schwingenden Proben dauernd passiv. Hiermit ist zum ersten Male eine Methode gegeben, um willkürlich „schwingende“ Proben herzustellen.

Zur Erklärung der Zwangsläufigkeit der Schwingungsperioden, die oft mit nur 5—10% Abweichung nach genau gleichen Zeitabständen eintreten, wird im Zusammenhange mit Vers. von RATHERT (Ztschr. physikal. Chem. 86 [1914]. 614) über die Wrkg. von diffundierendem Wasserstoff u. Sauerstoff auf das Potential einer Eisenelektrode angenommen, daß es die unter Mitwrkg. der Lokalelemente erfolgende Ansammlung u. Abwanderung der Rk.-Prodd. ist, die nach bestimmten Zeiten die Umkehr des Potentials bedingt. Vff. entwerfen ein eingehendes Bild des ganzen Vorganges. Die Stetigkeit der Potentialänderungen läßt sich bei Annahme einer Sauerstoffbelegung oder -legierung als Ursache der Passivität verstehen, die je nach ihrer Konz. ein beliebiges Zwischenpotential annehmen kann. Wäre dagegen die Ausbildg. einer Oxydhaut Ursache der Passivierung, so müßte ein bestimmtes Umschlagspotential auftreten, da ja einem definierten Oxyd ein bestimmtes Potential zukommt.

Beim Steigen der Temp. des Elektrolyten sinkt normalerweise das Potential infolge erhöhter Lösungstension des Metalles u. erhöhter Angreifbarkeit durch die Säure. In manchen Fällen kann aber dies n. Verh. durch sekundäre Erscheinungen überdeckt werden u. sogar ein Potentialanstieg erfolgen. Letzterer wird auf eine durch die Temp.-Erhöhung beschleunigte Oberflächenreinigung u. eine Entgasung des Elektrolyten zurückgeführt; der Effekt wird geringer, wenn ohne eine Änderung des Systems eine zweite oder dritte Erwärmung vorgenommen wird. Legierungen mit starker spontaner Passivierung halten eine Erhitzung bis etwa auf Siedetemp. der 1-n. Schwefelsäure aus. Weniger edle Proben werden dagegen schon bei niedrigerer Temp., z. B. 50°, aktiv; läßt man in solchen Fällen nach eingetretener Aktivierung das System ohne sonstige Änderung sich abkühlen, so tritt bei Unterschreitung der Aktivierungstemp. nicht alsbald wieder Passivierung ein, sondern erst dann, wenn genügend Luft-sauerstoff nachdiffundiert ist. Auch diese Tatsachen stehen im Einklang mit der von den Vff. vertretenen Sauerstofftheorie. (Ztschr. Elektrochem. 34. 407—15. Essen, Versuchsanstalt der FRIED. KRUPP A.-G.) STAMM.

■ Tadashi Onoda, *Studien über die Überspannung. IV. Die Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve*. (III. vgl. C. 1927. II. 2043.) Die Wasserstoffüberspannung an Elektroden aus Au, Pt, Cu, Ni u. Hg wird aus der Stromspannungskurve ermittelt. Die Erscheinung, daß sich die Überspannung bei Au, Pt, Cu u. Ni je nach der Aufbewahrung stark ändert, dagegen nach anod. Polarisation einen bestimmten Minimalwert erreicht, wird bestätigt gefunden. Die Mittelwerte der minimalen Überspannung bei 30° in 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind folgende: Pt 0,0061 V, Au 0,0084 V, Ni 0,084 V, Cu 0,091 V. Die Werte stimmen mit den nach der Blasen-



methode bestimmten annähernd überein. An einer Hg-Elektrode wird geprüft, welcher Punkt der Kurve als Überspannungswert aus der Stromspannungskurve anzunehmen sei, wobei starke Annäherung an den nach der Blasenmethode erhaltenen Wert erzielt wird. Der Mittelwert liegt bei 0,855 V. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 87 bis 108. Tokyo, Chem. Inst., Kaiserl. Univ.)

CREMER.

**Tadashi Onoda**, *Studien über die Überspannung. V. Die Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Überspannung festgestellt, welche auftritt, wenn ein Strom von 1—1,3 Amp. durch eine Goldelektrode von 0,6 cm Durchmesser u. 1 cm Länge hindurchgeht. Auch in diesem Falle zeigt sich die Erscheinung einer minimalen Überspannung ( $\pi_m$ ), deren Abhängigkeit von der Stromdichte ( $J$ ) sich durch die empir. Gleichung wiedergeben läßt:  $\pi_m = \pi_0 J^b$ , wobei  $b$  eine vom Elektrodenmaterial abhängige Konstante u.  $\pi_0$  die Überspannung bei der Stromdichte 1 mA/qcm bedeutet. Es werden besondere Verss. ausgeführt, um nachzuweisen, daß keine Beeinflussung der Überspannung durch auf der Elektrode gebildetes Oxyd oder durch adsorbierten Sauerstoff besteht u. daß die Minimumüberspannungen als Überspannungen des Goldes selbst zu betrachten sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 109—20. Tokyo, Chem. Inst., Kaiserl. Univ.)

CREMER.

**E. Güntelberg** und **E. Schiödt**, *Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions und Bicarbonations in Kaliumchlorid- und konzentrierten Natriumchloridlösungen, sowie über die Dissoziationskonstanten einiger Indicatoren in diesen Lösungen.* Vff. bestimmen durch Messungen mit der Chinhydronelektrode den mittleren Aktivitätskoeffizienten für das H<sup>+</sup>- u. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion  $\sqrt{f_{H^+} \cdot f_{HCO_3^-}}$  u. die scheinbare erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $K_c = (c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}) / (c_{CO_2} \cdot c_{H_2CO_3})$  in 0,1 bis 0,3-n. KCl-Lsgg. u. in 3-n., 4-n. u. 5-n. NaCl-Lsgg. unter der Voraussetzung, daß HCl in geringen Konz. als vollständig (über 99%) dissoziiert angesehen werden kann. Es ergibt sich, daß  $K_c$  der Kohlensäure sich wie die Dissoziationskonstante anderer schwacher Säuren verhält, sie steigt von  $3,2 \cdot 10^{-7}$  in reinem W. bis etwas über das dreifache in etwa 1-n. KCl, worauf sie wieder fällt u. in gesätt. NaCl nur 30% höher ist als in reinem W. Die Angaben von SZYSZKOWSKI (Ztschr. physikal. Chem. 58 [1907]. 420) u. WILKE (C. 1922. I. 497), daß Kohlensäure in starken Salzlsgg. eine mehrere 100-mal stärkere Säure als in W. sei, sind darauf zurückzuführen, daß bei der Auswertung dieser Messungen die in starker Verdünnung geltenden klass. Gesetze einfach auf konz. Lsgg. übertragen wurden. Die Diskussion der colorimetr. Messungen von SZYSZKOWSKI führt zur Messung der Dissoziationskonstante von *Methylorange* in denselben Lsgg., in denen die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bestimmt worden war. Ebenso werden Bestst. der Dissoziationskonstante von *Bromphenolblau* u. *Dimethylgelb* ausgeführt, wobei in Übereinstimmung mit der modernen Theorie der Elektrolyte ein charakterist. Unterschied in dem Gang der Säuredissoziationskonstanten einer unelekt. Säure, eines einwertigen Kations u. eines Zwitterions bei Salzzusatz sich zeigte. — Ferner wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient u. die Dissoziationskonstante von Benzoesäure in 3-n. KCl u. in 3-n., 4-n. u. 5-n. NaCl gemessen. Das Benzoeion hat in diesen Lsgg. einen ungewöhnlich hohen Aktivitätskoeffizienten, während der des Dicarbonations auffallend klein ist. — Vff. schließen mit Betrachtungen über den Begriff „Salzfehler“ bei colorimetr.  $p_H$ -Bestst. u. über die relative Größe von Ionenaktivitätskoeffizienten in gleich starken ein-einwertigen Salzlsgg. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 393—442. Kopenhagen, Physik.-chem. Lab. d. T. H.)

LESZYNSKI.

**J. M. Kolthoff**, *Der Einfluß der Verdünnung auf das  $p_H$  von Puffergemischen.* Unter Anwendung der DEBYE-HÜCKELschen Gleichungen wird der Einfluß der Verdünnung auf die  $p_H$  folgender Puffergemische berechnet: Na-Acetat + Essigsäure, Diphthalat + Phthalat nach CLARK, Phosphatgemisch nach CLARK, NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mono- + Dikaliumcitrat, Dikaliumcitrat u. Di- + Trikaliumcitrat. Die gefundenen Werte stimmen mit den mit der H-Elektrode gemessenen gut überein, wenn der „mittlere Ionendurchmesser“  $a$  bei den Citratpuffern zu  $6,5 \cdot 10^{-8}$ , in den übrigen Fällen zu  $4 \cdot 10^{-8}$  cm angenommen wird. In Borsäure-Boratgemischen läßt sich der Verdünnungseinfluß wegen Komplexbildg. nicht einfach berechnen. (Biochem. Ztschr. 195. 239—47. Univ. of Minnesota.)

KRÜGER.

**Reinhard Köhler**, *Über die Diffusion eines Wasserstoff- oder Reduktionspotentials durch Platin und Palladium.* Die Ergebnisse von SCHMIDT u. LÜCKE (C. 1922. III. 1245) werden durch Verss. an Pt-Tiegeln von 0,05 u. 0,1 mm Wandstärke bestätigt



u. ergänzt: Ein an der Außenseite durch elektrolyt. Abscheidung erzeugtes Wasserstoffpotential wandert bei Zimmertemp. sehr langsam nach der Innenseite des Tiegels. Die für eine bestimmte Änderung des Ionisationspotentials erforderlichen Zeiten verhalten sich angenähert wie die Quadrate der Plattendicken, solange die Potentialänderung 80 Millivolt nicht übersteigt. In Übereinstimmung mit NERNST u. LESSING (Göttinger Nachrichten, math.-phys. Klasse 1902. 146) wird auch die Wanderung des Wasserstoffs durch Pd nur in erster Annäherung als dem Diffusionsgesetz entsprechend gefunden. — Vf. untersucht die durch *Chromchlorür*, *Kobaltcyankalium*, *chlorammoniakal. Ferrosulfat*, *Zinnchlorür*, *Hydrazin*,  $Na_2S$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl_2$ , *Pyrogallol* u. *Hydroxylamin* erzeugten Reduktionspotentiale auf ihre Diffusionsfähigkeit durch 0,02 mm dicke Pd-Platten. Im allgemeinen ist der Diffusionseffekt um so größer, je stärker das auf n.  $[H^+]$  umgerechnete Reduktionspotential ist. Die Reduktionspotentiale beruhen also — entsprechend der NERNSTschen Theorie — auf einer Wasserstoffbeladung des Pd. Die Pd-Platten zeigen eine mit der Zeit zunehmende Durchlässigkeit, die sich bis zur Porosität steigert. Starke Beladung mit  $H_2$  u. nachfolgendes Ausglühen wirken besonders auflockernd auf das Metallgefüge. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 369—82.) LESZYNSKI.

**Gunnar Hedestrand**, *Über die Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen einiger Aminosäuren*. Die NERNSTsche Brückenmethode wird unter Anwendung modulierter Schwingungen in Verb. mit Krystalldetektor u. Telephon ausgearbeitet u. mit dieser Anordnung die DE. wss. Lsgg. einiger *Aminosäuren* gemessen. *Glykokoll*,  $\alpha$ -*Alanin*,  $\beta$ -*Alanin* u. *Taurin* bewirken eine der Konz. proportionale Erhöhung der DE. des W. Die *Aminobenzoessäuren* vermindern die DE. des W., was als Wrkg. der gebildeten Ionen aufzufassen ist. Neutralsalze setzen die DE. einer Glykokollsg. u. des W. in gleichem Maße herab. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 36—48. Stockholm, Inst. f. allgem. u. organ. Chemie d. Univ.) CREMER.

**Hans Schiller**, *Über die Natur der dielektrischen Verluste. Vorl. Erwiderung auf die Entgegnung von A. Joffé*. Vf. weist gegenüber der Entgegnung von JOFFE (C. 1928. II. 130) auf seine Kritik (Ztschr. Physik 42 [1927]. 246) der Arbeit von SINJELNIKOW u. WALTHER (C. 1927. I. 2042) darauf hin, daß die Schlußfolgerungen letzterer Autoren auch dann nicht beweiskräftig sind, wenn gegen ihre Verss. keine Einwände erhoben werden könnten. Ein neuerliches Eingehen auf diese wird bis zum Erscheinen einer angekündigten Arbeit von JOFFE zurückgestellt, die volle Aufklärung über das experimentelle Material liefern soll. (Ztschr. Physik 50. 577—79. Mannheim, Lab. der Süddeutschen Kabelwerke.) FRANKENBURGER.

**Alfred Schulze**, *Die Magnetostriktion*. I. Einleitend behandelt Vf. die verschiedenen Probleme zur Erforschung der Magnetostriktion; es wird eine exakte Methode zu ihrer Messung beschrieben, die mittels Best. der Kapazitätsänderungen im Überlagerungsverf. zweier Hochfrequenzkreise besteht. Zahlreiche Stoffe werden danach in Magnetfeldern bis etwa 400 Gauss auf Magnetostriktion untersucht. Messungen mit reinem *Elektrolyteisen* sowie *Eisen* verschiedener Reinheit, *Stahl* u. *Guß Eisen* zeigen, daß die VILLARischen Punkte sich mit abnehmender Reinheit zu höheren Feldstärken verschieben; die Form der Striktionskurve ist stark vom Eisenmaterial abhängig. Messungen an *Ni* u. *Co* zeigen Zunahme der Kontraktionen mit wachsendem Reinheitsgrad. Bei *Bi* tritt bis zu hohen Feldstärken keine Magnetostriktion auf: Diese steht daher in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der magnet. Widerstandsänderung. Es werden ferner genaue, in ihren Ergebnissen eingehend geschilderte Unterss. an *Fe-Ni-Legierungen* mit 1—2% *Mn*-Zusatz ausgeführt. Bei 30% *Ni*-Geh. zeigen die Striktionskurven eine scharfe Diskontinuität. Legierungen mit hohem *Ni*-Geh. (über 80%) zeigen Kontraktionseffekte; werden sie nach dem sogen. „Kurzverf.“ behandelt, so besitzen sie außerordentlich hohe Anfangspermeabilitäten u. sind dann gegen mechan. Eingriffe sehr empfindlich. Vf. zeigt, daß die MCKEEHANSche Theorie eines Zusammenhangs hoher Anfangspermeabilität mit dem Verschwinden der Magnetostriktion unzutreffend ist. Die Magnetostriktion der reversiblen *Fe-Ni*-Legierungen erweist sich als von der therm. Vorbehandlung unabhängig. Auch zwischen Magnetisierungsintensität u. Magnetostriktion bestehen keine einfachen Beziehungen. Wie durch das Zustandsdiagramm bedingt, hängt die Magnetostriktion irreversibler *Fe-Ni*-Legierungen stark von der therm. Vorbehandlung ab. Eine irreversible Legierung (29,7% *Ni*) ist nach Glühen bei 900° bei Zimmertemp. unmagnet. u. besitzt daher auch keine Magnetostriktion, zeigt aber nach Abkühlen mit fl. Luft bzw. fl.  $H_2$  erhebliche Dilatationseffekte. Elektrolyt., sehr reine *Fe-Ni*-Legierungen



zeigen kleinere Magnetostriktionen u. ein klares Verh.; dennoch lassen sich zwischen dieser u. den anderen magnet. Eigg. keine einfachen Beziehungen aufweisen, ebenso wenig zu ihrem elektr. Widerstand u. dessen Temp.-Koeffizienten sowie zur therm. Ausdehnung. Es werden weiterhin *Fe-Si*-, *Fe-Al*- u. *Fe-Mn*-Legierungen untersucht; hierbei zeigt die Magnetostriktion charakterist. Anzeichen für das Auftreten von Mischkristallen. Nähere Einzelheiten sind in der ausführlichen Originalabhandlung zu ersehen. (Ztschr. Physik 50. 448—505. Berlin-Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

FRANKENBURGER.

V. I. Vaidyanathan, *Über die magnetische Suszeptibilität von Ozoniden*. Vf. mißt die magnet. Suszeptibilitäten einiger Ozonide mit Hilfe einer CURIE-Waage. Die Ozonide sind während der Messung gekühlt. Alle untersuchten Präparate sind diamagnet.; da die magnet. Eigg. der Einzelteile eines Mol. sich in der Regel addieren, gelingt es auf diesem Weg, Rückschlüsse auf die magnet. Suszeptibilität des Ozons zu ziehen. Die leichte Zersetzlichkeit von Ozoniden u. ihre hohe Oxydationswrkg. lassen vermuten, daß O<sub>3</sub> in ihnen in ähnlicher Form wie im freien Zustand gebunden ist. Vf. beschreibt näher die Versuchsanordnung u. Meßmethodik. Die Ozonide werden als trockne Pulver, im fl. oder gel. Zustand in Kölbchen zur Messung gebracht u. Parallelmessungen mit den noch nicht ozonisierten „Muttersubstanzen“ in gleicher physikal. Form gemacht. Als Lösungsm. wird gewöhnlich Äthylacetat verwendet. Für *Phenanthrendiozonid* ergibt sich z. B. die magnet. Suszeptibilität zu  $-168 \cdot 10^{-6}$ , die des *Phenanthrens* zu  $-121 \cdot 10^{-6}$ ; das „diamagnet. Inkrement“ des Ozons beträgt hiernach etwa  $23,5 \cdot 10^{-6}$ . Es werden noch untersucht: *Diphenyltetraozonid*, *Naphthalindiozonid*, *Anthracenozonid* u. *Ölsäureozonidperoxyd*. — Die Differenzrechnungen ergeben für die magnet. Suszeptibilitäten des Ozons Werte zwischen 20 u.  $27 \cdot 10^{-6}$ . Die Ozonisierung wird mittels eines 7% O<sub>3</sub> enthaltenden trockenen O<sub>2</sub>-Stromes an Lsgg. der betreffenden Substanzen in Chlf. ausgeführt, die Ozonide mittels PAe. gefällt, alles unter starker Kühlung. Bei zu hoher Explosivität der Ozonide wird mit ihren Lsgg. in Äthylacetat die Messung ausgeführt. Vf. beschreibt näher die Eigg. der verschiedenen Substanzen. Vf. schließt theoret. Betrachtungen über den Aufbau des O<sub>3</sub>-Mol. an diese Messungen seiner magnet. Eigg. an; er hält eine Ungleichwertigkeit der 3 O-Atome für wahrscheinlich u. entwickelt nähere Ansichten über die Elektronenverteilung innerhalb des Ozonmoleküls. (Indian Journ. Physics 2. 421—33.) FKBG.

Ernst Dussler, *Eiseneinkristalle*. IV. Mitt. *Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen*. (III. vgl. C. 1927. II. 1548.) Die Magnetisierung der Fe-Einkristalle ergibt bei allen Temp. zwischen der der fl. Luft u. dem Curiepunkt die früher (I. c.) bei gewöhnlicher Temp. gefundene Kurve. Die Höhe des Knicks, mit dem der Sättigungsteil der Kurve erreicht wird, nimmt mit steigender Temp. nach fast der gleichen Exponentialfunktion ab, wie die Sättigungsmagnetisierung selbst. Die Sättigung hat bei allen Temp. für beide Kristallrichtungen denselben Wert, der aber in der tetragonalen Richtung bei kleineren Feldern erreicht wird als in der digonalen. (Ztschr. Physik 50. 195—214. Tübingen, Univ. Physik. Inst.) R. K. MÜ.

A. Press, *Der zur van der Waals-Clausiussschen Gleichung führende notwendige integrierende Faktor der Thermodynamik als Funktion zweier Variabler*. (Ztschr. Physik 49. 306—10. Washington.) KRÜGER.

Witold Jazyna, *Über den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) zweiter Ordnung*. I. Mitt. Auf Grund der Verss. von JOULE u. THOMSON, VOGEL, NOELL, NATANSON wird unter der Annahme, daß sich bei hinreichender Verdünnung das Gas dem idealen Verh. auch in bezug auf den JOULE-THOMSON-Effekt nähert, die Existenz des Umkehrpunktes 2. Ordnung  $\left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial t}{\partial p} \right) \right]_T = 0$  ( $J$  = Energieinhalt) festgestellt u. die Veränderlichkeit des mittleren Ausdehnungskoeffizienten erklärt. (Ztschr. Physik 49. 270—75. Leningrad, Technolog. Inst.) KRÜGER.

A. Berkenheim, *Zur Elektronenthermochemie der anorganischen Verbindungen*. Genau wie die At.-Geww. der Elemente die arithmet. Mittel der Werte für die Nachbarn sind, sind auch die äquivalenten Bildungswärmen der Verb. die Mittel aus denen der Nachbarverb. Das gilt für die horizontalen u. die vertikalen Reihen des period. Systems in gleicher Weise. So kann man unbekannte Bildungswärmen berechnen u. zwischen verschiedenen Werten, die sich widersprechen, Entscheidung treffen. Die Bildungswärmen von 23 Chloriden werden in ein Diagramm mit den Ordnungszahlen als Abszisse zusammengefaßt (vgl. hierzu ROTH u. SCHWARTZ).



— Setzt man die Bildungswärmen nach dem BORNschen Kreisprozeß aus Sublimations-, Dissoziations-, Ionisationswärmen u. den Elektronenaffinitäten zusammen u. vergleicht die von den Physikern angegebenen Einzelwerte, so findet man wieder, daß die Werte stets die Mittel aus den Nachbarwerten sind. Nur muß man bei Elementen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen mit den mittleren Werten der Bildungswärmen u. der Ionisationswärmen für die einzelnen Ladungen rechnen. So sind die Wärme- $U$  für die elektrost. Anziehung zwischen den positiven Metallionen u. Br' stets das Mittel zwischen den entsprechenden Werten für Cl' u. J', ferner der Wert für  $MgCl_2/2$  das Mittel aus dem für NaCl u.  $AlCl_3/3$  usf. Der Vorgang der Bldg. einer Verb. wird nach KOSEL diskutiert: Die algebraische Summe der Energien der Anziehung u. der Abstoßung  $\varphi_m - \varphi_a$  entspricht für die verschiedenartigen Ionen wieder dem Gesetz der arithmet. Mittel. Ferner ist der Radius eines jeden Elementarions gleich dem arithmet. Mittel aus den Radien der einzelnen Ionen der im period. System benachbarten Elementaratome. Die nach verschiedenen Methoden abgeleiteten Werte für die Ionenradien werden daraufhin diskutiert: Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte sind verschieden, aber in jeder Reihe gilt die genannte Gesetzmäßigkeit. Ausgehend von dem  $U$ -Wert für NaCl werden die  $U$ -Werte für andere Verbb. durch Einsetzen der nach verschiedenen Methoden abgeleiteten Radien berechnet u. in Übereinstimmung mit den Literaturwerten gefunden. Unter Anbringung einiger Korrekturen werden die  $U$ -Werte für die zweiwertigen Oxyde berechnet, sie stimmen gut mit den nach dem BORNschen Kreisprozeß berechneten, wenn man die modernen Bildungswärmen einsetzt. Man kann nach den Darlegungen des Vf. mit genügender Annäherung  $U$ -Werte berechnen, wo für die BORNschen Kreisprozesse irgendwelche Daten fehlen. (Ztschr. physikal. Chem. 136. 231—58. Moskau, II. Staats- Univ., Chem. Lab.)

W. A. ROTH.

**R. Duchene**, *Studien über die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Verbrennung in kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen.* (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 279—80. — C. 1928. I. 1752.)

KLEMM.

**Henry James Masson** und **William F. Hamilton**, *Eine Studie über Selbstentzündungstemperaturen. II. Reine Verbindungen.* (I. vgl. C. 1928. I. 943.) Bei Fortsetzung der früher beschriebenen Verss. mit demselben App. u. einer größeren Anzahl von reinen fl. organ. Verbb. läßt sich auch keine Abhängigkeit der SET. von Mol.-Gew. u. Struktur der Verbb. erkennen. Durch Erhitzungsplatten von geringer Wärmekapazität oder Wärmeleitung kann die Entflammung verzögert oder verhindert werden; das wird durch dickere Platten vermieden, deren geringere Empfindlichkeit aber die Anwendung mehrerer Thermolemente nötig macht. Bei Temp.-Gleichgewicht der Platte mit dem Ofeninnern erhält man genaue, reproduzierbare Werte. Die katalyt. Wirksamkeit der Oberfläche beeinflusst das Resultat, insofern durch stärkere Katalysatoren die flammenlose Verbrennung verstärkt u. höhere Temp. zur Erzeugung sichtbarer Entflammung erfordert wird. Längere Benutzung einer Platte erhöht ihre katalyt. Aktivität, also auch die SET. der gleichen Substanz. Bei Anwendung von Erhitzungsflächen aus verschiedenem Material — Pt, Au, Ag u. Glas (Pyrex) — halten die Werte für die SET. der verschiedenen Verbb. nicht die gleiche Reihenfolge ein. (Ind. engin. Chem. 20. 813—16.)

BÖRNSTEIN.

**André Pignot**, *Detonationsverzögerer und die adiabatische Entflammbarkeit von Kohlenwasserstoffen.* (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 277—78. — C. 1928. I. 1752.) KL.

**George Maxwell Richardson** und **Philip Wilfred Robertson**, *Kryoskopische Unregelmäßigkeiten bei Phenolen.* Aus ihren Unterss. an Phenollsgg. von Alkoholen, Anilinen, Phenolen, Aniliden, Amiden, Pyridin u. Chinolin kommen Vff. zu folgenden Ergebnissen: Die Gleichung von VAN'T HOFF  $K = 0,02 T^2/L$  stimmt nicht für die untersuchten Lsgg., selbst nicht bei niedrigen Konz. Die beobachteten Abweichungen scheinen in Übereinstimmung mit der Theorie von HILDEBRAND (C. 1916. II. 1101. 1919. III. 1035) vom inneren Druck u. der Polarität abzuhängen. Die Abweichungen der Phenolderivv. können aber nicht hierauf zurückgeführt werden, auch die Theorie von BROWN u. BURY über feste Lsgg. u. Aktivität ist hierfür ungenügend. Vff. können ferner Beziehungen zwischen Mol.-Vol. u. kryoskop. Verh. feststellen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1775—83.)

AMMERLAHN.

**M. de Kay Thompson** und **W. G. Armstrong**, *Der Dampfdruck von Bariumoxyd.* Der Dampfdruck von BaO wird zwischen 1280 u. 1470° nach der Methode von WARTENBERG (Ztschr. Elektrochem. 19 [1913]. 482) bestimmt durch Feststellung des Gewichtsverlustes, den eine gewogene Menge BaO bei bestimmter Temp. in einem



Luftstrom von bekannter Strömungsgeschwindigkeit erfährt. Der Dampfdruck ergibt sich bei 1280° zu 0,33 mm Hg, bei 1467° zu 2,55 mm. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 4 Seiten Sep. 127—30. Massachusetts, Inst. of Technology.) STAMM.

**J. R. I. Hepburn**, *Der Dampfdruck von Wasser über Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei 25° und dessen Bestimmung mittels eines verbesserten Taupunktapparates.* Vf. überprüfte die Verss. von WILSON (C. 1922. IV. 98). Es ergibt sich, daß die WILSONsche Hauptkurve nicht die genauesten Werte angibt, was insbesondere für den Kurventeil gilt, der sich auf 40—60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bezieht. Eine Tabelle bringt die wahrscheinlichsten Dampfdrucke. (Proceed. physical. Soc., London 40. 249 bis 260.) K. WOLF.

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

**H. Braidy**, *Die Kolloidwissenschaft und ihre Anwendungen.* III. (I. u. II. vgl. C. 1928. II. 1534.) Vf. bespricht die Eigg. der Gele (mechan. Eigg., Quellung, Pepsinierung, Synerese). (Ind. chimique 15. 402—04.) KRÜGER.

**Wo. Ostwald**, *Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, besonders in nichtwässrigen Dispersoiden.* III. *Das Verhalten elektrolythaltiger Organosole.* (II. vgl. C. 1928. II. 1657.) Vf. diskutiert vom Standpunkt der dielekt. Theorie organ. Fl. die Ergebnisse von ERRERA (Kolloid-Ztschr. 32 [1923]. 240) über die Flockung von Pt- u. Sulfid-Alkoholosolen durch andere organ. Fl. Die durch elektr. Zerstäubung hergestellten Pt-Alkoholosole verhalten sich entsprechend den SVEDBERG'schen Elektrosolen (vgl. II., 1. c.): Alle nicht flockenden Zusätze haben nicht nur hohe DE.-Werte, sondern auch hohe Dipolmomente, während am stärksten die dipolfreien u. dipolschwachen Fl. flocken. Wesentlich verschieden verhalten sich die chem. dargestellten, elektrolythaltigen Sulfid-Alkoholosole; hier wirken auch Stoffe mit großem Dipolmoment (z. B. Isoamylalkohol), u. nicht maximale Zusätze, sondern mittlere Konz. von Bzl., Hexan, CCl<sub>4</sub> usw. flocken am stärksten, so daß, da die DE. in Gemischen von Bzl. usw. mit Alkohol keinerlei ausgezeichneten Punkt bei mittleren Konz. aufweist, nicht die DE. allein für die Flockungswrkg. maßgebend sein kann. Es ergibt sich aber (bei ca. 35 Mol.-% Alkohol) eine gute Übereinstimmung der Lage des Flockungsoptimums mit der Lage des Maximums der nach DEBYE berechneten Molekularpolarisation des Alkohols in einem dipolfreien Lösungsm. Vf. diskutiert den Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit u. Dipolgeh. des Adsorptionsmittels, sowie zwischen Dipolgeh. u. Löslichkeit. Die Flockung der elektrolythaltigen ERRERASchen Sole wird gedeutet als Wrkg. des ursprünglichen Dispersionsmittels, des Alkohols. Dieser erfährt durch die Zusätze eine Aktivierung, nämlich eine Verstärkung seines Dipolgeh. Bei maximaler Ausbildung dieser Dipole wird die gemischte Ionon-Alkoholdipolhülle desorientiert, gelockert u. schließlich aufgelöst, da die maximal entwickelten Alkoholdipole stärker mit den adsorbierten Ionen als mit dem Mizell selbst in elektrostat. Rk. treten. (Kolloid-Ztschr. 45. 331—45. Leipzig.) LE.

**Subodh Gobinda Chaudhury**, *Der Einfluß der Konzentration eines Soles auf seine Stabilität.* Nach einer Übersicht über die zu diesem Thema von zahlreichen anderen Autoren u. auch vom Vf. (vgl. C. 1924. II. 811) vorhandene Literatur werden die bis heute über die Veränderung der Flockungskonz. verschiedener Elektrolyte bei Verdünnung des Kolloids gemachten Beobachtungen in folgender Weise zusammengefaßt: Bei Verdünnung eines Soles wird Ladung u. Gesamtoberfläche der Kolloidteilchen vermindert, während der Abstand der Teilchen steigt. Verkleinerung von Gesamtoberfläche u. Ladung machen das Sol weniger stabil gegen Elektrolytkoagulation, vorausgesetzt, daß das Potential, bei dem Koagulation eintritt, u. die relative Adsorption aller Ionen an der Oberfläche durch die Verdünnung nicht verändert werden. Durch den größeren Zwischenraum zwischen den Teilchen aber wird das Sol stabiler. Daß in einer Anzahl von Fällen das Sol durch Verdünnen an Stabilität verliert, ist darauf zurückzuführen, daß die beiden ersten Wrkgg. die dritte überwiegen. Ein weiterer Grund für das Stabilerwerden des Soles mit wachsender Verdünnung tritt auf, wenn das Verhältnis der adsorbierten Menge gleichnamig geladener Ionen zu der der flockenden Ionen wächst. Die möglichen Ursachen für diese letztere Erscheinung werden diskutiert. (Journ. physical Chem. 32. 1231—35. Calcutta, Univ. College of Science.) STAMM.

**H. G. Bungenberg de Jong**, *Die Viscositätsänderungen bei Beginn der Gelatinierung von verdünnten Agarsolen.* (Vgl. C. 1928. I. 1155.) Bei 40° u. bei niederen Temp. nimmt die Viscosität verd. Agarsole mit der Zeit zu, u. zwar steigt die relative Viscosität



zunächst um (höchstens) einige %, bleibt dann eine gewisse Zeit konstant u. steigt dann weiter. Die 1. Gelatinierungsphase (bis zum Ende des stationären Zustandes) ist ziemlich gut reproduzierbar u. von der Strömungsgeschwindigkeit des Sols in der Capillare unabhängig; die 2. Gelatinierungsphase verläuft dagegen unregelmäßig, u. das POISEUILLESche Gesetz gilt nicht. Die Zunahme  $\Delta \eta$  der relativen Viscosität bis zum stationären Zustand ist ungefähr der Agarkonz.  $c$  proportional, die Zeit  $t$  bis zum Eintritt des stationären Zustandes annähernd umgekehrt proportional  $c^2$ ; bei Erniedrigung der Temp. nimmt  $t$  sehr stark ab,  $\Delta \eta$  ungefähr geradlinig zu.  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $LiCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KCN\bar{S}$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $BaCl_2$ ,  $Co(NH_3)_6Cl_3$  haben in kleinen Konz., in denen der quasiviscose Effekt größtenteils verschwindet, denselben Einfluß auf die Gelatinierung; der stationäre Zustand wird schneller erreicht, u. die Viscositätszunahme bis an den stationären Zustand ist absolut u. relativ geringer. Bei Elektrolytkonz. von 0,2-n. wird dagegen in der Reihenfolge  $K_2SO_4$ - $KCl$ - $KBr$ - $KNO_3$ - $KJ$ - $KCN\bar{S}$   $\Delta \eta$  kleiner u.  $t$  größer (lyotroper Einfluß). Die Gelatinierung kann beim stationären Zustand unterbrochen werden; die  $\eta$ -Temp.-Kurve des teilweise gelatinierten Sols läuft parallel zu der des ursprünglichen. Die Zunahme der Viscosität bis zum stationären Zustande beruht also nicht auf einer Zunahme der Hydratation, da sie sonst ebenso wie die Änderungen der Viscosität mit der Temp. reversibel sein müßte. Der quasiviscose Effekt von  $KCl$  ist bei einem halb gelatinierten Sol etwa ebenso groß wie beim ursprünglichen. Aus den Ergebnissen u. ultramkr. Unterss. ist zu schließen, daß die 1. Gelatinierungsphase in einer bei dieser Temp. irreversiblen Aggregation der Teilchen unter Beibehaltung ihrer Hydratation besteht, wobei die primären Aggregate gegenüber dem Durchmesser der Viscosimetercapillare klein sind; während der 2. Gelatinierungsphase treten dann die primären Aggregate zu größeren Strukturen zusammen, die aber durch Strömung wieder auseinandergeschlagen werden können; Elektrolyte beschleunigen die Bldg. dicht gebauter Aggregate. Die Tatsache, daß Aggregation erfolgt, trotzdem capillarelekt. Ladung u. Hydratation erhalten bleiben, läßt sich mit Hilfe der früher mitgeteilten Theorie des Vfs., daß Ladung u. Hydratation nicht gleichmäßig über die Teilchenoberfläche verteilt zu sein brauchen, erklären. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 797—818. Leiden.)

KRÜGER.

**Thomas Robert Bolam**, *Der Einfluß lyophiler Kolloide auf die Fällung von Salzen. Agar und Bleijodid.* (Vgl. BOLAM u. DESAI, C. 1928. I. 1511.) Ggw. von Agar hemmt die Fällung von  $PbJ_2$  aus äquivalenten Lsgg. von  $Pb(NO_3)_2$  u.  $KJ$ . Best. der elektr. Leitfähigkeit (25°) der Lsgg. von Agar,  $KNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$  bzw.  $KJ$  u. ihrer Gemische läßt schließen, daß Agar die Bldg. übersätt. Lsgg. von  $PbJ_2$  begünstigt; kolloides  $PbJ_2$  liegt nicht vor. Die Leitfähigkeit eines Gemischs von Agar u. Salz ist stets niedriger als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Bei  $KNO_3$  u.  $KJ$  ist die Differenz nur ca. 4%, bei  $Pb(NO_3)_2$ , wahrscheinlich infolge Abscheidung von  $PbSO_4$  größer. Der Einfluß von Agar auf die Fällung von  $PbJ_2$  ist demjenigen von Gelatine auf die Bldg. von  $Ag_2CrO_4$  ähnlich. — Löslichkeit von  $PbJ_2$  bei 25° 1,645 mmol/1000 g W.; Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. 426,8  $1/\Omega$  (25°). (Trans. Faraday Soc. 24. 463—70. Univ. of Edinburgh.)

KRÜGER.

**Fil. Bottazzi**, *Oberflächenspannungsvermindernde Wirkung der Proteine und Theorie der oberflächenspannungsvermindernden Stoffe im allgemeinen.* Vf. stellt nach eingehender Besprechung seiner früheren Arbeiten, Arbeiten seiner Schüler u. anderer Forscher über Proteine, Seifen u. andere oberflächenspannungsvermindernde Stoffe folgende Tatsachen fest: Lsgg. von Proteinen, die am isoelekt. Punkt gel. bleiben, zeigen am isoelekt. Punkt die minimale Oberflächenspannung. Der Anstieg der Oberflächenspannung zu beiden Seiten des isoelekt. Punktes beruht auf der Dissoziation des Proteinsalzes, d. h. die Proteine erniedrigen die Oberflächenspannung des Lösungsm. am meisten, wenn sie sich im Zustande undissoziierter Moll. befinden. Alle oberflächenspannungsvermindernden Stoffe üben diese Wrkg. nur aus, wenn sie molekular gel. sind, nicht im Zustand von Ionen oder Molekülaggregaten (Submikronen); wahrscheinlich weil die Moll. weniger hydratisiert sind u. eine geringere Affinität für das Lösungsm. haben u. sich daher leichter an der Oberfläche anreichern als die Ionen. — Vf. schlägt vor, die Bezeichnung „bathoton“ durch das sprachlich richtige „tonomeiotisch“ ( $\mu\epsilon\iota\omicron\omega$  = vermindern) zu ersetzen. (Archivio si Scienze biologice 10 [1927]. 456—506. Sep. Neapel, Univ.)

KRÜGER.

**H. M. Trimble**, *Die Veränderung der Capillaritätswirkung von Lösungen mit der Zeit.* Das von WASHBURN u. BIGELOW (C. 1928. II. 1309) an wss. Lsgg. von Stoffen, die flüchtiger sind als W., untersuchte Phänomen studiert Vf. an verschiedenen Ge-



mischen organ. Substanzen. Es wird bestätigt, daß die bei Anwendung der Methode der Steighöhen beobachtete Änderung des Meniskus in der Capillare (Steigen oder Fallen) auf die überwiegende Verdampfung der flüchtigeren Substanz zurückzuführen ist. Geschwindigkeit u. Größe der Änderung nehmen zu, wenn man die Capillare kürzer u. enger wählt. Bei Mischungen aus Komponenten mit sehr verschiedenem spezif. Gewicht (z. B. Äther u.  $\text{CCl}_4$ ) beeinflußt die infolge der Verdampfung der einen Komponente eintretende Dichteänderung die Geschwindigkeit der Meniskusverschiebung. Zuverlässige Werte für die Oberflächenspannung von Gemischen, die flüchtige Komponenten enthalten, kann man erhalten, wenn man der Verdampfung vorbeugt, etwa durch Verwendung eines geschlossenen Capillarimeters, bei dem die Dampf Räume der Capillare u. des Flüssigkeitsbehälters zusammenhängen (WASHBURN u. BIGELOW, l. c.). (Journ. physical Chem. 32. 1211—24. Univ. of Michigan, Chem. Lab.) STAMM.

**S. Mokruschin**, *Über die Diffusion von Methylenblau in Gelatinegallerten.* (Ann. Inst. polytechn. Ural 6 [1927]. 93—110. [russ.]. — C. 1928. I. 1273.) GOINKIS.

**S. Affonsky**, *Über die Frage des Einflusses der Lipoide auf die Diffusion der Säuren und Alkalien in Gallerten.* Vf. untersucht die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Oxalsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaOH}$  u.  $\text{NaHCO}_3$  in Gallerten, die durch Erstarren von Agar- bzw. Gelatinelsgg. mit Zusatz von Cholesterin- bzw. Lecithinlsg. u. Indicatoren hergestellt worden waren. Cholesterin beschleunigt die Diffusion, Lecithin verzögert sie. Die beschleunigende Wrkg. des Cholesterins ist relativ schwächer als die hemmende Wrkg. des Lecithins. Beide Stoffe zusammen rufen entweder eine schwache Verzögerung hervor, oder ein Effekt fehlt ganz. (Biochem. Ztschr. 195. 387—95. Kasan, Staatl. Veterinärinst.) KRÜGER.

**Walter Fleischmann**, *Untersuchungen zur Frage der Permeabilität pflanzlicher und tierischer Zellmembranen für Kohlehydrate.* Es wurde die Permeabilität von Blutkörperchen u. Zellen von Tradescantia u. Hyazinthen für Zucker u. die entsprechenden Alkohole untersucht. Es wird gefunden, daß die Zucker stets besser eindringen als die Alkohole. Ein gleiches Verh. zeigt die Adsorbierbarkeit dieser Substanzen an Tierkohle. Es wird geschlossen, daß die Adsorbierbarkeit an Grenzflächen fest-fl. ein wichtiges Moment für das Eindringen dieser Substanzen in die Zelle ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 448—65. Kiel, Physiolog. Inst.) MEIER.

**G. Tammann und J. Schneider**, *Zur Kenntnis der Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladium, Eisen und Nickel von der Krystallitenorientierung.* Es werden Verss. angestellt über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch Palladium, Eisen u. Nickel von der Krystallitenorientierung auf der Oberfläche. Die Verss. ergeben, daß hartes Pd kein gasförmiges  $\text{H}_2$  bei  $150^\circ$  absorbiert, während elektrolyt. abgeschiedenes  $\text{H}_2$  von hartem u. weichem Material mit fast derselben Geschwindigkeit aufgenommen wird. Fe u. Ni dagegen absorbieren im harten Zustand gasförmiges  $\text{H}_2$  bei  $300^\circ$  bzw.  $200^\circ$  schneller u. mehr als weiche Bleche, elektrolyt. abgeschiedenes  $\text{H}_2$  im harten Zustand weniger u. langsamer als im weichen Zustand. Hat sich bei Fe die Umwandlung in die S-Modifikation vollzogen, so kann es bei  $300^\circ$  gasförmiges  $\text{H}_2$  nicht mehr absorbieren. Es läßt sich zeigen, daß beim Pd die Absorptionsgeschwindigkeit um so größer ist, je mehr Krystallite mit Ikositetraederebenen in der Oberfläche liegen. Bei der Absorption von elektrolyt. abgeschiedenem  $\text{H}_2$  tritt diese Abhängigkeit nicht so deutlich hervor. Auch bei Fe u. Ni läßt sich der Einfluß der Krystallitenorientierung nachweisen. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist auf der Oktaederebene am größten. — Bei Pd, das  $\text{H}_2$  gel. enthält, wird durch vorübergehende Berührung mit Luft die Absorptionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. Ist das Pd aber wasserstofffrei, so ist die Berührung mit der Luft ohne Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit. Dieses Verh. ist auf die Bldg. von  $\text{H}_2\text{O}$ -Moll. in den Gittermaschen zurückzuführen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 43—64. Göttingen, Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) CREMER.

**S. Mokruschin und E. Krylow**, *Über die Adsorption von Säuren durch Filterpapier.* (Ann. Inst. polytechn. Ural 6 [1927]. 151—54. [russ.]. — C. 1928. I. 890.) GOINK.

**Elroy J. Miller und Selma L. Bandemer**, *Adsorption aus Lösungen durch aschefreie Adsorptionskohle.* V. Die Adsorption aus Pufferlösungen als Mittel zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes einer Kohle. (IV. vgl. MILLER, C. 1927. II. 1678.) Ausführlichere Darst. der bereits kurz referierten Verss. von MILLER u. BANDEMER, (C. 1928. II. 231) über den Einfluß verschiedener Kohlesorten auf die  $\text{pH}$  von Glycin, Citrat-, Borat- u. Phosphatpuffern (SØRENSEN). Ungereinigte Blutkohle setzt die Acidität saurer Puffergemische u. in der Regel die Alkalität der stärker alkal. Puffer-



gemische herab. Von Asche, adsorbierten anorgan. Säuren u. sauren organ. Stoffen freie gereinigte Blutkohle ruft in sauren Puffern eine Abnahme der  $[H^+]$  hervor, die  $pH$  der alkal. Puffer ändert sich je nach der Pufferungskapazität u. der Menge u. Aktivität der Kohle überhaupt nicht oder steigt infolge hydrolyt. Adsorption der Salze unter Freiwerden von Alkali. Gereinigter *Norit*, aktivierte *Zuckerkohle* u. ungereinigte, auf 1000° erhitzte Blutkohle, die mit W. einen alkal. Extrakt liefert, verhalten sich wie die gereinigte Blutkohle, gereinigte Kohlen mit adsorbierter Säure (*Benzoesäure*, *HCl*, *Stearinsäure* oder *Methylrot*) wie die ungereinigte Blutkohle. (Journ. physical Chem. 32. 829—42. East Lansing, Michigan.) KRÜGER.

**John R. Baylis**, *Das System Calciumoxyd-Kieselsäure-Wasser*. Verss. über die Adsorption von  $Ca(OH)_2$  an Kieselsäuregel sowie über die Extraktion des Adsorptionsprod. mit W. scheinen dafür zu sprechen, daß bei der Adsorption eine definierte Verb. entsteht, die  $CaO$  u.  $SiO_2$  im Verhältnis 1:1 enthält, u. die imstande ist, noch etwas mehr  $Ca(OH)_2$  aufzunehmen. Zwischen dem von der genannten Verb. adsorbierten  $Ca(OH)_2$  u. dem in der überstehenden Lsg. befindlichen besteht ein reversibles Gleichgewicht. (Journ. physical Chem. 32. 1236—62.) STAMM.

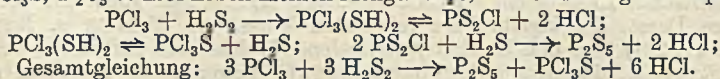
**E. Ashley Cooper** und **John Mason**, *Ein Beitrag zu unserer Kenntnis der Desinfektionswirkung*. II. *Die Beziehungen von Phenolen und Aminen zu Proteinen*. (I. vgl. COOPER u. SAUNDERS, C. 1927. I. 2174.) Die Aufnahme des Desinfektionsmittels durch Proteine in wss. Lsg. hat in folgenden Fällen den Charakter eines Adsorptionsvorganges: koaguliertes *Serumalbumin* + *Pikrinsäure*, *Sulfosalicylsäure* + *Gelatine* oder *Albumin*, *Athylamin* + *Gelatine* u. wahrscheinlich auch bei *Anilin* + *Gelatine*. *Hydrazinhydrat* wird durch *Gelatine* negativ adsorbiert; bei *Hydroxylaminchlorhydrat* u. *Eialbumin* durchläuft die aufgenommene Menge mit steigender Konz. ein Maximum, wird 0 u. geht schließlich in negative Adsorption über. — Die germicide Wrkg. der Stoffe steht in keiner bestimmten Beziehung zu ihrer Löslichkeit in den Proteinen oder ihrer Adsorbierbarkeit durch die Proteine, wenn sie in kolloider Lsg., d. h. in ihrem natürlichen Zustande in der Zelle vorliegen. Bei gefällten Proteinen geht dagegen die baktericide Wrkg. der Löslichkeit oder Adsorbierbarkeit parallel. Vff. nehmen an, daß die 1. Stufe der Desinfektion die Bldg. einer Lsg. des Desinfektionsmittels im Bakterienprotein oder seine Adsorption an der Oberfläche der Protoplasten ist, u. daß dann die spezif. denaturierende Wrkg. des Desinfektionsmittels auf die Kolloidstruktur der Zelle eintritt. (Journ. physical Chem. 32. 868—75. Univ. of Birmingham.) KRÜGER.

**Warren Weaver**, *Die Sedimentationszeit kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit*. (Vgl. C. 1927. II. 678.) Vff. weist gegenüber der Arbeit von FÜRTH (C. 1927. I. 867) darauf hin, daß die von ihm angegebene Regel, nach der die Sedimentationszeit immer kleiner als  $2H/c$  ( $H$  = Höhe der Fl.,  $c$  = Fallgeschwindigkeit,  $D$  = Diffusionskoeffizient) sein soll, nur eine obere Grenze der Sedimentationszeit angibt u. nicht eine Proportionalität der Sedimentationszeit zu irgendeiner Potenz von  $H$  postuliert, u. daß sich die Regel auf jeden Wert von  $D/(cH)$  bezieht. (Ztschr. Physik 49. 311—14. Madison [Wis.], Univ. of Wisconsin.) KRÜGER.

**W. Kocapzewski**, *L'état colloïdal et l'industrie*. Tome 2. Applications industrielles des propriétés colloïdales. Paris et Liège: Ch. Béranger 1927. (VIII, 344 S.) 165 fr.

## B. Anorganische Chemie.

**Jakob Dodonow** und **Hermann Medox**, *Zur Konstitutionsbestimmung des Hydrodisulfids*. Über die Einwirkung von Hydrodisulfid auf Phosphor(III)-Verbindungen.  $H_2S_2$  (BLOCH, HÖHN, C. 1908. II. 220) wird durch *N-Dimethylanilin* nicht zu einer aminoxydanalogen Verb. gebunden, sondern nur lebhaft in  $H_2S$  u. S zers. Auch *Diphenylphosphin* bzw. *-arsin* gaben mit  $H_2S_2$  in Bzl.-Lsg. nicht die erwünschten Additionsverbb., z. B.  $R_3P(SH)_2$ , sondern unter  $H_2S$ -Abgabe die Phosphorsulfide, wie  $(C_6H_5)_3P$ : S. Bei  $PCl_3$  u.  $H_2S_2$  sind die Prodd. gemäßiger Rk. in Bzl. *Phosphorsulfchlorid*,  $PCl_3S$ ,  $P_2S_5$  u.  $HCl$  neben kleinen Mengen  $H_2S$ , den Gleichungen entsprechend:



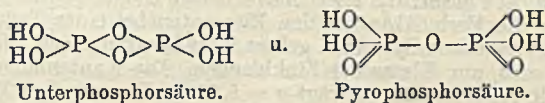
Ein solcher Reaktionsverlauf macht die Annahme von der Gleichheit in den Kon-



stitutionsformeln des  $H_2O_2$  u.  $H_2S_2$  sehr wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1767—70. Saratow, Landwirtsch.-Inst.) BLOCH.

Julius Mai, *Über Tetraphosphortriselenid und Phosphorsulfoselenide*.  $P_4Se_3$  (vgl. C. 1926. II. 1937) ist je nach der Schichtdicke gelb (auch die Nadeln aus Bzl.) bis orange (Krystalle aus  $CS_2$ ); D.<sup>22</sup> 3,16; 100 ccm  $CS_2$  lösen 7,16 g  $P_4Se_3$ ; in anderen organ. Lösungsm. ist  $P_4Se_3$  nur in der Siedehitze mit grünlichem Stich l.; die Krystalle daraus sind prismat.; h. W. u. Luftfeuchtigkeit wirken zersetzend unter Bldg. von Se, konz.  $H_2SO_4$  löst beim Erwärmen unter Grüntfärbung; Alkalien bei 40—45° (u.  $Na_2S$ ) unter Einleiten von  $H_2$  führen in Na-Polyselenid,  $Na_2Se$  u. Phosphorwasserstoff über; beim Erhitzen vertieft sich die Farbe, über 200° ist Aufhellung, bei 242—243° Zusammenschmelzen zu einer roten M. zu erkennen;  $P_4Se_3$  sd. in  $CO_2$ -Atmosphäre unter Dissoziation (P-Geruch) u. zeigt von 160° ab schwaches, bis 230° wesentlich verstärktes Phosphorescieren. Zusatz von  $P_4Se_3$  zu  $P_4S_3$  wirkt auf den F. des letzteren erhöhend, chem. Individuen liegen jedoch nicht vor. Die vermeintlichen *Phosphorsulfoselenide* können höchstens isomorphe Mischungen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1807—11. Bern, Univ.) BLOCH.

W. D. Treadwell und Gerold Schwarzenbach, *Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure*. Vf. bestimmen die Unterphosphorsäure durch Titration mit Uranosulfat in schwefelsaurer Lsg. mit elektrometr. Endpunktbest. Die Titration geschah mit frisch platinierter Pt-Elektrode als Indicator in wss. Lsg. von verschiedener Acidität. Die Vergleichselektrode bestand aus einem Ag-Stab in 0,1-n. KCl-Lsg. u. AgCl-Suspension. Die ganze Apparatur stand unter  $CO_2$ -Atmosphäre. Die Konz. anwesender  $H_2SO_4$  darf nicht höher als 1-n. sein. Phosphation beeinflusst die Titration nicht, wogegen Phosphit den Endpunkt zu spät erscheinen läßt u. Hypophosphit ihn ganz verhindert. Der entstehende Nd. hat die Formel  $UP_2O_6$  u. ist schwer l. Für die Beurteilung des Säuregrades der Unterphosphorsäure bestimmen Vf. ihre Neutralisationskurve; das Na-Salz der Säure wird mit einer bekannten Menge 0,1-n. HCl oder  $H_2SO_4$  versetzt, u. diese Lsg. mit carbonatfrei 0,2-n. NaOH titriert. Die Titrationskurve weist drei Sprünge auf, u. zwar nach der vollendeten Bldg. der Salze  $Na_2H_2P_2O_6$ ,  $Na_3HP_2O_6$  u.  $Na_4P_2O_6$ . Was die Konst. betrifft, glauben Vf. aus den Dissoziationskonstanten sowohl für die Unter-, wie auch für die Pyrophosphorsäure eine symm. Konst. annehmen zu müssen:



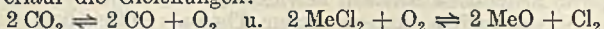
Unterphosphorsäure.

Pyrophosphorsäure.

(Helv. chim. Acta 11. 405—16.)

AMMERLAHN.

L. Belladen, M. Noli und A. Sommariva, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Metallchloride*. (Vgl. C. 1927. II. 1443.) Bei der Einw. von CO (dargestellt aus Ameisensäure mit  $H_2SO_4$ ) auf Metallchloride entstehen bemerkenswerte Mengen Phosgen. Vf. untersucht in dieser Hinsicht das Verh. der Chloride von Ag, Cu, Pb u. Ni u. gibt die prozentualen Werte für Phosgen u. für das Verhältnis der Konz. von Phosgen u. CO tabellar. wieder. Die gefundene Menge Phosgen ist größer als diejenige, die der Gleichung  $MeCl_2 + CO \rightleftharpoons Me + COCl_2$  entspricht. Vf. erklärt diese Feststellung durch Zers. des CO nach folgender Gleichung:  $2 CO \rightleftharpoons C + CO_2$ . Nachweis einer größeren Menge  $CO_2$ , als sie der Theorie entspricht, durch Einleiten des gebildeten Phosgens in  $\frac{1}{30}$ -n. Barytwasser u. Wägen des gebildeten  $BaCO_3$ . Es läßt sich bestätigen, daß für den Rk.-Verlauf die Gleichungen:



gelten, also auch  $CO_2$  mit Metallchloriden unter Bldg. von Phosgen reagiert. So finden sich beim Überleiten von  $CO_2$  über  $NiCl_2$  bei 550° in dem mit einer Geschwindigkeit von 1,1 ccm pro Min. aus dem elektr. Ofen austretenden Gasgemisch 1,7% Phosgen, bei Anwendung von  $PbCl_2$  bei 700° u. einer Geschwindigkeit von 1,7 ccm pro Min. 0,65% Phosgen. Durch Bldg. kleiner Mengen freien Chlors aus den Metallchloriden verändert sich das Gleichgewicht in der gasförmigen Phase, so daß diese Verss. zunächst nur rein qualitativ betrachtet werden können. (Gazz. chim. Ital. 58. 443—49. Genf, Univ.) BENCKISER.

Egon Wiberg, *Zur Valenzchemie des Bors und über die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs*. Vf. entwirft eine Konstitutionsformel für den einfachsten Borwasserstoff  $B_2H_6$ , wobei er in besonderem Maß die für dieses Mol. festgestellten chem. Eig. berücksichtigt. Bei der Entw. der Elektronenformel richtet er sich nach folgenden



Postulaten: 1. Die Erfüllung der Oktettregel (Achterschalen) ist auch für den Aufbau der B-Verbb. maßgebend; 2. das B-Atom kann nicht mehr als 4 Atome kovalent binden; 3. der Wasserstoff ist nur im Fall der Metallhydride elektrovalent, sonst stets kovalent gebunden. Eine eingehende Diskussion der Valenzverhältnisse des B führt Vf. zu dem Schluß: In allen elektrovalenten Verbb. ist das B stets 3-wertig, in allen kovalenten Verbb. 5-wertig. Ein 4-wertiges B im Sinne eines 4-wertigen C-Atoms gibt es nicht. Abschließend werden die Möglichkeiten für die Existenz eines noch unbekanntes Monoborhydrids erörtert: K o v a l e n t aufgebaute Borwasserstoffe  $BH$ ,  $BH_2$ ,  $BH_3$ ,  $BH_4$  u.  $BH_5$  sind gemäß obigen Postulaten undenkbar, jedoch wäre die Existenz eines e l e k t r o v a l e n t e n analog den Alkali- u. Erdalkalihydriden aufgebauten  $BH_3$ -Mol. möglich; ein solcher wäre fest u. gehörte nicht zur Klasse der bisher bekannten, kovalenten, flüchtigen Borwasserstoffe. Es wird für  $B_2H_8$  eine Formel aufgestellt, in der die Bindung zwischen beiden B-Atomen ein Mittelding zwischen einfacher u. doppelter Bindung darstellt; die 5-Wertigkeit des B ist daher nicht völlig ausgesprochen. Jedes B-Atom ist mit je 2 H-Atomen durch je eine Bahn eines Elektronenpaares, weiterhin die beiden B-Atome durch eine Paarelektronenbahn miteinander verbunden. Weiterhin füllt das Elektronenpaar eines  $H_2$ -Mol. gleichzeitig die Außenelektronenkonfiguration zweier B-Atome einer neutralen  $B_2H_4$ -Gruppierung auf ein Oktett auf.

Die Bindung zwischen den beiden B-Atomen stellt dann ein Mittelding zwischen einfacher u. doppelter Bindung dar; Vf. erläutert seine Vorstellungen eingehend an Elektronenbahnmodellen des  $B_2H_8$ -Moleküls. Letzteres geht auf 2 Wegen in stabilere Konfigurationen über: 1. durch Übergang der Pseudodoppelbindung in eine einfache, 2. in eine echte doppelte Bindung. Die Diskussion zahlreicher chem. Rkk. des  $B_2H_8$ -Moleküls erweist die Leistungsfähigkeit dieser „Elektronenformel“. Stabilisierungs rkk. gemäß 1 sind die *Anlagerung von Na* ( $Na_2H_6B_2$ ), die *Bldg. von Hypoboraten* (z. B.  $KO(BH_3)$ ), die *Einw. von W. u. Bldg. von Hypoborsäure*, die Rkk. mit *Halogenwasserstoff* ( $B_2H_5X$  u.  $B_2H_4X_2$ ). Gemäß Schema 2 verläuft die Addition von  $NH_3$ : [ $B_2H_4(NH_3)_2$ ]. Alle diese Rkk. werden eingehend besprochen, modellmäßig gedeutet u. die Eigg. der entstehenden Verbb., vor allem ihre Flüchtigkeit, mit dem Molekülbau in Zusammenhang gebracht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 199—221. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

FRANKENBURGER.

**G. Natta und L. Passerini**, *Über Aluminiumarsenid*. (Vgl. C. 1928. I. 2245. 2775.) Vf. stellen die Verb.  $AlAs$  aus den Elementen bei einer Temp. von  $800^\circ$  dar. Sie kristallisiert im regulären System u. gehört ihrer Struktur nach, die durch Röntgenanalyse ermittelt wird, zur Klasse der Zinkblenden. Die Kantenlänge des Elementarkörpers, der 4 Moll.  $AlAs$  enthält, beträgt  $a = 5,62 \text{ \AA}$ . Die mit dem Toluolpyknometer ermittelte D. ist D. 3,60, die berechnete D. 3,81. Der F. liegt über  $1200^\circ$ . (Gazz. chim. Ital. 58. 458—60. Mailand.)

BENCKISER.

**Adolphe Lepape**, *Abscheidung des Kryptons und Xenons aus der atmosphärischen Luft*. Vf. gewinnt fast die Gesamtmenge des in techn. fl.  $O_2$  enthaltenen  $Kr$  u.  $X$ , indem er bei der Verdampfung des  $O_2$  die Dämpfe durch ein mit *Cocosnußkohle* oder *Silicagel* gefülltes Rohr streichen läßt, aus dem durch Erhitzen des Adsorptionsrohres in Freiheit gesetzten Gasen u. den Gasresten im Verdampfer  $O_2$  u.  $CO_2$  durch  $Cu$  u.  $NH_3$ ,  $N_2$  u. die brennbaren Gase durch  $Ca$  entfernt u. aus dem Edelgasgemisch  $Kr$  u.  $X$  durch Fraktionierung mittels abgekühlter Cocosnußkohle abtrennt. Gleiche Gewichtsmengen Cocosnußkohle u. Silicagel sind gleichwertig. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 231 bis 234.)

KRÜGER.

**V. Falcke**, *Die Reaktionen zwischen Eisenoxydul und Kohle und zwischen Kohlenoxyd und Eisen*. Vf. verteidigt seine zu diesem Thema veröffentlichten Unters. (vgl. auch C. 1927. I. 2352) gegenüber der Kritik, die SCHENCK (vgl. C. 1928. I. 1516) geübt hat u. macht seinerseits Einwände gegen eine Reihe der von SCHENCK u. Mitarbeitern über den gleichen Gegenstand mitgeteilten Ergebnisse. (Ztschr. Elektrochem. 34. 393—98.)

STAMM.

**Rudolf Schenck**, *Die ersten Entwicklungsstadien unserer Anschauungen über die Gleichgewichte des Systems Fe-C-O*. Vf. gibt eine Darst. der Entwicklungsgeschichte der Eisenarbeiten aus seiner Schule u. verteidigt seine Ergebnisse gegenüber der von FALCKE (vgl. vorst. Ref.) daran geübten Kritik. (Ztschr. Elektrochem. 34. 399 bis 403.)

STAMM.

**E. Deiß und G. Schikorr**, *Über die Oxydation des Ferrohdroxyds*. (Vgl. C. 1928. II. 433.) Der Rostvorgang wird eingeteilt in einen elektrochem. u. einen chem. Teil; bei jenem treten Ferroionen unter Bldg. einer Ferrohdroxydglg. in W. über, bei diesem



werden die Ferroionen zu dem eigentlichen Rost oxydiert. Die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  führt immer unmittelbar zum  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; dieses verbindet sich infolge seiner sauren Eigg. mit dem bas.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zum grünen bas. Ferroferrit. Dieser oxydiert sich entweder weiter zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder verbindet sich mit einem zweiten Molekül zu neutralem schwarzen Ferroferrit (Eisenoxyduloxyd), das sich nicht sogleich weiter oxydiert. Es hängt ganz von der Zufuhr des  $\text{O}_2$  ab, welches Oxyd entsteht. Die Darst. des bisher gänzlich unbekanntes kolloidalen  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  wird kurz angegeben. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs.-Anstalten 1928. 7.)

RÜHLE.

**G. Valensi**, *Über die Einwirkung von Stickstoff auf Mangan*. (Vgl. C. 1928. II. 1661.) Durch Dest. seines Amalgams erhaltenes pyrophores *Mn* nimmt beim Erhitzen in reinem  $\text{N}_2$  von Atmosphärendruck von der Temp. abhängige Mengen *N* auf. Die Dissoziationsisothermen des *N*-reichsten Prod. werden bei verschiedenen Temp. zwischen 600 u. 1030° bestimmt. Das entstandene Nitrid muß mehr *N* enthalten, als der Formel  $\text{Mn}_3\text{N}_2$  entspricht. Seine Herst. erfordert hohe Drucke; bis  $1\frac{1}{2}$  atm. waren die Verss. des Vfs. negativ. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 376 bis 378.)

KRÜGER.

**G. Natta und M. Strada**, *Kobaltoxyde und -hydroxyde*. (Vgl. C. 1928. II. 2143. 2529.) Von den 12 von verschiedenen Autoren untersuchten u. beschriebenen Oxyden des *Co* können 3 als chem. Verb. von bestimmter krystallin. Struktur charakterisiert werden: a) das *Kobaltoxydul*,  $\text{CoO}$ , von kub. Struktur, mit zentrierten Flächen u. einem Elementarkern, der 4 Moll. nach Art des  $\text{NaCl}$  enthält, u. dessen Kantenlänge  $a = 4,22 \text{ \AA}$  beträgt; b) *Kobaltoxyduloxyd*,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , von kub. Gitterstruktur nach Art der Spinelle u. mit einem 8 Moll. enthaltenden Elementarkern von der Kantenlänge  $a = 8,05 \text{ \AA}$ ; c) *Kobaltoxyd*,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , von hexagonalen oder rhomboedr. Struktur, dessen Elementarkern 2 Moll. enthält.  $a = 4,64$  u.  $c/a = 1,24$ .  $D. 5,09$  (ber. 5,34). Die einzig sichere Darstellungsmethode von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  beruht auf der Entwässerung von Kobaltihydroxyd. — Die mit Kobaltsuboxyd,  $\text{Co}_2\text{O}$ , bezeichnete Verb. besteht aus einem Gemisch von metall. *Co* u. *Kobaltoxydul*. — Von den Hydroxyden des *Co* hat nur das *Kobaltihydroxyd* krystallin. (rhomboedr.) Struktur u. eine definierte Zus. Der Elementarkern enthält eine Molekel  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , u. ist orthorhomb.  $a = 3,19 \text{ \AA}$  u.  $c/a = 1,46$ . — Das *Kobaltihydroxyd*,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , kann nicht krystallin erhalten werden, zeigt aber in den Röntgenphotogrammen die gleichen Linien wie das  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , das aus dem Hydroxyd durch Wasserabspaltung entsteht. — Die anderen in der Literatur beschriebenen Kobaltoxyde u. -hydrate können nicht als chem. Individuen betrachtet werden, sondern stellen Gemische der genannten *Co*-Oxyde u. -Hydrate dar. (Gazz. chim. Ital. 58. 419—33. Mailand, Univ.)

BENCKISER.

**Fredrick Elston Jones und C. R. Bury**, *Die Überführungszahl des Kations in wässrigen Lösungen von Nickelsalicylat*. Die Verss. wurden durchgeführt im Anschluß an eine Veröffentlichung von HAMER u. BURY (C. 1927. I. 2291) über die Überführungszahl des *Cu* in wss. Lsgg. von Cuprisalicylat. *Ni*-Salicylattetrahydrat wird dargestellt durch Einengen u. Abkühlen einer Lsg. von frisch gefälltem *Ni*-Hydroxyd in wss. Salicylsäurelsg. Die Löslichkeit in 1000 g *W*. beträgt bei 25° 70,04 g (0,2105 Mol.). Die Methode zur Messung der Überführungszahl war im wesentlichen gleich der beim *Cu*-Salz beschrieben. Wie beim *Cu*-Salz schied sich an der Kathode ein gelatinöser *Nd*. aus, so daß zur Berechnung nur die Anodenwerte verwendet werden konnten. Die Best. der Überführungszahl erfolgte bei 25° in dem Konz.-Bereich 0,02 bis 0,2 Mol./1000 g *W*. Aus dem Gang, den die Überführungszahl in Abhängigkeit von der Konz. zeigt, wird geschlossen, daß das *Ni*-Salicylat hauptsächlich in *n*. Weise dissoziiert, daß aber in konzentrierteren Lsgg. zu einem geringen Prozentsatze eine komplexe saure Form der Verb. vorliegen dürfte, etwa  $\text{H}_2[\text{NiSal}_2]$ , ( $\text{H}_2\text{Sal} = \text{Salicylsäure}$ ). Daß *Ni*-Salicylat als Säure reagieren kann, beweist die Existenz von Verb. wie  $\text{K}_2[\text{NiSal}_2]$  (vgl. BARBIERI, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 25. II. [1916]. 75.) (Journ. physical Chem. 32. 1272—75. Aberystwyth, University College of Wales.)

**Otto Hahn**, *Das Protactinium als radioaktives und als chemisches Element*. (Naturwiss. 16. 453—57. — C. 1928. I. 2483.)

RABINOWITSCH.

**Arthur Rosenheim und Gert Trewendt**, *Über Silberalkalithiosulfate. Silberammoniumthiosulfate*. Werden 3 g  $\text{NH}_4$ -Thiosulfat (0,02 Mol.) in 35 ccm *W*. unter Kühlung u. sehr schnellem Rühren mit 3,4 g  $\text{AgNO}_3$  u. 20 ccm *W*. versetzt, so scheidet sich die Verb. ( $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ ) in weißen lichtempfindlichen mkr. Würfelchen ab. Tropft man zu 5 g  $\text{NH}_4$ -Thiosulfat (mehr als 0,03 Mol.) in 70 ccm *W*. eine Lsg. von 3,4 g  $\text{AgNO}_3$  in 34 ccm *W*. u. versetzt mit dem gleichen Vol. *A*., so fällt das zum Unter-



schied vom vorhergehenden in W. sl. u. lichtbeständige Salz  $(NH_4)_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$  in mkr. zugespitzten Prismen aus. Diese Verb. geht beim Versetzen ihrer Lsg. mit einer K-Salzlsg. über in das ihr analoge, aber fast unl. *Silberkaliumthiosulfat*  $K_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$  (vgl. ROSENHEIM, STEINHÄUSER, C. 1900. II. 713), kann daher als Reagens zum *Nachweis von K* dienen. Die genannte K-Verb. entsteht auch, wenn man eine Lsg. von 10 g  $K_2S_2O_3 + \frac{1}{3} H_2O$  in 40 ccm W. tropfenweise mit einer Lsg. von 4,5 g  $AgNO_3$  in 40 ccm W. versetzt oder in die wss. K-Thiosulfatlsg. säurefreies  $AgCl$  einträgt, u. geht beim Verrühren mit der konz. wss. Lsg. der gleichen Gewichtsmenge K-Thiosulfat in die II. Verb.  $K_3[Ag(S_2O_3)_2] + H_2O$  über, welche auch erhalten wird, wenn man eine wss. konz. K-Thiosulfatlsg. mit  $AgCl$  in der Kälte nicht vollständig sättigt u. über  $H_2SO_4$  zur Krystallisation bringt. Ein aus mkr. Würfeln bestehendes wl., lichtempfindliches Salz  $K[Ag(S_2O_3)]$  scheidet sich unter ähnlichen Darst.-Bedingungen wie das analoge  $NH_4$ -Salz ab. — *Silbernatriumthiosulfate*.  $Na[Ag(S_2O_3)]$ . Dieses bekannte, wl. Salz wird in quadrat. Blättchen analog den K- u.  $NH_4$ -Salzen erhalten; seine Lsg. in konz.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. oder die entsprechende Menge der Komponenten in wss. Lsg. läßt auf Zusatz von A. das II. Na-Salz entstehen, welches die Zus.  $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4] + 3 H_2O$ , nicht die früher angegebene Formel  $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2 H_2O$  hat. — Die Rb- u. Cs-Silberthiosulfate von J. MEYER u. EGGELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1351), welche von diesen Verbindungsreihen des  $NH_4$ , K u. Na abweichen würden, sind vielleicht Gemische mehrerer Verbindungsstufen; aus käuflichem,  $K_2SO_4$ -haltigem  $Rb_2SO_4$  erhaltenes Salz ist z. B. ein isomorphes Gemisch aus 22,2%  $K_5$  u. 77,8%  $Rb_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$ . — Komplexes Ag ist in der Reihe  $R[Ag(S_2O_3)]$  zweizählig, in der Verb.  $K_3[Ag(S_2O_3)_2] + H_2O$  vierzählig; in der Verbindungsreihe  $R_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$  ist ein mehrkerniges Anion anzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1731—35. Berlin N, Wiss.-chem. Labor.) BLOCH.

Karl Scharrer, Chemie und Biochemie des Jods. Stuttgart: F. Enke 1928. (VII, 192 S.) gr. 8°. M. 18.—; Lw. M. 20.—.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Valère Billiet, *Über eine Transformationsformel im trigonalen (rhomboedr.) System.* (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 10. 152—57.) K WOLF

Valère Billiet, *Über Calcitkrystalle von Vodelée.* (Vgl. vorst. Ref.) Der aus einer belg. Marmorgrube in Vodelée stammende *Kalkspat* ergab die Form  $d^7 = \{7186\}$ , die bisher für Calcitkrystalle belg. Herkunft nicht beobachtet wurde. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 10. 158—59. Gent, Univ.) K. WOLF.

Walter Fackert, *Kurzer Beitrag zur Mikrographie der Fahlerze und deren mikroskopische Unterscheidung von Bournonit.* Über das Mikrogefüge der Fahlerze konnte bis heute aus Mangel an einem geeigneten Ätzmittel nichts ausgesagt werden. Ein gutes Ätzmittel hat folgende Zus.: 4 ccm  $HNO_3$  1,2, 9 ccm  $HCl$  1,19 u. 5—12 ccm 96%ig. A. Dieser Lsg. wird eine Messerspitze Kaliumchlorat zugesetzt; die Lsg. ist sofort brauchbar. Da Fahlerz in einer Reihe verschiedenster chem. Zus. vorkommt, muß mit dem A.-Geh. in den angegebenen Grenzen variiert werden. Nach dem Ätzen wird der Schliff in einer konz. gelben Schwefelammoniumlsg. etwa 10 Min. belassen, dann mit einem weichen Wattebausch vorsichtig abgerieben, tüchtig gewässert u. mit A. getrocknet. Mit dem gleichen Ätzmittel läßt sich Bournonit ätzen. Im geätzten Schliff ist eine Trennung der beiden Erze leicht durchzuführen, was an Abb. gezeigt wird. Während Fahlerz stets mehr oder weniger isometr. Krystalle aufweist, sind beim Bournonit die Krystalle verzahnt verwachsen. (Metall-Wirtschaft 7. 958. Neuwied.) WILKE.

F. P. Knight jr., *Chemische Untersuchung von Feldspäten.* Definitionen von Feldspat u. der darin vorkommenden einzelnen Minerale. Die Bedeutung der Analyse u. der Errechnung der Mengen der einzelnen Mineralien wird besprochen, ebenso der Wert von Schmelzproben u. der Best. von Quarz. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 560—70. Spruce Pine N. C., Tenn. Min. Product Co.) SALMANG.

E. Dittler, *Mineralsynthetische Studien am Sapphirin.* Die Analyse eines *Sapphirins* von Val Codera ergab 15,21  $SiO_2$ , 0,25  $TiO_2$ , 61,76  $Al_2O_3$ , 4,32  $FeO$ , 0,12  $MnO$ , 0,49  $CaO$ , 16,25  $MgO$  u. 1,60  $H_2O$ , was etwa der von LACROIX gefundenen Formel  $11(MgFe, H_2)O \cdot 12 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$  entspricht. Möglicherweise kommt aber dem Sapphirin überhaupt keine konstante Formel zu, sondern es liegen Mischungen mehrerer Molekeln



vor. Die Farbe ist blau, wie bei Sapphir u. stammt wahrscheinlich von dem Geh. an  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Titanat. Das Material wurde mit  $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt u. im elektr. Ofen erhitzt. Bei  $1580^\circ \pm 5^\circ$  war das Mineral zu einer grünen M. geschmolzen (inkongruenter F.). Bis  $1400^\circ$  war keine Änderung der Farbe u. der opt. Eig. zu beobachten. Von  $1500^\circ$  tritt Spinellbdg. ein, u. zwar ist der geringe Überschuß an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem Spinell als  $\alpha$ -Korund in fester Lsg. Zwischen dem Spinell liegt  $\text{SiO}_2$  als Glas. Daneben kann sich bei langer Vers.-Dauer auch Sillimanit bilden. Die Bldg. des Sapphirins ist exotherm u. konnte nie festgestellt werden. Synthet. Gemische mit u. ohne  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Mineralisator bei Temp. bis  $1500^\circ$  ergaben nie ein dem Sapphirin ähnliches Prod. Ebenso lieferte der Vers. mit stöchiometr. Verhältnissen von 5 Moll. Spinell, 1 Mol. Sillimanit u. 1 Mol. glasige  $\text{SiO}_2$  bei 500 at/qcm u.  $1000^\circ$  während 10 Stdn. keinerlei positives Ergebnis. Vf. glaubt, daß das W. ein integrierender Bestandteil des Sapphirins ist, u. daß sein Fehlen in der Schmelze trotz Zugabe des Mineralisators ein dem natürlichen Sapphirin ident. Mineral nicht auskristallisieren läßt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 174. 342—54. Wien, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**W. Dienemann**, *Die geologischen Ursachen der Verbreitung der wichtigsten deutschen Kaolin- und Tonvorkommen*. Alle wichtigen Kaolin- u. Tonlager Deutschlands verdanken ihre Entstehung der Tertiärzeit u. sind an tertiäre Schichten gebunden. Die Tongesteine sind an die weite Verbreitung der Feldspatgesteine gebunden, u. ihre Verteilung durch das im Tertiär vorhandene Land u. Meer, sowie durch das Klima bedingt. Die wertvollsten Tonlager bildeten sich in den damaligen Süßwasserseen u. Mulden. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 507—13.) ENSZLIN.

**A. Bentz**, *Salzstöcke und Erdöllagerstätten. Ein Vergleich mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Vorkommen*. Die Lagerungsverhältnisse in Norddeutschland (Wietze-Steinförde, Hänigsen-Nienhagen, Ölheim, Hope-Lindwedel), an der Golfküste (Texas, Louisiana), Südrußland u. anderen Vork. (Persien, Spanien, Algier) werden an Hand kurzer Literaturangaben diskutiert u. für die deutschen Erdöllagerstätten danach die Anwendung der neuen geophysikal. Unters.-Verf. empfohlen. (Petroleum 24. 1157—64.) NAPHTALI.

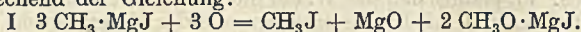
**Peter Tschirwinsky**, *Petrographische Untersuchung des Meteorits von Glasatowo, bei der Stadt Kaschin, Gouv. Twer in Rußland, gefallen am 14. (27.) Februar 1918*. (Vgl. KULIK, C. 1924. I. 1350.) Der Meteorit ist ganz frisch u. enthält eine Menge kleiner Chondren, deren Bruchstücke fest an der Grundmasse des Steins haften. Er enthält in Gewichts-%: Pyroxene u. Olivin 69,94%, Nickeleisen 16,95% u. Troilit 10,41%, daneben nach etwas Plagioklas, Chromit u. Schreibersit. (Ztbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1928. 327—34. Nowotscherkassk, Donisches Polytechn.) ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

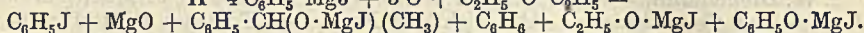
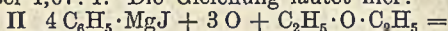
**Jakob Meisenheimer** und **Walter Schlichenmaier**, *Über die Autoxydation der Grignardschen Magnesiumverbindungen*. Der in einer früheren Arbeit (C. 1928. I. 2383) festgestellte Einfluß der Verdünnung auf das Verhältnis  $\text{OH}' : \text{J}'$  nach der Zers. äth. R-Magnesiumjodidslg. mit W. zwecks Best. des Geh. u. Rk.-Verlaufs, wird untersucht. Die zunächst aufgestellte Hypothese einer Ätherolyse, bei der größere Mengen flüchtiger Jodverb. hätten entstehen müssen, wurde aufgegeben, weil dies nicht der Fall war. Vielmehr zeigte sich, daß der Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt, denn einmal findet in Stickstoffatmosphäre keine Veränderung, beim Durchleiten trockener, kohlenstofffreier Luft dagegen auch ohne Verdünnung eine kräftige Verschiebung des Verhältnisses  $\text{OH}' : \text{J}'$  statt zu ungunsten des Jods. Das fehlende Jod wird als Alkyljodid abgespalten u. nach der Methode von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 382 [1911]. 148) mittels N-Dimethylanilin nachgewiesen. Vom Methylmagnesiumjodid ausgehend, wurde in der Vorlage in guter Ausbeute Trimethylphenylammoniumjodid gefunden. Das Fehlen von Äthyljodid zeigt, daß die Mitwrkg. des Äthers bei der Bldg. der flüchtigen Jodverb. ausgeschlossen ist. In Sauerstoffatmosphäre ist die Verschiebung noch größer als im Luftstrom. Der Einfluß der Verdünnung bei gleichzeitiger Sauerstoffwrkg. ist ein sehr beträchtlicher. So zeigte eine Methylmagnesiumlsg. unverd. zuerst das Verhältnis  $\text{OH}' : \text{J}' = 0,97 : 1$ , unverd. der Luft ausgesetzt 1,14 : 1, nach starker Verdünnung u. Lufteinw.  $\text{OH}' : \text{J}' = 1,82 : 1$ . Analog reagiert Phenylmagnesiumjodid, nur ist der Effekt geringer. — Was die weiteren Oxydationsprodd. betrifft, so sind von zahlreichen Autoren aus aliphat. Organomagnesiumchloriden u. -bromiden die Alkohole erhalten worden. Die Reaktionsweise der aromat.



Organomagnesiumverb. ist viel komplizierter. Der Unterschied liegt besonders darin, daß bei den arom. der Äther oxydiert wird, bei den aliph. nicht. An Oxydationsprodd. erhält Vf. in Übereinstimmung mit anderen Autoren: aus Phenylmagnesiumjodid *Diphenyl* (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Methylphenylcarbinol* (18<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), *Phenol* (8,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), außerdem *Jodbenzol* (19,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) u. *Benzol*. Andere Oxydationsprodd., die von verschiedenen Autoren angegeben werden, wie Hydrochinon, p,p'-Dioxydiphenyl, p-Diphenylbenzol, sind wohl Nebenprodd. des Teils der Rk., der zum Phenol führen sollte. — Ein wichtiger Einblick in den Mechanismus des Oxydationsverlaufes wurde durch Best. des Grenzwertes des Verdünnungseffektes gewonnen. Es zeigte sich, daß auch bei stärkster Verdünnung der Wert 2:1 für OH':J' nicht überschritten wird, d. h. nur aus jeder dritten Molekül Methylmagnesiumjodid wird Methyljodid abgestoßen, die beiden anderen liefern *Methylalkohol*, entsprechend der Gleichung:



Bei der Autoxydation von Phenylmagnesiumjodid ist der Effekt ein geringerer, der Höchstwert lag bei 1,67:1. Die Gleichung lautet hier:



Die Gleichungen unterscheiden sich hinsichtlich des O-Verbrauchs; durch Messungen wurde bestätigt, daß bei aliph. Organomagnesiumverb. auf 3 Moll., bei arom. auf 4 Moll. GRIGNARD-Verb. 3 Atome Sauerstoff verbraucht werden. — Die in einer früheren Mitteilung (C. 1928. I. 2384) gemachte Angabe, daß Methylmagnesiumjodid durch längeres Erhitzen auf 75° im Vakuum Zers. erleidet, ist nach neueren Verss. nicht richtig. Die Zers. rührte von nicht genügendem Luftabschluß her. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2029—43. Tübingen, Univ.) FIEDLER.

**S. Sabetay** und **J. Béger**, *Hydrierung einiger acyclischer Terpene*. Nachdem Vf. festgestellt hatten, daß ein als Hydrorhodinol bezeichnetes Handelsprod. Rhodinol war, haben sie die Hydrierung des letzteren selbst untersucht. Das verwendete *Rhodinol* zeigte Kp.<sub>16</sub> 113—115°, D.<sup>18</sup> 0,8654, n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,4630, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup><sub>5461</sub> = —3,78°. Als Katalysator diente Pt, als Lösungsm. 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. Nach beendeter H-Aufnahme entfärbte das Prod. Br nicht mehr. Das erhaltene *Dihydrorhodinol* zeigte Kp.<sub>15</sub> 109—109,5°, D.<sup>18</sup> 0,830, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4370, [α]<sub>D</sub><sup>11</sup><sub>5461</sub> = —3,67°, von Rosengeruch. Die geringe Differenz zwischen der Drehung des Rhodinols u. Dihydrorhodinols entspricht der gleichen Erscheinung beim Citronellol u. Dihydrocitronellol (RUPE u. RINDERKNECHT, C. 1924. II. 169). Das mit Acetanhydrid-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (W.-Bad) dargestellte *Acetat* zeigte Kp.<sub>18</sub> 115,5 bis 116°, n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,4283, schwach riechend. — Ebenso wurde *Geraniol* (Kp.<sub>12</sub> 113 bis 114°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4760) hydriert zu *Tetrahydrogeraniol*, Kp.<sub>13</sub> 106,5—107°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4368. — Ein *Citronellal* von Kp.<sub>15</sub> 90—92°, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,855, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4475, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup><sub>5461</sub> = 14,36° verbrauchte nur 1 H<sub>2</sub>. Das Rk.-Prod. entfärbte Br nicht mehr u. gab die Aldehydrkk. Nach Reinigung über die Bisulfitverb. zeigte das entstandene *Dihydrocitronellal* Kp.<sub>13</sub> 81,5—82°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,822, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4273, [α]<sub>D</sub><sup>12</sup><sub>5461</sub> = 13,33°, von Citronengeruch. Wurde von v. BRAUN u. KAISER (C. 1924. I 638) auf anderem Wege dargestellt. Es ist auffallend, daß die Aldehydgruppe, welche in dieser Reihe sonst leichter reduziert wird als die Doppelbindung, hier nicht angegriffen wird. Mit demselben Katalysator wurde Cyclopentanon teilweise zu Cyclopentan reduziert. Auch frisch bereiteter Katalysator wirkte auf Citronellal nicht anders. — Durch KMnO<sub>4</sub> in Aceton wird Dihydrocitronellal oxydiert zu *Dihydrocitronellsäure*, Kp.<sub>14</sub> 138—139°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4338, welche auf diesem Wege vorteilhaft dargestellt werden kann. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 839—45. Puteaux, Parfumerie HOUBIGANT.) LINDENBAUM.

**W. Kirner**, *Der Einfluß der Struktur organischer Halide auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit anorganischen Haliden*. II. *Der Einfluß der Methylthiogruppe. Ein neues biasenziehendes Mittel*. (I. vgl. C. 1926. II. 3042.) Hergestellt sollten folgende ω-Chloralkylmethylsulfide werden: CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl u. CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl. In diesen Verb. ist das Cl vom S durch 1—3 C-Atome getrennt. Die Darst. der 1. Verb. gelang nicht. Die Reaktionsfähigkeit der anderen Verb. wurde in der früher angegebenen Weise bestimmt. Es ergab sich, daß die Methylthiogruppe eine deutliche, wenn auch schwache Änderung in der Reaktionsfähigkeit eines ω-Cl-Atoms ausübt. Obgleich das erste Glied der Reihe fehlt, kann doch sicher angenommen werden, daß die α-Chlorverb. reaktiver als die β- u. γ-Verb. ist, da in allen bisher gewonnenen homologen Reihen die α-Halogenverb. einer Reihe ohne Ausnahme eine größere Rk.-Fähigkeit besitzt, als die anderen Glieder. Die Rk.-Fähigkeit des Cl-Atoms ändert sich durch eine gesätt. C-Kette im selben Maße, als das Cl-Atom weiter u. weiter von

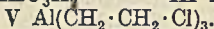
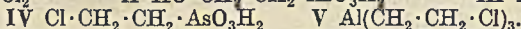
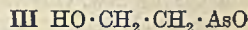
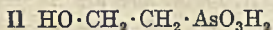
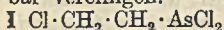


der aktivierenden Methylthiogruppe abbrückt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen aber wiederum einen Fall, in dem die  $\gamma$ -Halogenverb. reaktiver, als die  $\beta$ -Verb. ist; das Verhältnis ist 1,66:1,00 bei 50° u. 1,42:1,00 bei 60°. Die Reihenfolge der Rk.-Fähigkeit der  $\omega$ -Chloralkylmethylsulfide gegen KJ in absol. Aceton ist unzweifelhaft  $\alpha > \gamma > \beta$ . Bei einem Vers., Beziehungen zwischen der Struktur der  $\omega$ -Halogenalkylsulfide u. der blasenziehenden Wrkg. auf der Haut zu finden, ergab sich, daß nur solche Verbb. diese Wrkg. besitzen, wenn das Halogenatom in der  $\beta$ -Stellung zum S-Atom steht. Das scheint auch für die  $\beta, \beta'$ -Dihalogenalkylsulfide zu gelten. Eine deutliche Beziehung zwischen blasenziehender Wrkg. u. chem. Reaktivität des Halogenatoms besteht nicht, was mit der Säuretheorie dieser Wrkg. nicht in Einklang steht.

Versuche. *Methylmercaptan*. Darst. nach CLAESON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 3408). Absorption in 50%ig. KOH, Behandlung der Lsg. mit Pb-Acetat. So wurde eine von K<sub>2</sub>S u. KHS-freie Lsg. von K-Methylmercaptid erhalten. Auch wurde eine wasserfreie Suspension von Na-Methylmercaptid in Ä. nach KLASON (Journ. prakt. Chem. 15 [1877]. 196) erhalten. — *Essigsäuremethylmercaptomethylester*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S. Aus *Chlormethylacetat* u. Na-Methylmercaptid. Kp.<sub>11</sub> 53—55°. Bei der Hydrolyse mit methylalkoh. HCl entstand aber nicht das erwartete Methyloxymethylsulfid. Dieses zers. sich wahrscheinlich leicht in Methylmercaptan u. Formaldehyd. —  $\beta$ -Oxyäthylmethylsulfid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OS. Aus Na-Methylmercaptid u. Äthylchlorhydrin. Wasserhelle Fl. von ziemlich unangenehmem Geruch. Kp.<sub>30</sub> 80,5—81°; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,0640; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4867. —  $\gamma$ -Oxy-n-propylmethylsulfid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>OS. Aus Na-Methylmercaptid u. Trimethylchlorhydrin. Wasserhelle Fl. von unangenehmem Geruch. Kp.<sub>30</sub> 105—105,5°; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,0314; n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4832. —  $\beta$ -Chloräthylmethylsulfid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClS. Aus der Oxyverb. u. Thionylchlorid in Chlf. Wasserhelle Fl., Geruch an Senfgas erinnernd. Kp.<sub>20</sub> 44°; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,1245; n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4902. Die Darst. der Grignardverb. gelang nicht. —  $\gamma$ -Chlor-n-propylmethylsulfid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ClS. Darst. analog verb. Kp.<sub>29</sub> 71,2°; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,0863; n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,4833. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2446—54. Houston, Texas, Rice Inst.)

KINDSCHER.

Wssewolod Nekrassow und Alexander Nekrassow, *Über  $\beta$ -chlorsubstituierte Arsenverbindungen*. Die aus Acetylen, AsCl<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> entstehenden  $\beta$ -Chlorvinylarsine spalten unter der Wrkg. von Alkalien das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wieder ab. Vff. haben geprüft, ob sich die  $\beta$ -Chloräthylarsine analog verhalten.  $\beta$ -Chloräthylidichlorarsin (I) ist von RENSHAW u. WARE (C. 1926. I. 1525) aus Äthylen, AsCl<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> erhalten worden, aber offenbar nicht in reiner Form. Vff. haben ein besseres Verf. ausgearbeitet: Nach QUICK u. ADAMS (C. 1922. III. 137) kondensiert sich Äthylchlorhydrin mit Na-Arsenit zur  $\beta$ -Oxyäthylarsinsäure (II), welche, da schwer isolierbar, gleich zum Oxyd III reduziert wird. Dieses spaltet mit h. Alkalien C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ab u. wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder zu II oxydiert. HCl-Gas führt es ohne Angriff des OH in das Dichlorid, PCl<sub>3</sub> dagegen mit leidlicher Ausbeute in I über. I wird schon durch k. wss. Laugen quantitativ in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Arsenit u. Chlorid gespalten, verhält sich also den  $\beta$ -Chlorvinylarsinen analog. Diese Spaltungsrk. ist wohl so zu erklären: Wiederholte Addition von KOH u. Abspaltung von KCl am 3-wertigen As u. Zerfall der Moll. Cl·CH·CH·As(OH)<sub>3</sub>K bzw. Cl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·As(OH)<sub>3</sub>K in KCl, As(OH)<sub>3</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. — I ist zur Säure IV oxydierbar, welche gegen Methylorange einbas., gegen Phenolphthalein zweibas. reagiert. — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reagieren mit AsCl<sub>3</sub> + AlCl<sub>3</sub> zweifellos analog, jedoch ist die von LEWIS u. STIEGLER (C. 1926. I. 675) für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gegebene Erklärung auf C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nicht anwendbar, da ein primär gebildeter Komplex V zur Addition von AsCl<sub>3</sub> nicht fähig ist. Da außerdem die Komplexverb. des AlCl<sub>3</sub> mit ungesätt. KW-stoffen sicher viel komplizierter gebaut sind, so ist die LEWISSCHE Hypothese unhaltbar. Wahrscheinlich handelt es sich um FRIEDEL-CRAFTSSCHE Rkk., welchen nach WIELAND (C. 1923. I. 1313) auch AsCl<sub>3</sub> zugänglich ist. In zweiter Phase würde sich HCl an die mehrfache Bindung anlagern, z. B.: CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub> + AsCl<sub>3</sub> → HCl + CH<sub>2</sub>:CH·AsCl<sub>2</sub> → I. Es ist jedoch auch möglich, daß sich die Komponenten unter der Wrkg. des AlCl<sub>3</sub> unmittelbar vereinigen.

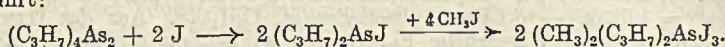


Versuche.  $\beta$ -Chloräthylidichlorarsin, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>As (I). 1. Gemisch von AsCl<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> bei 0° mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sättigen, auf Eis gießen, CCl<sub>4</sub> zugeben, untere Schicht trocknen u. fraktionieren. 2. Na-Arsenitlsg. bei 100° unter Rückfluß langsam mit Äthylchlorhydrin versetzen, nach ca. 1½ Stde. NaOH u. weitere Mengen Äthylchlorhydrin zugeben, nach Erkalten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuern, Filtrat unter Erwärmen u. J-Zusatz



mit  $\text{SO}_2$  reduzieren, ausäthern, Ä.-Rückstand (III), dickes, schweres Öl, in  $\text{Chl}_3$  mit  $\text{PCl}_3$  versetzen, 1 Stde. erhitzen, filtrieren u. fraktionieren. Fast geruchlose Fl., Kp.<sub>16</sub> 93—94°, D.<sup>15</sup> 1,573, unl. in W., sonst ll. —  $\beta$ -Chloräthylarsinsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{ClAs}$  (IV). Aus I unter wenig W. mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nadeln oder Blättchen aus A., F. 133°, ll. in W. u. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1816—21. Moskau.) LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf und Hermann Dudek, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen*. XIII. Über das cyclische Penta-*n*-propylpentarsin und die thermische Zersetzung von Arsenoverbindungen. (XII. vgl. C. 1928. I. 2382.) Das cycl. Penta-methylpentarsin (10. Mitt.), dessen Molekulargröße neuerdings PALMER u. SCOTT (C. 1928. I. 1852) bestätigt haben, polymerisiert sich nach AUGER leicht zu einer festen, roten Substanz, welcher nach PALMER u. SCOTT allerdings auch die Formel  $[\text{CH}_3 \cdot \text{As}]_5$  zukommen soll. Da das Äthylhomologe diese Eig. weniger zeigen soll, haben Vff. die *n*-Propylverb. (I) dargestellt, welche in Oxydierbarkeit u. Löslichkeit der Methylverb. gleicht, aber im Gegensatz zu dieser durch verd.  $\text{HCl}$  nicht polymerisiert wird. Sie enthält infolge geringer Zers. bei der Dest. ca. 5% *n*-Propylkakodyl u. lieferte kryoskop. in Nitroblz. das mittlere Mol.-Gew. 573,5, stimmend auf ein solches Gemisch unter Zugrundelegung der Formel  $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{As}]_5$ . Folglich ist auch I als cycl. Penta-*n*-propylpentarsin (Formel analog der Methylverb., 10. Mitt.) aufzufassen. — Obiges *n*-Propylkakodyl entsteht ausschließlich, wenn das rohe I in  $\text{CO}_2$ -at im Wasservakuum dest. wird:  $4 [\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{As}]_5 = 5 (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 + 10 \text{As}$ . Es wurde nach dem Verf. von STEINKOPF u. SCHWEN (C. 1921. III. 529) in Dimethyl-di-*n*-propylarsoniumjodid übergeführt:



Der Kp. von I im Wasservakuum errechnet sich zu ca. 250°. Es war anzunehmen, daß sich bei ähnlich hoher Temp. auch die Methylverb. spalten lassen würde. Tatsächlich zerfällt diese, in  $\text{CO}_2$  unter at-Druck langsam auf 270° erhitzt, in As u. Kakodyl (Kp. 155—164°). — Auch Arsenbenzol erleidet, langsam auf 255° erhitzt, die gleiche Spaltung, denn der Schmelzkuchen lieferte mit h.  $\text{HNO}_3$  (1:1) Arsensäure u. Diphenylarsinsäure (aus W., F. 171—174°), welche nur aus Phenylkakodyl stammen kann. — Cycl. aliph. u. offenkettige arom. Arsenoverbb. spalten sich demnach bei 250—270° in As u. Kakodyle, u. da sich diese bei höherer Temp. in tert. Arsine u. As zers., so ist der oft beobachtete Übergang von Arsenoverbb. in tert. Arsine so zu formulieren:  $4 \text{R} \cdot \text{As} \longrightarrow \text{R}_2\text{As} \cdot \text{AsR}_2 + 2 \text{As}$ ;  $3 \text{R}_2\text{As} \cdot \text{AsR}_2 \longrightarrow 4 \text{R}_3\text{As} + 2 \text{As}$ .

Versuche. Cycl. Penta-*n*-propylpentarsin,  $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{As}]_5$  (I). Nach QUICK u. ADAMS (C. 1922. III. 137) dargestelltes propylarsinsaures Mg (Säure selbst nicht isoliert) mit Na-Hypophosphit in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn. in  $\text{CO}_2$  auf W.-Bad erhitzen, ausgeschiedenes Öl in  $\text{CO}_2$  mit W. u. Soda waschen. Gelbe, viscos. Fl., nach mehrfacher Rektifizierung bei unter 1 mm Kp. 177—179°, ll. zugeschr. Rohr haltbar, an der Luft Oxydation unter Rauchentw. wegen des Geh. an Propylkakodyl. — *n*-Propylkakodyl,  $\text{C}_12\text{H}_{28}\text{As}_2$ , Kp.<sub>15</sub> 168—170°, bewegliche Fl. — Dimethyl-di-*n*-propylarsoniumjodid,  $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{J}_3\text{As}$ . Äth. Lsg. des vorigen in  $\text{CO}_2$  mit J versetzen, Ä.-Rückstand mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzen. Reinigung in alkoh. Lsg. durch Zusatz einiger Tropfen alkoh. KOH u. Abkühlen in  $\text{CO}_2$ -Ä. Dunkelrote Krystalle, bei Raumtemp. wieder fl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1906—11.) LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf, Hermann Dudek und Siegfried Schmidt, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen*. XIV. Über die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten am Arsen. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Die früheren Unters. (8. Mitt.) über die Haftfestigkeit der verschiedenen Radikale am As wurden auf Isoamyl u. Cyclohexyl ausgedehnt. — Methyl-diisoamylarsindichlorid spaltet beim Erhitzen zugleich  $\text{CH}_3\text{Cl}$  u.  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  ab.  $\text{CH}_3$  u.  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$  haften also etwa gleich fest am As. — Tricyclohexyl- u. Dicyclohexylphenylarsindichlorid u. noch leichter Dicyclohexylarsintrichlorid spalten  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  ab. — Methylcyclohexylphenyl- u. Di-*n*-propylcyclohexylarsinbromcyanid spalten nur  $\text{CH}_3\text{Br}$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  ab.  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  haftet also am As fester als  $\text{CH}_3$  u.  $\text{C}_3\text{H}_7$ , dagegen lockerer als  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Entsprechend zerfällt auch Di-*n*-propylcyclohexylarsindichlorid unter Abspaltung von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ .

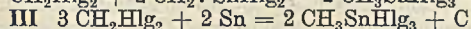
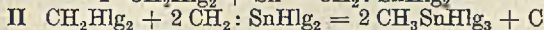
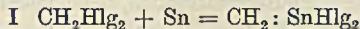
Versuche. Methyl-diisoamylarsin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{As}$ . Aus  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgCl}$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{AsCl}_2$  im N-Strom. Kp.<sub>11</sub> 95—99°. — Diescs in PAc. chloriert, PAc. im  $\text{CO}_2$ -Strom abgetrieben, fl. Dichlorid allmählich bis auf 210° erhitzt (Zers. beginnt bei 186°). Destillat ist  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Rückstand im Vakuum fraktioniert. Erhalten: 1. Methylisoamylchlorarsin,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClAs}$ , Kp.<sub>11</sub> 68—72°. 2. Diisoamylchlorarsin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ClAs}$ , Kp.<sub>11</sub> 114—122°. — Tricyclohexyl-



*arsin*,  $(C_6H_{11})_3As$ . Aus  $C_6H_{11}MgCl$  u.  $AsCl_3$ . Kp.<sub>11</sub> 208—215°, E. 41—40° (abweichend von ROBERTS, TURNER u. BURY, C. 1926. II. 1409). — *Dicyclohexylchlorarsin*,  $(C_6H_{11})_2AsCl$ . Voriges in  $CCl_4$  chlorieren, krystallisiertes Dichlorid im Vakuum erhitzen. Zers. bei ca. 200°. Kp.<sub>10</sub> 168—171°. — *Dicyclohexylarsinoxyd*,  $[(C_6H_{11})_2As]_2O$ . Voriges mit 10% ig. Soda schütteln, ausathern, Prod. im Vakuum auf W.-Bad erhitzen. Viscos, nicht destillierbar. — *Cyclohexyldichlorarsin*,  $C_6H_{11} \cdot AsCl_2$ . Vorvoriges in PAe. chlorieren usw. Das krystallin. Trichlorid schm. u. zers. sich bei 80—90°. Kp.<sub>15</sub> 122—125°. — *Dicyclohexylphenylarsin*,  $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)As$ . Nach ROBERTS (l. c.), aber besser mit  $C_6H_{11}MgCl$ . — *Cyclohexylphenylchlorarsin*,  $(C_6H_{11})(C_6H_5)AsCl$ . Voriges in PAe. chlorieren usw. Zers. bei ca. 167°. Kp.<sub>15</sub> 183—184°. — *Cyclohexylphenylarsinoxyd*,  $[(C_6H_{11})(C_6H_5)As]_2O$ . Aus vorigem mit Soda. Sehr viscos, ll. in Aceton, Bzl. — *Methylcyclohexylphenylarsin*. Schon von ROBERTS (l. c.) dargestellt. Besser aus cyclohexylphenylarsinigsäurem Na u.  $CH_3J$  in A. durch Red. mit  $SO_2$ . — *Cyclohexylphenylarsincyanid*,  $(C_6H_{11})(C_6H_5)As \cdot CN$ . Voriges in absol. trockenem PAe. bei -20° in PAe.-Lsg. von BrCN tropfen, PAe. bei nicht über 60° abdes., Bromcyanid bei 70—80° zers., Öl in Ä. aufnehmen usw., alles in  $CO_2$ . Kp. ca. 2 156,5°, stark reizend. Entsteht auch durch Schütteln von Cyclohexylphenylchlorarsin mit wss. KCN-Lsg. bei 60°. Kp.<sub>14</sub> 190—192°. — *Methylcyclohexylphenylarsinoxybromid*,  $(CH_3)(C_6H_{11})(C_6H_5)AsBr(OH)$ . Aus vorigem Bromcyanid in nicht getrocknetem Ä. an der Luft. Dickes Öl. *Pikrat*,  $C_{10}H_{22}O_6N_3As$ , gelbe Krystalle aus verd. A., F. 132,5—133°. — *n-Propyldijodarsin*,  $C_3H_7 \cdot AsJ_2$ . Lsg. von propylarsinsäurem Mg u. KJ in wss. HCl mit  $SO_2$  reduzieren, nach Zusatz von mehr HCl ausathern, Prod. in  $CO_2$  dest. Kp.<sub>11</sub> 136—137°, stark reizend. — *n-Propylarsinoxyd*,  $C_3H_7 \cdot AsO$ . Aus vorigem mit calcinierter Soda in sd. Bzl. in  $CO_2$  (3 Stdn.). Kp.<sub>1</sub> 142—145°. — *Di-n-propyljodarsin*,  $(C_3H_7)_2AsJ$ . Vorvoriges in 4 Moll. wss. NaOH mit  $C_3H_7Br$  auf W.-Bad 16 Stdn. turbinieren, HCl zusetzen,  $SO_2$  bis zur Entfärbung einleiten. Gelbes, stark reizendes Öl, Kp.<sub>12,5</sub> 103,5—106°. — *Di-n-propylcyclohexylarsin*,  $(C_3H_7)_2(C_6H_{11})As$ . Aus vorigem mit  $C_6H_{11}MgCl$ . Kp.<sub>12</sub> 126,5—129,5°. Die äth. Lsg. trübt sich leicht an der Luft, daher in  $CO_2$  arbeiten. — *n-Propylcyclohexylarsincyanid*,  $(C_3H_7)(C_6H_{11})As \cdot CN$ . Voriges bei 20° ohne Lösungsm. mit BrCN versetzen, ohne Kühlung schütteln. Das Bromcyanid zers. sich ab 110° bis 150°. Rückstand in Ä. aufnehmen, in  $CO_2$  dest. Kp.<sub>1</sub> 108,5—110°. — *Di-n-propylcyclohexylarsinoxybromid*,  $(C_3H_7)_2(C_6H_{11})AsBr(OH)$ . Aus vorvorigem u. BrCN in nicht getrocknetem Ä. Aus A. + Ä. bei längerem Stehen Krystalle, F. 64—67°. *Pikrat*,  $C_{18}H_{26}O_6N_3As$ , hellgelbe Nadeln, F. 110—111°. — *n-Propylcyclohexylchlorarsin*,  $(C_3H_7)(C_6H_{11})AsCl$ . Dipropylcyclohexylarsin in PAe. chlorieren usw. Zers. des krystallin. Dichlorids (F. ca. 40°) bei ca. 200°. Kp.<sub>16</sub> 131—132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1911—18. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

**K. Kozeschkow**, *Über die Einwirkung von metallischem Zinn auf Methylenhalogenide*. Bei der Einw. von Zinn auf Methylenhalogenide in Abwesenheit eines Lösungsm. entstehen Verb. vom Typus  $CH_2 \cdot SnHlg_3$  nach den Gleichungen I—III. Das nach Gleichung I entstehende Zwischenprod. ist analog dem von FAILLEBIN (C. 1922. I. 1330), der Aluminium mit Methylenbromid u. Methylenjodid in A. behandelte, erhaltenen, zwar nicht isolierten Prod. Wie beobachtet wurde, entsteht durch Zerfall von Methylenhalogenid Halogenwasserstoff, der sich dann an die Doppelbindung des Zwischenprod. anlagert (II). Die Gesamtgleichung hat die Form III. Tatsächlich wurde als zweites Rk.-Prod. ein schwarzes Pulver mit allen Eigg. der Kohle erhalten.



Versuche. *Methylenbromid*, nach AUGER (Compt. rend. Acad. Sciences 146 [1908]. 1280) aus Bromoform, Arsenigsäureanhydrid u. KOH dargestellt, Kp.<sub>753</sub> 97,5°,  $d_{20} = 2,4953$ ,  $n_D^{20} = 1,5420$ ; Mol.-Refr. 21,94. *Methylzinntribromid*,  $CH_3SnBr_3$ , aus Methylenbromid u. Zinnspänen durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 190° während 30 Stdn. Nadeln, F. 53° (vgl. PFEIFFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1059), Kp.<sub>746</sub> 210—211°. — Die Umwandlung des Methylzinntribromids in *Methylstannonsäure* verläuft quantitativ. — Wird ein Überschuß von Methylenbromid zur Rk. genommen, so findet man beim Verarbeiten des Röhreninhalts *Zinn-tetribromid*, F. 29—30°, wohl durch Einw. von überschüssigem HBr auf Methylzinntribromid entstanden. — *Methylzinntrichlorid*,  $CH_3SnCl_3$ , aus Methylenchlorid u. Zinnspänen durch Erhitzen während 30 Stdn. auf 185—190° u. 40 Stdn. auf 215 bis

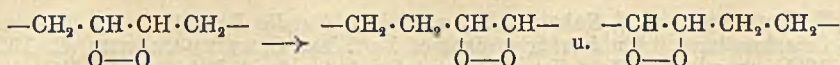


220°. F. 42—43° (vgl. PFEIFFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. [1903]. 3028). — Bei der Einw. von Zinn auf Methylenjodid ist das Hauptprod. der Rk. *Zimmtetrajodid*,  $\text{SnJ}_4$ , aus Bzl. rote Krystalle, F. 143°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1659—63. Moskau, Univ.) FIEDLER.

**Albert Verley**, *Über Citronellal und Rhodinal*. GRIGNARD u. DOEUVRE (C. 1928. II. 1316) wollen gefunden haben, daß *Citronellal* rund 20%  $\alpha$ - u. 80%  $\beta$ -Form enthält. Dies widerspricht jedoch älteren Unters. (Literatur im Original) u. vorliegenden Unters. des Vf. — *Citronellal* (I). Ein 90%<sub>0</sub>ig. Prod. aus Java-Citronellöl wurde unter Verwendung von völlig neutralem  $\text{NaHSO}_3$  (Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 2-mal über die Bisulfitverb. gereinigt u. zeigte Kp.<sub>2</sub> 82°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8668,  $n_D^{20} = 1,4534$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +9,19^\circ$  (n- u.  $\alpha$ -Werte für andere Strahlen im Original). Die Dispersionskurve aus  $1/n$  u.  $\lambda^2$  u. die Kurve aus  $1/\alpha$  u.  $\lambda^2$  waren Geraden, woraus die Einheitlichkeit der Substanz folgt. Ferner wurde das Techn. I in das *Semicarbazon* übergeführt u. dieses fraktioniert kristallisiert. Sämtliche Fraktionen zeigten F. 82°, nach sehr sorgfältigem Umkristallisieren 83,5°. — *Hydroxycitronellal* (II). Über diese Verb. ist trotz ihrer techn. Wichtigkeit nur wenig bekannt geworden. Zu ihrer Darst. muß die Aldehydgruppe blockiert u. nach erfolgter Hydratisierung regeneriert werden, was bei der großen Säureempfindlichkeit von II schwierig ist. Vf. gibt 3 Verf. an: 1. Bisulfitverb. von I in Pulverform in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $-20^\circ$  eintragen, Lsg. mit W. u. dann mit Soda behandeln, um den Schwefelsäureester des tert. Alkohols zu zers. 2. Bisulfitverb. von I mit NaCN zum Cyanhydrin umsetzen, dieses hydratisieren, erhaltenes Prod. im Vakuum dest., wobei HCN abgespalten wird. 3. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei tiefer Temp. dargestelltes Enolacetat von I hydratisieren, Prod. mit schwachen Alkalien verseifen. Das nach jedem Verf. gewonnene II enthält gewisse Mengen von Mentholglykol u. wird gereinigt, indem man die in W. sl. Bisulfitverb. mit Ä. oder Bzn. wäscht. Darauf Dest. bei nicht über 5 mm. Kp.<sub>5</sub> 116°, D.<sub>15</sub> 0,931,  $n_D^{20} = 1,456$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +8,30^\circ$ , Geruch nach Maiblumen u. Lindenblüten. Gibt keine kristallisierten Derivv. An der Luft ziemlich oxydabel, was durch 1—2 g Hydrochinon pro kg wesentlich verzögert wird. Völlige Konservierung erzielt man durch Kombination mit 1 Mol. Benzyl- oder Phenyläthylalkohol (vgl. C. 1927. II. 1261) zum Halbacetal, was auch für andere Aldehyde gilt, besonders wenn Hydrochinon Braunfärbung verursacht. — *Rhodinal* (III). Dehydratisierung von II bei höherer Temp. oder mittels Oxalsäure ergibt nur  $\beta$ -Isopulegol, das cycl. Isomere von III. Vf. ist durch Verwendung von Infusorienerde, einem äußerst wertvollen Agens (spätere Mitt.), zum Ziel gelangt. Gemisch von 500 g II mit 25 g Infusorienerde unter ca. 20 mm auf 100° erhitzen. Destillat besteht aus einem leichten Öl u. etwas mehr als der berechneten Menge W. Hochsd. Rückstand 25—30%. Die Rk. vollzieht sich in 3 Phasen: Bldg. von III, teilweise Isomerisierung desselben zu  $\beta$ -Isopulegol, Bldg. eines Kondensationsprod. aus 2 Moll. unter Wasserabspaltung. Das ca. 30% III enthaltende Gemisch wird mit neutralem Bisulfit behandelt, kristallin. Prod. mit Ä. gewaschen, mit verd. NaOH zers. Schnell arbeiten, da die Bisulfitverb. sonst in ein Sulfonat übergeht. Kp.<sub>2</sub> 83°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8694,  $n_D^{20} = 1,4465$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +1^\circ 10'$ . Dispersionskurve eine Gerade. *Semicarbazon*, F. 75,5°, ganzes Prod. einheitlich. Gemische mit dem Semicarbazon von I zeigen in jedem Verhältnis F.-Depression u. Schmelzintervall. III riecht in Substanz fast wie I, aber in Verd. mit A. nach frischen Rosen, I dagegen nach Melissen. — Verss., III durch Oxydation von Rhodinol mit starker  $\text{CrO}_3$ -Lsg. zu erhalten, ergaben außer Harzen  $\beta$ -Isopulegol oder *Pulegol*, Kp.<sub>10</sub> 90°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9260, von angenehmem Pfefferminzgeruch, verschieden von dem des Isopulegols ( $\alpha$ -Form). Liefert bei weiterer  $\text{CrO}_3$ -Oxydation Pulegon, welches BARBIER u. BOUVEAULT für das sehr ähnlich riechende Menthon gehalten haben. Die Umwandlung III  $\rightarrow$  Menthon existiert nicht. — Nach diesen Unters. steht endgültig fest, daß I die  $\alpha$ - u. III die  $\beta$ -Form ist. In den natürlichen Terpenen herrschen die  $\alpha$ -Formen bei weitem vor. (Bull. Soc. chim. France. [4] 43. 845—54.) LINDENBAUM.

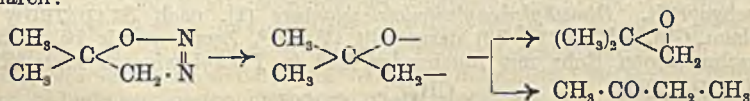
**Albert Verley**, *Über die Umlagerung der Ozonide*. Vf. hat schon vor über 30 Jahren beobachtet, daß die Lage von Doppelbindungen nicht immer ohne weiteres aus der Zers. der *Ozonide* abgeleitet werden kann, weil letztere Umlagerungen erleiden können. Es lassen sich 3 Fälle unterscheiden: 1. Die Doppelbindung nimmt eine bevorzugte Stellung ein. Umlagerung des Ozonids unmöglich, Zers. verläuft wie erwartet. Beispiele: Isosafrol, Isoeugenol, Zimtsäure, Methylheptenon ( $\beta$ -Form). — 2. Die Doppelbindung befindet sich an einer indifferenten Stelle. Folgende Umlagerung des Ozonids kann eintreten:



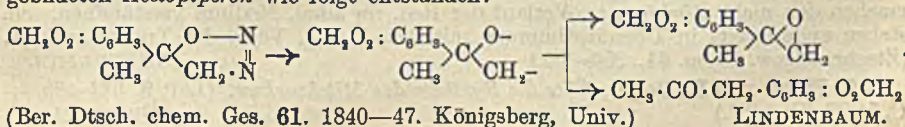


Beispiel: Ölsäureozonid liefert außer Nonylaldehyd (Hauptprod.) auch das nächst höhere u. niedere Homologe. — 3. Die Doppelbindung ist einer bevorzugten Stellung benachbart. Umlagerung des Ozonids unvermeidlich, tritt immer in gewissem Ausmaß ein. Beispiele: Eugenol  $\rightarrow$  Isoeugenol  $\rightarrow$  Vanillin.  $\alpha$ -Form des Citronellals  $\rightarrow$   $\beta$ -Form, zu ca. 50% bei den Verss. von HARRIES, zu ca. 80% bei denen von GRIGNARD u. DOEUVRE (vgl. vorst. Ref.). Ebenso Geraniol u. Citral. Unter den Verss.-Bedingungen von GRIGNARD u. DOEUVRE scheint sich immer ein Gleichgewicht von ca. 80% Ozonid der  $\beta$ -Form u. 20% Ozonid der  $\alpha$ -Form zu bilden. — Die Umlagerungen können natürlich variieren u. hängen von zahlreichen Faktoren ab, Temp., Ozonkonz. u. besonders Zers.-Art des Ozonids. Sie sind wahrscheinlich ähnlich zu erklären wie der Austausch funktioneller Gruppen (vgl. C. 1927. II. 1261). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 854—57. Courbevoie, Soc. anglo-franc. des parfums.) LINDENBAUM.

**Hans Meerwein und Willy Burneleit**, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Ketone in Gegenwart von Katalysatoren.* (Vorl. Mitt.) Im Anschluß an frühere Unters. (MEERWEIN, C. 1927. II. 896) haben Vff. die Aktivierungsmöglichkeit rein homöopolarer Verb. bzw. Atomgruppen durch Komplexbldg. geprüft u. als Beispiel die CO-Gruppe gewählt. Als Komplexbildner kommen hier Säuren, W., Alkohole u. Metallsalze in Frage. Als Rk. wurde die Umsetzung mit Diazomethan gewählt. Aldehyde liefern mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  Ketone u., wie neuerdings ARNDT u. Mitarbeiter (C. 1928. I. 2825 u. frühere Arbeiten) gefunden haben, in gewissen Fällen auch die isomeren Äthylenoxyde. Ketone reagieren ohne weiteres nicht mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Leitet man jedoch in ein Gemisch von Aceton mit 10—15% W.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ein, so entwickelt sich lebhaft N, u. nach Einleiten von ca. 0,8 Mol. trennt sich das Gemisch in 2 Schichten. Die untere ist W. Die obere enthält als Hauptprod. (ca. 40% der berechneten Menge) *asymm. Dimethyläthylenoxyd*, welches durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *asymm. Dimethyläthylenglykol* (Kp.<sub>15</sub> 85 bis 89°) übergeführt wurde. Daneben sind entstanden: *Methyläthylketon* (nachgewiesen als Semicarbazon, F. 138°), ferner sehr wahrscheinlich *Diäthylketon* u. *Methyl-n-propylketon*, deren Semicarbazongemisch wegen zu geringer Menge nicht zerlegt werden konnte. Ein wenig Isobutyraldehyd dürfte durch Isomerisierung des Dimethyläthylenoxyds entstanden sein. Die Bldg. des letzteren u. des Methyläthylketons sind wie folgt zu erklären:



Es erfolgt also teilweise Wanderung eines  $\text{CH}_3$ . Die beiden höheren Ketone entstehen analog aus Methyläthylketon u.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  unter Wanderung von  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Die höheren Äthylenoxyde konnten noch nicht nachgewiesen werden. Da auch kein  $\text{CH}_3\text{OH}$  aufgefunden wurde, wirkt das W. nur katalyt. 0,1-n. NaOH wirkt fast ebenso. — Ähnlich wie W., obwohl nicht ganz so energ., wirken Alkohole, u. zwar  $\text{CH}_3\text{OH}$  am stärksten, sek. Alkohole schwächer als prim. Aceton u.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  liefern dabei dieselben Prodd. in Ggw. von W. — Auch Metallsalze katalysieren die Rk. Eine 0,1-n. Aceton-LiCl-Lsg. verhält sich etwa wie eine mit 10% W. verd. Acetonlsg., jedoch kommt die Rk. zum Stillstand, wenn ca. 0,7 Mol.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  eingeleitet sind, weil sich das LiCl dabei ausscheidet. — Ob auch Säuren in demselben Sinne wirken, ließ sich präparativ wegen momentaner Methylierung der Säuren nicht entscheiden. Titriert man aber eine äth.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lsg. erstens mit äth., zweitens mit aceton. HCl oder Oxalsäure, so werden im zweiten Fall ca. 10% Säure weniger verbraucht. — Auch andere CO-Verb. (Ester, Amide) u. sogar CO selbst reagieren in Ggw. obiger Katalysatoren mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . — Vff. wurden zur Bekanntgabe dieser Verss. durch eine Arbeit von MOSETTIG (C. 1928. II. 550) veranlaßt. Das *Piperonylmethylketon* u. die isomere indifferente Verb., welche sicher  $\beta$ -[3,4-Methylendioxyphenyl]-propylenoxyd ist, sind offenbar aus dem prim. gebildeten *Acetopiperon* wie folgt entstanden:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1840—47. Königsberg, Univ.)

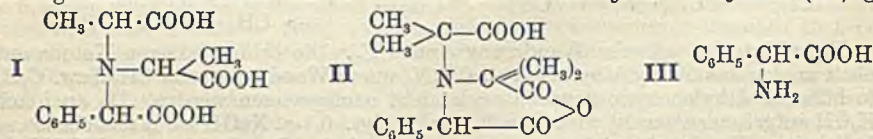
LINDENBAUM.



**E. Fournau und S. Sabetay**, *Neue Methode für die Darstellung der Monoester von Dicarbonsäuren*. Ein hierfür geeignetes Verf. hat CONTZEN-CROWET (C. 1926. II. 1126) angegeben. Vff. stellen die genannten Ester durch Erhitzen der Dicarbonsäuren mit ihren neutralen Estern dar unter Schutz vor Feuchtigkeit u. bei einer Temp., welche die Zers.-Temp. des sauren Esters nicht überschreitet. Das Verf. ist bereits für *Äthoxalsäure* beschrieben worden (C. 1927. II. 239). In diesem Falle entstehen 10–20% Verlust infolge Zers. der Äthoxalsäure. In Fällen, wo die Kpp. des neutralen u. sauren Esters zu wenig differieren, müßte man ein geeignetes Salz oder Lösungsm. zur Trennung benutzen. Die Rk. spielt wahrscheinlich auch bei der partiellen Veresterung von Dicarbonsäuren eine Rolle. — Bei der Malonsäure entstehen Schwierigkeiten, weil sich dieselbe gegen 140° zers. — *Bernsteinsäuremonoäthylester*,  $C_6H_{10}O_4$ . Bei 180–200° (6 Stdn.) mit 10% Säureüberschuß. Kein Gewichtsverlust, ebenso in den folgenden Fällen. Kp.<sub>17</sub> 146–149°, D.<sup>21</sup> 1,148, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4323, l. in W., sauer schmeckend. — In den folgenden Fällen wird ohne Säureüberschuß gearbeitet. Darst. der neutralen Ester nach dem Verf. von VAN RYSELBERGE (C. 1926. II. 1846). — *Adipinsäuremonoäthylester*,  $C_8H_{14}O_4$ . Bei ca. 250° (5 Stdn.). Kp.<sub>17</sub> 169–170°, D.<sup>20</sup> 1,081, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4384, in Eis erstarrend, F. 28–29°. — *Korksäuremonoäthylester*,  $C_{10}H_{18}O_4$ . Bei ca. 280°. Kp.<sub>16</sub> 186–188,5°, D.<sup>23</sup> 1,037, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4412, in Eis erstarrend, F. 21–22°, sauer u. stechend schmeckend. — *Sebacinsäuremonoäthylester*. Bei 280–300° (5 Stdn.), direkt dest. Kp.<sub>15</sub> 202–203°, F. 35° (bloc), unl. in W., titrierbar in A. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 859–61. Inst. PASTEUR.) LINDENBAUM.

**Alexander Findlay und Alan Newton Campbell**, *Der Einfluß der Konstitution auf die Stabilität von Racematen*. Vff. studieren die Gefrierpunkts- u. Löslichkeitskurven der akt. u. rac. Formen von Weinsäure, Weinsäuremethylester, Diacetyl-, Dipropionyl- u. Dibenzoylweinsäuremethylester, Diacetyl- u. Dibenzoylweinsäureäthylester. Die Einführung einer Acetylgruppe in den Weinsäureäthyl- oder -methyl ester erniedrigt den F. der rac. Form mehr als den der akt. Form; auch die Stabilität der rac. Form nimmt ab, wobei die Acetylgruppe von größerem Einfluß ist als die Propionyl- oder Benzoylgruppe. Der Durchgangspunkt von Methylidiacetylracemat liegt bei etwa 23° (Journ. chem. Soc., London 1928. 1768–75. Aberdeen, Univ.) AMMERLAHN.

**G. Stadnikow und N. Titow**, *Zur Kenntnis der Iminodicarbonsäuren und Nitrilotricarbonsäuren*. Die Beständigkeit der Iminodicarbonsäuren u. Nitrilotricarbonsäuren, die sich nach früheren Arbeiten bei Vergrößerung des Mol.-Gew. vermindern soll, wird nachgeprüft. *Dimethylphenylnitrilotriessigsäure* (I), nach STADNIKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 38) dargestellt (F. 201°, Zers.), wurde beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender HCl in *Phenylaminoessigsäure* (III) ge-



spalten. Dieselbe Säure entstand bei der Spaltung des *Anhydrids der Tetramethylphenylnitrilotriessigsäure* (II), die ebenfalls nach STADNIKOW (l. c.) dargestellt wurde. Die Betrachtungen SCHLESINGERS (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 47 [1915]. 1183) über die Unabhängigkeit der Stabilität von der Molekulargröße stehen also mit den Tatsachen nicht im Einklang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1788–89. Moskau, Torfinst.) FIEDLER.

**F. Fischler, K. Täufel und S. W. Souci**, *Reduktionswirkung der Zuckerarten und Zuckerzerfall*. An Hand einer Zusammenstellung der zum Nachweis u. zur quantitativen Best. reduzierender Zuckerarten gebräuchlichen Reagenzien, sowie aus eigenen Unterss. wird der Schluß gezogen, daß die reduzierenden Eigg. der Zuckerarten in alkal. Lsg. nicht der ungespaltenen Molekel zukommen, sondern daß primär eine Aufspaltung der Hexosemolekel unter Einfluß von Hydroxylionen in 3 Kohlenstoffketten erfolgt, die ihrerseits Träger der Reduktionswrkg. sind. Diese Schlußfolgerungen machen den nicht stöchiometr. Verlauf der Red. im alkal. Medium verständlich. Sie stehen andererseits in Übereinstimmung mit dem biolog. Verh. des Traubenzuckers. (Ztschr. angew. Chem. 41. 950–55.) AMMERLAHN.

**A. Pictet und H. Vogel**, *Über die Synthese des Milchzuckers*. (Lait 8. 684–85. — C. 1927. II. 1686.) GROSZELD.



**Hans Pringsheim und Gerti Will**, *Über die Konstitution des Glykogens.* (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXI.) (XX. vgl. H. PRINGSHEIM u. P. MEYERSONN, C. 1927. II. 2386.) Festigt man das Mol. des Glykogens (I), indem man mit dem Pyridin-Essigsäureanhydrid-Acetylierungsgemisch Essigsäurereste in die 3 freien Hydroxyle einführt, so kann man energichere Rkk. ohne Gefahr der Umlagerung damit vornehmen. Das aus einem Glykogen aus Miesmuscheln gewonnene *Triacetat* wurde durch Erhitzen in Naphthalin Chlf.-l. gemacht. Die Desaggregation läßt sich jetzt erreichen, indem man das Glykogenacetat (II) mit entwässerter Benzolsulfonsäure in Chlf. längere Zeit kocht. Nach vollkommener Verseifung gewinnt man ein „Glykogesin“ (III), das denselben Drehwert wie I u. dessen charakterist. Jodfarbe zeigt, die also anscheinend vom Ballungszustande unabhängig ist. Bei 100° geht III aus dem echten in den kolloidalen Lösungszustand zurück, ähnlich der Tri- u. Diamylose. Durch Pankreasamylase ist III bis zu *Maltose* spaltbar, die Spaltung wird durch Zusatz von Hefekomplement fast quantitativ. Durch Reacetylieren läßt sich III in ein Triacetat verwandeln, das mit II übereinstimmende Drehung zeigt. Mol.-Gew.-Best. gab in Eg. bei Konz. bis zu 0,3% auf ein Triacetylhexosan stimmende Werte, bei höherer Konz. trat Assoziation ein.

Versuche. Das aus Miesmuscheln hergestellte *Glykogen I* (MERCK) zeigte:  $[\alpha]_D^{20} = +194^{\circ}$  (W.). Daraus durch Acetylieren (auf 1 Tl. I 4 ccm Essigsäureanhydrid u. 6 ccm Pyridin) das *Acetat II* durch 65-std. Erhitzen auf 65°; richtiger Acetylgeh. u. Drehung von +177,9° bzw. +175,5° in Chlf. Zur Löslichmachung in Chlf. wurde es 20 Min. mit der 20-fachen Menge sd. Naphthalins im Ölbad erhitzt. Die sd. Fl. in Porzellanschale gegossen u. nach dem Erkalten zerrieben, das Naphthalin im Soxhlet durch PÄe. ausgezogen u. eine 4%ig. Chlf.-Lsg. hergestellt, die durch Kochen mit Carboraffin entfärbt wurde. — 4% von II in Chlf. gel. u. 0,2 Vol.-% über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 14 mm Druck u. 78° getrocknete Benzolsulfonsäure zugefügt. 24 bzw. 72 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt, darauf mit Bicarbonatlg. geschüttelt, Chlf.-Lsg. getrocknet, gereinigt u. das *Glykogesinacetat* mit Ä. gefällt. — Verseifung der Acetate entweder mit alkoh. Kalilauge oder durch Schütteln des Acetats mit Überschuß von Baryhydratlg. in Porzellanflasche u. Entfernen des Baryts mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Substanz wurde aus konz. wss. Lsg. mit Ä. gefällt u. vor dem Trocknen gut entwässert. Ausbeute an *Glykogesin III*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 64% der Theorie.  $[\alpha]_D^{20} = +193,9^{\circ}$  (W.). — Zur Fermentspaltung wurde Pankreasamylase aus gehärtetem Schweinepankreas isoliert verwendet u. auf das 5-fache mit W. verdünnt, Temp. 37°. Spaltung mit I ergab nach 24 bzw. 72 Stdn. 62 bzw. 71,6% Maltose, bei III in denselben Zeiten 62,0 bzw. 74,8% Maltose. Auf Zusatz von Hefekomplement erhöhte sich nach 48 Stdn. die Spaltung bei I auf 94,0% u. bei III auf 91,7% Maltose. Die Kinetik der Spaltungen wurde mit 10-fach verdünnter Pankreasamylase ausgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle zusammengestellt. — Beim glykolyt. Abbau stimmt III ebenfalls mit I überein. — Die Reacetylierung wurde mit dem Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch bei 65° vorgenommen zum *Glykogesinacetat*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>:  $[\alpha]_D^{20} = +174,7^{\circ}$  (Chlf. u. +157° (Pyridin). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2011—17. Berlin, Univ.) MICHEEL.

**Hans Pringsheim und Joseph Reilly**, *Über Inulin.* VII. Mitt. (VI. vgl. C. 1928. II. 138.) Die Desaggregation von Polysaccharidacetaten durch Kochen in Chlf.-Lsg. mit Benzolsulfonsäure (vgl. vorst. Ref.) wird auf *Inulinacetat* angewendet, jedoch konnte so auch keine Hexoseanhydridstufe erreicht werden, wie sie den Molekulargrößen des *Inulinacetats* in Eg. entsprochen hätte. Inulin wird, da es aus  $\gamma$ -glucosid. Fructoseresten aufgebaut ist, leichter als andere Polysaccharide hydrolysiert u. das Acetat daher beim Kochen rascher aufgespalten. Nach 5 Stdn. wurde aus dem abgebauten Acetat ein *Inulan*-Gemisch von der Teilchengröße 400 erhalten, nach 7-std. Kochen wurden auf [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>2</sub> stimmende kryoskop. Werte in W. unter Erhaltung des Drehwertes des Ausgangsinulins gewonnen. — Es wurde ein *Inulinpräparat* der Schweizer Firma SIEGFRIED angewendet  $[\alpha]_D^{20} = -33,9^{\circ}$ . Daraus wie üblich das *Acetat* gewonnen, durch mehrmaliges Umlösen aus 5 Tln. Methylalkohol gereinigt  $[\alpha]_D^{20} = -41,6^{\circ}$ . — 5 g des Acetats in 125 ccm trockenem Chlf. gel. u. am Rückflußkühler mit 0,25 g trockener *Benzolsulfonsäure* gekocht, A. 7 Stdn. u. Stehenlassen über Nacht vor der Verseifung, B 7 Stdn. u. sofortige Verseifung, C 5 Stdn. Darauf die Lsg. mit Bicarbonatlg. gewaschen, Chlf. nach dem Trocknen verdampft. Rückstand wie üblich mit alkoh. Kalilauge verseift u. die Präparate mit A. ausgefällt:  $[\alpha]_D^{20}$ : A = -31,5°; B = -32,1°; C = -32,3°. Mol.-Gew.-Bestst. s. Tabelle im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2018—19. Berlin, Univ.) MICHEEL.



**R. Michel-Jaffard**, *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis vom inneren Bau der Cellulosefasern*. Eingehende Übersicht über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Struktur der Cellulose. (Chim. et Ind. 19. 801—08. 1003—12.) MICHEEL.

**Hans Pringsheim, Erich Kasten und Eugen Schapiro**, *Über einen neuen Abbau der Cellulose*. I. Mitt. Kocht man eine 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. von Acetylcellulose (I. G. Farbenindustrie, A.-G. Agfa) in Chlf. mit einem Geh. von 0,1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> entwässeter Benzolsulfonsäure, so ist nach 6 Stdn. die Verseifung bis zum acetonl. Sekundärcetat erfolgt. Die Acetylspaltung wird von einer Teilchenverkleinerung begleitet. Bei längerem Kochen verliert das Acetat seine Chlf.-Löslichkeit u. fällt als weiße gequollene M. aus, die zum großen Teil wl. geworden ist; nach 3-tägigem Kochen beträgt der Acetylgeh. 25—28<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, nach 6-tägigem 9<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Verseift man in wss. Lsg. mit Barythydrat u. fällt dieses quantitativ mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man eine wasserklare Lsg. Beim Verdampfen im Vakuum scheidet sich eine Gallerte ab, die in Kupferamminlg. —1,7 bis —1,95<sup>0</sup> dreht, u. die kein von der Hydratcellulose verschiedenes Röntgendiagramm liefert. Aus der wss. Lsg. erhält man durch Fällung mit A. eine weiße Substanz, deren Analysen auf C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> stimmen. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert, spez. Drehung in W., NaOH u. 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Pyridin +38<sup>0</sup>. Beim Kochen mit verd. HCl quantitativ zu Glucose gespalten u. durch wss. Malzauszug hydrolysiert. In W. Neigung zu Assoziation, dagegen bei 100<sup>0</sup> Übergang in den kolloidalen Zustand. Beim Acetylieren erhält man ein Triacetat C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub>, das bei der Kryoskopie in Eg. in 0,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. Werte für ein Hexoseanhydridacetat ergab.

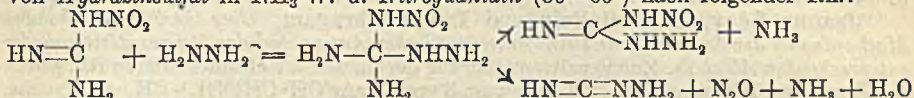
**Versuche**. 10 g Triacetatcellulose (Agfa) bei 105<sup>0</sup> getrocknet, wurden mit 250 ccm Chlf. 24 Stdn. geschüttelt, dann schnell 0,5—0,6 g Benzolsulfonsäure zugegeben u. jetzt 72 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 24 Stdn. schieden sich 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der gel. Acetylcellulose in Form eines steifen Gels aus, nach 72 Stdn. waren nur noch 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> in Lsg. Nach dem Abfiltrieren wurde die Substanz mit abs. A. gewaschen u. damit zu einem weißen Pulver verrieben. Während der Kochung trat Acetylspaltung ein, 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Substanz wurden wasserl. u. enthielten 25—28<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Acetyl, nach KNOEVENAGEL bestimmt. — Zur Verseifung wurde das mit A. pulvrig gemachte Prod. in 3—4 l W. gel. u. beim Erkalten mit Barythydratlsg. versetzt u. 24 Stdn. stehen gelassen. Nach fast völliger Entfernung des Baryts mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die klare Lsg. im Vakuum auf 150 ccm eingengt. Es schied sich dabei eine gallertartige Substanz (I) ab. Nach dem Abzentrifugieren wurde der Rest des Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt u. die Lsg. eingedampft. Dabei schied sich nochmals ein Teil der Gallerte I ab. **I. R. Katz** untersuchte das Röntgendiagramm, das nicht von in Alkali gel. Cellulose zu unterscheiden war. — Die von I befreite Lsg. wurde in absol. A. eingetroppt. Der ausgefallte Körper II ist schneeweiß u. hygroskop. Die Hydrolyse mit n. HCl ergab nach BERTRAND 92<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Glucose. — Zur Acetylierung von II wurde die Substanz mit einem Gemisch von Pyridin u. Essigsäureanhydrid behandelt u. fast quantitative Ausbeuten an Acetat C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (288,12) erhalten. — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge wurde ein weißer Körper, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +37,7<sup>0</sup> (W.), erhalten. — Beim Abbau mit Benzolsulfonsäureäthylester wurden 2 g Celluloseacetat in Chlf. 24 Stdn. mit 1 ccm Ester erhitzt. Nach dem Fällen mit Ä. fiel das Acetat aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2019—25. Berlin, Univ.) MICHEEL.

**P. Schving und S. Sabetay**, *Über einige gemischte Ester von in der Parfümerie gebrauchten Alkoholen*. Es handelt sich um gemischte Kohlensäureester, welche mit fast quantitativer Ausbeute erhalten werden, wenn man unter Eiskühlung die Chlf.-Lsg. von je 1 Mol. Alkohol u. Pyridin allmählich mit der Chlf.-Lsg. von 1 Mol. Chlorameisenester versetzt, nach Stehen über Nacht mit schwach saurem W. schwächt, trocknet u. fraktioniert. Bei tert. Alkoholen (z. B. Linalool) muß man jedoch das Na-Deriv. verwenden. Man stellt dieses mit Na in Ä. her, gibt Chlorameisenester zu usw. Die neuen Ester sind bewegliche Fl. von brennendem Geschmack u. angenehmem Geruch. — Aus Cl·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Kohlensäureäthyl-[phenyläthyl]-ester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>17</sub> 140—141<sup>0</sup>, D.<sub>22</sub> 1,063, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4889. — Äthylbenzylester, Kp.<sub>20</sub> 122—124<sup>0</sup>, D.<sub>24</sub> 1,084, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4899. — Äthylcinnamylester, Kp.<sub>18</sub> 164—166<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5214. — Äthylanisylester, Kp.<sub>18</sub> 166 bis 167<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,5010. — Äthylgeranyylester, Kp.<sub>17</sub> 145—148<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4530. — Äthylcitronellylester, Kp.<sub>18</sub> 141—142<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4420. — Äthyllynylester, Kp.<sub>18</sub> 127—128<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4508. — Chlorameisensäureallylester. Aus COCl<sub>2</sub> u. Allylalkohol in Kältemischung. Kp.<sub>765</sub> 110—111,5<sup>0</sup>. — Aus diesem: Kohlensäureallyl-[phenyläthyl]-ester, Kp.<sub>17</sub> 152—152,5<sup>0</sup>, D.<sub>20</sub> 1,060, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4936. — Allylcinnamylester, Kp.<sub>18</sub> 176—178<sup>0</sup>. — Allyllynylester, Kp.<sub>18</sub> 139<sup>0</sup>, D.<sub>22</sub> 0,9473, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4590. — Allylgeranylester, Kp.<sub>18</sub> 157,5

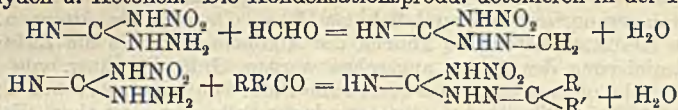


bis 158°. — Aus Cl·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: *Methylrhodinylester*, Kp.<sub>19</sub> 137—138°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4510. — *Methylcinnamylester*, Kp.<sub>19</sub> 158—161°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5356. — *Methyl-[phenyläthyl]-ester*, Kp.<sub>19</sub> 133—134°, n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,4940. — *Chlorameisensäure-[phenyläthyl]-ester*, Kp.<sub>18</sub> 120°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5110. — Aus diesem: *Kohlensäure-di-[phenyläthyl]-ester*, Kp.<sub>2</sub> 190°, Blättchen aus PAe., F. 56° (bloc), geruchlos. — *[Phenyläthyl]-rhodinylester*, Kp.<sub>2</sub> 191°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5010. — *[Phenyläthyl]-cyclohexylester*, Kp.<sub>19</sub> 194°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5070. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 857—59. Puteaux, Parfümerie HOUBIGANT.) LINDENBAUM.

Ross Phillips und John F. Williams, *Nitroaminoguanidin*. Bldg. beim Erhitzen von *Hydrazinsulfat* in NH<sub>3</sub>-W. u. *Nitroguanidin* (50—60°) nach folgender Rk.:

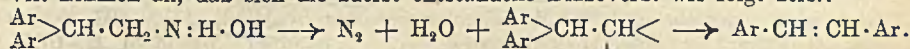


Ausbeute 50%. Aminocyanamid konnte nicht aufgefunden werden, da es sich möglicherweise in der Rk.-Fl. zers. Hingegen entstand N<sub>2</sub>O. Nitroaminoguanidin ist eine weiße, kristalline Verb., l. zu 0,34% in W. von 20°, zu 3,0% in W. von 70°; l. in Alkali mit gelber Farbe. F. ca. 190° unter Explosion. Red. KMnO<sub>4</sub> u. Dichromat, NESSLERS Reagens u. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Mit AgNO<sub>3</sub> u. FEHLINGScher Lsg. entstehen explosive Ag- u. Cu-Verbb. *Ni-Salze* geben mit alkal. Lsgg. des Nitroaminoguanidins tiefblaue Färbung. So sind noch 0,0002 mg Ni nachweisbar. Co u. andere Metalle geben diese Rk. nicht. In Abwesenheit von Alkali- u. in Ggw. von NH<sub>3</sub> entsteht mit Ni-Salzen reifarbener Nd. Explodiert in der Flamme u. im Mörser. Kondensiert sich mit Aldehyden u. Ketonen. Die Kondensationsprodd. detonieren in der Flamme. Im



Hydrazon mit *Benzaldehyd* scheint die Nitrogruppe reduzierbar zu sein. Mit Glykose, Fructose, Galaktose u. Arabinose wurden keine unl., krystallinen Hydrazone erhalten. Bei der Red. des Nitroaminoguanidins mit Zn u. 10% Essigsäure entsteht *Diaminoguanidin*, das als *Hydrochlorid* (F. 176° unter Zers.) isoliert wurde. Liefert mit Benzaldehyd *Dibenzylidendiaminoguanidin* in gelben Krystallen aus A., F. 178° korr. u. dem *Hydrochlorid*, F. 230°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2465—70. Buffalo [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Jeanne Lévy und Paul Gallais, *Über einige molekulare Umlagerungen im Verlauf der Desaminierung einiger aromatischer Amine*. Vff. haben die Einw. von HNO<sub>2</sub> auf einige aromat. Amine vom Typus Ar<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub> u. Ar<sub>2</sub>CR·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub> untersucht. In allen Fällen wurden unter molekularer Umlagerung Äthylen-KW-stoffe erhalten. Die entsprechenden Alkohole konnten — im Gegensatz zu rein aliph. Aminen — in keinem Falle gefaßt werden. Obwohl einige dieser Alkohole durch Dehydratisierung dieselben KW-stoffe liefern (RAMART u. AMAGAT, C. 1928. I. 685), sind Vff. nicht der Ansicht, daß die Alkohole hier als Zwischenprodd. fungieren, weil die Desaminierung von Aminen nicht notwendigerweise mit der Bldg. von Alkoholen verbunden ist (vgl. nachst. Ref.). Vff. nehmen an, daß sich die zuerst entstandene Diazverb. wie folgt zers.:



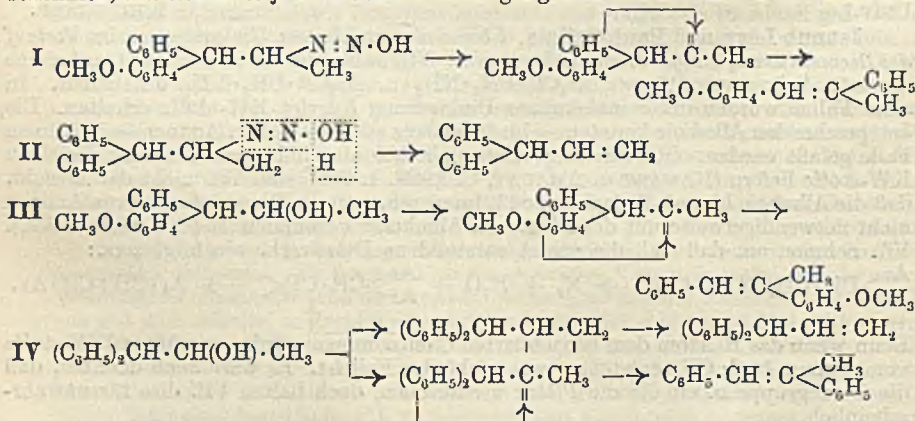
Denn wenn das H-Atom dem benachbarten C entnommen würde, so müßten KW-stoffe vom Typus Ar<sub>2</sub>C:CH<sub>2</sub> entstehen, was nicht der Fall ist. Es wäre auch denkbar, daß die Diazgruppe u. ein Ar die Plätze vertauschen, doch halten Vff. dies für unwahrscheinlich.

Versuche. *2,2-Diphenyläthylamin*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. Durch Red. von Diphenylacetaldoxim mit Na u. absol. A. Kp.<sub>33</sub> 180°, D.<sup>20</sup> 1,028. Zieht begierig CO<sub>2</sub> an. *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NCl, mit HCl-Gas in Ä., seidige Nadeln aus A.-Ä., F. 237—238°. *Acetylderiv.*, Nadeln aus verd. A., F. 88°. *Benzoylderiv.*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON, Nadeln aus A., F. 143—144°. — Wird die Lsg. obigen Hydrochlorids in verd. Essigsäure mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. auf dem Wasserbad erhitzt, so bildet sich *Stilben*, Blättchen aus A., F. 123—124°. *Dibromid*, F. 237°. — *2,2-Diphenylpropylamin-(I)*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. Aus *2,2-Diphenylpropanaloxim*. Kp.<sub>22</sub> 179—182°, D.<sup>18</sup> 1,027. Zieht CO<sub>2</sub> an. *Hydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NCl, seidige Nadeln aus A.-Ä., F. 261—263°. *Acetylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON,



Nädelchen, F. 106—107°. *Benzoylderiv.*,  $C_{22}H_{21}ON$ , Nadeln aus A., F. 82—83°. — Das Hydrochlorid liefert mit  $HNO_2$  7-Methylstilben, Kp.<sub>45</sub> 195—200°, Blättchen aus  $CH_3OH$ , F. 82—83°. *Dibromid*, F. 127°. — 2,2-Diphenylbutylamin-(1),  $(C_6H_5)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Aus 2,2-Diphenylbutanaloxim, Kp.<sub>24</sub> 125°, D.<sup>20</sup> 1,20. Zieht  $CO_2$  an. *Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{20}NCl$ , Nadeln aus A.-Ä., F. 252°. *Acetylderiv.*,  $C_{18}H_{21}ON$ , nach Behandlung mit Ä.-Pae. Krystalle aus verd. A., F. 114°. *Benzoylderiv.*,  $C_{23}H_{23}ON$ , aus A., F. 144 bis 145°. — Das Hydrochlorid liefert mit  $HNO_2$  7-Athylstilben, Kp.<sub>760</sub> 300—305°, denn bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. wurden Phenyläthylketon (Semicarbazone, F. 182°) u. Benzaldehyd erhalten. (Bull. Soc. chim. Franco [4] 43. 862—68.) LINDENBAUM.

Jeanne Lévy, Paul Gallais und Dinah Abragam, Über den vergleichenden Mechanismus der Deaminierung einiger aromatischer Amine und der Dehydratisierung der entsprechenden Alkohole. Zur Verallgemeinerung der im vorst. Ref. mitgeteilten Rk. wurde die Einw. von  $HNO_2$  auf einige Amine vom Typus  $ArAr'CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$  untersucht. Dieselbe verläuft ganz verschieden, je nachdem Ar u. Ar' verschieden oder gleich sind. Ist  $Ar = C_6H_5$  u.  $Ar' = p$ -Methoxyphenyl, so erfolgt — genau wie bei der im vorst. Ref. beschriebenen Rk. — molekulare Umlagerung, u. zwar unter Wanderung des  $C_6H_5$ , entsprechend Schema I. Sind aber Ar u.  $Ar' = C_6H_5$ , so tritt keine Umlagerung ein, u. die Rk. verläuft wahrscheinlich nach Schema II. — Um den Mechanismus dieser beiden grundverschiedenen Rkk. aufzuklären, wurde die Dehydratisierung der entsprechenden Alkohole  $ArAr'CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  untersucht. Auch hier verlaufen die Rkk. verschieden. Bei  $Ar = C_6H_5$  u.  $Ar' = p$ -Methoxyphenyl erfolgt wieder molekulare Umlagerung, aber unter Wanderung nicht des  $C_6H_5$ , sondern des  $p$ -Methoxyphenyls, wahrscheinlich nach Schema III. Sind Ar u.  $Ar' = C_6H_5$ , so verläuft die Rk. teils ohne, teils mit Umlagerung, entsprechend Schema IV. — Da also die Amine u. Alkohole verschiedene Resultate liefern, so können die Alkohole nicht als die Zwischenprodd. bei der Deaminierung der Amine angesehen werden, d. h. die Einw. von  $HNO_2$  auf Amine führt nicht notwendigerweise zuerst zur Bldg. von Alkoholen, was TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1927. I. 722) schon in einem anderen Falle erkannt haben. Es sind auch bei Deaminierungen in der aromat. Reihe noch niemals Alkohole gefaßt worden, obwohl diese relativ stabil sind, u. die Annahme liegt nahe, daß die in der aliph. u. hydroaromat. Reihe neben den ungesätt. KW-stoffen erhaltenen Alkohole in sek. Rk. durch Hydratisierung der KW-stoffe entstanden sind. — Bei den zu verschiedenen Endprodd. führenden Rkk. I u. III ist dieselbe Zwischenstufe angenommen worden; es ist wahrscheinlich, daß sich diese je nach den Rk.-Bedingungen in verschiedener Weise umformt.



Versuche. Schema II: 1,1-Diphenylpropylamin-(2),  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . Aus 1,1-Diphenylacetoxim mit Na u. A. Kp.<sub>21-23</sub> 176—179°, Nadeln aus PAe., F. 62—63°. *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{13}NCl$ , seidige Nadeln, F. 280—282°. *Acetylderiv.*,  $C_{17}H_{15}ON$ , aus verd. A., F. 107—108°. *Benzoylderiv.*,  $C_{22}H_{21}ON$ , Nadeln aus A., F. 203 bis 204°. — Das Hydrochlorid liefert mit  $HNO_2$  1,1-Diphenylpropen-(2) (dieses vgl. unten). — Schema IV: 1,1-Diphenylpropanol-(2). Aus Diphenylacetaldehyd u.  $CH_3MgJ$ . Kp. 305—307°, Krystalle aus PAe., F. 62°. *Acetylderiv.*, mit  $CH_3 \cdot COCl$ , F. 77—78°. — Der Alkohol liefert mit Bimsstein- $H_2SO_4$  ein teilweise erstarrendes Prod., welches mit PAe. behandelt wird. Ungel. bleibt 7-Methylstilben,  $C_{15}H_{14}$ , Blättchen aus



A., F. 82—83°; *Dibromid*, F. 127°. Die PAc.-Lsg. liefert *1,1-Diphenylpropen-(2)*,  $C_{15}H_{14}$ , Kp. 295—296°,  $n_D^{20} = 1,596$ . Wird durch  $CrO_3$  in Eg. zu Benzophenon oxydiert. *Dibromid* ölig. Gibt mit Perbenzoesäure in Chlf. (48 Stdn.) ein *Oxyd*, Kp.<sub>16</sub> 182—185°, Kp. 300°,  $n_D^{20} = 1,5745$ , welches sich beim Erhitzen mit Spur  $ZnCl_2$  isomerisiert zu einem Prod. von Kp. 306—308°,  $n_D^{20} = 1,5925$ ; *Semicarbazon*, F. 158° (Hg-Bad); *Oxim*,  $C_{15}H_{16}ON$ , F. 156° (Hg-Bad). — **S c h e m a I:** Das zur Darst. des Amins erforderliche Oxim wurde vom p-Methoxybenzophenon aus gewonnen. Dieses liefert mit  $C_6H_5MgBr$  *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropanol-(1)*, viscoses Öl, Kp.<sub>13-14</sub> 20° (? D. Ref.),  $n_D^{20} = 1,583$ . — *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropen-(1)*,  $C_{16}H_{16}O$ . Durch Dest. des vorigen. Kp.<sub>16</sub> 183°, Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 53°. — *Oxyd*. Mit Perbenzoesäure in Chlf. bei 0° (12 Stdn.). Ölig. — *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylaceton*. Aus vorigem durch mehrstd. Kochen mit 50%<sub>ig</sub>.  $H_2SO_4$  oder durch Dest. unter at-Druck (320—330°) u. Reinigung über das *Semicarbazon*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , F. 178—179°, welches mit sd. 50%<sub>ig</sub>.  $H_2SO_4$  gespalten wird. Kp.<sub>25</sub> 225°, D.<sup>20</sup> 1,159. *Oxim*,  $C_{19}H_{17}O_2N$ , F. 189—190°. Konst.-Beweis: Das Keton liefert mit sd. alkoh. KOH ein Prod. von Kp.<sub>29</sub> 180—182° (p-Methoxydiphenylmethan), welches durch  $CrO_3$  in Eg. zu p-Methoxybenzophenon (F. 61—62°) oxydiert wird. Ferner wird das Keton durch k. konz.  $H_2SO_4$  nicht verändert, woraus folgt, daß kein trisubstituierter Acetaldehyd vorliegt. Das aus letzterem durch Alkalisplaltung zu erwartende *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenyläthan* wurde durch Red. des entsprechenden Äthylens (TIFFENEAU u. ORÉCHOW, C. 1925. II. 290) mit Na u. A. dargestellt u. zeigte Kp.<sub>19</sub> 180—182°, D. 1,060,  $n_D^{20} = 1,5735$ , verschieden von obigem p-Methoxydiphenylmethan. — *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropylamin-(2)*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . Aus obigem Oxim mit Na u. A. Kp.<sub>15</sub> 207—208°, Nadeln aus PAc., F. 63—64°. *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{20}ONCl$ , Nadeln aus A.-A., F. 215 bis 216°. *Benzoylderiv.*,  $C_{23}H_{22}O_2N$ , F. 181—182°. — Das Amin liefert mit  $HNO_3$  in essigsaurer Lsg. *1-[p-Methoxyphenyl]-2-phenylpropen-(1)*,  $C_{16}H_{16}O$ , welches zum Vergleich aus p'-Methoxydesoxybenzoin (TIFFENEAU u. ORÉCHOW, l. c.) u.  $CH_3MgJ$  synthetisiert wurde. Kp. 310—315°, Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 86—87°. — **S c h e m a III:** *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropanol-(2)*. Aus Phenyl-[p-methoxyphenyl]-acetaldehyd (ORÉCHOW u. TIFFENEAU, C. 1926. I. 1165) u.  $CH_3MgJ$ . — Der Alkohol liefert mit Bimsstein- $H_2SO_4$  *2-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropen-(1)*,  $C_{16}H_{16}O$ , Blättchen, F. 103 bis 104°. Wurde zum Vergleich auf 2 Wegen synthetisiert: 1. Direkt aus [p-Methoxyphenyl]-benzylketon u.  $CH_3MgJ$ . 2. Durch Kondensation von p-Methoxyhydratropaldehyd mit  $C_6H_5MgBr$  zum *2-[p-Methoxyphenyl]-1-phenylpropanol-(1)* (Kp.<sub>13</sub> 210—215°) u. Dehydratisierung des letzteren durch Dest. mit Bimsstein- $H_2SO_4$ . Der KW-stoff entsteht ferner, wenn man Phenyl-[p-methoxyphenyl]-acetaldehyd mit  $CH_3MgJ$  kombiniert u. das viscoses Prod. (Kp.<sub>15</sub> 285—290°) mit einer Spur Bimsstein- $H_2SO_4$  dest. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 868—81. Paris, Fac. de Médecine.) LINDENB.

**G. Malcolm Dyson**, *Geruch und Konstitution bei den Senfölen*. III. *Der gleichzeitige Einfluß von Halogen, Methyl und Nitrogruppen*. (II. vgl. C. 1928. I. 2939.) Vf. hat in Verfolgung der Frage des Einflusses von Substituenten in *Phenylsenfölderivv.* auf den Geruch die *3,4-, 1,4- u. 2,4-Dimethyl- u. Dichlor-*, sowie die entsprechenden möglichen *Chlortolylsenföle* u. das *4-Brom-2-methylphenylsenföl* u. *2-Brom-4-methylphenylsenföl* dargestellt. Darstellungsmethoden u. Eig. werden beschrieben. *3-Chlor-4-methylphenylsenföl*, helles Öl von scharfem Geruch u. schwachem Anischarakter, Kp. 274°; *4-Chlor-3-methylphenylsenföl*, F. 22° von starkem Anisgeruch u. schwach scharfem Charakter; *2-Chlor-5-methylphenylsenföl*, blaßgelbes Öl mit deutlich blumigem Geruch u. nur schwach scharfer Note, Kp. 269°; *5-Chlor-2-methylphenylsenföl*, helles Öl von schwächer scharfem Charakter als das 5-Chlorderiv., F. 272°; *2-Chlor-4-methylphenylsenföl*, F. 23°, von feinem Spiräengeruch ohne anisartige Note; *4-Chlor-2-methylphenylsenföl*, weiße Nadeln aus Chloroform, F. 34°; *2-Brom-4-methylphenylsenföl*, F. 18°, von starkem blumigem Geruch, etwas süßer riechend als das entsprechende Chlorderiv.; *s-Di-(2-brom-4-methylphenyl)-senföl*, kleine, unregelmäßige Nadeln aus verd. A., F. 192°; *4-Brom-2-methylphenylsenföl*, F. 32°, von süßem Geruch mit deutlichem Anischarakter; *s-Di-(4-brom-2-methylphenyl)-senföl*, kleine Nadeln, F. 178°. Über die nitrosubstituierten Senföle wird mitgeteilt, daß ihr Geruch dem der chlorsubstituierten Prodd. nahekommt. Von den untersuchten Derivv. zeigte nur das leichtflüchtige *4-Nitrophenylsenföl* bei der W.-Dampfdest. einen deutlich wahrnehmbaren Anisgeruch. Die geruchliche Prüfung ermöglicht folgenden Schluß: Der Geruchseffekt hängt ab von der Lage der substituierenden Gruppen; p-Substituenten bewirken eine ausgesprochen anisartige Note, m-Substituenten scharfen,



o-Substituenten blumigen Charakter. Die Art des Geruches ist abhängiger von der Lage als von der Natur des Substituenten. Wo Methyl- u. Chlorgruppe in dem gleichen Senföl vorhanden sind, ist der Einfluß der Chlorgruppe weitaus deutlicher wahrnehmbar als der der Methylgruppe. (Perfumery essent. Oil Record 19. 171—74.) ELLM.

**G. Malcolm Dyson**, *Geruch und Konstitution bei den Senfölen*. IV. Die Wirkung von Fluorsubstitution. Vergleichende Verss. mit den in p-Stellung substituierten Cl-, Br- u. J-Derivv. der Phenylsenföle u. den entsprechenden Fluorderivv. haben gezeigt, daß zwischen den ersteren, entsprechend der chem. Rk.-Fähigkeit der NCS-Gruppe, die ihrerseits abhängig ist vom At.-Vol. der Substituenten, geringe geruchliche Unterschiede bestehen, u. daß das Fluorderiv. zwischen diesen u. dem nicht substituierten Phenylsenföl steht. Bei 4-Fluor-phenylsenföl u. bei 3-Methyl-4-fluor-phenylsenföl tritt die Anisnote stark hervor, aber viel weniger als bei den anderen p-Halogenverb., während der wahre, dem Phenylsenföl eigene Senfölguch noch deutlich wahrnehmbar bleibt. Wie bei den anderen halogensubstituierten Prodd. wird auch hier durch die Methylgruppe der wahre Senfölguch besonders betont. Die m-Substitutionsprodd. 3-Fluor-phenylsenföl, 4-Methyl-3-fluor-phenylsenföl, 6-Methyl-3-fluor-phenylsenföl, u. von diesen insbesondere das erstere, haben alle ausgesprochenen Senfölguch. Dies steht in gewissem Widerspruch mit der Tatsache, daß die 3-Fluorverb. chem. gesprochen reaktionsfähiger ist als die unsubstituierten u. die 4-substituierten F-Verb. Wenn aber auch osmische Frequenz u. chem. Rk.-Fähigkeit in vielen Fällen parallel laufen, so ist ihre Übereinstimmung doch noch nicht erwiesen worden; es liegt ferner die Wahrnehmbarkeit des Anisgeruchs innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen der osm. Frequenzen, so daß, es sei denn, daß die osm. Frequenz innerhalb dieser Grenzen fällt, der wahre, charakterist. Senfölguch allein wahrnehmbar wird. Bei 3-Fluor-4-methylsenföl ist ein schwacher, aber doch deutlich wahrnehmbarer Anisgeruch zu erkennen, der, ähnlich wie bei p-Toluylsenföl, auf die Anwesenheit der Methylgruppe zurückzuführen ist, deren Einfluß durch den der F-Gruppe nicht ganz unterdrückt werden kann. Ein Nachweis von p-Toluylsenföl, welches möglicherweise durch Abspaltung des F-Atoms entstehen konnte, war nicht möglich. Zwischen 6-Methyl-3-fluor-phenylsenföl u. der entsprechenden Verb. ohne Methylgruppe konnte ein geruchlicher Unterschied nicht festgestellt werden. 3-Fluor-4-nitrophenylsenföl, welches über das 3-Fluor-4-nitroanilin dargestellt wurde, zeigte in Übereinstimmung mit anderen die Nitrogruppe enthaltenden Senfölen keinen charakterist. Geruch. Für die prakt. Parfümerie haben nach diesen Verss. die aromat. Fluorsenföle keine Bedeutung. (Perfumery essent. Oil Record 19. 341—42.) ELLMER.

**Ernst Fourneau und A. Funke**, *Kondensation der 4-Chlor-3-nitrophenylarsinsäure mit einigen aminierten Substanzen, besonders mit Äthylendiamin und Piperazin. Reduktion der nitrierten Produkte zu Aminen*. 4-Chlor-3-nitrophenylarsinsäure (I) kondensiert sich mit Äthylendiamin je nach den Bedingungen zu einer di- oder trimolekularen Verb. — 4-[Aminodäthylamino]-3-nitrophenylarsinsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ . Gemisch von 5 g I, 10 g Äthylendiamin u. Na-Acetat ohne Lösungsmittel  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf 135—140° erhitzen, in verd. NaOH lösen, mit der eben nötigen Menge HCl fällen. Gelbe Nadeln, l. in Alkalien u. Säuren. — Acetylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{As}$ . Mit überschüssigem Acetanhydrid in wenig h. W. Goldgelbe Blättchen. — 4-[Acetaminodäthylamino]-3-aminophenylarsinsäure (492). Lsg. des vorigen in verd. NaOH in wss.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. bei nicht über 50° u. unter weiterem Zusatz von NaOH eintragen, Filtrat auf —3° abkühlen,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entfernen, neutralisieren. Krystallin. — Äthylendi-[4-amino-3-nitrophenylarsinsäure],  $[-\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2]_2$ . Darst. wie bei der dimolekularen Verb., aber mit 50°/ig. wss. Äthylendiaminlsg. Dimolekulare Verb. wird mit verd. Säure entfernt. Kann aus h. konz. HCl umkrystallisiert werden. — Äthylendi-[4-amino-3-aminophenylarsinsäure] (488). Durch Red. des vorigen wie oben bei 100°. Nadelchen. — Mit Piperazin liefert freies I di- u. trimolekulare Verb., das Na-Salz dagegen hauptsächlich dimolekulare Verb. — 4-Piperazino-3-nitrophenylarsinsäure,  $\text{NH} \langle \text{C}_4\text{H}_8 \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ . Lsg. von 1 g-Mol. I u. 2,5 g-Moll. Piperazindihydrochlorid in 1,2 l 10-n. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf Wasserbad erhitzen, mit HCl neutralisieren, über das Hydrochlorid reinigen. — Acetylderiv. Wie oben. Gibt mit  $\text{COCl}_2$  einen Harnstoff, der zum Aminoderiv. (504) reduziert wurde. — 4-[Acetyl-piperazino]-3-aminophenylarsinsäure. Aus vorigem wie oben. Stäbchen. — Piperazindi-[3-nitrophenylarsinsäure] (489),  $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N} \langle \text{C}_4\text{H}_8 \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ . Aus 5 g I, 5 g Piperazinhexahydrat u. 2 g Na-Acetat (110°, 2 Stdn.), in verd. NaOH lösen, mit HCl ansäuern, wobei das dimolekulare Prod. gel. bleibt. Ovale Plättchen aus h.



konz. HCl + W. — 4-Anilino-3-nitrophenylarsinsäure-4'-carbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$ . Gemisch von I, Anästhesin u. Na-Acetat 8 Stdn. auf  $180^\circ$  erhitzen, W. zusetzen, erstarrtes Prod. mit NaOH behandeln, Filtrat mit HCl fallen, amorphes, gelbes Prod. mit verd. HCl verseifen. Trennung von etwas I durch h. A. Krystalle. — 4-Anilino-3-aminophenylarsinsäure-4'-carbonsäure (493). Aus vorigem wie oben. — Die mit Zahlen bezeichneten Substanzen wurden von Benoit auf Trypanosomiasen bei Mäusen untersucht. Nur 492 ist wirksam. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 889—95. Inst. PASTEUR.)

LINDENBAUM.

Henry Gilman und E. A. Zoellner, *Die relative Reaktionsfähigkeit von n-Butylbromid und Brombenzol mit Magnesium in Äther*. Die Arbeiten der Vff. lassen erkennen, daß Alkylhalide im allgemeinen leichter als die entsprechenden Arylhalide mit Mg in Ä. unter Bldg. der Grignardverb. reagieren. Bei halbquantitativen Unterss. über den Einfluß negativer Katalysatoren auf die Bldg. von Organo-Mg-Haliden konnte gezeigt werden, daß n-Butylbromid mit Mg in Ä. deutlich schneller reagiert als Brombenzol. Bei Best. der Ausbeuten von n-Butyl-MgBr u. Phenyl-MgBr unter entsprechenden Bedingungen, in verschiedenen Zeitintervallen, ergab es sich, daß größere Mengen des Alkyl-MgBr in einer gegebenen Zeit gebildet werden. Die quantitativen Verss. wurden unter den allgemein gebräuchlichen Bedingungen u. in dem früher benutzten Spezialapp. (C. 1928. I. 1846) vorgenommen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2520—23. Ames, Iowa, State Coll.)

KINDSCHER.

Wallace R. Brode, *Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konstitution von Azofarbstoffen. II. Einfluß der Stellungsisomerie auf das Absorptionsspektrum von Nitroderivaten des Benzolazophenols, Benzolazo-o-kresols und Benzolazo-m-kresols*. Bei früheren Unterss. über den Einfluß der Stellungsisomerie auf das Absorptionsspektrum von Methylderiv. des Benzolazophenols konnte gezeigt werden, daß die Absorptionsbanden der alkoh. u. salzsauren Lsgg. dieser Farbstoffe in der Form nahezu ident. sind. Eine Vergrößerung des Mol.-Gew. hatte eine Abnahme der Frequenz der Banden zur Folge. Im Vergleich mit der unsubstituierten Verb. bewirkte Substitution in p-Stellung eine Zunahme der Intensität der Hauptabsorptionsbande, Substitution in o-Stellung dagegen eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten der Hauptabsorptionsbande. In wss. NaOH ließen die Farbstoffe eine beträchtliche Abweichung in der allgemeinen Form der Kurven erkennen, die dem Einfluß der Stellung der substituierenden Gruppe zuzuschreiben ist. Nunmehr wurden die 9 möglichen Mononitroisomeren des Benzolazophenols, Benzolazo-o-kresols u. Benzolazo-m-kresols, in denen die Nitrogruppe im Ring ohne Oxygruppe sitzt, nach diesen Richtungen hin untersucht. Es wurden die Absorptionsspektren zwischen 400 u. 1300 f (Fresnel) in alkoh. Lsg. u. wss. NaOH geprüft. Aus diesen u. den früheren Unterss. lassen sich folgende Verallgemeinerungen ableiten. Eine Zunahme des Mol.-Gew. ist in den meisten Fällen von einer Frequenzabnahme der Absorptionsbanden begleitet. Substitution einer Nitrogruppe in p'-Stellung verursacht eine merkliche Intensitätszunahme der Hauptbande u. eine leichte Intensitätsabnahme der 2. Bande. Die Frequenz der Hauptbande ist im Vergleich mit den isomeren Verb., die in o'- oder m'-Stellung substituiert sind, nach niederen Werten verschoben. Substitution durch eine Nitrogruppe in o'-Stellung verursacht, verglichen mit den Verhältnissen bei den isomeren m'-substituierten Verb., eine allgemeine Intensitätsabnahme der Absorption ohne Veränderung in der Frequenz der Absorptionsbanden. Die o'- u. m'-substituierten Deriv. des Benzolazophenols zeigen eine Nebenbande an der Seite hoher Frequenz der Hauptabsorptionsbande. Die Hauptabsorptionsbande jeder dieser Verb. in wss. NaOH erscheint aus 2 Komponenten oder Banden zusammengesetzt. Tatsächlich sind aber mehr als 2 Komponenten vorhanden u. nur der allgemeine Eindruck ist der von 2 Komponenten, die zusammenwirken, um die beobachtete Bande hervorzubringen. Das Gleichgewicht, welches zwischen diesen beiden Komponenten oder Banden zu bestehen scheint, hängt von der Stellung der substituierenden Gruppe im Mol. ab. Es wurde bei der Unters. der Absorptionsspektren der Nitroderiv. derselbe allgemeine Effekt gefunden, der in der früheren Arbeit beschrieben ist, d. h. Substitution in o'-Stellung verursacht eine Intensitätszunahme beider Komponente mit niedrigerer Frequenz u. eine entsprechende Abnahme bei der Komponente mit höherer Frequenz. Substitution in m- oder o'-Stellung verursacht eine Abnahme bei der Komponente niedrigerer Frequenz; kommt noch eine Substitution in o'-Stellung hinzu, so verursacht diese eine Verminderung der Summe der Intensitäten der beiden Banden. Substitution in m'-Stellung ruft im Vergleich zu der unsubstituierten Verb. prakt. keine Veränderung im Absorptions-



spektrum hervor. Substitution in p'-Stellung verursacht eine sehr merkliche Intensitätsverstärkung der Hauptbande, eine Intensitätsverminderung der 2. Bande u. eine Frequenzerniedrigung der Mitte der Hauptbande. Die Mononitroderiv. des Benzolazophenols zeigen in wss. NaOH dieselbe allgemeine Doppelstruktur u. dasselbe Gleichgewicht in der 2. Absorptionsbande, wie in der 1. oder Hauptbande. Dies beweist, daß diese 2. Bande eine harmon. zur 1. ist u. durch dieselben Stellungs- oder Substitutionseffekte beeinflusst wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1722—31. Leipzig, Univ.)

KINDSCHER.

**Hans Wolf**, *Aldehydsynthese mit Hilfe von Eisenpentacarbonyl*. Das bei der GATTERMANNschen Aldehydsynthese als wirksames Agens anzunehmende Formylchlorid bildet sich nur in Ggw. von Substanzen, welche Komplexbldg. des CO ermöglichen, z. B. CuCl. Vf. hat daher *Eisenpentacarbonyl*,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , welches leicht CO abspaltet, auf seine Brauchbarkeit bei obiger Synthese geprüft. Lsg. von 17,5 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 30 g Toluol mit 45 g  $\text{AlCl}_3$  versetzt, unter Rühren bei 40—45° lebhaft HCl eingeleitet, nach 3 Stdn. dunkle, zähe M. auf Eis gegossen, mit Dampf dest., Destillat ausgeäthert, fraktioniert. Erhalten 13—16 g *p-Toluylaldehyd*, Kp. 204°. Die Güte des  $\text{AlCl}_3$  ist wesentlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1765—66. Frankfurt a. M., Univ.) LB.

**Marie Reimer und Marion Howard**, *Additionsreaktionen ungesättigter  $\alpha$ -Keton-säuren*. II. (I. vgl. C. 1926. II. 2794.) Die früheren Unterss. wurden mit Benzaldehyd-*traubensäure* fortgesetzt, in der eine Methoxygruppe in o-Stellung zur Seitenkette sitzt. Es ergab sich, daß *o-Methoxybenzaldehyd* u. ihr *Methylester* leicht Brom aufnehmen, daß sich aber fast in allen anderen Hinsichten die Eig. der Verb. durch Verschiebung der Methylgruppe von der p- nach der o-Stellung deutlich geändert haben. Die Farbe ist vertieft. Die o-Verb. ist orange, die p-Verb. gelb. Die Löslichkeit der o-Verb., ihres *Na-Salzes* u. Methylesters in den geeigneten Lösungsm. ist größer, als die der entsprechenden p-Verbb. Die o-Säure u. ihre Ester krystallisieren, im Gegensatz zu den p-Deriv., nicht mit Lösungsm. Die Dibrom-Additionsprod. sind weniger beständig als die anderer ungesätt.  $\alpha$ -Keton-säuren; HBr wird sehr schnell abgespalten. *o-Methoxybenzaldehyd* u. ihr *Methylester* sind lichtempfindlich; die wss. Lsg. der Säure wird im Sonnenlicht schnell hydrolysiert; in trockenem Zustande exponiert, verliert sie langsam ihre Farbe. Der *Methylester* verflüchtigt sich im direkten Sonnenlicht in wenigen Minuten. *Benzaldehyd* u. ihr *p-o-Methoxyderiv.* reagieren mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bldg. prächtig gefärbter Lsgg. Daß für diese Farbenrk. die Ketogruppe wesentlich ist, ergab sich daraus, daß der Verlust dieser Gruppe durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wobei Zimtsäurederiv. gebildet werden, mit dem Verlust der Fähigkeit zur Bldg. dieser prächtig gefärbten Lsgg. verbunden ist. Ist Brom in der Seitenkette vorhanden, so tritt eine Reihe von Farbänderungen ein (gelb bis rotviolett) bei Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ist auch Brom im Ring zugegen, so ergibt sich eine andere Reihe von Farbänderungen (nach Blau oder Grün). Der Unterschied ist so deutlich, daß durch diese Rk. mit sehr kleinen Mengen von Material festgestellt werden kann, ob Brom in der Seitenkette oder im Ring oder nicht zugegen ist, u. ob eine Ketogruppe in der Verb. anwesend ist.

**Versuche.** *o-Methoxybenzaldehyd*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Aus 0,2 Mol. *Benzaldehyd* u. 0,2 Mol. *o-Methoxybenzaldehyd* u. 0,4 Mol. 10%ig. NaOH (0°). Lange orange Nadeln aus h. W., F. 131°. *Methylester*. Blaßgelbe Nadeln aus Lg., F. 48°. *Äthylester*. Hellgelbes Öl, Kp.<sub>15</sub> 223°. — *o-Methoxybenzaldehyddibromid*,  $\text{o-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHBrCHBrCOCOOH}$ . Aus der Säure u. Brom in Chlf. Konnte nicht analysieren erhalten werden. —  $\beta$ -*Brom-o-methoxybenzaldehyd*,  $\text{o-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CBrCOCOOH}$ . Aus dem Dibromid durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder in Bzl.-Lsg. oder Kochen mit W. Farblose Nadeln aus Chlf., F. 173°. (Liefert bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Lsg.  $\alpha$ -*Brom-o-methoxybenzaldehyd* vom F. 171°.) *Methylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ . Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 88—89°. — *5-Brom-o-methoxybenzaldehyddibromid*, (2)  $\text{CH}_3\text{O-(5)-BrC}_6\text{H}_3\text{CHBrCHBrCOCOOH}$ . Durch Bromieren von *o-Methoxybenzaldehyd* in Chlf. Wurde nicht analysieren erhalten. Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  *5-Brom-2-methoxybenzaldehyd*. —  $\beta$ -*Brom-5-brom-2-methoxybenzaldehyd*, (2)  $\text{CH}_3\text{O-(5)-BrC}_6\text{H}_3\text{-CH}=\text{CBrCOCOOH}$ . Aus vorst. Verb. durch Kochen der Lsg. in 40%ig. Eg. Farblose Nadeln, F. 210° unter Zers. (Liefert mit k.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. *5-Brom-2-methoxybenzaldehyd*, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Lsg.  $\alpha$ -*Brom-2-methoxybenzaldehyd*, F. 221°.) *Methylester*, F. 131°. — *Gelbe  $\beta$ -Brom-5-brom-2-methoxybenzaldehyd*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}_2$ . Aus dem *Methylester* der *Tri-bromsäure* u. 2%ig. Lsg. von K in Methylalkohol. Nadeln aus Bzl. Beim Erhitzen



verblaßt die gelbe Farbe bei 145—150°, F. wie bei der farblosen Verb. 210°. *Methylester*. Gelbe Nadeln, aus Methylalkohol, F. 143°. — Die Farbbrk. von Benzalbrenztraubensäure, ihrer o- u. p-Methoxy- u. anderer Derivv. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden studiert. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle wiedergegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2506—12. New York, Barnard Coll.)

KINDSCHER.

L. Palfray und S. Sabetay, *Über einige Äther der Cyclohexandiole*. Zur Darst. dieser Äther wurden 2 Verff. benutzt: Die Methyläther wurden mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O, die anderen Äther durch Umsetzung der Chlormethyläther mit RMgX dargestellt. Nach dem ersten Verf. entstehen zugleich Mono- u. Dimethyläther. Der F. des nicht umgesetzten Cyclohexandiols gibt über eine eventuelle Isomerisierung Auskunft. — *Cyclohexandiol-(1,2)* oder *Brenzcatechit*, F. 74°, nach mehrfachem Krystallisieren aus Ä. geruchlos, F. unverändert (cis-trans-Gemisch.) — Lsg. von 35 g in 200 g CH<sub>3</sub>J auf Wasserbad allmählich mit 150 g Ag<sub>2</sub>O versetzen, 9 Stdn. kochen, absaugen, mit CH<sub>3</sub>OH waschen, fraktionieren. Zurückgewonnener Brenzcatechit zeigte F. 75°. *Dimethyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 65—66°, D.<sup>18</sup> 0,9652, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4460, stark, frisch, minzenähnlich riechend u. brennend schmeckend. *Monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 74—76°, D.<sup>18</sup> 1,001, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4572. Wegen der wenig differierenden Kpp. wurden beide Äther nicht völlig reir erhalten. Reiner Monomethyläther zeigt nach BEDOS (C. 1927. I. 273) Kp.<sub>13</sub> 79°, D.<sup>25</sup><sub>15</sub> 1,0002, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45676. — *Di-[chlormethyl]-äther*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Lsg. von Brenzcatechit in 40%ig. Formaldehyd mit HCl-Gas sättigen, nach einiger Zeit untere Schicht trocken u. dest. Kp.<sub>16</sub> 136—137°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4880. Durch h. W. wird quantitativ HCl abgespalten. Reagiert lebhaft mit Na-Pulver in Bzl. (vgl. zweitfolgendes Ref.). — *Cyclohexandiol-(1,3)* oder *Resorcit*, glasige M. — Methylierung wie oben, aber unter Zusatz von etwas CH<sub>3</sub>OH, da das Diol in CH<sub>3</sub>J unl. ist. Der *Dimethyläther* war infolge Nebenrk. J-haltig u. zeigte Kp.<sub>15</sub> 65—66°, D.<sup>17</sup> 1,395, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4985, chloroformähnlich, etwas stechend riechend u. süß, brennend schmeckend. *Monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 97—98°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4650, bitter, schwach aromat. riechend. — *Di-[chlormethyl]-äther*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 144—145°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4922. — *Diäthyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Durch Eintragen des vorigen in CH<sub>2</sub>MgJ. Kp.<sub>15</sub> 85—86°, D.<sup>18</sup> 0,9127, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4400, wenig charakterist. riechend u. brennend schmeckend. — *Cyclohexandiol-(1,4)* oder *Chinit*. Wurde durch Aceton zerlegt in die cis-Form, F. 101 bis 102°, u. die trans-Form, F. 139—140°. — Methylierung unter Zusatz von CH<sub>3</sub>OH. *cis-Dimethyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 67,5—68°, D.<sup>18</sup> 0,9526, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4440, stark, frisch riechend u. brennend schmeckend. *cis-Monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 102—103°, D.<sup>19</sup> 1,023, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4671, schwächer riechend, bitter schmeckend. *trans-Dimethyläther*, Kp.<sub>15</sub> 68—69°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4430. *trans-Monomethyläther*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 102,5—103°, D.<sup>19</sup> 1,021, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4649. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Methylierung Isomerisierung eintritt (vgl. PALFRAY u. ROTHSTEIN, C. 1928. II. 143). — *Di-[chlormethyl]-äther*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 148—149°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4936, F. ca. 44°. — *Diisobutyläther*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Aus vorigem mit i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr. Kp.<sub>13</sub> 122—124°, D.<sup>19</sup> 0,8833, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4410, wenig charakterist. riechend. — Gibt man das Ag<sub>2</sub>O auf einmal zu, so erfolgt sehr heftige Rk. Beim Chinit konnte nur CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> isoliert werden. Beim Brenzcatechit wurde ein gelbes, krystallisierendes, stark riechendes Öl von Kp.<sub>15</sub> 84—87°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4710 erhalten, welches alle Ketoneigg. aufweist u. mit FeCl<sub>3</sub> Rotfärbung gibt. Vielleicht liegt Cyclohexanol-(1)-on-(2) vor (vgl. BERGMANN u. GIERTH, C. 1926. II. 569). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 895—900.)

LINDENBAUM.

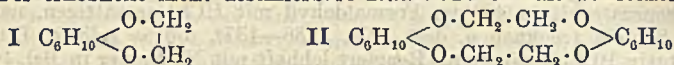
L. Palfray und S. Sabetay, *Über einige Cyclohexoxyderivate*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der folgenden Verb. diente der *Cyclohexyl-[chlormethyl]-äther*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·O·CH<sub>2</sub>Cl (I), Kp.<sub>13-14</sub> 75°. — *Cyclohexyl-[methoxymethyl]-äther*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·O·CH<sub>2</sub>·OCH<sub>3</sub>. Aus I mit überschüssigem NaOCH<sub>3</sub> in sd. Toluol. Kp.<sub>15</sub> 61,5—62,5°, D.<sup>16</sup> 0,9375, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,4391, unl. in W., frisch u. stark minzenartig riechend, brennend schmeckend. — *Chinitidi-[methoxymethyl]-äther*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(O·CH<sub>2</sub>·OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>1,1</sup>. Ebenso aus Chinitidi-[chlormethyl]-äther (vorst. Ref.). Kp.<sub>13</sub> 121,5—122°, D.<sup>17</sup> 1,038, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4490, unl. in W., schwach riechend, bitter u. brennend schmeckend. — *Cyclohexyl-[acetoxymethyl]-äther*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·O·CH<sub>2</sub>·OCOCH<sub>3</sub>. Aus I mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Kp.<sub>13</sub> 96,5 bis 97°, D.<sup>15</sup> 1,022, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4465, unl. in W., fruchtartig, stechend riechend. — *Cyclohexoxyacetonitril*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CN. Aus I u. trockenem CuCN (5 Stdn. kochen). Kp.<sub>15</sub> 102—103°, D.<sup>18</sup> 0,9825, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4561, unl. in W., stark riechend. — *Cyclohexoxyaceton*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>. Aus vorigem mit CH<sub>3</sub>MgJ. Kp.<sub>17</sub> 98—98,5°, D.<sup>17</sup> 0,9686, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4522, angenehm riechend, brennend schmeckend. Reduziert w. FEHLINGSche u. ammoniakal. Ag-Lsg. Das *Phenylhydraron* bildet Blättchen aus



verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Cyclohexoxyacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  (einige Stdn. kochen).  $\text{Kp.}_{14}$  178°,  $\text{D.}_{20}$  1,071,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  = 1,5365, viscos, gelb, bitter schmeckend, reduzierend. *Hydrazon*, Prismen aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{F.}$  113° (bloc), am Licht gelb, dann Zers. *Semicarbazon*, aus 50%<sub>0</sub>ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{F.}$  123°. — *Cyclohexoxyphenylacetone*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Mit  $\text{Benzyl-MgCl}$ .  $\text{Kp.}_{14}$  185—186°,  $\text{D.}_{21}$  1,044,  $\text{n}_{\text{D}}^{21}$  = 1,5200, bitter schmeckend. Reduziert nur  $\text{Ag-Lsg.}$  — *Cyclohexoxyessigsäuremethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Aus dem Nitril mit sd. gesätt. methylalkoh.  $\text{HCl}$  (2—3 Stdn.).  $\text{Kp.}_{16}$  110°,  $\text{D.}_{20}$  1,034,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  = 1,4508, unl. in  $\text{W.}$ , angenehm riechend, bitter u. brennend schmeckend. — Red. des Nitrils ist nicht gelungen. Hierbei wurde gefunden, daß  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  am besten durch Kochen mit Acetanhydrid entwässert wird (vgl. MENKE, C. 1927. I. 2403). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 900 bis 903.)

LINDENBAUM.

**S. Sabetay und G. Sandulesco**, *Darstellung von Äthylenäthern durch Cyclisierung von Di-[chlormethyl]-äthern*. Läßt man *Brenzcatechidi-[chlormethyl]-äther* (vorvorst. Ref.) in eine benzol. Suspension von  $\text{Na}$ -Pulver tropfen, so gerät das Bzl. ins Kochen, u. nach 2 Stdn. ist die Lsg.  $\text{Cl}$ -frei. Durch Dest. erhält man mit 32%<sub>0</sub> Ausbeute *Brenzcatechitäthylenäther*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  (I),  $\text{Kp.}_{20}$  65,5—66,5°,  $\text{D.}_{18}$  1,035,  $\text{n}_{\text{D}}^{18}$  = 1,4585, frisch, minzenartig riechend, brennend schmeckend, unl. in  $\text{W.}$ , l. in  $\text{HCl}$ ; mit  $\text{W.}$ -Dampf flüchtig. Der erhebliche nicht destillierbare Rückstand enthält wahrscheinlich II. —

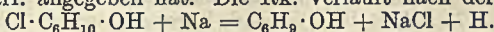


*Glykol* liefert ebenfalls einen *Di-[chlormethyl]-äther* ( $\text{Kp.}_{13}$  95°), der lebhaft mit  $\text{Na}$  reagiert. — *Resorcitdi-[chlormethyl]-äther* gibt unter gleichen Bedingungen nur Spuren eines Äthylenäthers, hauptsächlich ein Prod. vom Typus II. — Anschließend teilen

Vff. ein bequemes Darst.-Verf. für *Homobrenzcatechinmethylenäther*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_8\text{H}_3\langle\text{O}\rangle\text{CH}_2$ , mit. *Piperonalsemicarbazone* wird nach WOLFF mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  7 Stdn. im Autoklaven erhitzt, mit Dampf dest. usw.  $\text{Kp.}_{14}$  80—81°,  $\text{n}_{\text{D}}^{13}$  = 1,5330. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 904—06.)

LINDENBAUM.

**S. Sabetay und L. Palfray**, *Über  $\Delta^3$ -Cyclohexenol*. Bei dem Vers., *Chinitmonochlorhydrin* (*4-Chlorcyclohexanol*) mit  $\text{Na}$  in das  $\text{Na}$ -Deriv. überzuführen, erhielten Vff.  $\Delta^3$ -Cyclohexenol ( $\Delta^3$ -Tetrahydrophenol), für welches SENDERENS (C. 1925. I. 2555) ein gutes Darst.-Verf. angegeben hat. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



*Chinitmonochlorhydrin*. Aus Chinit u.  $\text{HCl}$  (spätere Mitt.). Dickes Öl,  $\text{Kp.}_{14}$  106°. —  $\Delta^3$ -Cyclohexenol,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Aus vorigem mit  $\text{Na}$ -Draht in sd. absol. Ä. (2 Tage). Viscoscs Öl,  $\text{Kp.}_{14}$  67—68°,  $\text{D.}_{20}$  0,9425,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  = 1,4627, stark riechend, brennend u. bitter schmeckend. Entfärbt  $\text{Br}$  u.  $\text{KMnO}_4$ . *Phenylurethan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus verd. A.,  $\text{F.}$  82° (bloc). — *Chinitmonochlorhydrin-[chlormethyl]-äther*,  $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . Gemisch von Chlorhydrin u. Trioxymethylen mit  $\text{HCl}$  sättigen, nach Trennung von der wss. Schicht über  $\text{P}_2\text{O}_5$  trocken.  $\text{Kp.}_{15}$  117,5°,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  = 1,4942. — *Chinitmonochlorhydrinäthyläther*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCl}$ . Aus vorigem mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ .  $\text{Kp.}_{16}$  84—85°,  $\text{D.}_{20}$  1,028,  $\text{n}_{\text{D}}^{20}$  = 1,4622. — *4-Chlorcyclohexanon*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$ . Durch Oxydation des Chlorhydrins mit  $\text{CrO}_3$ -Gemisch u. Reinigung der Hauptfraktion über das Semicarbazone.  $\text{Kp.}_{17}$  95°,  $\text{n}_{\text{D}}^{20,5}$  = 1,4867, stark riechend, brennend u. bitter schmeckend. *Semicarbazone*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Cl}$ , aus  $\text{W.}$ ,  $\text{F.}$  191° (bloc). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 906—09. Puteaux, Parfumerie HOUBIFANT.)

LINDENBAUM.

**L. Chas. Raiford und W. C. Stoesser**, *Neue Bromsubstitutionsprodukte des Vanillins und einige ihrer Derivate*. (Vgl. C. 1927. II. 809.) Zweck der Arbeit war, die Liste der Bromsubstitutionsprodd. des Vanillins zu vervollständigen u. diese Verb. zum Studium des Einflusses der o-Substituenten eines Aldehyds auf seine Rk. mit einer Aminoverb. zu verwenden. Früher war eine Verzögerung durch die Ggw. eines o-Substituenten in einigen Fällen beobachtet worden. Jetzt ergab sich, daß bei Ggw. von nur 1 o-ständigem Substituenten die Behinderung in den studierten Fällen nicht bemerkenswert ist, u. daß, wenn beide o-Stellungen besetzt sind, die Verzögerung weniger ausgesprochen ist, als zu erwarten war. Weiterhin wurde der Umfang studiert, in welchem Substituenten im Benzolkern die Stellung neueintretender Gruppen beeinflussen. Nitrierung von Acetylvanillin nach PSCHORR u. SUMULEANU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3408) ergab, daß 80% des 2-Nitroderiv. u. ca. 5% eines anderen Mononitroderiv., wahrscheinlich des 6-Nitroderiv., entstehen. In keinem Falle konnte



mehr als 1 Oxim, wahrscheinlich die Antiform, von jedem Bromderiv. erhalten werden. Vers., das Isomere nach GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1883]. 2176) zu erhalten, resultierten im Verlust des Methylradikals u. Bldg. des Oxims des entsprechenden Bromprotocatechualdehyds.

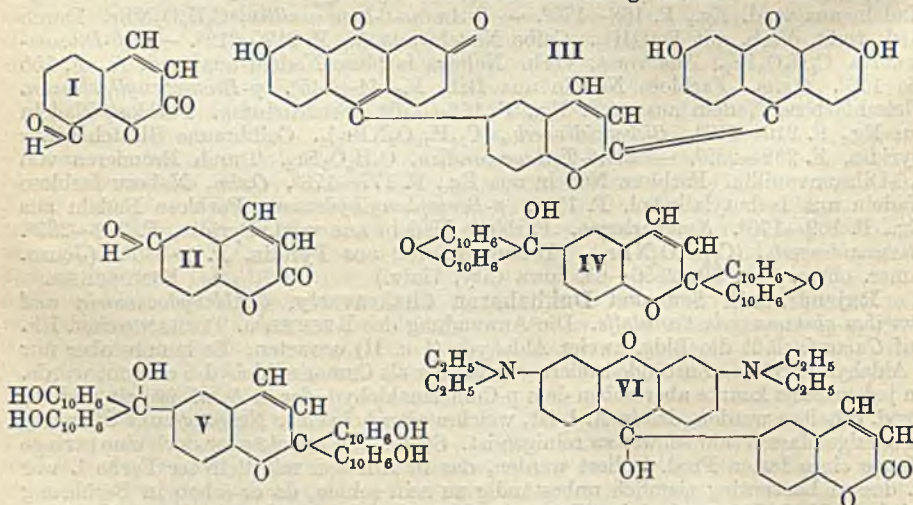
Versuche. *6-Bromvanillinoximacetat*,  $C_{10}H_{10}O_4NBr$ . Aus dem Oxim u. Essigsäureanhydrid. Nahezu farblose Nadeln aus Bzl., F. 149—151°. — *Acetyl-6-bromvanillinoxim*,  $C_{10}H_{10}O_4NBr$ . Aus dem Acetylderiv. u. Hydroxylaminhydrochlorid. Farblose Nadeln, F. 150—152°. *Acetat*. Durch Erhitzen von 4 g des Acetylderiv. u. 8 cm Essigsäureanhydrid. Blättchen aus A., F. 153—154°. — *3-Methoxy-4-acetoxy-6-brombenzonnitril*,  $C_{10}H_8O_3NBr$ . Aus dem Oximacetat u. Essigsäureanhydrid. Baumwollähnliche M. aus A., F. 148—149°. — *6-Bromvanillinsäure*,  $C_8H_7O_4Br$ . Aus vorst. Verb. F. 190—191° aus verd. A. — *2-Nitrovanillin*,  $C_8H_7O_5N$ . Durch Nitrieren von Acetylvanillin u. Hydrolyse des Prod. neben *6-Nitrovanillin* (gelbe Blättchen aus Eg., F. 212°). F. 136°. — *Acetyl-2-nitro-5-bromvanillin*,  $C_{10}H_8O_6NBr$ . Aus Acetyl-5-bromvanillin durch Nitrieren. Nahezu farblos, F. 128°; färbt sich im Licht gelb. — *2-Nitro-5-bromvanillin*,  $C_8H_6O_5NBr$ . Durch Hydrolyse vorst. Verb. u. durch Bromieren von 2-Nitrovanillin. Nahezu farblose Prismen aus Bzl., F. 150—151°. — *2-Amino-5-bromvanillin*,  $C_8H_8O_3NBr$ . Durch Red. vorst. Verb. mit  $Fe(OH)_2$ . Lohfarbene Nadeln aus Aceton, F. 139—140°. — *2,5-Dibromvanillin*,  $C_8H_6O_3Br_2$ . Durch Diazotieren vorst. Verb. in HBr (+CuBr). Farblose Nadeln aus Eg., F. 189°. *p-Nitrophenylhydrazon*. Gelbe Nadeln aus verd. Pyridin, F. 249°. *Semicarbazon*. Farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 233—234°. *Bisbenzidinverb.*,  $(C_{14}H_{10}O_2NBr)_2$ . Hellorange Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 350°. *Oxim*. Nahezu farblose Nadeln aus Bzl., F. 154—155°. *Acetat des Oxims*. Unkrystallisierbar, F. 184—185°. *Acetat des Acetyloxims*. Farblose Nadeln aus Lg., F. 137—139°. *Acetoxynitril*,  $C_{10}H_8O_3NBr_2$ . Farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 89—90°. — *2,5-Dibromvanillinsäure*,  $C_8H_6O_4Br_2$ . Farblose Nadeln aus Eg., F. 179—180°. — *2,5-Dibrom-3-methoxy-4-acetoxymethylacetat*,  $C_{14}H_{14}O_7Br_2$ . Farblose Blättchen aus A., F. 157—158°. Hydrolyse ergab 2,5-Dibromvanillin. — *Acetyl-2,5-dibromvanillin*,  $C_{10}H_8O_4Br_2$ . Durch Acetylieren der Dibromverb. in Ggw. von Nabisulfit. Farblose Prismen aus A., F. 68—70°. — *2-Nitro-6-bromvanillin*,  $C_8H_6O_5NBr$ , durch Nitrieren des Acetyl-6-bromvanillins u. Hydrolyse des Prod. Cremefarbige Nadeln aus verd. Eg., F. 168—170°. — *2-Amino-6-bromvanillin*,  $C_8H_8O_3NBr$ . Durch Red. vorst. Verb. mit  $Fe(OH)_2$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 217—218°. — *2,6-Dibromvanillin*,  $C_8H_6O_3Br_2$ . Aus vorst. Verb. Nahezu farblose Nadeln aus verd. A., F. 155 bis 156°. *Oxim*. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 144—145°. *p-Bromphenylhydrazon*. Fleischfarbene Nadeln aus verd. Eg., F. 168—170°. *Semicarbazon*. Farblose Nadeln aus Eg., F. 216—217°. *Bisbenzidinverb.*,  $(C_{14}H_{10}O_2NBr)_2$ . Gelbbraune Blättchen aus Pyridin, F. 238—239°. — *2,5,6-Tribromvanillin*,  $C_8H_5O_3Br_3$ . Durch Bromieren von 2,6-Dibromvanillin. Farblose Nadeln aus Eg., F. 177—178°. *Oxim*. Nahezu farblose Nadeln aus Isobutylalkohol, F. 192°. *p-Bromphenylhydrazon*. Farblose Nadeln aus Eg., F. 169—170°. *Semicarbazon*. Farblose Nadeln aus verd. Pyridin, F. 222—223°. *Bisbenzidinverb.*,  $(C_{14}H_9O_2NBr)_2$ . Braune Körner aus Pyridin, F. > 330°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2556—63. Iowa City, Univ.)

KINDSCHER.

**Rajendranath Sen und Dukhaharan Chakravarty**, *6-Aldehydocumarin und von ihm abstammende Farbstoffe*. Die Anwendung der REIMER u. TIEMANNschen Rk. auf Cumarin läßt die Bldg. zweier Aldehyde (I u. II) erwarten. Es konnte aber nur 1 Aldehyd in reinem Zustande isoliert werden, der als Cumarinaldehyd-6 erkannt wurde. In jedem Falle konnte aber neben dem p-Cumarinaldehyd, der in A. wl. ist, ein anderes Prod. erhalten werden, das in A. l. ist, welches aber bei seiner Neigung zum Übergang in harzige Massen sehr schwer zu reinigen ist. Schließlich konnte aber doch eine geringe Menge eines festen Prod. isoliert werden, das in Alkalien mit tieferer Farbe l. war u. dessen Lactonring ziemlich unbeständig zu sein schien, da er schon in Berührung mit k.  $NaHCO_3$ -Lsg. nach einiger Zeit aufspaltete. Das Prod. gab nicht die gewöhnlichen Aldehydrkk. Wahrscheinlich wird zuerst der o-Aldehyd gebildet, der aber in Ggw. von kaust. Alkali eine Umwandlung erfährt. Durch Einführung der Aldehydgruppe in den Bzl.-Ring des Cumarins scheint die Stabilität des Lactonrings beeinflußt zu werden, wie die verhältnismäßig leichte Löslichkeit des 6-Aldehydocumarins in kaust. Alkali zeigt. Während Cumarin eine grünlichgelbe Lsg. mit kaust. Alkali gibt, liefert II eine leicht rötliche Färbung. Auch ist die Löslichkeit in W. u. organ. Lösungsmm. im allgemeinen verringert. II liefert ein Oxim, Semicarbazon u. Phenylhydrazon, geht die Benzoinkondensation in der gewöhnlichen Weise unter Bldg. des *Cumaroin*s



ein. Mit Aceton u. Acetophenon wurden *Dicumaralaceton* bzw. *Cumaralacetophenon* erhalten. Erstere Verb. ist gelb, letztere farblos. Durch Kondensation von II mit Aminen konnten Azomethinfarbstoffe erhalten werden, die gewöhnlich beim Erwärmen mit verd. Säuren hydrolysierten. Von den Monoaminen reagierte 1 Mol. mit 1 Mol. Aldehyd, von *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin 1 Mol. mit 2 Moll. Aldehyd. Beim *Benzidin* u. *Chrysoidin* kondensierte sich nur 1 Mol. von II. 1 Mol. *Rosanilin* reagierte mit 3 Moll. II u. 1 Mol. *Safranin* mit 2 Moll. Aldehyd. Substitution der Aminogruppen im *p*-Nitranilin, *Aminoazobenzol* u. den Farbstoffen *Rosanilin* u. *Safranin* vermindert die Intensität der Farbe deutlich. Obgleich *Cumaralchrysoidin*,  $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)N=CHC_6H_5O_2$ , die chromophoren Gruppen  $N=N$ ,  $CH=N$  u. die auxochrome Gruppe  $NH_2$  enthält, gibt dieses doch einen gelber Farbton auf Seide u. Wolle als *Chrysoidin*. Durch Kondensation von II mit *Dimethylanilin* (+  $ZnCl_2$  oder  $HCl$ ) wurde *Tetramethylaminodi-phenylcumaryl-methan* erhalten, das bei der Oxydation mit  $PbO_2$  einen tiefblaugrünen Farbstoff (*Cumaralgrün*) gibt. Kondensation des Aldehyds mit *Diäthylaminophenol*, *Resorcin*, *Hydrochinon* u. *Gallussäure* liefert Pyroninfarbstoffe.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol ergeben farblose, phtaleinähnliche Verbb. *Resorcincumarin* wird leicht durch Kondensation von Cumarin mit Resorcin in Ggw. von  $H_2SO_4$  (1,84) bei  $120-130^\circ$  erhalten. Da bei der Kondensation von II mit arom. Oxyverbb., wie Resorcin, unter ähnlichen Bedingungen sowohl die CO-Gruppe im Lactonring, als auch die Aldehydgruppe reagiert, so muß die Verb. die Struktur III haben. Wolle u. Seide werden durch das K-Salz dieser Verb. tieforange gefärbt. Die Kondensationsprodd. mit Hydrochinon u. Resorcin können in A. leicht bromiert werden; erstere Verb. gibt ein Tetrabrom-, letztere ein Hexabromderiv. Das  $\beta$ -Naphtholkondensationsprod. ist in Alkali unl. u. hat Struktur IV. Mit  $\alpha$ -Naphthol entsteht außerdem V, das aber nicht analysenrein erhalten werden konnte. Vom Kondensationsprod. von II mit Gallussäure wird Wolle auf Chrombeize dunkelbraun, auf Al-Beize rötlichbraun u. auf Fe-Beize dunkelolive angefärbt. Auch die Verb. mit *o*-Kresotinsäure hat polygenet. Charakter. Das Kondensationsprod. des Aldehyds mit Diäthyl-*m*-aminophenol *Cumaralrhodamin* (VI) ist ein blauvioletter Farbstoff, l. in Alkali u. Säure. Während *Malachitgrün* u. *Rosamin* auf Seide u. Wolle grüne bzw. blaurote Töne geben, liefern die analogen Verbb. von II schöne blaugrüne u. blauviolette Töne. Hierfür ist vielleicht der Lactonring verantwortlich.



Versuche. 6-Aldehydcumarin,  $C_{10}H_6O_3$  (II). Darst. aus *Cumarin* u.  $Clf.$  (+  $NaOH$ ). Weiße, nadelartige Krystalle aus  $80\%ig.$  A., F.  $187-189^\circ$ . Daneben bildet sich ein gelbes Prod. vom Zers.-Punkt  $174-175^\circ$ ; das Zers.-Prod. hat F.  $205$  bis  $207^\circ$ . — *Cumaralphenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ . Gelb, mikrokrystallin, F.  $205-207^\circ$ . — *Cumaroin*,  $C_{20}H_{12}O_6$ . Rötlichgelb, mikrokrystallin, sintert bei  $178-180^\circ$ . — *Dicumaralaceton*,  $C_{23}H_{16}O_5$ . Aus II u. Aceton (+  $NaOH$ ). Gelbe, nadelartige Krystalle aus A., F.  $159^\circ$ . — *Cumaralacetophenon*,  $C_{18}H_{12}O_3$ . Darst. analog vorst. Verb. Farblose Mikrokrystalle aus A., F.  $> 250^\circ$ . — *Cumaral-p-toluidin*,  $C_{17}H_{13}O_2N$ . Aus II in A. u. *p*-Toluidin



in Eg. gelbe nadelartige Krystalle aus A. + Eg., F. 145—147°. — *Tetramethyldiaminodiphenylcumarylmethan*,  $C_{26}H_{26}O_2N_2$ . Aus II u. Dimethylanilin (+ HCl). Farblose, nadelartige Krystalle aus Aceton, F. 200°. — *Tetramethyldiaminodiphenylcumarylcarbinol* (*Cumarylgrün*). Durch Oxydation vorst. Verb. *Hydrochlorid*, von tief blaugrüner Farbe. — *Cumaryl- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{20}H_{13}O_2N$ , F. 173°. — *Cumaryl-p-nitranilin*,  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ . F. > 250°. — *Cumarylaminoozobenzol*,  $C_{22}H_{16}O_2N_2$ , F. 169°. — *Dicumaryl-p-phenylendiamin*,  $C_{26}H_{16}O_4N_2$ . F. > 250°. — *Dicumaryl-m-phenylendiamin*, F. > 250°. — *Dicumaryl-o-phenylendiamin*, F. > 250°. — *Cumarylbenzidin*,  $C_{22}H_{16}O_2N_2$ , F. > 250°. — *Tricumarylrosanilin*,  $C_{60}H_{33}O_7N_3$ , F. 142°. — *Dicumaralsafranin*,  $C_{40}H_{28}O_5N_4$ . — *Cumarylchrysoidin*,  $C_{22}H_{16}O_2N_4$ , F. 210—212°. — *Tetraresorcincumarein* (III). Aus 1 Mol. II u. 4 Moll. Resorcin (+ 2 ccm konz.  $H_2SO_4$ ). *Tri-K-Salz*; *Hexabromderiv.*,  $C_{34}H_{14}O_7Br_6$ . — *Tetrahydrochinoncumarin*,  $C_{34}H_{22}O_8$ ; *Tetra-K-Salz*, *Tetramromderiv.*,  $C_{34}H_{18}O_8Br_4$ . — *Tetra- $\alpha$ - u.  $\beta$ -naphtholcumarin*,  $C_{50}H_{30}O_4$  (IV). — *Tetragallussäurecumarin*,  $C_{38}H_{20}O_{19}$ ; *Cumarylrhodamin*,  $C_{30}H_{32}O_4N_2$  (VI). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2428—36. Calcutta, Indian, Presidency Coll.) KINDSCHER.

**Georges Rouin**, *Beitrag zum Studium der Harzsäuren*. (Vgl. C. 1928. II. 1222.) Die primären Säuren des Aleppokolophoniums wurden in alkoh. Lsg. bei 95° durch Einw. von HCl zu *Abietinsäure* isomerisiert u. über das saure Na-Salz durch Einw. von  $CH_3COOH$  in einer Ausbeute von 37% des angewendeten Kolophoniums frei gewonnen;  $\alpha_j = -100^\circ$ . Durch Einleiten von reiner, trockener HBr in die in Eisessig gel. *Abietinsäure* bei  $-10^\circ$  wurde in einer Ausbeute von ca. 30% ein *Dibromhydrat* der *Abietinsäure* erhalten, welches mit dem von LEVY (Moniteur scient. 12 [1908]. 384) aus amerikan. Kolophonium hergestellten *Dibromhydrat* ident. zu sein schien, jedoch statt F. 170 bis 175° den F. 146—151° zeigte. (Bull. Inst. Pin 1928. 167—72. 173—75.) ELLMER.

**William Gerrard und Joseph Kenyon**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Drehung von der chemischen Konstitution*. XXXII. Die Auflösung des *Phenylbenzylcarbinols*. (XXXI. vgl. C. 1927. I. 2646.) Die Änderungen der Drehung u. der Rotationsdispersion, die durch den Eintritt eines arom. Kernes in das Molekül eines aliph. sek. Alkohols bewirkt werden, ließen es wünschenswert erscheinen, die Wrkg. des Eintretens von zwei arom. Resten zu untersuchen. Es wurden die opt. akt. Formen des *Phenylbenzylcarbinols* (I) hergestellt u. das spezif. Drehungsvermögen von I u. seinen Derivv. bei verschiedenen Temp. u. in verschiedenen Lösungsm. geprüft (Tabellen vgl. Original). Bei einer Temp.-Abnahme von 125 auf 20° stieg das spezif. Drehungsvermögen um den zehnfachen Betrag; ebenso änderte sich die Rotationsdispersion  $\alpha_{4350}/\alpha_{5461}$  von 2,57 bei 125° auf 1,79 bei 20°.

Versuche. *Phenylbenzylcarbinol* (I). Aus Benzaldehyd u. Benzyl-MgCl. Nadeln aus PAe. vom F. 67°. Ausbeute 78%. — *Saures Phenylbenzylcarbinylphthalat* (II). Aus dem Carbinol u. Phthalsäureanhydrid. Nadeln, F. 131°. Opt. Spaltung des Esters über das *Chininsalz* (F. 205°, Zers.) bzw. *Cinchoninsalz*. *d-Form* von II F. 131°.  $[\alpha]_{5461}^{25} = +38,75^\circ$ . *l-Form*  $[\alpha]_{5461}^{25} = -38,80^\circ$ . — *d- u. l-Phenylbenzylcarbinol*. Aus den Phthalaten. F. 67°. Drehung bei verschiedenen Temp. u. in verschiedenen Lösungsm. vgl. Original. — *l-Phenylbenzylcarbinolacetat* (*l- $\alpha$ , $\beta$ -Diphenyläthylacetat*),  $C_{16}H_{16}O_2$ . Aus der l-Verb. von I u. Acetylchlorid. Öl,  $Kp_{15} 182^\circ$ . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2564—67. London, Battersea, Polytechn.) POETSCH.

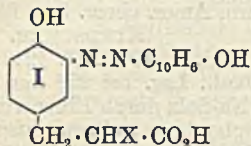
**Charles Dufraisse und Alfred Gillet**, *Monoacetale des  $\alpha$ -Bromdibenzoylmethans*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1924. I. 2348. Nachzutragen ist: Die Darst. dieser Acetale oder  $\beta$ , $\beta$ -*Dialkoxy- $\alpha$ -brombenzylacetophenone* nach dem l. c. angegebenen Verf. gelingt nur unter bestimmten Bedingungen. Beispiel: Lsg. von 17,5 g  $\beta$ -Äthoxybenzalacetophenon in 360 g völlig trockenem  $CS_2$  unter Schutz vor Feuchtigkeit u. Kühlung in Kältemischung schnell mit 11,5 g Br in 30 g  $CS_2$  versetzen, dann sofort in einem Guß Lsg. von 30 g K-Acetat in 250 ccm absol. A. zugeben, einige Sek. kochen, in W. gießen,  $CS_2$ -Lsg. mit  $NaHCO_3$ -Lsg. u. W. waschen, abdest., zuletzt im Vakuum, aus wenig  $CH_3OH$  umkrystallisieren. — Die Acetale erhält man auch aus den l. c. beschriebenen  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -alkoxybenzalacetophenonen durch Addition von 1 Mol. eines Alkohols nach dem Verf. von DUFRAISSE u. GERALD (C. 1923. III. 1216). Diese Rk. ist die Umkehrung der Dissoziation der Acetale in der Wärme. Beispiel: 1 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthoxybenzalacetophenon mit Lsg. von 0,5 g Na in 7 g absol. A. in verschlossenem Gefäß 36 Stdn. bei 0° stehen lassen, Acetal wie üblich isolieren. — Die Acetale bilden große Krystalle. Ihre Hydrolyse erfolgt am besten durch kurzes Aufkochen in A. mit wenig HBr. Bei Verwendung von HCl wird das Br teilweise durch Cl ersetzt. Durch sd. alkoh. KOH wird das Br schnell u. quantitativ abgespalten, da-



gegen durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  langsam. Die hierbei gebildeten Prodd. wurden nicht untersucht. Die Wärmezers. erfolgt gegen  $150^\circ$ . Das l. c. beschriebene gemischte Acetal spaltet hauptsächlich (zu ca.  $90\%$ )  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 883 bis 888.)

LINDENBAUM.

**A. Morel und P. Sisley**, *Über die Azofarbstoffe des Tyrosins*. (Vgl. C. 1927. II. 2765.) Um zu erfahren, ob die RICHARDSsche Rk. auf Abspaltung von Tyrosin aus dem Fibroin beruht, haben Vff. die Diazotierung u. Kupplung des Tyrosins untersucht u. gleichzeitig geprüft, ob das  $\text{NH}_2$  durch die  $\text{HNO}_2$  eliminiert wird. Die Diazotierung erfolgt wie beim Fibroin sehr langsam u. unter denselben Bedingungen, ist nie vollständig u. beträgt höchstens  $70\%$ . Lsg. von 18 g Tyrosin in 65 ccm  $\text{HCl}$  auf 2 l verd., bei  $10^\circ$  im Dunkeln allmählich Lsg. von 35 g  $\text{NaNO}_2$  zugeben, 36 Stdn. stehen lassen, in alkal.  $\beta$ -Naphtholsg. +  $\text{NH}_4\text{OH}$  gießen, nach 48 Stdn. (im Dunkeln) mit Essigsäure fallen, roten Nd. aus A. umkrystallisieren. Man erhält einen wl. (Hauptprod.) u. einen



ll. Farbstoff, mit weniger  $\text{NaNO}_2$  fast nur ersteren. Dieser ist Tyrosinazo- $\beta$ -naphthol,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$  (I, X =  $\text{NH}_2$ ), rotbraun, kristallin. Alkal. Lsg. zuerst blau, dann schnell rotbraun, charakterist. für viele chromierbare  $\beta$ -Naphtholazofarbstoffe mit 2 o-ständigen OH. Färbung auf Seide lebhaft rot, chromierbar, ähnlich der mit Fibroin direkt erhaltenen, aber weniger gelb u. vor

allem weniger echt, so im sd. Seifenbad stark abgeschwächt, in dem die Fibroinfärbung völlig beständig ist. Daraus folgt, daß die RICHARDSsche Rk. auf Bldg. von Fibroin u. nicht von Tyrosinfarbstoffen beruht. Der ll. Farbstoff ist schwer zu reinigen u. besitzt wahrscheinlich Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$  (I, X = OH). Das  $\text{NH}_2$  wird höchstens zu  $40\%$  eliminiert. — Es wurden noch andere Azofarbstoffe des Tyrosins dargestellt, welche kein techn. Interesse besitzen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 881—883.) LB.

**W. Ssadikow und A. Michailow**, *Die Hydrierung des Fluorens unter Druck in Gegenwart von Nickel oder Osmium unter Zusatz von Cerium und Thorium*. Nach IPATIEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2093) verläuft die Druckhydrierung des Fluorens in Ggw. von NiO bei  $300^\circ$  sehr schwierig u. liefert zunächst nur Dekahydrofluoren,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$  (I), u. erst bei nochmaliger verstärkter Hydrierung Perhydrofluoren,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$  (II). Vff. haben im IPATIEWschen Druckapparat bei  $300^\circ$  einige Hydrierungen mit anderen Katalysatoren (auf Asbest niedergeschlagen) ausgeführt. Der Aktivitätsgrad letzterer wurde durch die Absorptionwerte von H, in Intervallen von 15 bzw. 60 Min. abgelesen, ausgedrückt. — 1. Mit  $4\%$  Os. Nach  $6\frac{1}{2}$  Stdn. beendet. H-Abnahme = 77 at. Erhalten ca.  $78\%$  I u.  $22\%$  II. — 2. Mit  $8\%$  Os u.  $0,4\%$   $\text{CeO}_2$ . Hydrierung beginnt schon vor Einstellung des Maximaldruckes. In den ersten 15 Min. wird bereits fast die Hälfte des gesamten H absorbiert, u. nach 1 Stde. ist die Rk. fast beendet. H-Abnahme = 79 at. Erhalten ca.  $93\%$  II. — 3. Mit etwas  $\text{ThO}_2$  enthaltendem Os. Hydrierung verläuft noch viel intensiver als beim vorigen Vers. Die katalyt. Wrkg. verteilt sich auf mehrere Stdn. H-Abnahme = 139 at. Erhalten  $96\%$  II. — 4. Mit NiO. Hydrierung schwach. H-Abnahme = 50 at. Erhalten ca.  $73\%$  I u. unverändertes Fluoren. — 5. Mit  $\text{CeO}_2$  enthaltendem NiO. Starke Beschleunigung der Hydrierung. H-Abnahme = 99 at. Erhalten  $98\%$  II. — 6. Mit etwas  $\text{ThO}_2$  enthaltendem NiO. Fast keine Hydrierung. H-Abnahme = 10 at. Fluoren völlig zurückgewonnen. — Bemerkenswert ist die gleiche Wrkg. des  $\text{CeO}_2$  u. die verschiedene Wrkg. des  $\text{ThO}_2$  auf Os u. NiO. Os ist viel aktiver als NiO, doch wird dieses durch Zusatz von  $\text{CeO}$  bzgl. Fluoren dem Os gleichwertig, was wegen des hohen Os-Preises bedeutsam ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1792—96.)

LINDENBAUM.

**W. Ssadikow und A. Michailow**, *Zur Kenntnis der katalytischen Hydrierungsprozesse: Unterbrochene Hydrierung des Chinolins unter Druck in Gegenwart von Osmium und Cerium*. Zur Erzielung einer schnellen u. völligen Hydrierung sind folgende Bedingungen einzuhalten: 1. Eine optimale Temp.; 2. richtige Zus. des katalyt. Systems; 3. gewisse Beziehungen zwischen Katalysator u. Substanz. Chinolin wird mit  $\text{OsO}_2$ - $\text{CeO}_2$ -Asbest bei ca.  $340^\circ$  hydriert. Vff. haben geprüft: 1. Ob diese Temp. bei dauernd Einw. nicht den Katalysator schädigt; 2. ob die Temp. dauernd erforderlich ist; 3. ob der einmal erregte Katalysator auch z. B. bei Raumtemp. wirksam ist. Die Hydrierung des Chinolins wurde 1. bei wiederholter, kurzdauernder Temp.-Steigerung, 2. bei optimaler Anfangstemp. durchgeführt. Es hat sich ergeben: 1. Ein Oszillieren der Hydrierungsgeschwindigkeiten; 2. eine Lähmung des Katalysators schon nach ganz kurzer Zeit; 3. daß der so gelahmte Katalysator bei Raumtemp. wieder akt. wird, u. zwar



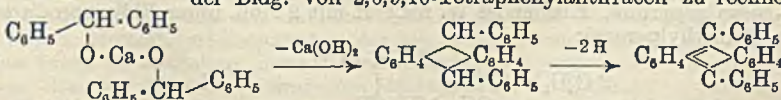
höher als während der kurzen Erhitzungsdauer. Die unbedingt erforderliche Anfangstemp. erscheint als Erreger katalyt. Energie („therm. Stoß“), welche schnell nachläßt, um sich bei Raumtemp. wieder zu äußern („katalyt. Beharrungsvermögen“). — Aus den zahlreichen Verss. folgt, daß die Hydrierung der meisten cycl. Verb. einer permanenten hohen Temp. nicht bedarf, welche den Prozeß nur auslöst. Bei dauernd hoher Temp. ist sogar eine Schädigung des Katalysators zu erwarten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1797—1800.)

LINDENBAUM.

**W. Ssadikow und A. Michailow**, *Über die Hydrierungsprodukte des Chinolins unter Druck in Gegenwart von Osmium und Cerium*. Bei der Hydrierung des Chinolins mit 20%/ig. Os-Asbest entsteht hauptsächlich *Tetrahydrochinolin* (240—250°), weniger *Hexa-* u. *Dekahydrochinolin* (215—230°), ferner hochsd. Nebenprodd., welche der völligen Hydrierung im Wege stehen. Wird dem Os 1% CeO<sub>2</sub> zugesetzt, so bilden sich bei starker Beschleunigung der Hydrierung hauptsächlich unter 200° sd. Prodd. u. wenig hochsd. Nebenprodd., welche nicht störend wirken. Mit Ni entsteht nach IPATIEW hauptsächlich Dekahydro-, mit CeO<sub>2</sub> nach Vff. nur Tetrahydrochinolin, während bei Zusatz von 1% OsO<sub>2</sub> zum CeO<sub>2</sub> (20%) die tiefer sd. höher hydrierten Prodd. vorherrschen. — Vff. haben sodann die Natur der Nebenprodd. aufzuklären gesucht. Aus den hochsd. Prodd. wurde eine Base C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> isoliert, vielleicht ein 7-Methylbis-1,2,3,4,7,8-hexahydrochinolyl-(1,1'), dickes, hellgelbes, eigenartig riechendes Öl, l. in A., Ä., Bzl. Bildet kein Pikrat. Hydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ziegelrotes Pulver. Ferrocyanid, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, l. in W. — Aus den tiefsd. Prodd. wurde eine Base C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> als Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 276°, isoliert, vielleicht ein 1-[2'-Methyl-3'-äthylpiperidino-(1')]-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrochinolin. — Aus den Prodd. der unterbrochenen Hydrierung (vorst. Ref.) wurden isoliert: 1. Nitrosoverb. von F. 90°. 2. Hydrochlorid C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 226°, wahrscheinlich das Salz des 2-Amino-3-methyldekahydrochinolins. 3. Hydrochlorid C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>NCl, F. 156°, anscheinend das Salz des 2-Methyl-3-äthylpiperidins. 4. Hydrochlorid C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 172°, vielleicht das Salz des 2-Methyl-3-aminobisdekahydrochinolyls-(1,1'). 5. Base C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, vielleicht N-Piperidinodekahydrochinolin. 6. Ferrocyanid C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N, H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>, vielleicht das Salz des 2,3-Diäthyl-1-methyldekahydrochinolins. 7. Verb. C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. 8. Verb. C<sub>27</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Die Verb. 7 u. 8 wurden durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in alkoh. Lsgg. entsprechender Fraktionen als schneeweiße, sublimierende Substanzen erhalten, ll. in A., wl. in W. Geben keine Pikrate u. Ferrocyanide, entwickeln mit Säuren CO<sub>2</sub>. Wahrscheinlich liegen Carbaminsäuren vor (mögliche Formeln im Original). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1801—06. Lindenberg, Staatsinst. f. angew. Chemie.)

LINDENBAUM.

**W. Schlenk und Margarete Karplus**, *Über Konstitution und Synthese von Rubicen*.

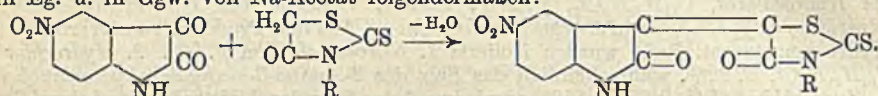


konnte jedoch durch eine zweite Synthese aus Anthracinon bewiesen werden, daß das Rk.-Prod. oben genannte Konst. besitzt. — Analog kondensiert sich nun Fluorenon unter der Wrkg. von CaH<sub>2</sub> zu Rubicen, für welches damit obige Formel bewiesen ist. — MICHLERS Keton u. p,p'-Dimethoxybenzophenon geben die Rk. nicht. — Auf Acetophenon wirkt CaH<sub>2</sub> anders, nämlich unter Bldg. von 1,3,5-Triphenylbenzol: 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>3</sub> — 3 H<sub>2</sub>O → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Daneben bildet sich ein Prod. nach der Gleichung: 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>3</sub> — 2 H<sub>2</sub>O → C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O, welches sich aber nicht in Triphenylbenzol überführen ließ.

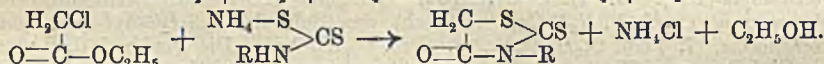
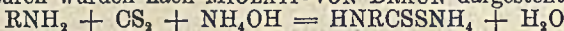


Versuche. *9,10-Diphenylanthracen*,  $C_{26}H_{18}$ . 9 g Keton oder Benzhydrol mit 3 g  $CaH_2$  3—4 Stdn. unter Rückfluß erhitzen, mit h. Bzl. ausziehen. Mkr. hellgelbe Nadelchen aus Eg., F. 240°. — *9,10-Di-[diphenyl]-anthracen*,  $C_{38}H_{26}$ . Aus 4 g Keton u. 7 g  $CaH_2$  bei 300° (3 Stdn.), dann wie vorst. Gelbe Nadeln aus Benzoesäureester, F. oberhalb 300°, in Lsg. stark fluoreszierend. — Andere Synthese: Man führt p-Jod-diphenyl in das Mg-Deriv. über, gießt dieses in einen N-gefüllten Kolben ab, versieht letzteren mit einem mit Anthrachinon beschickten Soxhletaufsatz, kocht, bis das Chinon gel. ist, usw. Unverändertes Chinon durch Auskochen mit alkal. Hydrosulfit entfernen. Man erhält *9,10-Di-[diphenyl]-9,10-dioxydihydroanthracen*,  $C_{38}H_{26}O_2$ , Nadelrossetten aus Anisol, F. 290°.  $H_2SO_4$ -Lsg. olivgrün. Wird durch 3-std. Kochen mit wasserfreier Ameisensäure zu *9,10-Di-[diphenyl]-anthracen* reduziert. — *Rubicen*,  $C_{26}H_{14}$ . 9 g Fluorenon mit 4 g  $CaH_2$  unter Rückfluß kochen, Prod. mit freier Flamme übertreiben, mit k.  $CH_3OH$  ausziehen. Rote Nadeln aus Xylol. Beim Erwärmen mit  $AlCl_3$  in Nitro-bzl. Farbumschlag durch grün in violett-schwarz. — 7 g Acetophenon u. 5 g  $CaH_2$  bis zur Braunfärbung kochen, mit Bzl. ausziehen, Bzl.-Rückstand mit  $CS_2$  u. A. behandeln, aus Eg. umkrystallisieren, in h. Lg. lösen. Es fallen dünne Nadeln u. grobe Warzen aus. Erstere lösen sich beim Erwärmen wieder u. sind *1,3,5-Triphenylbenzol*,  $C_{24}H_{18}$ , aus Lg., F. 171—172°. Die Warzen sind Verb.  $C_{24}H_{20}O$ , Blättchen aus Lg., F. 165—165,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1675—80. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

Howard A. Jones und Raymond M. Hann, *Die Kondensation von Rhodaninsäuren mit 5-Nitroisatin*. *Rhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindole*. Die Kondensation verläuft in Eg. u. in Ggw. von Na-Acetat folgendermaßen:

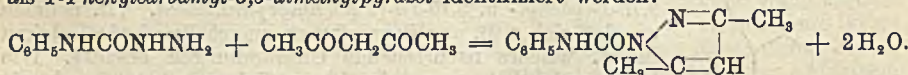


Die Rhodaninsäuren wurden nach MIOLATI-VON BRAUN dargestellt:

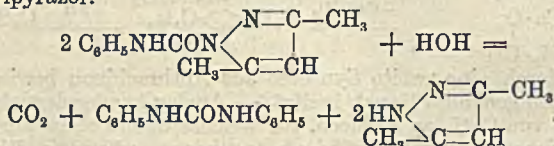


Die Synthese der Phenyl-, o- u. p-Anisyl-, ps-Cumyl- u.  $\beta$ -Naphthylhomologen hatte den Bromessigester als Ausgangsmaterial. 5-Nitroisatin wurde durch Nitrieren von Isatin nach CALVERY, NOLLER u. ADAMS (C. 1926. I. 1656) erhalten. Die Arylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindole entstanden aus 2 g des Nitroisatins in 25 ccm Eg. u. molaren Mengen der Rhodaninsäure (+ 5 g Na-Acetat) beim Kochen. Es sind rote, kristalline Verbb., wl. in Eg., unl. in W., l. in  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. — *Phenylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindol*, F. 260—267°. — *o-Anisylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindol*, F. 247°. — *p-Anisylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindol*, F. 370°. — *ps-Cumylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindol*, F. 245°. —  *$\beta$ -Naphthylrhodanal- $\Delta^{5,3'}-5'$ -nitrooxindol*, F. 330°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2491—93. Pittsburgh [Penns.], Univ.) KINDSCHER.

Alvin S. Wheeler und R. D. Norton, *Diketone*. I. *Die Reaktion zwischen 4-Phenylsemicarbazid und Acetylaceton*. Vff. erhielten 2 Verbb.: ein niedrigschm., in organ. Lösungsm. ll. Prod. u. eine hochschm. u. unl. Verb. Die niedrigschm. Verb. konnte als *1-Phenylcarbamy-3,5-dimethylpyrazol* identifiziert werden:



Mit h. A. wird die Seitenkette  $C_6H_5NHCO-$  abgespalten, u. es entsteht *Phenylurethan* u. *3,5-Dimethylpyrazol*. Kochendes W. reagiert mit 2 Moll. unter Bldg. von *Carbanilid*,  $CO_2$  u. *Dimethylpyrazol*:



Brom in Methylalkohol substituiert in Phenylcarbamylderiv. 1 H-Atom in 4-Stellung; kochendes W. spaltet dieses Prod. unter Bldg. von *3,5-Dimethyl-4-brompyrazol*.

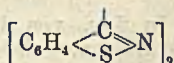
Versuche. *1-Phenylcarbamy-3,5-dimethylpyrazol*,  $C_{12}H_{13}ON_3$ . Weiße Nadeln, F. 69°. Liefert mit kochendem A. *3,5-Dimethylpyrazol*, F. 106—107° (*Pikrat*: gelbo



Nadeln, F. 166—167°. *Doppel-AgNO<sub>3</sub>-Salz*: lange, weiße Nadeln, F. 162°) u. *Phenylurethan* vom F. 51—52°. Beim Kochen des Phenylcarbamylderiv. mit W. entsteht *Carbanilid* (F. 238°) u. Dimethylpyrazol, beim Kochen mit ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. die Verb. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Ag, mit dem Ag-Atom an Stelle der Seitenkette, der diese Verb. mit HCl Dimethylpyrazol ergibt. — *1-Phenylcarbamy-3,5-dimethyl-4-brompyrazol*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Br. Blättchen, F. 100—101°. Mit kochendem W. entsteht daraus *3,5-Dimethyl-4-brompyrazol* vom F. 123°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2488—90. Chapel Hill, North Carolina, Univ.)

KINDSCHER.

**Arnold Reissert**, *Weiteres über α,β-Benzisothiazolon*. (Mitbearbeitet von **Heinrich Düsterdiek**.) (Vgl. REISSERT u. MANN, C. 1928. II. 553.) Ein Teil der l. c. beschriebenen Verb. ist schon von MC CLELLAND u. Mitarbeitern (C. 1926. II. 422 u. frühere Arbeiten) auf anderem Wege erhalten worden. Dagegen steht noch nicht fest, ob das von STOLLE (C. 1926. I. 667) aus 3-Aminobenzisothiazol u. HNO<sub>2</sub> erhaltene Prod. mit α,β-Benzisothiazolon ident. ist. Vf. hat sich bemüht, letztere Verb. in das von STOLLE dargestellte α,β-Benzisothiazol überzuführen, ist aber nicht zum Ziel gelangt. Bei der Zinkstaubdest. entsteht *Benzonitril*. Erhitzen des Thiazolons mit PCl<sub>5</sub> u. etwas POCl<sub>3</sub> auf 130—140° (1 Stdo.) ergibt *3-Chlor-α,β-Benzisothiazol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCIS, Krystalle aus A., F. 40°. Dieses geht durch Kochen mit Zinkstaub u. 2-n. HCl über in *3,3'-Bis-α,β-Benzisothiazolyl*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (nebenst.), aus A., F. 100°. Wird schließlich das Thiazolon mit rauchender HJ auf 230° erhitzt, so tritt völlige Verharzung



ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1680—82. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

**Masuzo Shikata** und **Isamu Tachi**, *Das Reduktionspotential des Pyridins*. (Vgl. C. 1928. II. 1671.) Das Reduktionspotential des Pyridins wird mit der Hg-Tropfelektrode u. Polarograph gemessen. Aus den Werten für eine 1,251 · 10<sup>-1</sup> mol. Pyridinlsg. in 0,001-n. HCl + 0,1-n. KCl (—1,590 Volt) u. in 0,1-n. HCl (—1,296 Volt) werden die Größen *k'* u. *k''* für die Pyridinmol. bzw. das Pyridinium aus den Gleichungen  $\pi = -R T/6 F \ln \{k' / ([\text{H}']^0 [\text{Pyridin}])\}$  bzw.  $\pi = -R T/6 F \cdot \ln \{k'' / ([\text{H}'] [\text{Pyridin}^+])\}$  berechnet u. mit den experimentellen Daten für neutrale, saure u. alkal. Lsgg. verglichen. (Chem. News 137. 133—34. Kyoto Imperial Univ.)

KRÜGER.

**Tenney L. Davis** und **Albert V. Logan**, *Chloroformlösliche Metallpyridincyanate*. Vff. fanden, daß die Cu<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>- u. Ni<sup>++</sup>-Salze aliph. Nitramino u. die Cu<sup>++</sup>-Deriv. von Biuret u. verwandten Substanzen mit Pyridin komplexe Salze geben, die in Chlf. l. sind. Auch ergab sich, daß Cu, Ni, Co, Cd, Zn u. Ag Pyridincyanate bilden, die in Chlf. l. sind. Cu<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>- u. Cd-Cyanat bilden 2-Pyridinverb., eine mit mehr u. eine mit weniger Pyridin; die eine Verb. ist nur in einer mit Pyridin gesätt. Atmosphäre beständig, während die andere im offenen Gefäß beständig ist. Zn-Dipyridincyanat u. Ag-Monopyridincyanat zerfließen in mit Pyridin gesätt. Atmosphäre. Diese Metallpyridincyanate sind in PAe. u. CCl<sub>4</sub> unl., unl. oder wl. in Ä., Bzl. u. Toluol, sowie wl. bis ll. in Methyl- u. Äthylalkohol. Co-Hexapyridincyanat bildet rosenfarbige Krystalle, die schnell Pyridin verlieren u. in die blaue Dipyridinverb. übergehen. In Chlf. dissoziiert die Hexapyridinverb. offensichtlich in die Dipyridinverb. u. freies Pyridin, denn die Lsg. ist blau. Beim starken Abkühlen wird die Lsg. violett, lila oder blaßrot, je nach dem Grad der Abkühlung, u. dieselbe Farbänderung tritt bei Zimmertemp. durch Zufügen von Pyridin ein, das die Dissoziation zurückdrängt. Wird die blaßrote oder fast farblose Lsg. zum Sieden erhitzt, so nimmt sie selbst bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Pyridin blaue Farbe an. Lsgg. in Methylalkohol, A., Aceton oder Xylol sind purpurfarben, lavendelfarben, hellblau bzw. schwach schmutzigbraun bei niederen Temp. oder in Ggw. eines Überschusses von Pyridin. Co- u. Cu-Pyridincyanat steigern den Kp. des Chlf. mehr als zu erwarten ist, wenn sie vollkommen in Pyridin u. Metalldipyridincyanat in der Lsg. dissoziieren würden. Die Lsgg. scheinen keine Ionen zu enthalten, denn sie wirken nicht auf metall. Zn ein. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2493—99. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KINDSCHER.

**E. Płažek** und **E. Sucharda**, *Über einen Diphenylpyridylmethanfarbstoff*. Die früheren Vers. (C. 1926. II. 2431) zur Synthese von Farbstoffen, welche Pyridinreste an Stelle von Benzolresten enthalten, wurden fortgesetzt. Ein derartiger Farbstoff wurde wie folgt erhalten: MICHLERS Hydrol u. α-Aminopyridin in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, mit NaOH alkalisieren. Das bald erstarrende Prod. liefert aus Bzl. Tetramethyltriaminodiphenylpyridylmethan, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>, Nadeln mit 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, F. 163 bis 165°, unl. in W., l. in verd. Säuren. — Die Oxydation dieser Leukoverb. zum Farbstoff gelingt mit PbO<sub>2</sub> oder MnO<sub>2</sub> in sd. verd. HCl-Essigsäure (2 Min.) u. Ausschütteln



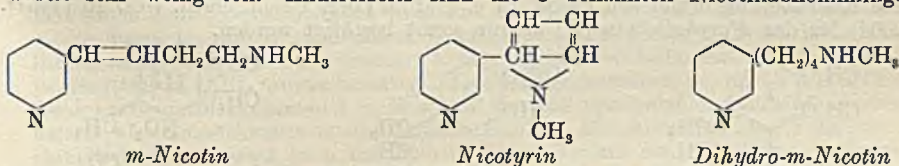




$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ . Durch Erhitzen vorst. Verb. mit NaOH in A. *Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 158°. *Oxim*, F. 54° aus PAe. — *1-p-Kresoxy-4-amino-n-pentan*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{CH}_3$ . Durch Red. vorst. Oximes mit Na-Amalgam. Kp. 760 280—283°. Verbindet sich mit der  $\text{CO}_2$  der Luft unter Bldg. eines festen *Carbonats*. *Hydrochlorid*, krystallin aber etwas hygroskop. —  $\alpha$ -*Methylpyrrolidin*. Aus vorst. Hydrochlorid durch Erhitzen mit HCl (bei 0° gesätt.) auf 100° im geschlossenen Rohr. Kp. 94—97°. —  $\gamma$ -*p-Kresoxybuttersäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Beim Ansäuern der alkal. Lsgg. von der Verseifung der  $\beta$ -*p-Kresoxyäthylacetessigsäureesters*. F. 84—85° aus 40%<sub>ig</sub>. A. — *1-Phenyl-1-methylaminobutan*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ . Aus *Phenylpropylcarbinol* durch Behandeln mit HBr u. Rk. der gebildeten Bromverb. mit Methylamin in Methylalkohol. Kp. 117—118°; Kp.<sub>765</sub> 220°. — *1-Phenyl-1,4-dibrombutan*. Aus *Methylphenylcarbinol* durch Behandeln mit HBr im Sonnenlicht. Bei der Rk. der Dibromverb. mit Methylamin in Methylalkohol entstand eine ungesätt. Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$  vom Kp. 770 209—216°. — *Benzoyltrimethylen*. Darst. aus *Benzoylessigester* u. *Äthylenbromid* (+ Na-Äthylat). Die Verb. wurde nach PERKIN (Journ. chem. Soc., London 47 [1885]. 836) in das *Benzoyltrimethylenbromid* übergeführt. —  $\alpha$ -*Phenyl-N-methylpyrrolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$ . Aus vorst. Bromid u. Methylamin in Methylalkohol wurde *Benzoyltrimethylen* (Kp.<sub>34</sub> 136—139°; Kp.<sub>760</sub> 239—246°) zurückgebildet. Wurde das Bromid mit  $\text{AgNO}_3$  u. Na-Äthylat behandelt, so wurde das Pyrrolin gebildet. Kp.<sub>34</sub> 134—139°. Die Verb. konnte weder katalyt. noch in anderer Weise red. werden. —  $\beta$ -*p-Kresoxyäthylbenzoylessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Aus *Benzoylessigester* u. *p-Kresoxyäthylenbromid* (+ Na-Äthylat). Konnte nicht ganz rein erhalten werden. —  $\gamma$ -*p-Kresoxypropylphenylketon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Durch Erhitzen vorst. Verb. mit alkoh. KOH. Große Prismen aus 95%<sub>ig</sub>. A., F. 63°. *Oxim*. Lange Prismen aus PAe., F. 75°. — *1-p-Kresoxy-4-amino-4-phenylbutanhydrochlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ONCl}$ . Aus dem Oxim durch Red. mit Na-Amalgam in A. Lange Nadeln aus h. W. *Nitrat*. Blättchen. — *1-Phenyl-1-amino-4-chlorbutanhydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NCl}_2$ . Durch Erhitzen vorst. Verb. mit HCl im geschlossenen Rohr. F. 200—205° unter Zers. —  $\alpha$ -*Phenylpyrrolidin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ . Aus vorst. Verb. u. KOH. Kp.<sub>751</sub> 236—238°. —  $\alpha$ -*Phenyl-N-methylpyrrolidin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ . Aus vorst. Verb. u. Methyljodid in Methylalkohol. Kp.<sub>760</sub> 225—227°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2471—77. Washington, Bur. of Chem. a. Soils.)

KINDSCHER.

F. B. La Forge, *Die Darstellung und die Eigenschaften einiger neuer Pyridinderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, ob im Nicotin der Pyrrolidinring für die Toxizität wesentlich ist, wurden neue Pyridinderiv. hergestellt. Alle diese Verbb. waren sehr wenig tox. Andererseits sind die 3 bekannten Nicotinabkömmlinge:



sehr tox.; die erste Verb. fast wie das Nicotin selbst. Die anderen beiden, obgleich weniger tox. als *m-Nicotin*, üben diese Wrkg. immer noch in einem Grade aus, welcher weit über die irgendeines der synthetisierten Pyridinderiv. des Vf. hinausgeht. Die synthetisierten Verbb. — Pyridylaminoderiv. mit offener Kette — wurden durch Red. von Oximen oder Hydrazonen von Pyridylketonen erhalten.

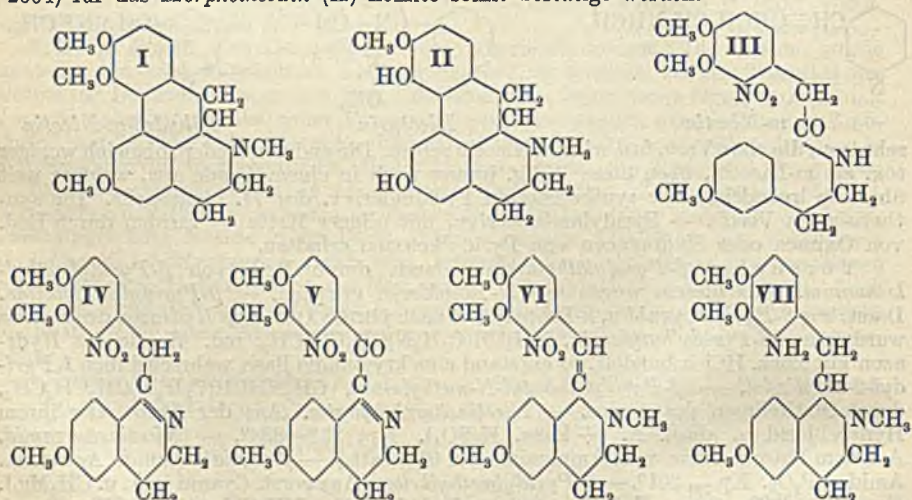
Versuche.  $\beta$ -*Pyridyläthylamin*. Darst. durch Red. von  $\beta$ -*Pyridylmethylketonoxim*. Aus diesem wurde das *N-Äthylderiv.* erhalten. —  $\beta$ -*Pyridylpropylketon*. Darst. aus  $\beta$ -*Pyridincyanid* u. *n-Propyljodid* nach GRIGNARD. Das *Hydrazon* des Ketons wurde zum  $\beta$ -*Pyridylbutylamin*,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , red. Wurde das *Hydrazon* mit konz. HCl behandelt, so entstand eine krystalline Base, wahrscheinlich *1-Pyridyl-2-äthylindol*. —  $\beta$ -*Pyridyl-n-butyl-N-methylamin*,  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , durch Methylieren des Amins. — *Nicotinsäureäthylester*. Aus der Säure oder ihrem Hydrochlorid u. absol. A. (+ konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Kp. 222—224°. — *Nicotinsäureamid*. Aus dem Ester u. konz. wss. Ammoniak (bei 0° gesätt.). —  $\beta$ -*Pyridincyanid*. Aus vorst. Amid u.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Kp.<sub>760</sub> 201°. —  $\beta$ -*Pyridylmethylketon*. Aus vorst. Cyanid in Ä. u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ . Kp. 217—220°. *Oxim*, F. 113°. —  $\beta$ -*Pyridyläthylamin*,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_3$ . Durch Red. vorst. Oxims mit Zn + Eg. Kp.<sub>765</sub> 219—221°. *Pikrat*, F. 186—187°. —  $\beta$ -*Pyridyläthyl-N-äthylamin*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ . Aus dem prim. Amin u. Äthyljodid in absol. A. Kp.<sub>773</sub> 223—226°. —  $\beta$ -*Pyridyl-n-propylketon*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$ . Aus  $\beta$ -*Pyridyl-*



cyamid u. n-Propyl-MgJ *Phenylhydrazon*, F. 129—130°. *Semicarbazon*, F. 169—170° aus W. — *1-β-Pyridyl-2-äthylindol*. Aus vorst. Hydrazon u. konz. HCl. Weiße Krystalle, F. 158°. — *1-β-Pyridyl-n-butylamin*,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}_3\text{H}_7$ . Aus dem Hydrazon durch Red. mit Zn + Eg. Kp. 247—251°. — *1-β-Pyridyl-n-butyl-N-methylamin*,  $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})\text{C}_3\text{H}_7$ . Aus vorst. Verb. u. Dimethylsulfat in W. Kp.<sub>760</sub> 244—247°. — *m-Nicotin*. Darst. nach PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2865). Kp.<sub>760</sub> 275—278°. — *Dihydro-m-nicotin*. Durch katalyt. Red. vorst. Verb. Kp. 258—259°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2477—83. Washington, Bur. of Chem. a. Soils.) KINDSCH.

**F. B. La Forge**, *Die Darstellung von α-, β- und γ-Benzylpyridin*. (Vgl. vorst. Ref.) *α- u. γ-Benzylpyridin*. Darst. nach TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 33 [1901]. 249. 47 [1915]. 1297); doch wurde die erste Behandlung mit NaOH u. die A.-Extraktion weggelassen. Das h. Rk.-Gemisch wurde direkt in W. gegossen, das die Hydrochloride der Basen löst u. teerige Stoffe zurückläßt. *α-Benzylpyridin* kann aus dem Gemisch in reinem Zustande durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate erhalten werden. Große Prismen aus Aceton, F. 139—140°, aus denen die freie Base (Kp. 275—276°, korr.) entsteht. Das *Pikrat des γ-Benzylpyridins* konnte nicht durch Krystallisation des Gemischs aus Bzl. rein erhalten werden. Das Gemisch der beiden Benzylpyridine wurde vielmehr mit  $\text{KMnO}_4$  zu den Ketonen oxydiert. Aus dem Gemisch der 2 Ketone kann das *Pikrat der γ-Form* von dem der *α-Form* durch Krystallisation aus A. getrennt werden. Das freie *Keton* wurde als weiße Krystalle vom F. 72° aus PAe., Kp. 315° erhalten. Es wurde nach CLEMMENSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1837. 47 [1918]. 51) zum *γ-Benzylpyridin red.* (Kp.<sub>760</sub> 287°, korr.) *Zn-Doppelsalz*, F. 161°. — *β-Benzylpyridin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Aus *β-Pyridincyanid* in Ä. u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$ . Hellgelbes Öl, Kp. 318—319°. *Pikrat* 161°. *Oxim*, F. 161° aus Bzl. — *β-Pyridylphenylmethylamin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Aus vorst. Oxim durch Red. mit Zn + Eg., Kp.<sub>760</sub> 329—331° korr. — *β-Pyridylphenylcarbinol*. Aus vorst. Amin im verd. HCl u.  $\text{NaNO}_2$ . Sirup. — *β-Benzylpyridin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ . Aus dem Carbinol u. HJ im geschlossenen Rohr. Kp.<sub>760</sub> 287—288°, korr. *Pikrat* F. 119° aus A. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2484—87. Washington, Bur. of Chem. a. Soils.) KINDSCHER.

**John Masson Gulland und Robert Downs Haworth**, *Synthetische Versuche über Aporphinalkaloide*. IV. *Eine Synthese des Morphothebaindimethyläthers*. (III. vgl. C. 1928. II. 1331.) Nach der in der 1. Mitt. geschilderten Methode konnte *3,4,6-Tri-methoxyaporphin* (I) synthetisiert werden, dessen linksdrehende Form sich als ident. mit dem *Morphothebaindimethyläther* (KLEE, Arch. Pharm. 252 [1914]. 242) erwies. Die Konstitutionsformel von PSCHORR u. HALLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 2004) für das *Morphothebain* (II) konnte somit bestätigt werden.

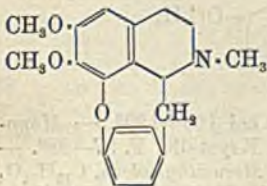


**Versuche.** Aus 2-Nitro-3,4-dimethoxyphenylacetylchlorid u. 3-Methoxy-*β*-phenyläthylamin in Bzl. *2'-Nitro-3',4'-dimethoxyphenylaceto-β,3-methoxyphenyläthylamid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$  (III), aus Methylalkohol F. 107—108°, Hieraus mit  $\text{PCl}_5$  in Chlf. bei



Zimmertemp. 2'-Nitro-6,3',4'-trimethoxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin,  $C_{19}H_{20}O_6N_2$  (IV), aus Methylalkohol F. 121—123°, Hydrochlorid, F. 217—218° (Zers.), Sulfat, F. 237° (Zers.), Jodmethylat,  $C_{20}H_{23}O_6N_2J$ , aus A. F. 220° (Zers.). Behandlung des letzteren mit NaOH gibt lediglich 2'-Nitro-6,3',4'-trimethoxy-1-benzyliden-2-methyltetrahydroisochinolin,  $C_{20}H_{22}O_5N_2$  (VI), aus Bzl.-Lsg., F. 108—109°. Aus den Mutterlaugen von IV 2'-Nitro-6,3',4'-trimethoxy-1-benzoyl-3,4-dihydroisochinolin,  $C_{19}H_{18}O_6N_2$  (V), aus Methylalkohol F. 164° (Zers.), Oxim. Aus dem Jodmethylat von IV durch Red. mit HCl-Zn 2'-Amino-6,3',4'-trimethoxy-1-benzyl-2-methyltetrahydroisochinolin (VII), Dihydrochlorid,  $C_{20}H_{26}O_3N_2 \cdot 2HCl$ , aus Chlf. mit 1  $CHCl_3$ , F. 155°, Sintern bei 135°. Durch Diazotieren, Verkothen in Methylalkohol u. Red. mit Zn hieraus dl-3,4,6-Trimethoxyperporphin (I), Hydrojodid,  $C_{20}H_{23}O_3N \cdot HJ$ , aus A. F. 227° (Zers.). Die Spaltung in die opt.-akt. Komponenten gelingt mit d-Weinsäure, l-Morphothebaindimethyläther-d-tartrat,  $C_{24}H_{29}O_9N$ , aus A., F. 208—209° (Zers.), in W.  $[\alpha]_D = -74,8^\circ$ , freie Base, in Chlf.  $[\alpha]_D = -173,5^\circ$ , Jodmethylat,  $C_{21}H_{26}O_3N \cdot J$ , aus A., F. 195°, Sintern bei 190°, in wss. Lsg.  $[\alpha]_D = -87,1^\circ$ . Aus den Mutterlaugen d-Morphothebaindimethyläther-l-tartrat,  $C_{24}H_{29}O_9N$ , aus A., F. 208—209° (Zers.) in W.  $[\alpha]_D = +75,5^\circ$ , freie Base, in Chlf.  $[\alpha]_D = +174,2^\circ$ . Zum Vergleich wurde ein Präparat natürlicher Herkunft durch Methylierung des Morphothebains mit Diazomethan hergestellt. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2083—88. Newcastle, Univ. u. Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAUBE.

Ernst Späth, Wolfgang Leithe und Fritz Ladeck, *Über Curarealkaloide. I. Die Konstitution des Curins*. Vff. beschäftigen sich zunächst mit dem *Tubo curare*, aus welchem BÖHM vor langer Zeit eine amorphe Base  $C_{18}H_{21}O_4N$  u. kristallisiertes *Curin*,  $C_{18}H_{19}O_3N$  (I), F. 212°, isoliert hat. Letzteres soll 1 OH u. 1  $OCH_3$  enthalten, in der Kalischmelze Protocatechusäure u. bei der Zinkstaubdest. ein Methoxychinolin geben. Ihre ersten Vers. führten Vff. mit dem von BÖHM zur Verfügung gestellten I aus, bis sie in Radix Pareirae bravae eine günstige Quelle für das Alkaloid entdeckten. Das von SCHOLTZ (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 251 [1913]. 136 u. frühere Arbeiten) aus dieser Wurzel isolierte d-Bebeerin (II) von F. 214° u. der angeblichen Zus.  $C_{18}H_{21}O_3N$  hat sich nämlich als die d-Form des die l-Form darstellenden I erwiesen. Schon ein Vergleich der physikal. Eig. der Basen u. ihrer Hydrochloride ergab völlige Übereinstimmung u. gleiche, entgegengesetzte Drehwerte, u. ein Gemisch gleicher Teile zeigte den von SCHOLTZ für rac. Bebeerin angegebenen F. Ferner wurden die Methyläther von I u. II dem EMDESCHEN Abbau unterworfen. Die in der ersten Stufe erhaltenen Basen waren schon opt.-inakt., u. ihre Hydrochloride erwiesen sich als ident., desgleichen die in der zweiten Stufe resultierenden N-freien Verb. — Die BÖHMISCHE Bruttoformel  $C_{18}H_{19}O_3N$  hat sich als richtig erwiesen. Aus Mol.-Gew.-Best. u. der Tatsache, daß II auch mit einer unzureichenden Menge HCl das Hydrochlorid liefert, während der Rest unverändert bleibt, folgt das einfache Mol.-Gew. — Die Gw. je eines OH u.  $OCH_3$  wurde bestätigt. Durch Zinkstaubdest. des durch konz. HCl im Rohr zuvor entmethylierten I u. II wurde als bas. Spaltprod. 1-Methylisochinolin erhalten, also abweichend von der Angabe BÖHM'S. Die Annahme, daß I (II) ein Isochinolinderiv. ist, wird auch durch den glatten Verlauf des EMDESCHEN Abbaus gestützt. Die Bldg. einer N-freien Verb. bereits in der zweiten Stufe beweist das Vorliegen eines  $NCH_3$ . Die in der ersten Stufe des Abbaus erhaltene Base lieferte durch Oxydation mit  $HNO_3$  keine Mellophansäure; folglich ist I (II) kein Phenanthrenderiv. — Weitere Aufschlüsse über die Konst. gaben Kalischmelze u. Oxydation. Die Kalischmelze wurde mit entmethyliertem II vorgenommen, das durch Hochvakuumsublimation isolierte Säuregemisch mit Diazomethan methyliert. Erhalten wurden Anis- u. Veratrumsäure. Der Methyläther von II lieferte, mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lsg. oxydiert, weder Anis- noch Veratrumsäure. Daraus folgt, daß der 4-Oxybenzyl- oder 3,4-Dioxybenzylrest für sich oder methyliert in II oder seinem Methyläther nicht vorkommt. Freies II gab, mit  $KMnO_4$  bei 0° oxydiert, etwas p-Oxybenzoesäure, aber keine Protocatechusäure. Das Auftreten letzterer bei der Kalischmelze ist wohl auf Oxydation der p-Oxybenzoesäure zurückzuführen. II dürfte daher einen p-Oxybenzylkomplex enthalten, dessen OH weder frei noch methyliert ist, sondern ätherartig an einen anderen Benzolkern gebunden ist. — Im Hinblick auf die Konst. des Narkotins u. der Anhaloniumalkaloide nehmen Vff. an, daß die 3 O an die Stellen 6, 7 u. 8 angegliedert sind, u. erteilen dem Methyläther von I (II) mit Vorbehalt nebenst. Formel.

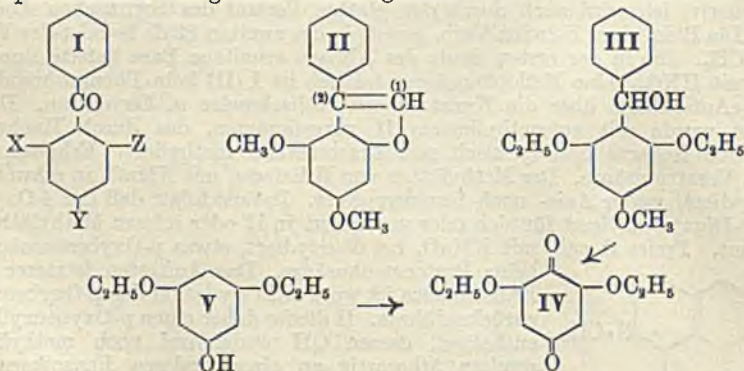




Die von FALTIS u. TROLLER (C. 1928. I. 1964) für das wahrscheinlich ähnlich gebaute Methylisochondrodindrin aufgestellte Formel halten Vff. für zweifelhaft.

Versuche. *l-Curin*,  $C_{18}H_{19}O_3N$  (I), Krystalle aus  $CH_3OH$  mit Krystall- $CH_3OH$ , nach Trocknen aus Chlf. +  $CH_3OH$ , F. 221—221,5°,  $[\alpha]_D^{20} = -328^\circ$  in Pyridin. *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{20}O_3NCl$ , Krystalle aus 4 $\frac{1}{6}$ ig. HCl, F. 271—273° unter Bläschenbdg. — *d-Bebeerin*,  $C_{18}H_{19}O_3N$  (II). Isolierung aus Radix Parcirae bravae nach SCHOLTZ. Krystalle aus  $CH_3OH$  mit Krystall- $CH_3OH$ , nach Trocknen F. 221—221,5°. Krystallisiert auch mit Krystall-Bzl. (F. 161°) u. Krystall-Ä.  $[\alpha]_D^{20} = +332^\circ$  in Pyridin. *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{20}O_3NCl$ , wie vorst. — Photogramme der Krystalle von I u. II im Original. — Gemisch gleicher Teile I u. II liefert aus Chlf. Krystalle von F. 299—300° (Racemform). — *d-Bebeerinmethyläther*,  $C_{19}H_{21}O_3N$ . Mit äth. Diazomethanlg. in  $CH_3OH$ . Nach Umfallen aus saurer Lsg. u. Umlösen aus Bzl. amorph. — *Hydrochlorid der Methinbase*,  $C_{20}H_{26}O_3NCl$ . Voriges in Bzl. (Rohr, 100°) in das amorphe Jodmethylat überführen, dieses in W. mit AgCl umsetzen, Filtrat auf W.-Bad mit Na-Amalgam behandeln, ausäthern, in verd. HCl lösen. F. 238—241° unter Bläschenbdg., wl. — *Verb. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>*. Methinbase in  $CH_3OH$  in das Jodmethylat überführen, dieses wie vorst. behandeln, wobei  $(CH_3)_3N$  übergeht. Aus Ä., F. 186—187°, nicht hydrierbar, enthält wahrscheinlich keine aliphat. Doppelbindung. — Der EMDESCHE Abbau des *l-Curinmethyläthers* ergibt dieselben Prodd. — Das bei der Zinkstaubdest. erhaltene *1-Methylisochinolin* wurde identifiziert als *Pikrat*,  $C_{16}H_{12}O_7N_4$ , aus  $CH_3OH$ , F. 212—213°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1698—1709. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

Ernst Späth und Fritz Wessely, *Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde. Die Konstitution des Cotoins*. (Vgl. C. 1922. I. 498.) Für das Cotoin kommen 2 Formeln in Frage, die eines *2,6-Dioxy-4-methoxybenzophenons* (Ia, x = OH, y = OCH<sub>3</sub>, z = OH) bzw. die eines *2,4-Dioxy-6-methoxybenzophenons* (IIb, x = OCH<sub>3</sub>, y = OH, z = OH) (vgl. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 409; POLLAK, Monatsh. Chem. 22 [1901]. 996). Bei der partiellen Methylierung des Cotoins erhielten Vff. nur ein einziges *Monomethylcotoin* (Ic, x = OCH<sub>3</sub>, y = OCH<sub>3</sub>, z = OH), womit bewiesen wird, daß dem Cotoin Formel Ia zukommt, denn aus Ib hätten 2 isomere Monomethylcotoine entstehen müssen. Ein weiterer Beweis für Ia konnte durch abwechselnde Methylierung u. Äthylierung erbracht werden. Die Theorie erfordert aus Ia das Entstehen eines einzigen Methylcotoins, bei Zugrundelegung der Formel Ib dagegen wiederum das Auftreten von 2 Isomeren. Da tatsächlich nur stets *2,4-Dimethoxy-6-äthoxycotoin* (Id, x = OCH<sub>3</sub>, y = OCH<sub>3</sub>, z = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erhalten wurde, ist Formel Ia für das Cotoin erwiesen. Die Überführung der alkylierten Cotoine in Alkoxychinone vermag einen weiteren Beweis für die Stellung der ursprünglich im Cotoin vorhandenen Methylgruppe zu liefern. Das durch Red. des *Diäthylcotoins* gewonnene *2,6-Diäthoxy-4-methoxybenzhydrol* (III) ergab bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> *2,6-Diäthoxybenzochinon* (IV); in analoger Rk. entstand aus *2,4-Dimethoxy-6-äthoxybenzhydrol* ausschließlich *2-Methoxy-6-äthoxychinon*. Zum Vergleich wurden dieselben Chinone aus den entsprechenden Phloroglucinäthern dargestellt.

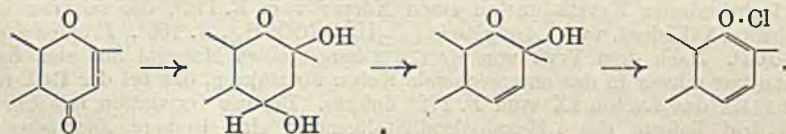


Versuche. Das zu den Rkk. benutzte Cotoin schm. bei 128—129°. — *Monomethylcotoin*,  $C_{15}H_{14}O_4$  (Ic, x = OCH<sub>3</sub>, y = OCH<sub>3</sub>, z = OH), Krystalle, F. 97—98°. — *3,5-Dimethoxy-2-phenylcumaron*,  $C_{16}H_{14}O_3$  (II), F. 87—88°. — *Monoäthylcotoin*,  $C_{16}H_{16}O_4$  (Ie, x = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y = OCH<sub>3</sub>, z = OH), Krystalle, aus verd. A., F. 91—92°. — *5-Meth-*

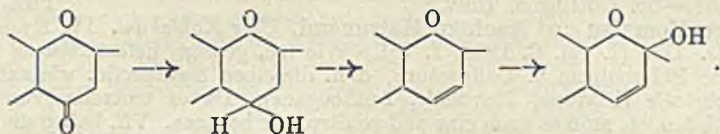


oxy-3-äthoxy-2-phenylcumaron,  $C_{17}H_{16}O_3$ , Krystalle, aus verd. A., F. 108—109,5°. — *Diäthylcotoin*,  $C_{18}H_{20}O_4$  (If,  $x = OC_2H_5$ ,  $y = OCH_3$ ,  $z = OC_2H_5$ ), Kryställchen, aus PAe., F. 82—83°,  $Kp_{0,001} 160—170^\circ$  (Luftbadtemp.). Mit Zn-Staub u. 20%<sub>ig</sub> alkoh. KOH entstand aus If. 4-Methoxy-2,6-diäthoxybenzhydrol,  $C_{18}H_{22}O_4$  (III), Kryställchen, aus verd. A., F. 104—105°. — Äthyliert man den Monomethyläther des Cotoins oder methyliert man den Monoäthyläther, so erhält man in jedem Falle 2,4-Dimethoxy-6-äthoxybenzophenon,  $C_{17}H_{18}O_4$  (Ig,  $x = OCH_3$ ,  $y = OCH_3$ ,  $z = OC_2H_5$ ), Krystalle, aus PAe., F. 103—104°. — 2,4-Dimethoxy-6-äthoxybenzhydrol,  $C_{17}H_{20}O_4$ , aus Ig durch Red. mit Zn-Staub u. 20%<sub>ig</sub> alkoh. KOH, Krystalle, aus wss. A., F. 80—81°. — *Diäthyläther des Phloroglucins* (V), F. 75—76° (WEIDEL u. POLLAK, Monatsh. Chem. 18 [1897]. 355 geben F. 88—89°); wird mit  $CrO_3$  in verd. Eg. zum 2,6-Diäthoxychinon,  $C_{10}H_{12}O_4$  (IV), oxydiert, Krystalle, aus wenig A., F. 127—128°. Gibt mit dem durch Oxydation des reduzierten Diäthylcotoins gewonnenen Chinon vom gleichen F. keine Depression. — *Methyläthyläther des Phloroglucins*,  $C_9H_{12}O_3$ , aus Phloroglucinmonomethyläther mit überschüssigem Diazoäthan, Krystalle, aus Ä. u. PAe., F. 50—51° (Sintern). — 2-Methoxy-6-äthoxychinon,  $C_9H_{10}O_4$ , Krystalle, aus absol. Ä., F. 135 bis 136°, gab mit 2,6-Diäthoxychinon starke Depression. Der Körper ist ident. mit dem durch Oxydation des reduzierten Methyläthylcotoins gewonnenen Chinon vom F. 134 bis 135° (Monatsh. Chem. 49. 229—40.) HILLGER.

**Yasuhiko Asahina und Mototaro Inubuse**, *Über die Flavanonglykoside*. III. *Über die Reduktion der Flavan- und Flavanonderivate*. (II. vgl. C. 1928. II. 669.) Die von TIEMANN u. WILL vor langer Zeit aufgefundenen Red. des *Hesperetins* u. *Naringenins* durch Na-Amalgam zu Farbstoffen, welche rotviolette alkoh. Lsgg. geben, ist bisher unaufgeklärt geblieben. Die genannten Substanzen u. auch das *Sakuranetin* sind Oxy- bzw. Methoxyflavanone (1. u. 2. Mitt.), welche sich allgemein durch Bldg. roter Farbstoffe bei der Red. auszeichnen (vgl. SHINODA, C. 1928. II. 50). Da diese Farbstoffe Cl enthalten u. den Anthocyanidinsalzen ähneln, so wurde am *Apigenin* (5,7,4'-Trioxyflavon) geprüft, ob sich Flavone mit demselben Agens zu Flavyliumsalzen reduzieren lassen. Dies ist der Fall, obwohl das Red.-Prod. noch nicht ganz mit dem synthet. *Apigenidinchlorid* von PRATT, ROBERTSON u. ROBINSON (C. 1927. II. 2197) übereinstimmt. Die Rk. ist wie folgt zu erklären (nur der Pyronkern angedeutet):



Es hat sich nun ergeben, daß die Farbstoffe aus Apigenin u. Naringenin ident. sind u. auch die aus Hesperetin u. Sakuranetin hierher gehören (Absorptionskurven im Original). Die Bldg. der Farbstoffe aus den Flavanonen geht offenbar wie folgt vor sich:



Die dritte Stufe ist bekanntlich sehr oxydabel. — Da Quercetin mit Na-Amalgam keinen roten Farbstoff gibt, so sind die 3 Körperklassen scharf voneinander verschieden: Oxyflavanole werden nur durch Mg u. HCl, Oxyflavone nur durch Na-Amalgam u. Oxyflavanone durch beide Agenzien zu roten Flavyliumsalzen reduziert.

**Versuche.** *Apigenidinchlorid*,  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Aus Apigenin oder Naringenin mit Na-Amalgam in wss. Lsg. bei nicht über 50°, Filtrat mit HCl fallen. Mkr. dunkelrote Nadeln mit 1—2  $H_2O$  aus A. + Ä., bei 300° nicht schm., unl. in W., HCl, Ä., sl. in A. gelbstichig rot, auf Zusatz von Na-Acetat oder Alkalien weinrot, auf Zusatz von W. u. Tropfen  $H_2SO_4$  nicht fluoreszierend. — *Sakuranetidinchlorid*,  $C_{16}H_{13}O_4Cl + H_2O$ , F. 236—237° (Zers.), sonst wie voriges. Alkoh. Lsg. purpurrot, mit Na-Acetat weinrot, mit Alkali dunkelviolettblau. — *Hesperetidinchlorid*,  $C_{16}H_{13}O_5Cl + 2H_2O$ , F. 231 bis 232° (Zers.). Alkoh. Lsg. gelbstichig rot, mit Na-Acetat oder Alkalien orange-gelb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1646—50. Tokyo, Univ.) LINDENBAUM.



**A. Windaus, K. Westphal und G. Stein, Über das Gitoxin.** Das von WINDAUS u. SCHWARTE (vgl. C. 1926. I. 407) aus Digitalisblättern isolierte *Gitoxin* (I), das zweifellos ident. ist mit dem von CLOETTA (vgl. C. 1926. II. 771) beschriebenen *Bigitalin*, zerfällt bei der Spaltung in 1 Mol. *Gitoxigenin* (II) u. 3 Moll. *Digitoxose*. Unter Wasser-austritt geht II in ein Dianhydroderiv. über, dessen Identität mit *Digitaligenin* (III) nachgewiesen ist. Zur Klärung der Formelverschiedenheiten in den Angaben SCHWARTES u. CLOETTAS wird II u. seine Derivv. eingehend untersucht. Auf Grund der ausführlichen Analysen ergibt sich für II mit voller Sicherheit die Formel  $C_{23}H_{34}O_5$ , aus der sich für I die Formel  $C_{41}H_{64}O_{14}$  ableitet. *Diacetyl*deriv. von II,  $C_{23}H_{32}O_3(O \cdot COCH_3)_2$ , F. 249—250°. Beim Behandeln mit alkoh. HCl spaltet II 2 Moll. W. ab unter Bldg. des oben erwähnten Dianhydroderiv. *Dianhydrogitoxigenin*,  $C_{23}H_{30}O_3$  (IV), das mit III aus Digitalum verum ident. ist. *Acetyl*deriv.,  $C_{23}H_{32}O_3(CO \cdot CH_3)$ . Durch Hydrierung von II hatte CLOETTA 2 Rk.-Prodd. erhalten, die er als *Dihydrogitoxigenin* (F. 212°) u. *Tetrahydrogitoxigenin* (F. 241°) ansprach. Vff. halten beide Stoffe für isomer, da beide sich ineinander überführen lassen u. dasselbe Dianhydroderiv. geben. Genauer untersucht wurde das Prod. vom F. 241°, das sich als ein *Dihydrogitoxigenin*,  $C_{23}H_{36}O_5$  (V),  $[\alpha]_D^{20} = -48,74^\circ$  erwies. Unter Wasserabspaltung geht letzteres in *Dianhydrodihydrogitoxigenin*,  $C_{23}H_{32}O_3$  (VI) über, das unter denselben Bedingungen aus dem isomeren Dihydrogitoxigenin vom F. 212° erhalten wird. Bei der katalyt. Hydrierung der Dianhydroderiv. IV u. VI entstehen Gemische stereoisomerer Alkohole von der Formel  $C_{23}H_{36}O_3$ , aus denen ein *Tetrahydrodianhydrodihydrogitoxigenin* (VII) vom F. 214° isoliert wurde. Lange Nadeln aus verd. A.,  $[\alpha]_D^{20} = +75,7^\circ$ . Durch Oxydation des vorigen mit BECKMANN'Scher Chromsäuremischung entsteht das *Tetrahydrodianhydrogitoxigenon*,  $C_{23}H_{34}O_3$  (VIII), das ident. ist mit dem von BANDTE (vgl. C. 1923. III. 1368) beschriebenen *Hexahydrodigitaligenon*. Derbe Prismen vom F. 207°,  $[\alpha]_D^{20} = +85,9^\circ$ . *Oxim*, F. 215°. Wird in VIII die Carbonylgruppe red., erhält man das schon von BANDTE (l. c.) isolierte *Lacton*,  $C_{23}H_{36}O_2$  (IX), lange Nadeln, F. 173° (BANDTE 168—169°),  $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$ , das bei der Oxydation in eine *Dicarbonssäure*,  $C_{23}H_{34}O_6$  (X), übergeht. Aus Aceton feine Nadeln, F. 282°,  $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ . *Dimethylester*,  $C_{25}H_{38}O_6$ , F. 163°,  $[\alpha]_D^{20} = +82,3^\circ$ . — Das von BANDTE u. SCHWARTE hergestellte u. für einheitlich angesehene *Hexahydrodigitaligenin* vom F. 184—186° ergab bei sorgfältiger fraktionierter Krystallisation einen Körper vom F. 114°, der mit den oben beschriebenen VII ident. war. *Acetyl*deriv.,  $C_{23}H_{35}O_3(COCH_3)$ , F. 156°. *Propionyl*verb., F. 163—164°. Nach dem Verf. von BANDTE hergestelltes Material ließ sich durch Oxydation nur schwer in das entsprechende Keton überführen, das bei der Red. nach CLEMMENSEN das Lacton IX vom F. 172° lieferte. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid lieferte das „Hexahydrodigitaligenon“ eine isomere *Dicarbonssäure*,  $C_{23}H_{34}O_6$ , die in F. u. Drehung von X verschieden ist. Feine Nadeln vom F. 278°; II. in Eg., A. u. Aceton, swl. in Ä.,  $[\alpha]_D^{18} = +71^\circ$ . *Dimethylester*, aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 171—172°,  $[\alpha]_D^{22} = +40^\circ$ . Bei Dest. der Säure im Hochvakuum entsteht ein *Brenzketon*  $C_{22}H_{32}O_3$ , aus Aceton Nadeln vom F. 206°. *Oxim*, F. 248°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1847—55. Göttingen, Univ.) POETSCH.

**Shigeru Komatsu und Naohiko Matsunami, Über Kakishibu. IV. Konstitution des Shibuols.** III. (I. vgl. C. 1924. I. 781.) Wie l. c. gezeigt, liefert *Shibuol* bei der Kalischmelze Phloroglucin u. Gallussäure, d. h. dieselben Spaltprodd. wie zahlreiche Pflanzenfarbstoffe (Flavone, Flavonole, Anthocyane). Da es trotzdem von diesen ganz verschieden ist, muß es auch eine andere Struktur besitzen. Vff. haben die färber. Eigg. des *Shibuols* mit denen des Catechins, Myricetins u. Quercetins verglichen, u. zwar bzgl. der Metallsalze u. Benzolazoderivv. — *Benzolazoshibuol*,  $C_{14}H_{10}O_7(N_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus pektinfreiem *Shibu* in Sodsalz. mit  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ , schließlich bei 50°. Rotbraunes Pulver, zl. in sd. A., Nitrobzl., unl. in Ä., Chlf. Liefert durch Red. mit Hydrosulfit eine Verb.  $C_{15}H_{14}O_7N$  (? D. Ref.), aus A. — *Benzolazocatechin*,  $C_{27}H_{22}O_8N_4$ , lachsrote Nadeln aus A.-Nitrobzl., F. 194—196°. — *Benzolazomyricetin*,  $C_{27}H_{18}O_8N_4$ , aus A.-Nitrobzl., F. oberhalb 270°. — *Benzolazoquercetin*,  $C_{27}H_{18}O_7N_4$ , aus A., F. 235—237°. — Es wurden Ausfärbungen der Ausgangsfarbstoffe auf Wolle u. gebeizter Wolle (Cr, Al, Sn, Fe) u. der Azoderivv. auf Wolle hergestellt. Es hat sich gezeigt, daß *Shibuol* u. sein Azoderiv. in den färber. Eigg. dem Myricetin u. seinem Azoderiv. sehr ähnlich, dagegen von den anderen Farbstoffen verschieden ist. — Red. des *Shibuols* mit Zinkstaub in 15%ig. NaOH bei 50° ergab aus der alkal. Lsg. mit  $H_2SO_4$  einen braunen Nd. u. aus dem Filtrat wenig Gallussäure u. Phloroglucin. Mit Mg u. Eg. entstand ein röthliches Prod. *Tetramethylshibuol* lieferte mit HJ (D. 1,18) bei 130° ein violettbraunes

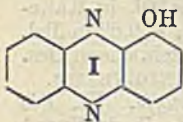


Pulver, II. in A., Essigester, Aceton, unl. in Ä., welches in seiner Zus. einer aus Kakigoma durch Kalischmelze erhaltenen Substanz gleich. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 205—09.) LINDENBAUM.

**Shigeru Komatsu, Naohiko Matsunami und Masao Kurata, Über Kakishibu.**  
V. *Methylierung des Shibuols.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Nachdem die Acetylierung des *Shibuols* früher ein Tetraacetylderiv. ergeben hatte, haben Vff. jetzt die Methylierung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  untersucht. — In Soda bei Raumtemp., dann  $80^\circ$  entsteht *Dimethylshibuol*, violettbraunes Pulver, unl. in A., Essigester, Aceton, Ä. — In konz. NaOH bei  $5^\circ$ , dann allmählich auf  $60^\circ$  (30 Min.), dann Raumtemp. entsteht *Trimethylshibuol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4(\text{OCH}_3)_3$ , gelbbraun, Sintern bei  $220^\circ$ , F.  $260^\circ$  (Zers.), l. außer in W. u. Ä., auch l. in verd. Lauge. — In  $20\%$ /ig. NaOH bei  $30^\circ$  heftige Rk., dann 30 Min. gekocht. Der Nd. ist *Tetramethylshibuol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$ , u. läßt sich durch Ä. in einen unl. u. l. Teil zerlegen; ersterer ist ein braunes Pulver, Sintern bei  $200^\circ$ , F.  $230\text{—}240^\circ$ , letzterer hellgelb, amorph. Die alkal. Mutterlauge liefert mit Säure *Trimethylshibuol*. — In saurer Lsg., d. h. mit überschüssigem  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , unter Kühlung, dann bei Raumtemp. entsteht Tetramethylshibuol, mit Aceton-Ä.-Gemisch in eine l. u. unl. Form zerlegbar. — Trimethylshibuol liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Aceton Tetramethylshibuol, F.  $208$  bis  $210^\circ$  (Zers.), u. mit Acetanhydrid + Na-Acetat (Rohr,  $140^\circ$ ) ein *Monoacetylderiv.* — Auch nach der Methylierung enthält Shibuol 4 OH. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 211—15.) LINDENBAUM.

**Fritz Wrede und E. Strack, Über das Pyocyanin, den blauen Farbstoff des Bacillus Pyocyaneus.** III. *Die Konstitution des Hemipyocyanins.* (II. Mitt. vgl. C. 1925. I. 2013.) Die früher (l. c.) beschriebene Spaltung des *Pyocyanins*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ , in alkal. Lsg. in 2 Mol. Hemicyanin ist von einer Oxydation begleitet. Erfolgt die Einw. von  $2\%$ /ig. NaOH bei Ausschluß von O, so wird nur ein Teil des *Pyocyanins* in rotes *Hemipyocyanin* verwandelt, indes ein anderer Teil in die nicht spaltbare Leukoverb. des *Pyocyanins* übergeht, welche bei Zutritt von O wieder *Pyocyanin* zurückbildet. Man kann die Leukoverb. des *Pyocyanins* auch durch Red. mit Na-Amalgam in saurer oder alkal. Lsg. gewinnen. Dem mehrfach umsublimierten Hemipyocyanin wurde die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$  (I) zugeschrieben. Die Darst. von I aus  $\alpha$ -Aminophenazin mit  $\text{NO}_2\text{H}$  gelang nicht, ebenso auch nicht die Darst. eines p-Nitrosooxyphenazins, welches dem früher beschriebenen Nitrosoderiv. entsprochen hätte. Das Einw.-Prod. von  $\text{HNO}_2$  auf  $\alpha$ -Aminophenazin ist ein gelbbraunes amorphes Prod. Die Synthese des  $\alpha$ -Oxyphenazins gelang jedoch ausgehend von 1-Pyrogallolmethyläther, aus dem mit  $\text{PbO}_2$  in Bzl. das o-Chinon (vgl. WILLSTÄTTER u. MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 2171) hergestellt wurde. Dieses liefert in Bzl. mit einer Lsg. von o-Phenylendiamin in Eg.  $\alpha$ -Methoxyphenazin. Nebenprodd. werden mit W. u. NaOH herausgewaschen u. dann das Methoxyphenazin mit  $15\%$ /ig. HCl aus dem Bzl. gel. Aus der salzsauren Lsg. werden weitere Beimengungen mit  $\text{NaNO}_2$  entfernt, worauf der alkalisierten Lsg. reines  $\alpha$ -Methoxyphenazin mit Ä. entzogen werden kann. Das durch Sublimation gereinigte Prod. erwies sich ident. mit dem Methyläther des Hemipyocyanins. Mit HBr entsteht daraus Oxyphenazin = Hemipyocyanin. Die Bldg. von *Pyocyanin* konnte durch Zusatz von verschiedenen Aminosäuren zu den Kulturen nicht begünstigt werden. Auch eine biolog. Umwandlung von Hemipyocyanin in *Pyocyanin* findet nicht statt. In Kulturen, die als C-Quelle nur Traubenzucker u.  $\alpha$ -Oxyphenazin enthielten, bildete der *Bacillus* keinen Farbstoff. Die Beobachtung von H. BRAUN, wonach der *B. pyocyaneus* auf Substraten, welche neben Milchsäure noch anorgan. Salze enthalten, Farbstoff bildet, konnte bestätigt werden. Die von PERKIN u. STEVEN (Journ. chem. Soc., London 89 [1906]. 802) bei der Einw. von Amylnitrit auf Pyrogallol erhaltene u. irrümlicherweise als o-Chinon des Pyrogallols angesprochene Verb.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$  lieferte mit o-Phenylendiamin kein  $\alpha$ -Oxyphenazin. Es gelang auch nicht, Monoacetylpyrogallol (KNOLL & Co., D. R. P. 122145; C. 1901. II. 250) in äth. Lsg. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in das Oxychinon überzuführen u. dasselbe zu Phenazin zu kondensieren. *Hemipyocyanin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ , F.  $158^\circ$  nach 3-maliger Sublimation. —  $\alpha$ -Methoxyphenazin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ . Aus Ä. Reinigung durch Sublimation. Hellgelbe Nadeln. F.  $169^\circ$ . —  $\alpha$ -Oxyphenazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$ . Gelbe Krystalle. F.  $158^\circ$ . (Ztschr. physiol. Chem. 177. 177—86. Greifswald, Univ.) GUGGENHEIM.

**L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprikafarbstoff.** III. *Katalytische Hydrierung.* (II. vgl. C. 1927. II. 839.) Das Verf. der katalyt. Hydrierung, welches sich beim *Carotin* (I) bewährt hatte (vgl. C. 1928. I. 1970), wurde





auch auf *Capsanthin* (II), den Hauptfarbstoff des Paprikapigments, angewandt. Nach Aufnahme von  $6 \text{ H}_2$  ist die Farbe verschwunden, im ganzen werden  $9 \text{ H}_2$  absorbiert. II besitzt also ebenfalls aliphath. Struktur u. enthält  $\overline{\text{I}}$ . Um den Hydrierungsverlauf näher kennen zu lernen, wurde auch hier das kürzlich (C. 1928. II. 670) für I beschriebene Verf. der schrittweisen Hydrierung, verbunden mit colorimetr. Messungen, benutzt. Die im Original wiedergegebenen Kurven für I u. II besitzen das Gemeinsame, daß die Entfärbung in einem Stadium erreicht ist, in dem noch die Aufnahme von  $3 \text{ H}_2$  aussteht. Während aber die Kurve von I fast einer Geraden gleichkommt, entsprechend der Hydrierung eines Systems von konjugierten Doppelbindungen, dessen partiell hydrierte Zwischenprodd. viel schneller hydriert werden als das Ausgangsmaterial selbst, weicht die Kurve von II stark von einer Geraden ab. Die Farbtiefe der Lsg. von II sinkt mit fortschreitender H-Aufnahme viel rascher, als bei glattem Abreagieren eines Systems von  $\overline{\text{I}}$  zu erwarten wäre. — H u. sein Begleiter I gehören in die Gruppe der natürlichen Polyenpigmente, d. h. Pflanzenfarbstoffe mit aliphath. C-Gerüst u. stark ungesätt. Charakter, verursacht durch ein System konjugierter Doppelbindungen. Über synthet. Polyene vgl. KUHN u. WINTERSTEIN (C. 1928. I. 2840 u. frühere Arbeiten). Die bisherigen Hydrierungsergebnisse natürlicher Polyenfarbstoffe sind im Original tabellar. zusammengestellt. — *Perhydrocapsanthin* ist wie die Hydrierungsprodd. der anderen Farbstoffe ölig, unterscheidet sich aber von diesen durch seine opt. Aktivität. Vielleicht besteht zwischen II u. Bixin, welche beide  $\overline{\text{I}}$  enthalten, ein Zusammenhang. — Zum Schluß wird das Problem der natürlichen Bildungsweise von Pflanzenpolyenen gestreift.

**Versuche.** Die inzwischen gesammelten Erfahrungen bzgl. der Isolierung von II werden mitgeteilt. — Für die katalyt. Hydrierung müssen Präparate, die zuletzt aus  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CS}_2$ -PAe. abgeschieden wurden, einmal aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert werden. Eine Anzahl Hydrierungsverss. mit Pt in A. oder Eg. wird beschrieben; Eg. ist vorzuziehen. Isolierung bei Verss. in A. durch Verdampfen, in Eg. durch Verd. u. Extrahieren mit Ä. oder Chlf. *Perhydrocapsanthin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3$ , ist ein dickes, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl, bei  $280^\circ$  unter 20 mm nicht flüchtig, viel leichter l. als II, beständig gegen Halogen.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24,7^\circ$  in Bzl. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab im Mittel 554. (LIEBIGS Ann. 465. 288—99.) LB.

**L. Zechmeister und P. Tuzson, Zur Kenntnis des Xanthophylls. I. Katalytische Hydrierung.** (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. der katalyt. Hydrierung wurde weiterhin auf das von WILLSTÄTTER u. MIEG (LIEBIGS Ann. 355 [1907]. 1) im Blattgrün entdeckte *Xanthophyll*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_2$  (I), angewandt. I nimmt wie Carotin (II)  $22 \text{ H}$  auf, u. zwar ohne Verlust der O-Atome, enthält also gleichfalls  $\overline{\text{I}}$ . Die Aufnahme der colorimetr. Kurve während der Hydrierung ergab, daß dieselbe mit der von II fast zusammenfällt, nur ein wenig gebogener ist. Auch hier tritt nach Aufnahme von  $8 \text{ H}_2$  Entfärbung ein; die restlichen  $3 \text{ H}_2$  sind für die Färbung belanglos. Dies entspricht durchaus dem Befund von PUMMERER u. REBMAN (C. 1928. I. 2840), nach welchem I u. II aus Benzopersäure je 8 O aufnehmen. Beide Farbstoffe besitzen demnach das gleiche ungesätt. System mit mindestens 8 konjugierten Doppelbindungen. Bemerkenswert ist das verschiedene Verf. der natürlichen Polyenfarbstoffe im Verlaufe der Hydrierung; I u. II einerseits,  $\gamma$ -Crocetin (KARER u. SALOMON, C. 1928. I. 2839) u. Capsanthin (vorst. Ref.) andererseits. Was das Verhältnis von I zu II betrifft, so dürfte I 2 Alkoxygruppen enthalten, u. zwar müssen die O-Atome eine Lage haben, welche Asymmetrie hervorruft, denn *Perhydroxanthophyll* ist im Gegensatz zum *Perhydrocarotin* opt. akt.

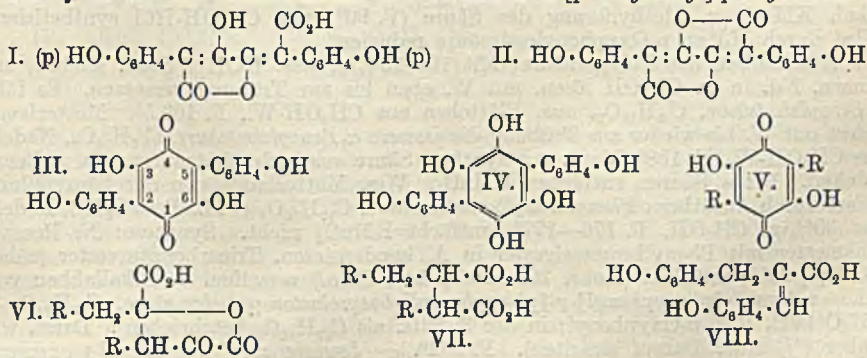
**Versuche.** I wurde aus Bronnesselmehl gewonnen. Täfelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann Chlf.-PAe., F.  $172^\circ$  (korr.). — Zur Hydrierung am besten mit viel Eg. verreiben, rasch bei  $40^\circ$  lösen, reichlich Pt-Mohr verwenden. Das *Perhydroxanthophyll*,  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{O}_2$ , wird nach Verd. mit W. mit Ä. extrahiert u. aus Bzl. umgel. Dickes Öl, in Kältemischung nicht erstarrend, viel leichter l. als I.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -9,2^\circ$  in Ä.,  $-9,8^\circ$  in Bzl. Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab im Mittel 577. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2003—09. Pécs in Ungarn, Univ.) LINDENBAUM.

**Fritz Kögl und Hans Becker, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. VI. Die Konstitution des Atromentins.** (Mitbearbeitet von A. Detzel und G. de Voss.) (V. vgl. C. 1926. I. 2365.) Während die Oxydation des *Atromentins* oder seiner Deriv. früher (3. Mitt.) nur p-Oxybenzoesäure oder deren Deriv. geliefert hatte, erhält man mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter bestimmten milden Bedingungen mit ca.  $80\%$  Ausbeute ein kristallisiertes Prod. von der Zus.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Dasselbe enthält 2 acetylierbare OH, addiert



\* 1 Mol.  $C_2H_5OH$  oder  $CH_3OH$  unter Bldg. von Estern u. nimmt bei Behandlung mit verd.  $NaOH$  2  $H_2O$  auf unter Bldg. einer schön krystallisierten roten Säure, welche Vff. *Atromentinsäure* nennen. Das eine Mol.  $H_2O$  wird bei  $100^\circ$  leicht abgegeben u. bei Raumtemp. sofort wieder aufgenommen, wobei die Krystalle völlig klar bleiben u. die Farbe zwischen Rot u. Gelb wechselt (krystallograph. Unters. vgl. nachst. Ref.). Das andere Mol.  $H_2O$  ist chem. gebunden. Oxydation der Säure mit alkal.  $H_2O_2$  führt wieder zu p-Oxybenzoesäure (ca.  $\frac{3}{4}$  Mol. aus 1 Mol.). Erschöpfende Methylierung der Säure ergibt schließlich ein alkaliunl. Prod., dessen Oxydation *Anissäure* u. *p-Methoxyphenylglyoxylessäuremethylester*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2CH_3$ , liefert. Aufschluß über die Konst. der Säure gab erst der Alkaliabbau, denn bei kurzem Kochen mit 50%ig.  $KOH$  erhält man *Oxalsäure* u. über 1,5 Moll. *p-Oxyphenylessigsäure* (F. 149—150°). Diese Spaltung entspricht genau der der Pulvinsäure (vgl. KARRER u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 205) in Oxalsäure u. Phenylessigsäure. Atromentinsäure ist folglich *p,p'-Dioxypulvinsäure* (I.), deren Lactonring wie bei der Pulvinsäure nicht ohne Zerfall des Mol. geöffnet werden kann. Das Oxydationsprod.  $C_{18}H_{16}O_6$  ist das *Dilacton* II., welches wie Pulvinsäurelacton Alkohole zu Estern von I. addiert. — Es steht somit fest, daß auch der dritte Ring des Atromentins nur ein p-ständiges OH enthält, weil eine Seitenkette oder Brücke bei der Oxydation ein  $CO_2H$  zurücklassen müßte. Der aus der alten Formel  $C_{20}H_{14}O_6$ , sich ergebende Rest  $C_2H_2O_2$  müßte am mittleren Chinonring haften, wofür eine passende Formulierung nicht denkbar erscheint. Dazu kommt, daß auch die neuen Methylderiv. des Atromentins nicht mit der alten Formel im Einklang sind, sich aber sämtlich auf die Grundformel  $C_{18}H_{12}O_6$  u. damit auf die Konst.-Formel III. zurückführen lassen. Ein *Monomethyläther* läßt sich aus völlig acetyliertem III. erhalten; da derselbe schon durch kurzes Kochen mit n.  $NaOH$  zu III. zurückverseift wird, so befindet sich das  $OCH_3$  am Chinonring. Die völlige Methylierung von III. gelingt nicht direkt. Mit Diazomethan entsteht der früher beschriebene *3,6-Dimethyläther*, welcher schon durch sd. gesätt. Sodalsg. zu III. verseift u. durch  $(CH_3)_2SO_4$  zum *Tetramethyläther* methyliert wird. Verwendet man hierbei A. als Lösungsm., so bildet sich der *3-Äthyltrimethyläther*, welcher durch sd. 0,1-n. methylalkoh.  $KOH$  in den Tetramethyläther übergeführt wird. *Leukoatromentin* (IV.) liefert einen *Hexamethyläther*, welcher auch aus sämtlichen obigen Äthern durch Red. mit Hydrosulfit u. nachfolgende Methylierung entsteht. Aus allen Äthern wird durch vorsichtige Einw. von  $HJ$  IV. erhalten.

Nach FICHTER (LIEBIGS Ann. 361 [1903]. 385) führt die Alkalisplaltung von Dialkyldioxychinonen (V.) zu Dialkylbernsteinsäuren (VII.); als Vorstufe werden die Lactone VI. angenommen. Vff. haben daraufhin zuerst die schon von STAHL-SCHMIDT ausgeführte Alkalisplaltung der *Polypropäure* (5. Mitt.) nochmals untersucht u. 3 Säuren erhalten, nämlich 2 wahrscheinlich stereoisomere  $\alpha$ -Benzylzimtsäuren, von denen die eine bekannt ist u. welche beide durch Na-Amalgam zur bekannten Dibenzylessigsäure (F. 85—86°) hydriert werden, u. *Phenylbenzylbernsteinsäure* (VII.,  $R = C_6H_5$ ), welche zum Vergleich synthetisiert wurde. Hieraus folgt, daß die VI. entsprechende Oxysäure, wenn R arom. ist, teilweise Oxalsäure abspaltet. — Die Alkalisplaltung von III. verläuft analog, jedoch gelingt hier bei milderer Einw. die Isolierung des Lactons VI. ( $R = p$ -Oxyphenyl). Aus diesem oder III. selbst erhält man bei stärkerer Einw. die beiden Säuren von FF. 183 u. 164° (1. Mitt.), welche jetzt als die wahrscheinlich stereoisomeren  $\alpha$ -[p'-Oxybenzyl]-p-oxyzimtsäuren





(VIII.) erkannt wurden. Die Säure 183° wurde in den *Dimethyläther* übergeführt u. dieser zum Vergleich synthetisiert.

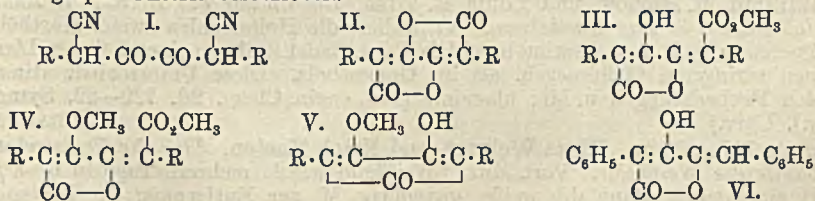
Versuche. *Atromentin*,  $C_{18}H_{12}O_6$  (III.). Ist im Pilz hauptsächlich als Leukoverb. vorhanden. Krystallisiert auch mit  $1 C_2H_5OH$  u. nimmt nach Konstanz bei 118° an der Luft  $1 H_2O$  auf. Die in der 1. Mitt. beschriebenen Metallsalze besitzen keine n. Zus. — *Tetraacetylderiv.* (früher Penta),  $C_{26}H_{20}O_{10}$ . Mit Acetanhydrid- $H_2SO_4$ . Aus Eg., F. 242°. Beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Pyridin wird 1 Acetyl abgespalten. — *Hexaacetylleukoatromentin* (früher Hepta),  $C_{30}H_{26}O_{12}$ . III. in alkoh. Suspension mit wss. Hydrosulfit reduzieren, getrocknete Leukoverb. mit Acetanhydrid- $H_2SO_4$  aufkochen. Aus A., F. 236°. — *p,p',3,6-Tetraacetylleukoatromentin* (früher Penta),  $C_{26}H_{22}O_{10}$ . Nadeln aus A., F. 248°. — *Atromentin-3-methyläther*,  $C_{19}H_{14}O_6$ . Tetraacetylderiv. von III. in n. methylalkoh. KOH 2 Stdn. stehen lassen, Filtrat mit HCl ansäuern. Rotbraune Krystalle aus A., F. 239°. — *Triacetylderiv.*,  $C_{25}H_{20}O_9$ . Wie oben. Gelbe Nadeln aus A., F. 202°. — *Pentaacetylleukoatromentinmethyläther*,  $C_{29}H_{26}O_{11}$ . Vorvoriges in A. mit Hydrosulfit reduzieren, getrocknete Krystalle acetylieren. Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 196°. — *Atromentin-3,6-dimethyläther*,  $C_{20}H_{16}O_6$  (vgl. 1. Mitt.). III. oder den Monomethyläther mit äth. Diazomethanlsg. schütteln, nach 1 Stde. etwas Eg. zugeben. F. zwischen 270 u. 310°. — *Diacetylderiv.*,  $C_{24}H_{20}O_8$ , orangefarbige Nadeln aus Eg., F. 212°. Liefert mit  $CrO_3$  in Eg. p-Acetoxybenzoesäure, keine Anissäure. — *p,p',1,4-Tetraacetylleukoatromentin-3,6-dimethyläther* (früher Penta),  $C_{28}H_{26}O_{10}$ . Vorvoriges mit Hydrosulfit reduzieren u. acetylieren. Aus Eg., F. 263—264°. — *Atromentintetramethyläther*,  $C_{22}H_{20}O_8$ . Dimethyläther in sd.  $CH_3OH$  mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. 25%ig. methylalkoh. KOH versetzen. Ferner als Nebenprod. bei der Methylierung von IV. infolge Oxydation. Rotbraune Nadeln aus Eg., F. 199°. — *3-Athyltrimethyläther*,  $C_{23}H_{22}O_6$ . Wie vorst., aber in A. Nach Aufnehmen in Chlf. orangefarbige Krystalle aus Eg., F. 186°. — *p,p',3-Trimethyläther*,  $C_{21}H_{18}O_6$ . Aus vorvorigem mit sd. methylalkoh. KOH (2 Stdn.), Filtrat mit HCl fallen. Rotbraune Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 167°. — *p,p'-Dimethyläther*,  $C_{20}H_{16}O_6$ . Aus vorvorigem mit sd. gesätt. Sodalsg. ( $1/2$  Stde.). Braune Blättchen aus Eg., F. 290°. — *Leukoatromentinhexamethyläther*,  $C_{24}H_{26}O_8$ . IV. in w.  $(CH_3)_2SO_4$  suspendieren, in N-at mit 25%ig. methylalkoh. KOH versetzen, 5 Min. erhitzen. Nadeln aus Eg., F. 238°. — *Atromentinsäurelacton*,  $C_{18}H_{10}O_8$  (II.). III. in Eg. + einigen Tropfen 0,1-n. HCl mit 3%ig.  $H_2O_2$  kochen. Gelbe Blättchen, F. 346° (Zers.), fast unl. — *Diacetylderiv.*,  $C_{22}H_{14}O_8$ , gelbe Spindeln oder gezackte Krystalle aus Eg., F. 271°. — *Atromentinsäureäthylester*,  $C_{20}H_{16}O_7$ . II. mit A. bis zur Lsg. kochen oder stehen lassen. Orangefarbige Krystalle aus wenig A., F. 346°. — *Atromentinsäure*,  $C_{18}H_{12}O_7 + H_2O$  (I.) (lufttrocken). II. in 0,1-n. NaOH kurz kochen, ansäuern. Rote Nadeln aus W., F. 332° (Zers.). Gibt mit sd. Acetanhydrid- $H_2SO_4$  das Diacetylderiv. von II. — *Trimethylätherester*,  $C_{21}H_{18}O_7$ . Aus I. in  $CH_3OH$  mit äth. Diazomethanlsg. Gelbe Blättchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 170°. — *Tetramethylätherester*,  $C_{22}H_{20}O_7$ . II. mit  $CH_3OH$  bis zur Lsg. kochen, nach Erkalten mit äth. Diazomethanlsg. versetzen, oder auch mit  $(CH_3)_2SO_4$  vor- u. mit Diazomethan nachmethylieren. Gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 167°. — Oxydation des Trimethylätheresters mit  $CrO_3$  in sd. Eg., nach Zusatz von W. ausäthern. Ä.-Rückstand gibt an h. W. Anissäure ab. Zurück bleibt *p-Methoxyphenylglyoxylsäuremethyl ester*,  $C_{10}H_{10}O_4$ , Nadeln aus A.-W., F. 54°. Wurde zum Vergleich durch Oxydation von p-Methoxyacetophenon mit k. alk.  $KMnO_4$  u. Methylierung der Säure (F. 90°) mit  $CH_3OH-HCl$  synthetisiert. Wird durch HJ zu p-Oxyphenylessigsäure reduziert.

Alkaliabbau der Polyporsäure: Mit 10—15%ig. wss. KOH 2 Stdn. kochen, ansäuern, Nd. in w.  $CH_3OH$  lösen, mit W. eben bis zur Trübung versetzen. Es fällt  $\alpha$ -Benzylzimtsäure,  $C_{18}H_{14}O_2$ , aus, Blättchen aus  $CH_3OH-W.$ , F. 100,5°. Mutterlauge liefert mit W. bis wieder zur Trübung die isomere  $\alpha$ -Benzylzimtsäure,  $C_{16}H_{14}O_2$ , Nadeln aus  $CH_3OH-W.$ , F. 158°, ident. mit synthet. Säure aus hydrozimsäurem Na u. Benzaldehyd. Beide Säuren entfärben  $KMnO_4$ . Wss. Mutterlauge von der Säurefällung liefert durch Ausäthern *Phenylbenzylbernsteinsäure*,  $C_{17}H_{16}O_4$  (VII., R =  $C_6H_5$ ), Nadeln aus 30%ig.  $CH_3OH$ , F. 176—177°, entfärbt  $KMnO_4$  nicht. Synthese: Na-Benzylmalonester mit Phenylbromessigester in A. kondensieren, Tricarbonsäureester (zähes Öl, Kp. 200°) mit HCl (Rohr, 190—200°, 4—5 Stdn.) verseifen. — Alkaliabbau von III.:  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -[p-oxyphenyl]- $\gamma$ -[p'-oxybenzyl]-butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{18}H_{14}O_7 + 3 H_2O$  (VI., R = p-Oxyphenyl; in der 3. Mitt. als  $C_{13}H_{10}O_5$  beschrieben). Darst. wie früher ( $1/2$  Stde. Dampf einleiten). F. 202°. — *Isomere  $\alpha$ -[p'-Oxybenzyl]-p-oxyzimi-*



säuren,  $C_{18}H_{14}O_4$  (VIII., in der 1. Mitt. als  $C_{11}H_{10}O_3$  beschrieben). Darst. wie früher. —  $\alpha$ -[*p*-Methoxybenzyl]-*p*-methoxyzimistäure,  $C_{18}H_{16}O_4$ . Vorige Säure 183° mit Diazomethanlsg. behandeln, Sirup mit sd. methylalkoh. KOH verseifen. Nadeln aus  $CH_3OH$ -W., F. 161°. Nebenprod.: *Monomethyläthersäure*,  $C_{17}H_{14}O_4$ , F. 192°. Synthese der Säure 161° aus *p*-methoxyhydrozimtsäurem Na, Anisaldehyd u. Acetanhydrid (160—170°, 6 Stdn.). (LIEBIGS Ann. 465. 211—42.) LINDENBAUM.

Fritz Kögl, *Untersuchungen über Pilzfarbstoffe*. VII. *Die Synthese des Atromentins*. Zur Kenntnis der *Atromentinsäure*. (Mitbearbeitet von H. Becker, G. de Voss und E. Wirth.) (VI. vgl. vorst. Ref.) Für die Synthese des *Atromentins*, für welches in vorst. Arbeit die Konst. eines 2,5-Di-[*p*-oxyphenyl]-3,6-dioxybenzochinons abgeleitet worden ist, stand zunächst nur die FICHTERSche Synthese der Diaryldioxychinone zur Verfügung, deren Verlauf KÖGL u. LANG (C. 1926. I. 3597) aufgeklärt haben. Tatsächlich wurde durch Kondensation von *p*-Methoxyphenyllessigester mit Oxalester ein 2,5-Di-[*p*-methoxyphenyl]-3,6-dioxybenzochinon erhalten, welches mit *Atromentin-p,p'*-dimethyläther ident. war. Allerdings betrug die Ausbeute nur 1—2%. Durch Methylierung bzw. Entmethylierung wurde dieses synthet. Prod. in Substanzen übergeführt, welche mit *Atromentintetramethyläther* bzw. *Atromentin* selbst ident. waren. — Eine zweite Synthese gelang durch Einführung von  $OCH_3$ -Gruppen in den Chinonkern des von PUMMERER u. PRELL (C. 1923. I. 163) synthetisierten 2,5-Di-[*p*-oxyphenyl]-benzochinons. Das erhaltene Prod. war mit *Atromentin-3,6-dimethyläther* ident. u. konnte wie dieser leicht in *Atromentin* übergeführt werden. Die Ausbeute ist etwas besser als nach obigem Verf. Analog gelingt die Synthese des *Polyporsäuredimethyläthers* (5. Mitt.) aus 2,5-Diphenylbenzochinon. — Für die synthet. Gewinnung der *Atromentinsäure* (vorst. Ref.) kam die VOLHARDSche Pulvinsäuresynthese in Betracht (vgl. auch KARRER u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 205). Ausgehend von *p*-Methoxybenzylcyanid, wurden das Dinitril I. u. das Dilacton II. ( $R = p$ -Methoxyphenyl) erhalten. II. ließ sich nicht entmethylieren u. wurde daher zu III. aufgespalten, dessen Methyläther (IV.) mit völlig methylierter *Atromentinsäure* ident. war. — Bei dem Vers., das  $CO_2CH_3$  in IV. mit methylalkoh. KOH zu verseifen, lieferte synthet. u. natürliches IV. unter Violettfärbung der alkal. Lsg. eine Verb., welcher die Konst. V. zukommt, offenbar entstanden durch Verlust des  $CO_2CH_3$ , Öffnung des Lactonringes u. intramolekulare Esterkondensation. Die Richtigkeit dieser Deutung folgt daraus, daß der *Vulpinsäuredimethyläther* (IV.,  $R = C_6H_5$ ) sich ebenso verhält u. den von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 284 [1894]. 250) beschriebenen u. zum Vergleich dargestellten Methyläther des „Oxalyldibenzylketons“ (V.,  $R = C_6H_5$ ) liefert. Nach CLAISEN lagert sich letzteres beim Erhitzen über den F. in Isoxalyldibenzylketon („Pulvinon“) (VI.) um. Obige neue Rk. ist gleichsam eine Umkehrung der CLAISENSchen. Auch der Methyläther von VI. läßt sich zu V. ( $R = C_6H_5$ ) isomerisieren. Das  $CO_2CH_3$  ist also unwesentlich. Dagegen wird *Vulpinsäure* (III.,  $R = C_6H_5$ ) nicht isomerisiert. — Schließlich werden noch das charakterist. Verh. der *Atromentinsäure*krystalle (vorst. Ref.) u. ihre von Steinmetz durchgeführte krystallograph. Unters. beschrieben.



Versuche. *Atromentin-p,p'*-dimethyläther,  $C_{20}H_{16}O_6$ . *p*-Methoxyphenyllessig-säuremethyl ester mit Na in absol. Ä. umsetzen (W.-Kühlung, 4 Stdn.), Oxalester eintropfen, gleichzeitig O durchleiten (5 Stdn.), W. zusetzen, wss. Schicht ansäuern. Braune Blättchen aus Eg., F. 285°. — *Atromentintetramethyläther*. Aus vorigem in  $CH_3OH$  mit Diazomethanlsg. Rotbraune Nadeln aus Eg., F. 196—197°. — *Atromentin*. Vorvoriges mit HJ (D. 1,7) in Eg. kochen, Leukoverb. in w. 0,1-n. NaOH lösen, nach Violettfärbung mit Eg. fällen. Braune Rauten aus Eg. *Acetylderiv.*, F. 241°. — *Atromentin-3,6-dimethyläther*. 2,5-Di-[*p*-oxyphenyl]-benzochinon mit absol.  $CH_3OH$  u. völlig entwässertem  $ZnCl_2$  im Rohr 1 Stde. auf 160° erhitzen, Filtrat einengen. Violetstichige Nadelchen. Liefert mit sd. gesätt. Sodalsg. *Atromentin*.



*Diacetyl*deriv., F. 213°. — *p,p'*-Dimethoxydiphenylketipinsäuredinitril,  $C_{26}H_{18}O_4N_2$  (nach I.). Aus *p*-Methoxybenzyleyanid u. Oxalester in sd.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. ( $\frac{1}{2}$  Stde.), nach Zusatz von W. mit Essigsäure fallen. Gelbe Blättchen aus Eg., F. 260° (Zers.), wl. — *p,p'*-Dimethoxypulvinsäurelacton,  $C_{20}H_{14}O_6$  (nach II.). Voriges mit A. benetzen, mit 60%ig.  $H_2SO_4$   $3\frac{1}{2}$  Stdn. kochen. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 268,5°. — *p,p'*-Dimethoxypulvinsäure,  $C_{22}H_{18}O_7$  (nach III.). Voriges in 4%ig. methylalkoh. KOH lösen, nach Verd. mit W. mit HCl fallen. Orangerote Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 174,5°. — Methyläther,  $C_{22}H_{20}O_7$  (nach IV.). Mit Diazomethan. Aus 50%ig. Essigsäure, F. 168°. — 2,5-Di-[*p*-methoxyphenyl]-3-oxo-4-methoxycyclopentadienon-(1),  $C_{20}H_{18}O_5$  (nach V.). Aus vorigem mit k. 4%ig. methylalkoh. KOH, violette Lsg. nach 3 Stdn. mit W. verd., mit Säure fallen. Gelbe Nadelchen aus Eg., Sintern bei 135°, F. 147°. — 2,5-Diphenyl-3-oxo-4-methoxycyclopentadienon-(1),  $C_{18}H_{14}O_3$  (nach V.). Ebenso aus Vulpinsäuremethyläther, nach Ansäuern ausäthern. Gelbes Öl kristallisiert teilweise. Gelbe Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 94—95°. Öliges Rest (Ketoform?) löst sich in Alkalien ebenfalls violett. — „Pulvinonmethyläther.“ Aus VI. mit Diazomethan. Krystalle aus Ä., F. 104—105°. Liefert mit methylalkoh. KOH das vorige. (LIEBIGS Ann. 465. 243—56. Göttingen, Univ.) LINDENBAUM.

Walter Fuchs, *Über die Beziehungen zwischen Huminsäure und Lignin* (unter Mitarbeit von D. F. Bangert und D. W. Stengel). Ausführlicher Bericht über die bereits als Vortrag referierten Verss. (vgl. C. 1928. II. 1103) über die Beziehungen zwischen Nitrolignin u. Nitrohuminsäure. (Brennstoff-Chem. 9. 298—302. Mülheim [Ruhr], Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) WOLFFRAM.

## E. Biochemie.

### E., Pflanzenchemie.

Stanley Thomas Henderson, *Das Pektin und die Hemicellulosen der Flachs- pflanze*. Die Extraktion der Flachs- faser mit h. 0,5%  $NH_4$ -Oxalat u. darauf folgender üblicher Aufarbeitung u. Entmethylierung durch alkal. Hydrolyse liefert eine Substanz von den Eigg. einer Galaktosetetragalakturonsäure ( $C_6H_{10}O_5, 4C_6H_8O_6 - H_2O$ )<sub>n</sub>. Die durch sd. HCl (1,06) entwickelte  $CO_2$  konnte mit fortschreitender Reinigung des Prod. auf 20,9% gesteigert werden, der Theorie entsprechen 20,7%. Mit Cu konnte ein Salz der mutmaßlichen Formel  $3(C_6H_8O_6)_2Cu, 2C_6H_8O_6, 4H_2O$  erhalten werden. Die Hydrolyse des  $NH_4$ -Oxalatpek- tins mit sd. verd.  $H_2SO_4$  oder 1% HCl lieferte eine nahezu unl. Polygalakturonsäure, neben wenig einer l. Säure. Die Einw. von W. auf Flachs- faser oder Stroh bei 100—145° unter Druck gab eine Reihe von Verb., welche als Ca-Mg-Salze isoliert wurden. Vf. schlägt vor, die Bezeichnung „Pektin“ nur für Gele bildende Substanzen mit hohem Carboxylgehalt zu gebrauchen ( $NH_4$ -Oxalatpektin) u. nicht auch für das Gemisch der Hemicellulosen, wie es durch Erhitzen mit W. entsteht. In 5% konnte schließlich aus dem Stroh ein festes Hexopentosan gewonnen werden. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2117—25.) TAUBE.

William M. Harlow und Louis E. Wise, *Die Chemie des Holzes*. I. *Analyse von Holzstrahlen in zwei Harthölzern*. Vf. isoliert die Holzstrahlen zweier Harthölzer, von *Quercus alba* L. u. *Casuarina inophloia* F., u. findet in ihnen einen höheren Lignin- u. einen geringeren Cellulosegehalt, als im Gesamtholz. Diese Unterschiede stimmen mit den Beobachtungen u. Mk. überein. (Ind. engin. Chem. 20. 720—22. Syracuse [N. Y.], Univ.) BRAUNS.

Hans Pringsheim, Klara Weinreb und Erich Kasten, *Über die Gerüstsubstanz der Blätter des Weißkohls*. Vorl. Mitt. Weißkohl wurde mehrere Tage in 6—8%ig. NaOH eingeweicht, dann die weiße, gequollene M. zur Entfernung der letzten Inkrusten nach ERICH SCHMIDT mit Chlordioxyd u. Natriumsulfit behandelt. Die letzten Reste Pentosane konnten weder durch Behandeln mit 5% noch mit 18% NaOH entfernt werden, es zeigte sich immer noch ein Phloroglucin-Furfurolind, im HCl-Destillat. Die Gerüstsubstanz war ein Polysaccharid oder Polysaccharidgemisch mit großer Resistenz gegen hydrolyt. Agenzien; es wurde von überkonz. 41%ig. HCl erst nach mehreren Tagen unter Zers. in eine braune, z. T. verkohlte M. verwandelt. Mit 80%  $H_2SO_4$  trat Lsg. zu einer dunklen Fl. ein, in SCHWEIZERS Reagenz zeigte sie geringe Löslichkeit, die sich bei Zusatz von NaOH vergrößerte. Das Acetat zeigte einen Acetylgehalt von 44,8% der einem *Triacetylhexosan* entspricht, Drehung in Chlf. +1° gegenüber Celluloseacetat von -23°. Nach dem Verseifen erhielt man das Poly-



saccharid zurück, das nach dem Kochen mit 2%<sub>0</sub>ig. HCl noch 4%<sub>0</sub> *Pentosan* enthielt. Das Acetat wurde in Chlf. gel. mit Benzolsulfonsäure 3 Tage gekocht (vgl. vorst. Ref.); es fiel eine weiße, wl. M. aus, die 25,5%<sub>0</sub> Acetyl enthielt. Die Hydrolyse mit 2%<sub>0</sub>ig. HCl ergab, daß die Red.-Kraft nach 7-std. Kochen das Maximum erreicht hat. Aus der Lsg. wurde ein Osazon hergestellt, das sich vom Glucosazon stark unterscheidet, aber im Zers.-Punkt mit dem *Galaktosazon* übereinstimmt. — Zur Gewinnung der Gerüstsubstanz des Weißkohls wurden 25 kg Kohl geschnitten u. die Blätter in vier Töpfe mit 6—8%<sub>0</sub>ig. NaOH gelegt. Nach 14 Tagen wurde die weiße M. mit W. u. Essigsäure gewaschen u. in 0,2-n. Chlordioxydlsg. 5 Tage gelegt. Abgenutscht, gewaschen u. 8 Tage in 6%<sub>0</sub>ig. NaOH gelegt. Die lufttrockene Substanz ist so hart, daß sie nur in der Stahlmühle pulverisiert werden kann, sie wurde daher in 5%<sub>0</sub>ig. Essigsäure aufgehoben. — Aus der stark gequollenen M. wurde das W. durch 2-maliges Einlegen (24 Stdn.) in Eg. verdrängt. 60 g so behandelte Substanz mit einer Mischung von 1,4 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 100 ccm Eg. verührt u. unter Kühlung 200 ccm Essigsäureanhydrid darauf gegossen. Nach 70 Stdn. wurde die entstandene dicke Gallerte in 3 l Eiswasser gegossen; das Acetat fiel in Flocken aus u. war zu 90%<sub>0</sub> in Chlf. l., C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  bis  $+0,8^\circ$  (Chlf. + Methylalkohol). — Die Furfuroldest. wurde nach TOLLENS mit 12%<sub>0</sub>ig. HCl vorgenommen. — Aus 4 g *Acetat* erhält man in Chlf.-Lsg. beim 72-std. Kochen mit entwässerter Benzolsulfonsäure 3 g des wasserl. Körpers. Die Red.-Kraft wurde nach BERTRAND bestimmt. Zers.-Punkt des *Hexosazons* lag bei 192—196°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2025—28. Berlin, Univ.) MICHEEL.

J. Chevalier, *Der heutige Stand der Pyrethrumfrage*. Besprechung an Hand der Arbeiten von STAUDINGER u. RIZICKA (vgl. C. 1924. II. 181). (Ann. Falsifications 21. 318—23.) GROSZFELD.

Robert Ballenegger, *Bovezetés a növények életvegytanába [= Introduction à la chimie végétale]*... Budapest: A Világirodalom Könyvkiadóvállalat Kiadása 1922. (IV, 280 S.) 8°.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

R. Courrier und R. Masse, *Die Beziehungen zwischen dem folliculären und dem Luteinhormon*. (Vgl. C. 1928. II. 1112.) Der Ovarialzyklus vollzieht sich in 2 Phasen, einer folliculären u. einer Luteinphase. Es wurde untersucht, ob die Hormone beider Phasen ident. sind u. sich gegenseitig ersetzen bzw. vertreten können. Dies ist jedoch nicht der Fall, so daß man es hier mit zwei selbständigen Hormonen zu tun hat. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 263—64.) REWALD.

R. Courrier und M. Masse, *Kann das Folliculin das Luteinhormon ergänzen?* Das Folliculin kann das Hormon des „gelben Körpers“ nicht nur nicht ersetzen (vgl. vorst. Ref.), es kann auch die Erscheinungen, die das Lutein hervorgerufen hat, nicht aufrecht erhalten. Der „gelbe Körper“ scheint vorzugsweise die Epithelzellen des Uterus anzuregen, während das Folliculin mehr die muskuläre Entw. beeinflußt. Diese letztere Eigenschaft des Folliculins ist ohne Zweifel auch die Ursache der mit diesem Hormon hervorgerufenen Aborte. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 265—66. Algier, Histolog. Labor. d. medicin. Fakultät.) REWALD.

G. Mouriquand und A. Leulier, *Über den Adrenalinegehalt der Nebennierenkapseln beim vollständigen Hungern*. Beim vollständigen Hungern verschwindet das virtuelle Adrenalin fast vollkommen, man findet im Durchschnitt beim n. Kaninchen dann nur 0,15 mg freies u. 0,25 mg gebundenes Adrenalin, mit Maximal- u. Minimalziffern von 0,10—0,31. In allen Fällen wurden hämorrhag. Erscheinungen beobachtet, außerdem gewisse Zusammenhänge mit dem Vitamin C. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 280—81.) REWALD.

Lichtmann, *Über die Behandlung akuter und subakuter Urtikaria sowie verwandter Zustände mit Pituglandol*. Injektionen von Pituglandol bewirkten bei Urtikaria u. ähnlichen Zuständen schnelles Verschwinden aller Erscheinungen. (Wien. med. Wochschr. 78. 1078. Wien, Kaiser FRANZ JOSEPH-Spital.) FRANK.

Paul S. Pittenger, *Die Wirkungen und biologischen Proben des Ephedrins*. Die Wrkg. von Ephedrin auf den Blutdruck ist weniger intensiv, aber wesentlich langdauernder als die des Adrenalins. Ephedrin ist auch bei peroraler Zufuhr im Gegensatz zu Adrenalin gut wirksam. Kleine intravenöse Dosen, selbst solche von 0,0001 g, rufen eine Toleranz gegen nachfolgende höhere intravenöse oder perorale Dosen hervor, so daß die Blutdruckwrkg. nicht als biolog. Auswertung genommen werden



kann. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 634—40. Baltimore, Sharp and Dohme Res. Labor.) MEIER.

**K. Bingold**, *Über oxydative Blutzerstörung und Blutfarbstoffschutz*. Vortrag. (Münch. med. Wchschr. 75. 1373—76. Hamburg, Univ.) FRANK.

**E. J. Bigwood** und **A. Wuillot**, *Über den sogenannten Eiweißzucker des Blutes*. Die Frage, ob es einen Eiweißzucker überhaupt gibt, steht noch offen (vgl. C. 1927. II. 1162). Die Differenz im Red.-Vermögen von Blutserum vor u. nach der Säurehydrolyse kann jedoch nicht als Beweis für das Vorhandensein eines solchen Zuckers angesprochen werden. Denn in einem solchen Milieu wie dem Serum können Komplexerscheinungen auftreten, die niemals konstant sind u. von Zufällen abhängen. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 352—56. Brüssel, Biochem. Labor. Solvay, freie Univ.) REW.

**Edgard Zunz** und **Jean La Barre**, *Über die Ursachen der Hyperinsulinämie als Folge der intravenösen Injektion von einer nicht hypotensiven Sekretinlösung*. Die Hyperinsulinsekretion, die durch intravenöse Injektion einer nicht hypotensiven Sekretinlg. hervorgerufen wird, hat ihre Ursache nicht allein im Vagusnerven. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 335—37. Brüssel, Therapeut. Inst. d. Univ.) REWALD.

**Loeper**, **R. Garcin**, **A. Lesure** und **J. Tonnet**, *Die schwefelhaltigen Bruchstücke bei der Hämolyse und ihr Geschick im Organismus*. Leber u. Nebennieren sind diejenigen Organe, in denen in der Hauptsache der exogen oder endogen in den Kreislauf gelangte S umgewandelt wird. Erhöhung des S-Spiegels u. besonders des Neutral-S führt zur Melaninbildg. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 316—21.) WADEHN.

**F. Rathery**, **R. Kourilsky** und **S. Gibert**, *Wirkung des Dekamethylendiguandin auf die Glykämie des pankreaslosen Hundes*. In geringen Dosen, die aber höher sind als die therapeut., bewirkt das Dekamethylendiguandin (*Synthalin*) eine sofortige Wrkg. auf die pankreaslosen Hunde, indem Glucosurie hervorgerufen wird (vgl. C. 1927. II. 280). (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 282—84.) REWALD.

**F. Rathery**, **R. Kourilsky** und **S. Gibert**, *Wirkung des Dekamethylendiguandin auf die Glykämie des normalen Hundes*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Beim Hunde hat das *Synthalin* sehr verschiedene Wrkgg., indem es einmal Hypo-, das andere Mal Hyperglykämie hervorruft (vgl. C. 1927. II. 280). Die Hypoglykämie kann sehr kurz (1—5 Stdn.) oder auch lange anhaltend (24 Stdn.) sein. Auch die beim Kaninchen beobachtete sogenannte „paradoxe“ hyperglykäm. Wrkg. tritt beim Hunde ein. *Synthalin* hat auf die durch Zufuhr von Glucose hervorgerufene Hyperglykämie einen sehr verschiedenen Einfluß: Das eine Mal wirkt es hemmend auf diese, das andere Mal steigernd. Manchmal ist seine Wrkg. auch gleich null. Daher kann im Gegensatz zum Insulin das *Synthalin* beim Hunde nicht als ein konstant wirkendes hypoglykäm. Mittel angesehen werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 284 bis 287.) REWALD.

**Hans Meltzer** und **M. Steuber**, *Der Einfluß der Vagusdurchschneidung sowie des Morphins auf den respiratorischen Gasaustausch*. N. Hundon wurden 4—5 ccm einer 2%/ig. Lsg. von Morph. hydrochlor. subcutan eingespritzt. Beobachtet wurde als Folge eine Beschleunigung der Atmung, Verkleinerung des absol. Atemvolumens, starke Erhöhung der alveolaren CO<sub>2</sub>-Spannung u. eine deutliche Herabsetzung des Sauerstoffverbrauches. Bei einseitiger Vagotomie trat als einzige Veränderung des respirator. Gaswechsels eine mäßige Abnahme der Atemfrequenz ein. Nach doppelseitiger Vagotomie zeigte sich die Atemzahl stark vermindert; während der Grundumsatz, respirator. Quotient (R.-Q.) u. die alveolare CO<sub>2</sub>-Spannung durchaus den Verhältnissen beim nicht vagotomierten Tier entsprachen. Der meist nach doppelseitiger Vagotomie eintretende Tod ist nach den Vff. nicht durch eine Störung des Gasaustausches in der Lunge bedingt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 259—73. Berlin, Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MAHN.

**Max Rubner**, *Die Welternährung in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*. Vortrag. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1928. 159—83.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**A. Scheunert**, *Alte und neue Probleme der angewandten Ernährungsphysiologie*. (Ztschr. angew. Chem. 41. 780—84. Leipzig.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**Maria Steuber**, **Erich Müller** und **Alfred Seifert**, *Vergleichende Untersuchungen über die Assimilation organischer Stoffe bei natürlicher und unnatürlicher Ernährung des jungen Säuglings*. Bei Ammenmilch- u. Kuhmilchernährung ergab die Ausnützung der in der Nahrung zugeführten N-Substanz denselben Wert (83%). Der physiol. Nutzeffekt der Nahrung betrug für die Ammenmilch 92,64% u. für die Kuhmilch 90,3%, der Energieaufwand pro Quadratmeter Oberfläche u. 24 Stdn. im Durch-



schnitt für die Ammenmilchperiode 1143 Calorien, für die Kuhmilchperiode 1066,3 Calorien. Der Milchezucker der Nahrung dient nur zur Bestreitung des Energieverbrauchs; alles im Körper abgelagerte Fett scheint nur aus dem Fett der zugeführten Nahrung herzuführen. (Arch. f. Kinderheilkunde 81 [1927]. 154. Sep. Berlin, Rummelsburger Waisenhaus.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**R. Jaffé**, *Experimentelle Untersuchungen über lipoidfreie Ernährung*. Weibliche Mäuse wurden mit einer lipoidfreien Nahrung gefüttert, die aus 79,6% Trockenweißbrot, 11,9% Rindfleisch, 8% synthet. Fett, 0,5% Salzgemisch (Calc. phosph. 110,0, Natr. chlorat. 100,0, Magn. citr. 65,0, Kal. chlorat. 15,0, Ferr. citr. 10,0, Jodum pur. 0,05, Kal. jodat. 0,1) bestand. Die einzelnen Bestandteile dieses Nahrungsgemisches wurden nach sorgfältiger Trocknung u. Zerkleinerung mit Ätheralkohol extrahiert u. dann entsprechend gemischt. Bei dieser lipoidfreien Nahrung kommt es nach einer Periode anscheinenden Wohlbefindens u. geringer Gewichtszunahme zu plötzlichem Gewichtssturz u. Exitus. Auch sind die Tiere äußeren Schädigungen gegenüber (Hunger, Infektionen) viel hinfalliger als n. ernährte Tiere. Am empfindlichsten sind jugendliche Tiere. Auch scheint die Lipoidzufuhr in der Nahrung wichtig für das n. Funktionieren der weiblichen Keimdrüsen zu sein. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 132. 84—105. Berlin-Moabit, Pathol. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Hugo Salomon**, *Schlackenkost als therapeutisches Prinzip, zugleich ein Beitrag zur Würdigung der „Rohkost“*. Vf. versteht unter Schlackenkost jede gemischte Kost, deren Grundstock durch mindestens 250—300 g Schrotbrot u. etwa  $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  kg Obst gebildet wird. Mit dieser Kost wurden Stoffwechselvers. an gesunden Menschen durchgeführt. Es erfolgt unter schlackenreicher Kost außer einer in ihren Gründen noch nicht aufgeklärten Erhöhung des Bilirubinstoffwechsels eine bedeutende Mehrausscheidung von Lipoidkörpern u. von Mineralsalzen durch die Darmwand. Der Mehrausscheidung entspricht ein Nachschub, so daß eine Belebung des Saftstromes in den verschiedensten Gebieten des Organismus eintritt. Es ist daher die Schlackenkost Reiztherapie im Sinne von BIER, geeignet, eine Umstimmung herbeizuführen u. die Leistung der Zelle zu steigern. Das hauptsächlich wirksame Prinzip, welches den verschiedenen therapeut. wirksamen Kostformen zugrunde liegt, ist der reichliche Geh. an schwer aufschließbarer Cellulose. (Ztschr. klin. Med. 109. 1—11. Buenos-Aires.)

FRANK.

**Hubert Kunz und Hans Molitor**, *Über die Ursachen der Ernährungsstörungen nach ausgedehnten Dünndarmresektionen und ihre Behandlung*. I. Mitt. *Der Einfluß vitamin- und lipoidreicher Ernährung*. Nach Resektion von 70—80% Dünndarm konnten Hunde trotz calor. ausreichender Ernährung (gezuckerte Vollmilch) nicht mehr am Leben erhalten werden. Setzte man dieser Milch 5—10 g eines an Vitaminen u. Lipoiden reichen Präparats (*Promonta*) zu, so gelang es, die Tiere zu retten. Vf. glauben, daß hierbei die reichliche Zufuhr von Vitaminen u. Lipoiden eine große Rolle spielt, die ja neben der Erhöhung der Permeabilität besonders beim Fett- u. Kohlehydrattransport u. als Lösungsm. für sonst unl. organ. Körper von großer Bedeutung sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 132. 50—62. Wien, Univ., Pharmacol. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Rinya Kawamura**, *Biologische Bedeutungen der Lipide*. Die Unters. beziehen sich besonders auf die Bedeutung der Cholesterinester. Der größte Teil des Cholesterins im Organismus wird von außen zugeführt. Die Umwandlung des Cholesterins in Oxycholesterin u. Polyoxydate (LIPSCHÜTZ) u. in Gallensäure (WINDAUS, WIELAND, WEIL usw.) wird nicht allgemein anerkannt. Die Wichtigkeit des Cholesterins als ein wachstumsfördernder Faktor im fötalen u. postnatalen Gewebe wird betont. Der Cholesterinstoffwechsel hat stets mit den andersartigen Fettarten eine innige Beziehung. (Journ. of oriental Medicine 7 [1927]. 42—44. Sep. Niigata, Univ., Pathol. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Stuedel**, *Der gegenwärtige Stand der wissenschaftlichen Vitaminforschung*. (Wien. med. Wechschr. 78. 1097—98.)

FRANK.

**E. Laqueur, L. K. Wolff und E. Dingemans**, *Über den Gehalt der Leber an Vitamin A (im besonderen beim Menschen)*. Mit einer Farbkr. mit  $SbCl_3$ , die dem Geh. an Vitamin A proportional ist, wird der Geh. von Lebertran u. Leber an Vitamin untersucht. Gemessen in Einheiten (Schutzdosis für junge Ratte, die im Lovibond-colorimeter eine bestimmte Farbtintensität gibt) wechselt der Geh. an Vitamin von ca. 34—187 Einheiten in Lebertranen verschiedener Herkunft. Tier. Leber hat einen Geh. an Vitamin von 30—50 Einheiten im Herbst, 10—20 Einheiten im Winter u.



Frühjahr. Der Geh. menschlicher Lebern schwankte von 0—160 Einheiten in 1 g Substanz. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1495—97. Amsterdam, Pharmakotherapeut. Inst.) MEIER.

**Herbert M. Evans**, *Die Wirkung nicht adäquater Vitamin-A-Mengen auf die Sexualphysiologie der Weibchen*. Während bei Vitamin-E-Mangel eine n. Entw. des Eies u. n. Implantation stattfindet, bleiben diese bei Vitamin-A-Mangel aus. (Journ. biol. Chemistry 77. 651—54. Berkeley, Univ. of California.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**Charles H. Hunt**, *Die komplexe Natur von Vitamin B in Weizen und Korn*. Ratten, die bei vitamin-B-freier Kost 0,3—2 g im Autoklaven vorbehandelte Hefe erhielten, starben 5—9 Wochen später an Polyneuritis, da das *Vitamin F* durch das Erhitzen im Autoklaven zerstört worden war. Vergleiche zwischen dem Wachstum von Ratten, die Korn u. Weizen neben autoklavierter Hefe erhielten, u. dem solcher Tiere, die nur Weizen oder Korn bekamen, zeigten bei ersteren Tieren ein besseres Wachstum. Neben dem Polyneuritis verhütenden Vitamin F enthält demnach Vitamin B noch ein weiteres *Vitamin G*, das zusammen mit der Komponente F gutes Wachstum bei Ratten auslöst. Weizen u. Korn enthalten beide Komponenten, aber mehr Vitamin F. (Journ. biol. Chemistry 78. 83—90. Worster, Ohio Agric. Exper. Stat.) HIRSCH-K.

**Rudolf Degkwitz**, *Über die toxische Wirkung ultraviolettbestrahlter Milch und anderer Substanzen*. Entgegnung auf REYHER u. WALKHOFF (vgl. C. 1928. II. 909). (Münch. med. Wchschr. 75. 1631—34. Greifswald.) FRANK.

**A. Hottinger**, *Experimentelle Untersuchungen über das antirachitische Prinzip bestrahlter Nahrung*. III. Mitt. (Vgl. C. 1926. I. 1837.) Je 2—4 weiße Ratten (30—70 g) wurden in kleinen Kistchen im Dunkeln aufbewahrt bei einer Kost, die aus 95% feinstem Weizenmehl, 2,9% Calc. lactic., 2% NaCl, 0,1% Fe citric. (SHERMAN-PAPPENHEIM Nr. 84) bestand. Dieser Kost wurden die verschiedensten Zusätze beigelegt. In der 3.—4. Woche starben die Kontrolltiere an Rachitis. Nach 28—30 Tagen wurden die noch lebenden Tiere in A.-Narkose getötet u. chem. (Best. des P-Geh. im Serum) wie histolog. u. röntgenol. auf Rachitis untersucht. Hierbei wurde folgendes festgestellt: *Cholesterin*, *Olivensäure*, *Cholesterinölsäureester* u. *gallensaure Salze* zeigen keine antirachit. Wrkg., hingegen nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht werden außer den gallensauren Salzen diese Substanzen antirachit. aktiv. Antirachit. wirken ferner die unverseifbare Fraktion des *Lebertrans* u. des bestrahlten Olivenöls, ebenso das Unverseifbare aus einer Lsg. von bestrahltem Cholesterin in inakt. Olivenöl. Mehrere Monate gelagerte akt. Cholesterinpräparate — in Krystallform oder Mineralöl aufbewahrt — verlieren langsam an Wirksamkeit, bessere Haltbarkeit in Olivenöl. Nach Digitoninfällung des akt. Cholesterins erweist sich das Filtrat als völlig inakt., ebenso verliert das Cholesterin nach Isolation aus dem Digitoninnd. seine akt. Eig., läßt sich aber reaktivieren. Beim Erhitzen auf 150—200° wird akt. Cholesterin inaktiviert, auf 100—120° verliert es seine biol. Wirksamkeit nur teilweise, bei Olivenöllsg. verliert es sie gar nicht. Bestrahlung während mehrerer Stdn. macht akt. Olivenöl u. akt. Cholesterin antirachit. unwirksam. Hierbei besteht ein Gegensatz zwischen Inaktivierung durch hohe Temp., wobei die Substanz reaktivierbar ist, u. der irreversiblen Inaktivierung durch Überbestrahlen. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 43 [1927]. 8—23. Sep. Basel, Univ.-Kinderklin.) HIRSCH-K.

**Leon Tscherkas** und **I. Litwack**, *Über das antirachitische Prinzip des Lebertrans*. Im Gegensatz zu REYHER fanden Vff. kein Vitamin B im Lebertran. Tauben, denen zu einer sicher vitamin-B-freien Kost Lebertran zugefüttert wurde, konnten vor den typ. Erscheinungen der B-Avitaminose in keiner Weise bewahrt werden. Die antirachit. Wirksamkeit des Lebertrans ist mithin vom Vitamin B völlig unabhängig. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 43 [1927]. 403—10. Sep. Odessa, Staatl. chem.-pharmazeut. Inst., Labor. f. allg. Pathol.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**W. Stoeltzner**, *Eine chemische Reaktion auf antirachitisches Vitamin*. Setzt man dem *Vigantolöl*, das eine 1%ig. Lsg. von antirachit. Vitamin im Olivenöl ist, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu, so sieht man alsbald eine von dem zugesetzten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgehende rötlichbraune Färbung auftreten, die allmählich immer dunkler, zuletzt fast schwarz wird. Gewöhnliches Olivenöl ohne oder mit Zusatz von nicht bestrahltem Cholesterin gibt diese Rk. nicht, ebensowenig Lipanin oder Sesamöl. Wohl aber gibt Lebertran die gleiche Rk. Es handelt sich also wohl um eine chem. Rk. zwischen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. antirachit. Vitamin. (Münch. med. Wchschr. 75. 1584. Königsberg i. Pr., Univ.) FRANK.

**Alfred Wiskott**, *Zur Vigantolbehandlung der Rachitis*. Durch tägliche Gabe von 1—4 mg Vigantol wurde die Rachitis von Säuglingen in kurzer Zeit geheilt. Serum-



$\text{PO}_4$ , das fast immer erniedrigt ist, steigt zu n. Werten an, Serum-Ca zeigt keine einheitliche Änderung der auch bei Rachitis fast n. Werte an. Die Widerstandsfähigkeit rachit. Kinder gegenüber Infektionen wird durch Vigantol nicht gebessert. Bei den angegebenen Dosen wurden Schädigungen, wie sie im Tierexperiment durch hohe Dosierung erzielt werden, nicht beobachtet. (Münch. med. Wchschr. 75. 1445 bis 1448. München, Univ.-Kinderklinik.)

MEIER.

**Herbert Hentschel und Else Zoeller**, *Über Stoffwechselveränderungen bei Rachitis*. I. Mitt. *Der Phosphatstoffwechsel in der Muskulatur bei der experimentellen Rattenrachitis*. (Vgl. C. 1927. II. 952.) Bei rachit. Ratten war die synthet. Phase des Lactacidogenstoffwechsels in der Muskulatur geschädigt, während das Spaltungsvermögen für Lactacidogen weitgehend erhalten war. Die Werte für den Gesamtphosphorsäuregeh. der Muskulatur schwankten um 0,812 g-%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die anorgan.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Menge ist in der rachit. Muskulatur meist verringert, ebenso stets der organ.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Geh. nach einer Diätzeit von 14 Tagen. Bei prophylakt. ultravioletter Bestrahlung oder bei therapeut. Anwendung von Höhensonne nach 14-tägiger Diätzeit erfolgte stets ein Anstieg des anorgan.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Geh. in der Muskulatur. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 44 [1927]. 146—62. Sep.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Eveline Ayer und Herbert Hentschel**, *Über Stoffwechselveränderungen bei Rachitis*. II. Mitt. *Zum Kohlenhydratstoffwechsel*. (I. vgl. vorst. Ref.) In der Muskulatur gesunder u. rachit. Ratten wurden große Schwankungen bzgl. des Glykogengeh. festgestellt, die jedoch für die Fähigkeit der Muskeln, Hexose mit Phosphat zu Hexose-Phosphorsäureester zu synthetisieren, bedeutungslos sind. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 45. 289—95. Sep. München, Univ.-Kinderklin.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Herbert Hentschel**, *Fermentstudien zur Rachitis*. Bei Rachitis u. bei Dystrophio zeigt sich im Blut eine Glykolyseminderung, deren Ursache in dem Daniederliegen der fermentativen Veresterung des Zuckers mit  $\text{H}_2\text{PO}_4$  zu suchen ist. (Monatsschr. f. Kinderheilkunde 38. 67—69. Sep. München, Kinderklinik.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Julia Outhouse, Icie G. Maay und Viola Brekke**, *Frauenmilchstudien*. V. *Ein quantitativer Vergleich zwischen dem antirachitischen Faktor in Frauen- und Kuhmilch*. (IV. vgl. C. 1927. II. 1720.) Frauenmilch in Mengen von 20, 30 u. 40 cem täglich wirkte nicht antirachit., wohl aber erfolgte in 7 Tagen unter täglichen Gaben von 30 cem Kuhmilch eine bemerkenswerte Heilung der Rachitis bei Ratten. (Journ. biol. Chemistry 78. 129—44. Detroit, Children's Hospital of Michigan.)

HIRSCH-K.

**Werner Schmidt**, *Über die Kalkbindungsfähigkeit des normalen und des rachitischen Knorpels*. Vf. bezeichnet als Kalkbindungsfähigkeit des Knorpels diejenige Ca-Menge in mg Ca ausgedrückt, die von 7 g frischem Knorpel in 24 Stdn. bei Zimmertemp. aus 100 cem einer  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. aufgenommen wird, die 34,12 mg Ca (1 cem einer ca. 10%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. ad 100 aq. dest.) enthält. Bei den einzelnen Knorpelarten wurde eine nur geringe Verschiedenheit bzgl. des Kalkbindungsvermögens festgestellt. Am größten ist der Unterschied bei der unmittelbar vor der Verkalkung stehenden Rippe des Rindes. Auffallenderweise zeigt der vor Abschluß des Wachstums verkalkende Epiphysenknorpel des Kalbes die gleiche Kalkbindungsfähigkeit wie der gar nicht verkalkende Schulterknorpel des Rindes. Bei mehrtägigem Stehen bei 37° verringert sich die Kalkbindungsfähigkeit des Knorpels. Das Ausbleiben der Verkalkung in der Verkalkungszone des rachit. Knorpels beruht auf einer verminderten Kalkbindungsfähigkeit. (Ztschr. Biol. 87. 537—42. Würzburg, Physiol.-chem. Inst., Univ.)

HIRSCH-K.

**Alfred T. Shohl, Helen B. Bennett und Katharine L. Weed**, *Rachitis bei Ratten*. IV. *Die Wirkung von verändertem Säurebasengehalt der Kost*. Wenn die gleiche Menge P zu einer Ca-reichen, P-armen, Rachitis erzeugenden Kost zugesetzt wird, so tritt nach dem histol. Befund eine Heilung der Rachitis ein, ganz gleich, ob die resultierende Mischung alkal., neutral oder sauer reagiert. Dabei zeigt das Blutserum bei alkal. Kost die Charakteristika der Tetanie, bei saurer die der Rachitis. Knochenanalysen ergaben die größte Ascheablagerung bei neutralen u. die geringste bei sauren Kostformen. Im Stoffwechsel fand sich eine vermehrte P- u. Ca-Resorption, am meisten bei neutralen Kostformen. (Journ. biol. Chemistry 78. 181—90. New Haven, Yale Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**W. Heupke**, *Untersuchung über Verdauung aus geschlossenen Pflanzenzellen und ihre Bedeutung für Physiologie und Pathologie der Verdauung beim Menschen*. IV. *Eiweißverdauung aus gekochtem Pflanzengewebe*. Ein erheblicher Teil des Gemüse-N wird oberhalb des Kolons verdaut. Ein bis zwei Drittel des Eiweißstickstoffs wird durch Pepsin-Trypsin aus den Zellen herausgelöst, obwohl die Zellhüllen meist nicht er-



öffnet waren. (Arch. f. Verdauungskrankheiten 41 [1927]. 193—213. Sep. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**W. Heupke**, *Untersuchungen über Verdauung aus geschlossenen Pflanzenzellen und ihre Bedeutung für Physiologie und Pathologie der Verdauung beim Menschen. V. Eiweißverdauung aus rohem Pflanzengewebe.* (Vgl. vorst. Ref.) Der größte Teil des N aus rohem Pflanzengewebe wird bereits im Dünndarm verwertet; für das Eindringen der Fermente bedeutet die Zellhülle kein wesentliches Hindernis. Beim Aufschließungsvorgang spielen die Bakterien im Dickdarm eine untergeordnete Rolle. (Arch. f. Verdauungskrankheiten 41 [1927]. 214—21. Sep. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Adolf Bickel**, *Über die physiologische Zusammenarbeit von Hormonen, Fermenten, Vitaminen und Mineralstoffen.* Durch das Zusammenwirken von Fermenten, Mineralstoffen, Hormonen u. Vitaminen wird der Kohlehydratstoffwechsel reguliert. (Volks-ernährung 3. 214—15.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**F. Kerti**, *Die Einwirkung von Phlorrhizin und Gynergen auf den respiratorischen Stoffwechsel und ihre gegenseitige Beeinflussung.* Vf. konnte in Verss. am Menschen zeigen, daß Phlorrhizin, intramuskulär zu 0,025 g verabreicht, zu einer Erhöhung des Grundumsatzes führt, die mit der Höhe der spezif.-dynam. Eiweißwrkg. parallel geht. Die Wrkg. des Gynergen auf den Grundumsatz ist keine einheitliche. Sowohl die durch Phlorrhizin gesetzte Steigerung des Grundumsatzes, als auch die spezif.-dynam. Eiweißwrkg. wird durch Gynergen stark herabgesetzt, bzw. aufgehoben. Bei BASEDOW-Kranken u. einem Patienten mit Ikterus catarrhalis wurde durch Gynergen eine beträchtliche Steigerung der Phlorrhizinglykosurie hervorgerufen, während in allen anderen Fällen die Glykosurie stark herabgesetzt wurde. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1119—22. Wien, Allgem. Krankenh.)

FRANK.

**J. K. Parnas**, *Über den Purinstoffwechsel des Muskels und über die Muttersubstanz des im Muskel entstehenden Ammoniaks.* Verss. am Frohschenkelmuskel. Die quantitativ völlig vorherrschende Purinbase des frischen unermüdeten Muskelgewebes ist das Adenin, welches jedoch nicht frei im Muskel vorkommt, sondern mit größter Wahrscheinlichkeit als Adeninnucleotid. Diejenigen Vorgänge, welche zu NH<sub>3</sub>-Abspaltung im Muskelgewebe führen, verwandeln das Adenin in Hypoxanthin, was sofort bei der mechan. Zerstörung des Gewebes oder langsam bei Lagerung der Muskel geschieht. So konnte im käuflichen Fleisch kein Adenin nachgewiesen werden. Das Hypoxanthin bzw. die Inosinsäure im Muskelgewebe stehen zum Adenin bzw. dem Adeninnucleotid in einer analogen Beziehung wie die Milchsäure zum Glykogen. Der Puringeh. des Muskelfleisches ist zu 95% unter das Adenin u. Hypoxanthin der extraktiven Nucleotide verteilt, höchstens 5% können Bestandteile der Nucleinsäuren sein, wenn man diese als Äquivalent des Guaningeh. rechnet. Der Adeninschwund u. die Hypoxanthinbildung im Froschmuskel entsprechen fast der Größe der NH<sub>3</sub>-Bldg., wie sie bei der mechan. Zerstörung des Froschmuskels im Spätwinter gefunden wird. So beträgt die Größe der Hypoxanthinbildung im Mittel 16,9 mg-% N, das entspricht der Bldg. von 4,2 mg-% NH<sub>3</sub>-N, während im Januar u. Februar im Mittel 4,53 mg-% NH<sub>3</sub>-N gefunden wurden. Aus dieser Übereinstimmung schließt Vf., daß die Umwandlung des Adeninnucleotids in Inosinsäure als die Quelle der traum. NH<sub>3</sub>-Bldg. im Muskel anzusehen ist. Wahrscheinlich entstammt die NH<sub>3</sub>-Bldg. bei Muskelarbeit u. Zustandsänderungen dieses Gewebes derselben Umwandlung wie bei der mechan. Zerstörung. (Klin. Wchschr. 7. 1423—24. Lemberg, Univ.)

FRANK.

**Gert Taubmann**, *Beeinflussung des Purinstoffwechsels durch Insulin und Synthalin.* (Vgl. auch C. 1928. I. 2961.) Durch mäßige Insulinmengen (3-mal täglich 2—5 Insulineinheiten WELLCOME) wurden bei Hunden, die bei fast eiweißfreier Nahrung (100 g Kartoffeln, 40 g Mehl, 10—15 g Fett, 500 ccm H<sub>2</sub>O) gleichmäßige Mengen von Gesamt-N u. Allantoin ausschieden, eine vom Verh. des Gesamt-N-Stoffwechsels unabhängige Steigerung der Purinausscheidung erzielt. Bei Synthalin (1 mg pro kg Körpergewicht 2 Tage lang) war diese Ausscheidung noch erheblich gesteigert. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 132. 124—28. Breslau, Univ., Pharm. Inst.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

**Schultze-Heubach**, *Erfahrungen mit Allisatin bei Darmerkrankungen.* Allisatin, ein aus Knoblauch hergestelltes Präparat, bewährte sich bei den verschiedensten Darmkatarrhen infektiöser u. tox. Art. Die krankhaften Erscheinungen wurden in kurzer Zeit zum Verschwinden gebracht. (Münch. med. Wchschr. 75. 1379. Frankfurt a. M., Medizin. Poliklinik.)

FRANK.



**Hans Handovsky und Kurt Westphal**, *Über den Kohlehydratbestand von Skelettmuskeln normaler Kaninchen*. Für n. Kaninchen ergeben sich Gesamtkohlehydrate: 509—568 mg-%, Glykogen 377—493 mg-%, niedere Zucker 39—165 mg-%, Milchsäure 123—153 mg-%. Es werden gewisse Veränderungen im Kohlehydratgeh. der Muskeln beobachtet, die vermutlich von der Jahreszeit, Temp. u. ähnlichen äußeren Umständen abhängig sind. Die niederen Zucker bestehen ca. zu 30% aus direkt reduzierendem Zucker. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 399—409. Göttingen, Pharmakol. Inst.) MEIER.

**F. Granel und L. Hédon**, *Experimentelle Untersuchungen über das Eisen in den Lungen von Säugetieren und über die Bildung des Melaninpigments*. Meerschweinchen wurde subcutan Hämoglobin von der gleichen Tierart in Dosen von 0,7—1 ccm eingespritzt u. nach 3—13 Tagen das Tier getötet. Die Endothelzellen der Lungencapillaren sind vergrößert, u. das Protoplasma darin zeigt sich stark acidophil. Das injizierte Hämoglobin ist aufgespeichert. Dies zeigt sich besonders an einigen Punkten des Lungenparenchyms. Dort weisen die Kernzellen des Alveolarepithels auch einen Geh. an Hämoglobin auf. Dort findet auch eine Umldg. des Hämoglobins in Hemosiderin statt, das die Eisenrk. gibt u. Pigmentfärbung zeigt. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 22—24. Montpellier, Histol. u. physiol. Labor. d. medizin. Facultät.) REWALD.

**C. Heymans und Jean J. Bouckaert**, *Die temperatursteigernde Wirkung von Dinitro- $\alpha$ -naphthol beim Hund*. (Vgl. HEYMANS u. REGNIERS, C. 1927. I. 313.) *Dinitro- $\alpha$ -naphthol* ruft beim tiefnarkotisierten Hund eine sehr starke Temp.-Steigerung bis über 44° hervor. Sie verläuft ohne Muskelzuckungen, das Tier hat nur eine sehr stark gesteigerte Atmung. Die Wrkg. ist also anders als beim *Tetrahydronaphthylamin*, das Krämpfe erzeugt, u. ähnelt mehr der temperatursteigernden Wrkg. von *Methylenblau* u. *Thionin*. Wenn man die zentrale Wärmeregulation durch entsprechende Rückenmarksdurchschneidung ausschaltet, steigt doch die Temp. durch Dinitro- $\alpha$ -naphthol noch bis auf 41°. — Auch peroral gegeben tritt die Temp.-Steigerung beim Hunde auf. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 636—38. Gent, Inst. de Pharmacodyn.) F. MÜLLER.

**J. Voigt**, *Beitrag zur Kenntnis des kolloiden Silbers und seiner Verwendung für diagnostische und therapeutische Zwecke*. Es wurden eine Reihe von kolloidalen Ag-Präparaten untersucht, u. zwar von Trockenpräparaten: *Lysargin*, *Dispargen*, *Kollargol*, *Arg. coll.*, u. von fertigen Lsgg.: *Fulmargin frisch*, *Fulmargin alt*, *Elektrokollargol*, *Aurokollargol*, *Argoflavin* u. *Kollargol*. Es zeigte sich, daß die fertigen Lsgg. mit Ausnahme der 10%ig. Kollargollsg. Ag-Ionen in beträchtlicher Menge enthalten, ebenso auch die 0,3%ig. Auflsgg. der Trockenpräparate. Bei steigender Verdünnung nimmt dieser Geh. an Ag-Ionen, allerdings in sehr verschiedenem Maße, zu. Diese eigentümliche Erscheinung ist wahrscheinlich mit dem Herstellungsverf. in Zusammenhang zu bringen, weil wohl die meisten organ. Kolloide, welche bei der Darst. dieser Handelspräparate verwendet werden, zu den Eiweißabbauprodukten gehören. Gummi arabicum wird nur noch ganz selten benutzt. Das kolloide Ag zeigt also bei steigender Verdünnung, unabhängig davon, ob es ungeschützt, nach der Darst. geschützt oder in Ggw. eines Schutzkolloids hergestellt war, stets eine deutliche relative Zunahme des Geh. an Ag-Ionen, merklich verschieden von der geringfügigen Zunahme der Ag-Ionen bei dem starken Verdünnen einer AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Blutserum in Berührung mit einem ungeschützten Ag-Hydrosol beförderte nicht etwa eine Abgabe von Ag-Ionen, sondern reduzierte im Gegenteil den in diesem Sol enthaltenen Rest ionisierten Ag, hierzu genügte selbst die geringste in den Verss. zur Anwendung gekommene Menge von Serum. Nach dem Zusammenbringen des Serums mit dem ungeschützten u. nicht völlig ausreduzierten Ag-Sol beobachtete Vf. bis zu einer Serummenge von 0,6 ccm hinab auf 30 ccm Ag-Sol eine erheblich größere Zahl von leuchtenden Submikronen, als in diesem ursprünglich vorhanden waren. Es ist anzunehmen, daß die sich unter dem reduzierenden Einfluß des Blutserums bildenden Ag-Teilchen an den Submikronen des Serums Kristallisations- bzw. Reduktionszentren finden, sich zusammen mit den im Ag-Sol bereits vorhandenen an diese anlagern u. sie dadurch im Ultramikroskop wahrnehmbar machen. (Klin. Wechschr. 7. 1417—19. Göttingen.) FRANK.

**Faustino Garcia**, *Mobilisierung von Quecksilber aus schwerlöslichen Depots durch Halogensalze*. Werden in W. unl. Quecksilberverb. (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, HgO, Hg-Salicylat) als subcutane Depots unter die Haut von Ratten gebracht, so bleiben diese Depots innerhalb einer gewissen Grenze — die für jede Verb. subletale Dosis wurde durch Verss. ermittelt — symptomlos liegen, ohne Vergiftungserscheinungen zu geben. Wird



nun solchen injizierten Tieren ein Halogensalz (Jodid, Chlorid, Bromid) verabreicht, so werden die Hg-Dopots mobilisiert u. führen zu einer charakterist. Hg-Vergiftung. In solchen Fällen läßt sich chem. das Hg im Magendarmkanal der Versuchstiere nachweisen. Diese Mobilisierungsfähigkeit der Halogensalze steigt vom Chlorid über das Bromid zum Jodid an. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 142—48. München, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

**E. Dicker**, *Wirkung des Histamins und des Acetylcholins auf das vasculäre System der Niere beim Hunde.* Histamin in LOCKEScher Lsg. ruft zuerst vorübergehende Erhöhungen des Ausflusses der Nierenvene hervor, danach tritt jedoch immer eine starke Abschwächung ein. Acetylcholin bewirkt eine langsame Verminderung der Venentätigkeit schon bei einer Verdünnung von 1:100 000 in LOCKEScher Lsg. In hyperten. Lsg. hat Acetylcholin keine Wrkg. auf die Blutzirkulation. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 341—45. Brüssel, Physiolog. Inst. d. freien Univ.) REWALD.

**Walter Seiffert**, *Die Grundlagen der Chemotherapie.* Eine direkte Parasitocidie ist nicht bewiesen, der Parallelismus zwischen der Arzneifestigkeit der Parasitocidie-erregung u. der chem. Struktur der Chemotherapeutika ist nach den Ergebnissen der letzten Jahre nicht mehr gegeben. Die Arzneifestigkeit entspricht der chem. Struktur der Präparate, gegen die sie sich zusammenfassend richten, keineswegs. Erforderlich zur Deutung irgendwelcher experimenteller oder klin. Befunde ist die Annahme einer direkten Parasitocidie ebenfalls nicht, alle Befunde lassen sich auch aus der indirekten Abwehr der Krankheitsprozesse durch den Organismus erklären. Die Annahme einer direkten Parasitocidie ist nicht nur unbewiesen u. überflüssig, sie steht auch in direktem Widerspruch zu vielen experimentellen Tatsachen, Spezifitätsbegriffen u. biolog. Vorstellungen. Vf. will die chemotherapeut. Heilerfolge ausschließlich auf eine Mobilisierung des Organismus zurückführen u. als Sonderfälle in den weiten Rahmen der „unspezif.“ Therapie einordnen. Er schreibt die besondere Wirksamkeit der Chemotherapeutica gegenüber den unspezif. Heilmitteln der besonderen chem. Struktur der Präparate zu, bewertet die Bedeutung dieser Struktur allerdings nur organotrop. (Klin. Wchschr. 7. 1497—1502. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

**E. N. Stahnke**, *Gardan als Analgetikum.* Gardan, eine molekulare Verb. von Pyramidon u. Novalgin (Herst. I. G. Farben), leistete Vf. bei Behandlung von Schmerzzuständen aller Art gute Dienste. (Münch. med. Wchschr. 75. 1380—81. Berlin, Krankenh. Westend.) FRANK.

**O. Leibowitz**, *Beiträge zur Symptomatologie der Angina Pectoris und ihrer Behandlung mit Cardiazol.* Es werden neue klin. Erscheinungen der Angina pectoris aufgeführt, wie vasoneurot. Erscheinungen der Gegend des linken Ohres, eine Harnflut nach dem Anfall, katarrhal. Gefühl u. andere, u. auf die günstige Wrkg. von Cardiazol zur Bekämpfung der Anfälle hingewiesen. (Klin. Wchschr. 7. 1513—14. Bad Homburg, Taunus-Sanatorium.) FRANK.

**O. A. Kovanic**, *Zur parenteralen Eisenherapie mit Elektroferrol-Heyden.* Die intravenöse Anwendung des kolloidalen Fe-Präparates Elektroferrol (HEYDEN) bewährte sich bei der Behandlung von Blutveränderungen. Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Wien. med. Wchschr. 78. 1053—54. Prag.) FRANK.

**Käthe Krombach**, *Beitrag zur Spirocidbehandlung der kongenitalen Säuglingslues.* Klin. Bericht. Eine Spirocidkur als Eingangsbehandlung ist bei schwächlichen Lueskindern der Neosalvarsankur vorzuziehen. Schwerere Schädigungen wurden in keinem Falle beobachtet. (Klin. Wchschr. 7. 1512—13. Berlin, Mütter- u. Säuglingsheim.) FK.

**Otto Fischer**, *Über die Grenzen der Plasmochinwirkung bei der Behandlung der natürlichen menschlichen Malaria.* 1. Teil. (Münch. med. Wchschr. 75. 1369—72. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) FRANK.

**C. Cernaianu** und **T. Schlenker**, *Ausgezeichnete Heilerfolge mit Hexamethylentetramin bei Geflügeldiphtherie bzw. Pocken.* (Vgl. C. 1928. II. 1691.) Geflügelpocken, auch in der diphther. Form, konnten stets durch intramuskuläre Einverleibung einer 40%ig. Lsg. von Hexamethylentetramin geheilt werden. Die gleichen Resultate waren mit dem Mittel bei der Behandlung des ansteckenden Schnupfens des Junggeflügels zu verzeichnen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 36. 543. Chisinau [Rumänien].) FRANK.

**K. Gutzeit**, *Über Magenschleimhauterkrankungen bei Bleikranken.* Klin. Bericht. Die chron. Gastritis kann als eine häufige Begleiterscheinung der chron. Pb-Vergiftung angesehen werden. Die tox. Metallwrkg. scheint auf resorptivem Wege zur Magenschädigung zu führen. (Münch. med. Wchschr. 75. 1623—26. Breslau, Univ.) FRANK.



**Marcel Garnier, E. Schulmann und J. Marek, Giftigkeit von Urannitrat bei subcutanen Injektionen beim Kaninchen.** Kaninchen sterben gewöhnlich nach Injektionen von 0,003 g Urannitrat pro kg Tierkörpergewicht. Beim Hunde ist die entsprechende Dosis nur 0,002 g pro kg Tierkörpergewicht. Die ausgeschiedenen Eiweißmengen im Harn betragen 2—3 g pro Tag wie beim Hunde. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 269—71.)  
REWALD.

**A. Buschke, Ludwig Löwenstein und Walter Joel, Weitere histologische Befunde bei experimenteller chronischer Thalliumvergiftung.** Entgegen den Befunden von MAMOLI u. FIOCCO konnten Vff. an den Haarfollikeln u. den übrigen Hautanhangsgebilden keinerlei Veränderungen feststellen. An den parenchimatösen Organen fanden sich Veränderungen der Nierenepithelien der Harnkanälchen im Sinne von Verfettung u. am Leberparenchym eine Schwellung des retikulo-endothelialen App. Als neues Moment ergab sich ferner eine partielle Opticusatrophie. Es gelang nicht, Tl im Gewebe nachzuweisen, was bis jetzt nur spektralanalyt. möglich ist. (Klin. Wchschr. 7. 1515. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.)  
FRANK.

**Althoff, Sieben Fälle von Thalliumvergiftung in einer Familie.** Vf. berichtet über 7 Vergiftungsfälle in einer Familie, die nach den klin. Erscheinungen u. dem Krankheitsverlaufe mit ziemlicher Sicherheit als Tl-Vergiftung aufzufassen sind. In den Organen war Tl nicht mehr nachweisbar, es konnte auch nicht ermittelt werden, wie das Gift in den Körper gekommen ist, ob versehentlich durch Beimischung zur Nahrung oder kriminell. Vf. fordert, daß Tl als stark wirkendes Gift dem freien Verkehr entzogen u. in das Verzeichnis der Gifte aufgenommen wird. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 478—81. Münster i. Westf.)  
FRANK.

**G. A. Maloff, Zur Toxikologie einiger Chlorderivate des Methans und Athans.** Hunde, deren Fettgeh. der Leber vor der Narkotisierung bestimmt worden war, wurden mit verschiedenen Chlorderiv. des Methans u. Athans narkotisiert, nach einiger Zeit getötet u. die Leber nochmals chem. wie histol. auf ihren Fettgeh. untersucht. Während *Chlf.*, *Tetrachlorkohlenstoff* eine Verfettung der Leber hervorriefen, veränderten *Dichlormethan*, *Äthylendichlorid*, *Athylidenchlorid* u. *Hexachloräthan* den Fettgeh. der Leber nicht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 134. 168—72. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.)  
MAHN.

**M. Kochmann, Über die Möglichkeit gewerblicher Vergiftungen mit Äthylendibromid.** Verss. an Tieren u. an Menschen weisen darauf hin, daß Äthylendibromid, selbst wenn es in verhältnismäßig geringen Konz. eingeatmet wird u. auf die sichtbaren Schleimhäute einwirkt, eine Substanz ist, die bei chron. Zufuhr lokale Reizung u. resorptive Stoffwechselstörungen, vielleicht auch Entartung der parenchymatösen Organe, hervorbringen kann. Die Todesursache dürfte in einer Schädigung der Zirkulation, sowie in einer sekundären zentralen Lähmung des Nervensystems zu suchen sein, der gewisse Krampferscheinungen vorangehen. Die große Schädlichkeit des Äthylendibromids, selbst in Konz. von 0,005% in der atmosphär. Luft, mahnt beim Arbeiten mit dieser Substanz zu größter Vorsicht. (Münch. med. Wchschr. 75. 1334—36. Halle, Univ.) Fk.  
FRANK.

**Andrew F. Mc Bride, New Jerseys Erfahrungen mit Benzolvergiftung.** Die Wirkg. der Vergiftung, ihre Erkennung u. die Mittel zu ihrer Vermeidung sind besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 558—60.)  
SÜVERN.

**L. van Itallie und U. G. Bylisma, Ein Fall von Scopolamin-Blausäurevergiftung.** (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 468—77. — C. 1928. II. 693.)  
FRANK.

**Viktor Schilling, Über einen als Herzfehler erscheinenden Fall von „Innenkörperanämie“, aufgedeckt als chronische Antifebrinvergiftung und Coffeinsucht.** Bei einer Patientin, die jahrelang an einer mit Cyanose, Anämie einhergehenden Erkrankung litt, wurde diese Erkrankung durch den Nachweis von Innenkörperchen der roten Blutkörperchen, Methämoglobinämie u. genaue Beobachtung als eine chron. Antifebrincoffeinvergiftung aufgeklärt, die in einer Gewöhnung an diese Mittel u. einer Sucht nach ihnen begründet war. (Ztschr. klin. Med. 108. 709—36. Berlin, I. Med. Klinik.)  
MEIER.

**Karl H. Erb, Kohlensäureinhalation zur Anregung des Atemzentrums bei Alkaloidvergiftungen.** Vf. empfiehlt bei Alkaloidvergiftungen CO<sub>2</sub>-Inhalation, besonders in den Fällen, bei welchen *Lobelin* versagt hat. Beschreibung eines Falles von relativer Scopolamin-Morphiumüberdosierung mit Lähmung des Atemzentrums, in dem bei Versagen von *Lobelin* CO<sub>2</sub>-Insufflation in die Trachea lebensrettend wirkte. (Münch. med. Wchschr. 75. 1376—77. Barmen, Städt. Krankenanstalten.)  
FRANK.



**Rudolf Fleckseder**, *Intrakardiale Anwendung von g-Strophantin gegen Kollaps und Koma bei akuten Vergiftungen*. Die intrakardiale Injektion von *Purostrophan* kann in solchen Fällen von Herzkollaps, der durch eine akute Schädigung (Vergiftung mit Morphin, Lysol usw.) am sonst gesunden Herzen bedingt ist, lebensrettend sein. Bei schon geschädigtem Herzen, z. B. Herzfehler, ist diese Wrkg. meist nicht zu erzielen. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1253—55.) MEIER.

**Ernst Heinrich Michalowsky**, *Die Behandlung des Röntgenkaters mit Ephetonin*. Das *Ephetonin* erwies sich als wirksames Mittel zur Bekämpfung des Röntgenkaters. (Münch. med. Wchschr. 75. 1336. Königsberg i. Pr., Univ.) FRANK.

C. Heymans et L. Remouchamps, *Contribution à la pharmacodynamie et à la physiologie du coeur. Action centrale et réflexe de l'adrénaline et de la pression circulatoire sur la fréquence du coeur*. Bruxelles: «L'Avenir» 1927. (33 S.) 8°. Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de médecine de Belgique. T. XXXIII, 6° fasc.

A. K. M. Noyons, *Grepen van de ontwikkeling onzer kennis van het metabolisme*. Utrecht: Nijmegen, Dekker & van de Vegt en J. W. van Leeuwen. (32 S.) 8°. fl. —75.

## G. Analyse. Laboratorium.

L. Fresenius, *Genauigkeitsgrenzen und Bedeutung der Probenahme in der chemischen Analyse*. (Metall u. Erz 25. 395—400. Berlin.) LÜDER.

N. Ketow, *Ein neuer Bürettentyp zur volumetrischen Analyse*. Um die Ungenauigkeiten, die in den für volumetr. Analysen gebräuchlichen Büretten durch Berührung der Fl. mit dem Gummi des Quetschhahnes oder mit dem Hahnfett eintreten können, zu beseitigen, schlägt Vf. einen neuen Bürettentyp ohne Kautschuk u. ohne Glashahn vor. Das Ausfließen der Fl. wird mittels eines speziellen Stöpselhahnes reguliert, der im oberen Teil der Bürette angebracht ist. (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 355—57. [russ.]) GOINKIS.

H. L. Watson und H. Abrams, *Thermoelektrisches Messen von Temperaturen über 1500°*. Die gebräuchlichen Methoden zur Messung von Temp. zwischen 1000 u. 2000° werden kurz beschrieben. Bisher wurden Temp. bis etwa 1400° thermoelekt., oberhalb dieser Temp. aber im allgemeinen mit opt. oder Strahlungspyrometern bestimmt. Für gewisse Anwendungsgebiete sind thermoelekt. Pyrometer erwünscht, mit denen man Messungen im Temp.-Bereich oberhalb 1500° ausführen kann; verschiedene Arten von Thermoelementen sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden. Für Messungen, die oberhalb 1700° in einer C u. Si enthaltenden Atmosphäre auszuführen sind, erweist sich ein Thermoelement aus Wolfram u. Graphit als brauchbar. Dessen Konstruktion, charakterist. Daten u. Anwendungsweise werden erläutert. Thermolemente dieser Art zeigten bei wochenlangem Gebrauch keine oder nur geringe Abweichungen von der Originalkalibrierung, sowie in vielen Fällen eine größere chem. Widerstandsfähigkeit als Pt. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 13 Seiten Sep. West Lynn, Mass.; Thomson Research Lab., General Electric Co.) STAMM.

Ezer Griffiths und J. H. Awbery, *Messung von Flammentemperaturen*. Vff. erörtern zwei neuartige, von ihnen zur Messung der Temp. gleichartiger Flammen benutzte Methoden. Bei der einen wird ein Draht aus strengfl. Metall einmal elektr. im Vakuum u. dann in einer Flamme erhitzt, in beiden Fällen das Verhältnis zwischen Temp. u. Wärmestrom mit opt. Pyrometer ermittelt. Bei dem zweiten Verf. wird ein Lichtstrahl einer weißglühenden Kugel aus W-Metall durch eine Flamme hindurch in den Schlitz eines Spektroskops geworfen, dann Na bzw. Li in die Flamme eingeführt; durch Regelung der Temp. der W-Kugel können die auf einem im Hintergrund befindlichen fortlaufenden Spektrum entstehenden hellen oder dunkeln Linien eben zum Verschwinden gebracht werden. (Gas Journ. 183. 596.) WOLFFRAM.

I. Postowski und E. Titow, *Über ein Laboratoriumsperforator*. Es wird ein Extraktionsapp. beschrieben, der erlaubt, kolloidale Lsgg. oder Emulsionen mittels schwerer Fl., wie z. B.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  u. a., ununterbrochen automat. u. quantitativ zu extrahieren. Der App. ist einfach u. billig. (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 359—60. [russ.]) GOINKIS.

Alex. Guthrie, *Ein automatischer Zeitregulierhahn für längeres Erhitzen usw.* Alles was zu der Zusammenstellung gebraucht wird, ist ein billiger Wecker, am besten mit 2 Löchern im Weckerdreher, ein gewöhnlicher Haushaltsgashahn u. ein Stück



Messingrohr 25 × 1,3 cm. Zur angegebenen Zeit wird dann die Gaszufuhr vom Wecker abgestellt. (Journ. Soc. chem. Inst. 47. T 202.) WILKE.

**W. Clerc**, *Die Methode der Schiffe in ihrer Anwendung auf das Studium der Mikrostruktur von Kohle, Knochen und Holzfasern.* (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 265—79. [russ.]. — C. 1928. I. 1206.) GOINKIS.

**Noboru Watanabe und Monsuke Imaizumi**, *Bestimmung der Länge des internationalen Meters in Wellenlängen der roten Cadmiumlinie.* (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 350—53.) K. WOLF.

**C. E. Wynn-Williams**, *Die Anwendung eines Röhrenverstärkers zur Messung von Röntgenstrahlen- und photoelektrischen Erscheinungen.* Es wird die Konstruktion eines Röhrenverstärkers mit 2 Röhren in Kompensationsschaltung mitgeteilt. Die Verstärkungszahl ist mit  $10^5$  angegeben u. die Brauchbarkeit des App. zur Verstärkung von Strömen von  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  wird geprüft. (Philos. Magazine [7] 6. 324 bis 334.) KLUMB.

**H. v. Halban und E. Zimpelmann**, *Über die Anwendung der photoelektrischen Spektrophotometrie auf die Mikroanalyse.* Versuchsanordnung u. Leistungsfähigkeit der photoelektr. Feincolorimetrie sind bereits in mehreren früheren Veröffentlichungen besprochen worden (vgl. z. B. v. HALBAN u. EISENBRAND, C. 1927. II. 1982). Die Methode wird in dieser Arbeit auf zwei Fälle angewandt, in denen sich der zu bestimmende Stoff durch eine Rk. in einen solchen überführen läßt, der sehr stark in einem Spektralgebiet absorbiert, in dem die übrigen anwesenden Stoffe sehr schwach (am besten gar nicht) absorbieren, nämlich auf die Best. von Eisen als Ferri-Ion mit Rhodanid, u. von Titan als Superoxyd, wobei in 50 ccm Lsg. 0,001 mg Fe bzw. 0,01 mg Ti auf 1% genau bestimmt werden können, während der qualitative Nachweis noch für 0,000 02 mg Fe bzw. 0,000 01 mg Ti gelingt. Die Bestst. der Konz. werden durch „Eingabeln“, d. h. Interpolieren zwischen den Werten von Lsgg. mit bekannter Konz. ausgeführt. Bei diesem Verf. ist man unabhängig davon, ob die Rk., die den gefärbten Stoff erzeugt, quantitativ verläuft oder nicht, bzw. ob die Menge des gefärbten Stoffes der des zu bestimmenden Stoffes proportional ist, d. h. ob das BEERSCHE Gesetz gilt. Das „Eingabeln“ wird wesentlich erleichtert durch Benutzung eines GOLDBERGSCHEM Graukeils (vgl. v. HALBAN u. SIEDENTOPF (C. 1923. II. 790). (Ztschr. Elektrochem. 34. 387—93. Frankfurt a. M.) STAMM.

**J. Pinte**, *Das Photocolorimeter T. C. B.* Beschreibung des Photocolorimeters T. C. B. u. des Arbeitens mit dem App. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 517—25. 637—47.) SÜVERN.

**Ludwig Köhler**, *Über die neue, vereinfachte Methode zur  $p_H$ -Messung.* Vf. beschreibt die Tüpfelapp. nach TÖDT u. die App. zur elektrometr. Messung der  $[H^+]$  nach THRUN u. TÖDT u. ihre Anwendung. Die App. werden von der Firma STRÖHLEIN u. Co., Braunschweig, geliefert. (Wchbl. Papierfabr. 59. 1040—42. Düsseldorf.) BRAUNS.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**G. G. Kandilarow**, *Die gravimetrische Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid unter Verwendung von Membranfiltern.* Der Hauptfehler der üblichen Best. von F unter Mitfällung von  $CaCO_3$  (zur besseren Filtrierbarkeit des  $CaF_2$ ) liegt darin, daß in der essigsauren Lsg. des Nd. immer freie HF enthalten ist, von welcher im Laufe des Verdampfens — begünstigt durch die  $CO_2$ -Entw. — eine beträchtliche Menge verdunstet. Durch Anwendung von Membranfiltern wird aber das Mitfallen von  $CaCO_3$  unnötig gemacht. Man scheidet die HF in einer von  $CO_3$ “ oder anderen durch  $Ca^{++}$  fallbaren Ionen freien Lsg. durch wss.  $CaCl_2$  (0,027 Mol pro l) ab, indem man zunächst k. verd.  $HNO_3$  bis zum Beginn des Farbumschlages von Methylrot zusetzt, gel.  $CO_2$  durch gelindes Erwärmen vertreibt, nochmals einige Tropfen  $HNO_3$  bis zur eintretenden Rotfärbung zugibt, mit  $CaCl_2$  fällt, das entstandene  $CaF_2$  durch ein Membranfilter filtriert, dieses in einem  $CaCl_2$ -Vakuuexsikkator mit 2 Föhnen unter Krystallisierschalen trocknet, den Nd. vorsichtig vom Membranfilter in den Tiegel überführt u. im elektr. Ofen 30—40 Min. bei etwa  $500^\circ$  glüht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1667—71. Sofia, Univ.) BLOCH.

**Hans Rathsburg**, *Cerisalze für die quantitative Analyse: Bestimmung von Antimon neben Arsen.* Bei der auf der Oxydation dreiwertiger Sb- bzw. As-Lsgg. durch Ceric-sulfat bei Zimmertemp. beruhenden titrimetr. Methode wird zunächst Sb bestimmt, wobei der Endpunkt der Oxydation durch Farbumschlag von Indicatoren (Methylenblau, Kongorot, Methylorange, Methylrot) oder durch einen Knick in der Titrations-



kurve bei der elektrometr. Best. — ausgeführt unter Zuhilfenahme von Hg/HgSO<sub>4</sub>-2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektroden — angezeigt wird, worauf dann As durch weitere Titration mit KBrO<sub>3</sub>-Lsg. oder durch Titration mit der Cerilsg. bis zum Auftreten des Potentialsprungs bestimmt wird. Bei Sb-reichen Legierungen (Handelsantimon) nimmt man 0,1 g Einwaage u. zur Titration eine  $\frac{1}{20}$ -n. Cerilsg., bei Sb-armen Legierungen (z. B. Antimon-Blei) 0,4 g Einwaage u.  $\frac{1}{100}$ -n. Cerisulfatlsg. Die Titerstellung der Lsg. erfolgt beim Indicatorverf. mit eingestellter Brechweinsteinslg., beim elektrometr. Verf. durch Festlegung der Titrationskurve mit MOHR'schem Salz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1663—65. Nürnberg, Lab. d. Rhein.-Westf. Sprengstoff-A.-G.) **BLOCH.**

**G. Ettisch und K. Joachimsohn, Beitrag zur Na-Ionenkonzentrationsbestimmung mittels einer Na-Amalgamelektrode.** Es wird eine gegenüber den bisher verwendeten Apparaturen (vgl. z. B. OSTWALD-LUTHER, Physikochem. Messungen, 4. Aufl., S. 471) vereinfachte u. verbesserte Anordnung zur Best. der Konz. von Na-Ionen mit einer Amalgam-Konz.-Kette des Schemas: Na-Amalgam/NaCl-Lsg./KCl gesätt./KCl gesätt. HgCl/Hg beschrieben u. durch eine Reihe von Abbildungen erläutert. Diese Anordnung gestattet u. a., die von Zeit zu Zeit wegen der allmählich einsetzenden H<sub>2</sub>-Entw. notwendige Erneuerung der Oberfläche des Amalgams in einfacher Weise vorzunehmen; ebenso kann die durch die Berührung mit dem Amalgam alkal. werdende Lsg. leicht durch frische Lsg. ersetzt werden, was unbedingt notwendig ist, wenn man überhaupt zu reproduzierbaren Resultaten gelangen will. Um ferner mit kleinen Mengen von Lsg. auszukommen, wird die Ableitung zur Kalomelektrode möglichst nahe der Berührungsstelle von Amalgam u. Elektrolyt vorgenommen. Die Brauchbarkeit der Elektrode wird durch Messungen an NaCl-Lsgg. von bekannter Konz. bewiesen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 404—06. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) **STAMM.**

**Wm. Kuebler, Wm. Shaneman, J. Gallagher und B. Ingram, Analyse korrosionsbeständiger Stähle.** Der Gesamt-C wird durch Verbrennung u. U. mit Bleioxyd bestimmt, für den Graphit-C wird keine Analyse angegeben. Zum Inlöslichbringen zur Mn-Best. benutzt man bei hoch Cr-niedrig Ni-Legierungen 1:4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hoch Cr-hoch Si-Legierungen 1:4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter zeitweisem Zusatz von wenig HF u. bei hoch Cr-hoch Ni-Legierungen Zusatz von 10 cem konz. HNO<sub>3</sub> u. zeitweise von einigen Tropfen HF. Zur Mn-Best. werden je nach dem Geh. 1—2,5 g gelöst, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert, verd., beinahe mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert u. in einem Meßkolben mit ZnO-Emulsion vollständig neutralisiert, bis zur Marke verd., geschüttelt usw. Ein Teil wird abfiltriert, eine bestimmte Menge des Filtrates mit 40 cem folgender Lsg. gekocht: 10 g AgNO<sub>3</sub>, 2540 cem W., 800 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 160 cem HNO<sub>3</sub>, mit Ammoniumpersulfat gekocht, abgekühlt u. mit Arsenit-Lsg. wie beim reinen C-Stahl titriert. — Zur P-Best. löst man 2 g in 75 cem 1:1 HNO<sub>3</sub>, gibt zeitweise einige Tropfen HF hinzu, u. stellt fest, ob alles Cr in Lsg. ist. Hierauf wird mit W. verdünnt, mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert, reduziert usw. — Die S-Best. ist schwierig, es werden die Erfahrungen mit den einzelnen Methoden kurz mitgeteilt. — Zur Si-, Ni- u. W-Best. wird die Probe (1—2 g) in 50 cem 1:1 HCl gelöst, zur Trockne eingedampft, mit konz. HCl aufgenommen, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert u. schließlich die SiO<sub>2</sub> ermittelt. Bei W muß die Lsg. zuerst oxydiert u. dann zur Trockne eingedampft werden. Ni wird im Filtrat mittels Dimethylglyoxim bestimmt. — 0,5—1 g werden zur Cr-Best. in 40 cem 1:4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert u. bis zum Ausscheiden von Salzen eingedampft. Nach dem Abkühlen wird in 250 cem W. aufgenommen, gekocht, 10 cem AgNO<sub>3</sub>-Lsg. u. dann Ammoniumpersulfat zugegeben. Ist die Oxydation beendet, so wird durch mit 5 cem 1:1 HCl u. 5 Min. langes Kochen reduziert. Hierauf wird unter Zusatz von 40 cem 1:3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ferro-Ammoniumsulfatlsg. elektrometr. titriert. Abänderungen dieser Methode bei besonderer Zus. des Metalles sind angegeben. — V wird elektrometr. ebenfalls mit Ferro-Ammoniumsulfat titriert. Zur Cu-Best. wird der Stahl wie bei der Cr-Best. gelöst u. nach starker Dampfentw. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegeben. Mo soll sich am besten als Bleimolybdat bestimmen lassen. Die angegebenen Verf. sind solche wie sie täglich im Betriebslaboratorium ausgeführt werden. (Chemist-Analyst 17. Nr. 3. 6—8. Philadelphia [Pa.], Westinghouse Electric & Manf. Co.) **WILKE.**

**A. T. Etheridge, Die Vanadiumbestimmung im Stahl.** Das Verf. besteht kurz in der Entfernung des Fe u. anderer störender Metalle, so daß eine V-Lsg. zurückbleibt, in der es durch gewöhnliche KMnO<sub>4</sub>-Titration bestimmt werden kann. Dies kann in 2 Operationen ausgeführt werden: Entfernung des Fe als Chlorid durch die Ätherextraktion u. daran anschließend die Fortschaffung des Restes der störenden Metalle



mittels Elektrolyse über einer Hg-Kathode. Dabei entstehen keine schwer zu handhabenden Ndd. wie in der von CAIN vorgeschlagenen Methode (Bulletin Bureau of Standards Nr. 161), in der überschüssiges  $\text{CdCO}_3$  zum Fallen von V aus der  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. angewendet wird. Cr wird dabei auch gefällt, was bei hoch-Cr-haltigen Stählen ein Nachteil ist. Vf. hat aber die elektrolyt. Reinigung der Lsg. nach CAIN mit kleinen Änderungen angewandt, insbesondere ist der Spezialapp. von CAIN für ein übliches weiteres Becherglas von 800—1000 ccm Inhalt abgeändert worden, das eine Hg-Schicht von etwa 1,25 cm enthält. Die Stromzuführung wird mit Hilfe eines Pt-Drahtes am Boden des Gefäßes ausgeführt. — Nach der bekannten Ätherextraktion enthält die Lsg. neben V, etwas Fe u. mit Ausnahme von Mo alle Legierungsmetalle des Stahles. Zur Oxydation irgendwelcher organ. Substanz von der Ätherbehandlung werden wenig  $\text{HNO}_3$  u. dann 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben u. bei einer möglichst niedrigen Temp. bis zum Erscheinen von Dämpfen eingedampft. Nach dem Abkühlen werden die Sulfate in 100 ccm W. gelöst, die  $\text{SiO}_2$  durch Abfiltrieren entfernt, mit 50%  $\text{NH}_3$  neutralisiert u. mit 15 Tropfen 25% $_{10}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  sauer gemacht. Die Fl. wird dann in den elektrolyt. Behälter getan, 1 g Hydrazinsulfat zugegeben u. die Elektrolyse bei 4 Amp. mit rotierender Pt-Netz-anode ausgeführt. Cr ist das am schwersten zu entfernende Metall. Es ist festgestellt worden, daß 0,75 g der größte Betrag ist, der in einem Tag entfernt werden kann. Während der Elektrolyse ist es notwendig, mit 50% $_{10}$   $\text{NH}_3$  die gebildete Säure zu neutralisieren, doch darf nicht zu viel  $\text{NH}_3$  angewandt werden. Die Elektrolyse dauert 6 Stdn. Dann wird die Lsg. durch Abhebern mittels eines Kunstgriffes quantitativ abgelassen u. Spuren von gelöstem Hg mittels  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt. Es folgt hierauf die eigentliche Titration. Zum Schluß wird das Verh. einiger Stahlsorten bei dieser Analyse behandelt. (Analyst 53. 423—28. Woolwich, Royal Arsenal.) WILKE.

**Ignacij Majdel**, *Eine Modifikation der quantitativen Bestimmung des Zinks nach Schneider-Finkener*. Die schwefelsaure Lsg., die höchstens 0,2—0,3 g Zn enthält, wird mit Ammoniak neutralisiert, eventuell unter Zufügung filtrierten Ammonsulfats. 8 ccm 0,5-n. Schwefelsäure werden zugegeben u. die Lsg. auf 300 ccm aufgefüllt. Bei 70° wird  $\text{H}_2\text{S}$  (2 Blasen pro Sekunde)  $\frac{1}{2}$  Stde. lang eingeleitet, nach 1-std. Stehen filtriert. Der gewaschene Nd. wird im Rosetiigel mit Schwefel im Wasserstoffströme bei Rotglut geüht. (Arhiv Hemiju Farmacijü Zagreb 2. 127—36. Ljubljana, Chem. Inst. d. Univ.) WEINREB.

**Arakel Tschakirian**, *Titrimetrische Bestimmung der Germaniumsäure, Untersuchungen einiger Hydrate der Säure und ihrer Salze*. I. Die durch Kochen von  $\text{GeO}_2$  mit W. erhaltene wss. Lsg. mit 0,6—0,8%  $\text{GeO}_2$  verbraucht bei der Titration mit Alkali (Phenolphthalein)  $\frac{2}{5}$  Äquivalente. Bei Zusatz von Mannit (20 g auf 10 g  $\text{GeO}_2$ ) oder anderen hydroxyreichen organ. Verb. lassen sich stabile Lsgg. mit 1%  $\text{GeO}_2$  gewinnen, bei deren Titration auf 1 Ge 1 NaOH kommt. In Ggw. von starken Elektrolyten ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  u. a.) in hohen Konz. entspricht dagegen 1 Ge 2 NaOH. — II. Die Verb. Mannit- $\text{GeO}_2$  setzt aus  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$   $\text{J}_2$ -frei, wobei auf 1 Ge 1 At. J kommt; Rk.-Dauer 3 Stdn. In Ggw. starker Elektrolyte ist die J-Menge verdoppelt; Rk.-Dauer 12 Stdn. Zur Best. des  $\text{GeO}_2$  in Ggw. starker Säuren entfernt man letztere durch  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ , entfärbt die Lsg. genau mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , setzt Mannit zu u. titriert nach 3 Stdn. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — Vf. nimmt an, daß in wss. Lsg. bei Abwesenheit von Mannit oder starken Elektrolyten das Hydrat  $[\text{Ge}_2\text{O}_{11}]_n\text{H}_2$ , in Ggw. von Mannit oder  $\text{CaCl}_2$  Komplexe  $[\text{Ge}_2\text{O}_{11}(\text{Mannit})_n]_n\text{H}_2$

(n mindestens 2) bzw.  $[\text{GeO}_3]_n\text{CaCl}_2$  existieren. Die ll. Alkalisalze der Mannogermaniumsäure sind hydrolysebeständig. Die Säure selbst wirkt nicht auf das polarisierte Licht, das Na-Salz ist rechtsdrehend. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 229—31.) KRÜGER.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Faustino Garcia**, *Untersuchungen über quantitative, pharmakologische Differenzierung der Solanazeenalkaloide*. Die 3 Solanazeenalkaloide Atropin, Hyoscyamin u. Scopolamin wurden daraufhin untersucht, ob in der Ergänzungsfähigkeit mit Ä. zur Vollnarkose charakterist. Unterschiede zu beobachten waren. Als Testobjekte dienten Mäuse. Es wurden die Schwellenkonz. für Vollnarkose u. Ä. wie die Zeiten bis zum Eintritt dieser bei Schwellenkonz. u. überschwelligen Konz. ermittelt. Es wurden subletale Dosen der Alkaloide u. nach 30 Min. (optimales Zeitintervall für maximale Wrkg. liegt zwischen 30—60 Min.) 0,25 ccm Ä. in 5 l Luft gegeben. Die Vers. ergaben, daß Atropin die stärkste synergist.-narkot. Wrkg. mit nichtnarkot. Ä.-Konz.



gibt, daß Hyoseyamin an zweiter u. Scopolamin an dritter Stelle steht. Der Vf. zeigte weiterhin, daß sich die Ergebnisse in Kombination mit einer chem. Best. des Gesamtalkaloidgeh. dazu benutzen lassen, den Gesamtalkaloidgeh. in seine einzelnen Bestandteile zu differenzieren, da sich je nach der Einwaage von Alkaloidgemenge durch An- oder Abwesenheit der synergist.-narkot. Wrkg. mit nachfolgender Darreichung einer nichtnarkot. A.-Dosis die Art des verwendeten Alkaloides angeben läßt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 134. 149—54. München, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

**Werner Seidel**, *Die Blutzuckerbestimmung in der ärztlichen Praxis*. Vf. verwendet seit Jahren mit gutem Erfolge zur Serienbest. des Blutzuckers in der ärztlichen Praxis die Methode von HAGEDORN-JENSEN. (Münch. med. Wchschr. 75. 1630—31. Chemnitz.) FRANK.

**A. A. Hymans v. d. Bergh** und **A. J. Hyman**, *Studien über Porphyrin*. Ein Fall von kongenitaler Porphyrinurie wird eingehend untersucht. Bei typ. klin. Bild wurde in Harn u. Kot große Mengen Porphyrin nachgewiesen, ebenso in Serum. Die Methode des Nachweises war die spektroskop. Unters., die später durch eine Spektroskopie in Woodschem Licht ersetzt wurde, die wesentlich empfindlicher ist u. noch Mengen von  $\frac{5}{1000}$  mg Porphyrin nachzuweisen gestattet. Aus Urin u. Kot wurden die Methylester der Porphyrine isoliert, die Absorptionsspektren weichen etwas von den von H. FISCHER angegebenen für Uro- u. Koproporphyrin ab. Die Best. der Carboxylgruppen ergab 4. Bei einigen Personen, die kleine Dosen Pb erhalten hatten, u. bei einem Fall von Bleintoxikation konnte einige Zeit nach Zufuhr von Pb Porphyrin im Harn in größeren Mengen nachgewiesen werden. Doch fand sich niemals Porphyrin im Blutserum, während es in den roten Blutkörperchen in reichlicher Menge vorhanden war. Der Nachweis im Blut gelingt nach Extraktion mit Eisessig-Essigäther u. Überführen in HCl-Lsg. leicht durch die rote Fluoreszenz u. die Spektroskopie in Woods Licht. Auch beim n. Menschen konnte mit dieser Methode Porphyrin im Urin nachgewiesen werden. Bei fiebernden u. schwerkranken Menschen fand sich meist reichlich Porphyrin im Harn, doch wurde im Serum niemals Porphyrin gefunden. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1492—94. Utrecht.) MEIER.

**Ernst Dietrich** und **Gerhard Wüllenweber**, *Die Essigsäureanhydrid-Schwefelsäureprobe (Boltz) im Liquor cerebrospinalis*. Zur Ausführung der Probe werden 0,3 cem Essigsäureanhydrid u. 0,8 cem konz.  $H_2SO_4$  zu 1 cem Liquor tropfenweise u. unter Schütteln hinzugegeben. Nach 5 Min. wird die Färbung auf weißem Hintergrund geprüft. Der Liquor von Normalen bleibt farblos oder färbt sich, was meist erfolgt, gelb- bis gelbbraun. Bei organ. Nervenleiden färbt sich der Liquor hell- bis dunkelviolett, in seltenen Fällen gelb. Die Probe ist empfindlich, aber nicht überempfindlich, da kein sicher normaler Fall positiv, also mit violetter Farbe reagierte. (Klin. Wchschr. 7. 1739—40. Köln-Lindenburg, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

**F. V. v. Hahn**, *Kolloidchemische Harnuntersuchungen*. I.—VI. Mitt. I. *Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Harns von seinem spezifischen Gewicht*. II. *Über die Beziehung von Oberflächenspannung zur Menge, Farbe, Drehung und dem Carbamidgehalt des Harns*. III. *Über die Oberflächenspannung des Harns und Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit*. IV. *Die Beziehung des Kolloidgehaltes des normalen Harnes zu seiner Oberflächenspannung und Viscosität*. V. *Werden die oberflächenaktiven Substanzen durch den Harn in einem regelmäßigen Tagessturnus ausgeschieden?* VI. *Die Beziehung der Viscosität des normalen Harns zum spezifischen Gewicht, zur Harnmenge und zur Drehung der Polarisationsenebene*. Das Wesentliche der Unters. ist bereits C. 1926. I. 2818 mitgeteilt worden. (Biochem. Ztschr. 178 [1926]. 245—69. 277—85. Hamburg, Eppendorfer Krankenhaus.) PELÜCKE.

**Chr. Duschkow Kessiakow**, *Eine chemische Reaktion für Eiter im Harn*. Zu 6—7 cem Harn setzt man im Reagensglase 3—4 Tropfen  $NH_3$  u. neigt das Reagensglas einige Male, ohne zu schütteln. Dann fügt man 1,5—2 cem Perhydrol hinzu u. beobachtet den Harn, ohne zu schütteln, von 10 Sek. bis zu 1 $\frac{1}{2}$  Min. Enthält der Harn Eiterkörperchen, so wird das Perhydrol gespalten u. es tritt Schaumbldg. ein. Die Rk. ist positiv, wenn sich in obiger Zeit wenigstens 1 mm Schaum, u. zwar auf der ganzen Oberfläche des Harns bildet. Stammt der Harn von einer Frau, so ist zu berücksichtigen, daß jeder Frauenharn etwas Eiterkörperchen enthält, deren Ggw. eine kleine Schaumbldg. zeigen würde, die aber nicht als patholog. zu betrachten ist. Bei größerer Schaumbldg. kann auch bei einem Frauenharn von einer Pyurie gesprochen werden. Bluthaltiger Harn, der auch eine positive Rk. zeigt, kann leicht an seiner Farbe erkannt werden. (Münch. med. Wchschr. 75. 1341—42. Sofia, Univ.) FRANK.



**H. Bierry und L. Goiran**, *Mikrobestimmung der Glucose. Anwendung zur Bestimmung des Leberglykogens.* (Vgl. C. 1928. II. 1132.) Mit Hilfe der neuen Methode kann man Mengen von 0,10 mg bis 9 mg Glucose bestimmen. Sie besteht darin, daß man während 6 Min. auf dem kochenden Wasserbad 3 ccm des Leberfiltrats mit 6 ccm alkal. Cu-Lsg. erhitzt u. dann das gebildete Oxydul nach BERTRAND bestimmt. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 253—55.) REWALD.

**Lathan A. Crandall**, *Thiocyanat als Ursache von Irrtümern bei der Eisenchloridprobe für Milchsäure, mit einer Methode zur Eliminierung des Thiocyanats.* Das im Speichel häufig vorkommende u. auch im Magen sezernierte KCNS gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine ähnlich braune Färbung wie Milchsäure u. damit eine Täuschung beim Nachweis der Milchsäure im Magensaft. Zusatz von HgCl<sub>2</sub> in gesätt. Lsg. verhindert die Störung. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1046—1147. Chicago, Dep. of Physiol. Univ. of Wisconsin.) MEIER.

**C. Goroney**, *Der Nachweis von Nitriten bei der forensischen Beurteilung der Schußverletzungen.* Bei der gerichtlichen Beurteilung von Schußverletzungen empfiehlt Vf. den Nachweis von Nitriten aus Schwarzpulver u. rauchschwachem Schießpulver bzw. deren Rückständen mittels LUNGES Reagens. Vorherige Auflösung am besten durch Behandlung mit alkoh. KOH ist erforderlich. Die Methode ist höchst spezif., sie gibt durch ihre große Empfindlichkeit eine Möglichkeit mehr, bei zweifelhaftem Nahschuß u. vor allem bei gewissen Fernschüssen den Einschuß vom Ausschuß zu unterscheiden: Meist genügen die geringen Pulvermengen, die am Projektil haften u. im Einschuß abgestreift werden, für eine positive Rk. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 11. 482—86. Königsberg, Univ.) FRANK.

**Hans Kaiser**, *Ein neuer Vorschlag zur Gehaltsbestimmung von Liquor Cresoli saponatus.* Das vorgeschlagene einfache Verf. beruht auf der direkten Dest. des *Liquor Cresoli saponatus* aus einem Fraktionskolben bis zu 205 bis 206° in ein direkt vorgelegtes, in Zehntelkubikzentimeter untergeteiltes Rohr. Zwischen 100 u. 125° geht der wss. Anteil, vermischt mit etwas Kresolen, über, dann plötzliche Temp.-Erhöhung auf 195 u. 200°, wobei bei einem guten Präparat nur ganz wenig abdest., woraus ersichtlich ist, daß Phenol (178—182°) u. o-Kresol (188°) höchstens in Spuren vorhanden sind. Bei 205° u. 206° gehen die noch vorhandenen Kresole beinahe quantitativ über. Es darf nicht über 210° erhitzt werden. In dem graduierten Rohr wird die Anzahl ccm des Gesamtdestillats abgelesen. Nach dem Aussalzen scheidet sich die Kresolschicht ab, u. ihre Menge in ccm abgezogen vom Gesamtdestillat ergibt den W.-Geh. Von 100 ccm *Liquor Cresoli saponatus* soll der W.-Geh. höchstens 10—13 ccm, die Kresolschicht mindestens 44—45 ccm betragen. Zur Best. der KW-stoffe werden 5 ccm öliges Destillat mit 50 ccm 8% ig. NaOH u. 5 ccm PAe. geschüttelt. Die durch KW-stoffe bedingte Vol.-Zunahme des PAe. soll nicht mehr als 0,25 ccm betragen. — Zur Best. der Fettsäuren wird nach Abdest. der Kresole der h. Seifenanteil aus dem tarierten Fraktionskolben in eine tarierte Schale gestürzt u. gewogen. Aus einer bestimmten Menge des Seifenrückstandes lassen sich z. B. nach den „einheitlichen Unters.-Methoden der Fettindustrie“ die Gesamtfettsäuren bestimmen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 68. 626—27. Stuttgart.) L. JOSEPHY.

**Peter W. Danckwortt**, *Luminescenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht.* Ein Hilfsb. beim Arbeiten mit d. Analysenlampen. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1928. (VII, 106 S.) gr. 8°. M. 6.50; geb. M. 7.80.

**Adolf Mayrhofer**, *Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte.* Tl. 2. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. 2. Die Arzneimittel organischer Natur. (X, 270 S.) M. 16.—; Lw. M. 18.40.

## H. Angewandte Chemie.

### V. Anorganische Industrie.

—, *Elektrolytische Reindarstellung von Tellur.* Krit. Bemerkungen über die elektrolyt. Reindarst. von Te. Die Arbeit von MATHERS u. TURNER (C. 1928. II. 1146) wird ausführlich besprochen. (Metallbörse 18. 1799.) K. WOLF.

**R. Nitzschmann**, *Die volumetrischen Beziehungen der Reaktion  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$  — 43 200 WE.* Es werden eine Reihe von Formeln u. Tabellen zusammengestellt, aus denen sich der Bedarf der Rk. an Luft u. O<sub>2</sub>, der Strombedarf in kW/Stdn.



u. der Wärmebedarf, bezogen auf 1 kg HNO<sub>3</sub> (100%) ergibt. (Metallbörse 18. 1799 bis 1800. Aufg.) K. WOLF.

—, *Das Ausziehen von Radium aus seinen Erzen bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten.* Die vom Bureau of Mines u. dem National Radium Institute ausgearbeitete Methode ist wie folgt: Das Erz wird zu 20 Maschen-Größe gemahlen, mit h. HNO<sub>3</sub> ausgelaugt, filtriert, sorgfältig mit NaOH neutralisiert, eine BaCl<sub>2</sub>-Lsg. zugefügt (2 lb je t Erz), dann H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so daß ein Nd. vom Ra-Ba-Sulfat erhalten wird. Das Filtrat von diesem Nd. enthält das U u. V, die als Natriumuranat u. Eisenvanadat gewonnen werden. Die rohen Ra-Ba-Sulfate werden dann mit C zu Sulfiden reduziert, mit HCl behandelt u. fraktioniert kristallisiert, zuerst als Chloride, später als Bromide. Das Endprod. enthält 50% Ra als Bromid, während das ursprüngliche Rohsulfat auf etwa 1 Teil Ra 1 Million Teile gemischtes Sulfat besaß. Beim fraktionierten Kristallisieren der Chloride ist der Kristallisationsfaktor rund 1,5, bei dem Bromiden etwa 2. (Engin. Mining Journ. 126. 406.) WILKE.

**Oesterreichische Chemische Werke Ges.**, Wien, *Wasserstoffsperoxyd.* Beim Konzentrieren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. oder Abdest. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus seinen Lsgg. oder aus Lsgg. der Perschwefelsäure oder ihrer Salze, verwendet man App., bei denen die mit den erhitzten Fll. in Berührung kommenden Teile aus Pb oder säurebeständigem Fe o. dgl. u. die mit den Dämpfen in Berührung kommenden Teile aus keram. Material, Glas oder SiO<sub>2</sub> bestehen. (E. P. 293 755 vom 4/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) KAUSCH.

**Henkel & Cie., G. m. b. H.**, Düsseldorf-Holthausen, *Reinigen von Chemikalien* (Schwz. P. 126 192 vom 16/3. 1927, ausg. 1/6. 1928. D. Prior. 24/12. 1926. — C. 1928. I. 1691.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Schwefelsäure-Kontaktanlage* (vgl. F. P. 624913; C. 1927. II. 1996), bestehend aus einer oder mehreren elektr. Nd.-Vorr. mit vorangehender oder gleichzeitiger Berieselung des Gases, die hinter dem Kontaktofen angeordnet sind u. zur Abscheidung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. Oleum u. zur Reinigung der Endgase von den letzten SO<sub>2</sub>- u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Resten dienen. (Oe. P. 110 547 vom 14/1. 1927, ausg. 10/9. 1928. D. Prior. 6/10. 1926.) M.F.M.

**Société Générale Metallurgique de Hoboken**, Hoboken-lez-Auvers, Belgien, *Verfahren zum innigen Inberührungbringen von Gasen mit Flüssigkeiten*, z. B. bei der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herst. Man sieht in dem Reaktionsraum Vorrichtungen vor, die den Gasstrom nach seinem Eintritt in den Raum aufnehmen u. in starke Wirbelung versetzen. (Aust. P. 10 368/1927 vom 14/11. 1927, ausg. 26/6. 1928.) KAUSCH.

**N. C. Dean**, Keighley, Yorkshire, *Feuerfeste Absorptionskohle.* Koks, vegetabil. Kohle o. dgl. für Respiratoren, Gasmasken usw. wird durch Behandeln mit einer Alkaliwolframatlg., der man vorteilhaft Alkaliphosphat zugesetzt hat, feuerfest gemacht. (E. P. 293 962 vom 18/6. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KAUSCH.

**Phosphorus-Hydrogen Co.**, Maine, übert. von: **Frans G. Liljenroth**, Stockholm, und **Markus Larsson**, Niagara Falls, New York, *Wasserstoff.* (A. P. 1 673 691 vom 18/9. 1923, ausg. 12/6. 1928. Schwed. Prior. 29/5. 1923. — C. 1924. I. 2625 [F. P. 565471].) KAUSCH.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Oslo (Erfinder: **B. F. Halvorsen**), *Stickstoff-Wasserstoffgemische.* (N. P. 44 486 vom 13/2. 1926, ausg. 17/10. 1927. — C. 1928. I. 2440 [F. P. 627 665].) RADDE.

**Cosmic Arts Inc.**, übert. von: **Arthur Lambert**, New York, *Aufarbeitung von natürlichen Alkalisalzen sekundären und tertiären Ursprungs.* (A. P. 1 660 561 vom 12/6. 1924, ausg. 28/2. 1928. — C. 1926. I. 1692.) KAUSCH.

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

**Hans Kühl**, *Neues über den Alit.* Vf. versucht von ihm vorgebrachte Anschauungen über den Alit durch Umformung von Strukturbildern, die JAENECKE entwickelte, zu begründen. (Vgl. C. 1928. II. 481.) (Zement 17. 1303—05.) SALMANG.

**Richard Hempel**, *Emailtechnik und Emailforschung im Lichte der Patentliteratur.* (Keram. Rdsch. 36. 599—601. Berlin.) SALMANG.

**W. N. Harrison**, **C. M. Saeger jr.** und **A. I. Krynitsky**, *Fortschrittsbericht über Gußeisen für Emailierzwecke.* Blasen auf emailliertem Gußeisen können auf 3 Ursachen zurückgeführt werden: auf falsches Email, auf falsches Herstellungsverf. u. auf die



Eisensorte. Die Unters. befaßte sich nur mit der letzteren Ursache. Nicht nur verschiedene Eisensorten, sondern auch verschiedene Wärmebehandlung desselben Eisens können Blasen hervorrufen. Die meisten Schwierigkeiten konnten durch mechan. oder chem. Entfernung einer dünnen Oberflächenhaut auf dem Gußstück beseitigt werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 595—608. Washington, Bureau of Standards.)

SALMANG.

**Walter L. Shearer**, *Die notwendige Konsistenz eines Giesschlickers*. Man kann die Viscosität von Giesschlickern nicht wie die von viscosen Fl. durch absol. Maß ausdrücken. Vf. maß deshalb die Viscosität von Schlickern in einem einfachen Rohr, das Vergleichswerte gab u. auch für Emailschlicker u. dgl. brauchbar ist. Steifheit, Ergibigkeit u. Ausgangsdruck sind die Elemente des plast. Flusses, die alle berücksichtigt werden müssen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 542—59. New Brunswick, N. Y., Rutgers Univ.)

SALMANG.

**E. C. Hill**, *Einige Versuche an Terrakottaschlickern*. Die Verglasung steigt an mit Zunahme an Feldspat u. Ton u. Abnahme an Kaolin. Rissebildg. nimmt ab mit Zunahme an Ton u. von Cornwall Stone an Stelle von Feldspat. Die weißeste Färbung wird durch Kaolin erreicht. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 260—63. Philadelphia, Pa. Conkling Armstrong Terra Cotta Co.)

SALMANG.

**L. R. Squier**, *Gelbglasuren für Terrakotta und Entwicklungsgang*. Es werden 2 Glasuren mit Rutil, BaCrO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> beschrieben. Die Abwesenheit von Ca, Mg u. viel Zn ist notwendig, um ein schönes Gelb zu entwickeln, da sie als Katalysator bei der Red. der gelben u. orange Töne zu grauen u. grünen Tönen zu wirken scheinen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 584—86. Perth Amboy, N. Y., New Jersey Terra Cotta Co.)

SALMANG.

—, *Ein neues Pigmentverfahren für die Photokeramik*. Das Verf. benutzt die lichtempfindlichen Eigg., der Chromatlagg., die zusammen mit rotem Blutlaugensalz u. Bromkali angesetzt u. in eine Gelatineschicht eingetragen werden, die auf einer Glasplatte liegt. (Sprechsaal 61. 687.)

SALMANG.

**Paul E. Cox**, *Brenn- und Schmelzöfen, Massen und Glasuren für kleine Handelsproduktion und den Unterricht*. Zeichnung u. Beschreibung von einem kleinen Brenn- u. einem Frittofen werden gegeben. Es werden Angaben über geeignete Massen gemacht, ferner über 2 Cu-Rotglasuren, die Wrkg. von Salz beim Glasieren u. über Mattglasuren. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 649—57. Ames, Iowa, Iowa State College.)

SALMANG.

**Moritz von Rohr**, *P. L. Guinands Anweisung zum Glasschmelzen*. (Ztsehr. Instrumentenkunde 48. 438—53. Jena.)

BÖTTGER.

**Wilhelm Hannich**, *Der Farbeneinzug in Hohlperlen*. Das Einspritzen der Farblsgg. u. deren Zubereitung sowie die Weiterbehandlung wird geschildert. (Glas u. Apparat 9. 173—74. Friedrichswald.)

SALMANG.

**Walter Meyer**, *Entfärbung durch Selenverbindungen*. Mit Se entfärbte Gläser geben Se an organ. Lösungsm. ab. (Sprechsaal 61. 371. Leipzig.)

SALMANG.

**Robert Twells**, *Die Wirkung von Lepidolit in einer Masse für elektrisches Hochspannungsporzellan*. Lepidolit ist ein Li-Glimmer, der oft in Glasuren u. Emailen gebraucht wird. Führt man in Porzellanen an Stelle von K<sub>2</sub>O äquivalente Mengen von Li<sub>2</sub>O ein, so steigt die Temp. des Dichtbrandes. Führt man aber an Stelle von Feldspat gleiche Gewichtsmengen Lepidolit ein, so fällt sie. Die so hergestellten Porzellane sind schön weiß u. widerstandsfähig gegen Temp.-Wechsel. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 644—48. Detroit, Mich.)

SALMANG.

**W. Back**, *Das Geseker Kreidevorkommen und seine Eignung zur Gewinnung von Naturzement*. (Zement 17. 1274—76. — C. 1928. II. 1255.)

SALMANG.

**Haegermann**, *Das Geseker Kreidevorkommen und seine Eignung zur Gewinnung von Naturzement*. (Zement 17. 856—58. 894—98. — C. 1928. II. 483.)

SALMANG.

**J.-B. Monnier**, *Über die Wahl der Rohstoffe in der Fabrikation von Pflasterziegeln*. Allgemeine techn. Ausführungen. (Céramique 31. 245—47.)

SALMANG.

**A. E. R. Westman**, *Wirkung reduzierender Gase auf die Bruchfestigkeit feuerfester Ziegel*. Es ist bekannt, daß feuerfeste Ziegel in der Hitze durch die Wrkg. reduzierender Gase geschwächt werden, was auf die Ablagerung von C an den Eiseneinschlüssen zurückzuführen ist. Zur genaueren Kenntnis dieses Vorgangs erhitze Vf. Steine bei 550 u. 1100° in Leuchtgas u. prüfte deren Festigkeit. Die hoch erhitzten Steine erlitten keine Einbuße, während die bei 550° erhitzten mürbe wurden. Der Fe-Geh. der hoch



erhitzten Steine war sogar höher als der der anderen Steine. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 633—38. Univ. of Illinois.) SALMANG.

**E. Probst** und **A. Hummel**, *Probleme des Betons und Eisenbetons*. Es wird berichtet über Unterss. der *Wasserdurchlässigkeit* von Beton in Abhängigkeit von seinem Aufbau u. vom Druckgefälle, u. über Unterss. über den Einfluß häufig wiederholter Belastungen auf Beton u. Eisenbeton. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 8—10.) RÜHLE.

—, *Zerstörung einer Eisenbetondecke durch Rostangriff der Eiseneinlagen*. Eisenbeton war mit einem Steinholzfußboden u. Linoleum bedeckt. Durch Säurebdg. wurden die Eiseneinlagen zerrissen. (Zement 17. 1288.) SALMANG.

**Hans Kühl**, *Zerstörung einer Eisenbetondecke durch Rostangriff der Eiseneinlagen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält überschüssige  $MgCl_2$ -Lauge aus dem Holzzement für die Schadensursache. (Zement 17. 1348.) SALMANG.

**Paul Müller**, *Schamottemasseeaufbereitung*. Es werden Beispiele der Organisation der Aufbereitung in verschiedenen Typen feuerfester Fabriken angeführt. (Tonind.-Ztg. 52. 1398—1400.) SALMANG.

**C. Gottfried**, *Röntgenographische Untersuchungsmethoden mit besonderer Berücksichtigung der keramischen Werkstoffe*. Zusammenfassender Vortrag über die gebräuchlichsten Methoden der Röntgenanalyse. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 445—53.) GOTTFR.

**Josef Robitschek**, *Der Gebrauch von 8-Hydroxychinolin bei der chemischen Analyse der Silicate*. Mit Hilfo dieses Reagens kann man Al u. Mg fällen u. von den anderen Basen trennen. Diese Trennung gelingt auch bei Anwesenheit von Kieselsäure, was wichtig ist, wenn diese nicht bestimmt zu werden braucht. Die Ergebnisse sind sehr genau. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 587—94. Kaznejov b. Pilsen.) SALMANG.

**Burchartz**, *Prüfung hochwertiger Portlandzemente nach den Normen*. Die Ergebnisse der Prüfung von 83 solcher Zemente werden gegeben. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 7—8.) RÜHLE.

**L. Bendel**, *Vergleichung der verschiedenen Eisenbetonbestimmungen*. Übersicht. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1796—98. 1813—15. 1828—31. 1849—50.) PFLÜCKE.

**Frederick W. Brown**, Columbus, und **Gideon, R. Austin**, Bellefontaine, V. St. A., *Geformte Massen aus Dolomit*. Gepulverter Dolomit wird in Nickelgefäßen rasch auf 780°, dann langsam auf 870° erhitzt u. das Erzeugnis, welches aus  $MgO$  u.  $CaCO_3$  besteht, in W. aufgeschwemmt, welches einen Farbstoff gel. oder in Suspension enthält. Die gefärbte M. wird mit einer Lsg. von  $MgCl_2$  behandelt u. geformt. Eisenhaltige Dolomite werden vor dem Brennen gedämpft. (Ä. P. 1 682 479 vom 10/11. 1924, ausg. 28/8. 1928.) KÜHLING.

**O. H. Berger**, Birmingham, V. St. A., *Bituminöser Straßenbelag*. Die Mischungen von mineral. Stoffen, hartem Asphalt u. hochsd. Öl gemäß dem Hauptpatent werden mit W. oder niedrig sd. Öl in solcher Menge gemischt, daß die Mischung eine hellbraune Färbung annimmt. Die dazu erforderlichen Mengen W. oder Öl betragen 3—5%. (E. P. 293 830 vom 2/7. 1928, ausg. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927. Zus. zu E. P. 257 114; C. 1927. I. 170.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**G. V. C. Houghland**, *Düngungsstudien mit Frühkartoffeln*. Vf. verwendet 7—6—5-Mischdünger, d. h. mit 7%  $NH_3$ , 6%  $P_2O_5$  (als Superphosphat) u. 5%  $K_2O$  u. verändert in diesen Mischungen die N- u. K-Quelle. Er untersucht den Einfluß von  $NaNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , Leunasalpeter, Fisch- u. Blutmehl, Harnstoff u. aktiviertem Abwässerschlamme. Unter den organ. Düngern gaben Harnstoff u. aktivierter Schlamm die höchsten Erträge, unter den anorgan. stand  $(NH_4)_2SO_4$  an der Spitze. In Mischung mit Blut- oder Fischmehl bewährten sich Leunasalpeter,  $NaNO_3$  u.  $(NH_4)_2SO_4$ . Durch vorangehende Gründüngung wurden die Ernten weiter gesteigert. Die Wrkg. der Kalidünger ergeben die Reihenfolge: Chlorid, Sulfat, 20%ig. Kalisalz. Eine doppelt so starke Mischung, also ein 14—12—10 Salz, ergab in halber Gabe dieselbe Wrkg. (Soil Science 26. 199—214. Univ. of Maryland.) TRÉNEL.

**Eduard R. Besemfelder**, *Verfahren zur chemischen Bodenkultur*. I. u. II. Vf. schlägt einen App. zur künstlichen Verregnung von Salzlsgg. vor. Es können entweder Düngesalze „verregnet“ werden oder Schädlingsbekämpfungsmittel. Durch „Verregnung“ zweier Lsgg. hintereinander z. B. von Bicarbonat u. dann von Bisulfat, soll es



möglich sein, den Boden mit naszierender CO<sub>2</sub> zu düngen, zu lockern u. die Rk.-Wärme der Pflanzenwurzel nutzbar zu machen. Ein „elektr. Aräometer“ mit einem „Prozentregler“ soll für homogene Lsg. Sorge tragen. Vf. macht ferner den Vorschlag, Waldschädlinge u. Waldbrände mit Schrapnell, die mit entsprechenden Agenzien gefüllt sind, zu bekämpfen. (Chem.-Ztg. 52. 717—19. 734—35.) TRÉNEL.

**J. Ponsard**, *p<sub>H</sub> und Bodenacidität*. Definition der (H<sup>+</sup>) u. Hinweis auf ihre Bedeutung für die Landwirtschaft. (Journ. Agricult. prat. 92. 258—59.) TRÉNEL.

**W. V. Halversen**, *Der Wert von Nitrifikationsuntersuchungen für die Beurteilung physikalisch und chemisch extrem verschiedener Böden*. Vf. untersucht die Nitrifikation von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. Blutmehl unter verschiedener Düngung u. Kalkung in zwei grundverschiedenen Böden. Der Nitratgeh. stieg mit der Kalkung. In schweren gut gepufferten Böden sind 4 Wochen Incubationszeit notwendig, um gute Vergleichswerte zu erhalten, in leichter sandigen Böden mit geringem Humusgeh. müssen geringere Mengen von stickstoffhaltigem Material angewendet werden u. die Incubationszeit ist auf 2 Wochen zu bemessen. (Soil Science 26. 221—31. Oregon Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Karl Steyer** und **Georg Eberle**, *Die Unkrautflora der Äcker und ihre Bedeutung als biologisches Reagens auf den Reaktionszustand ihrer Böden*. Vff. nehmen die Unkrautflora in Lübeck u. in der Niederlausitz statist. auf. Die Bodenrk. wird in der KCl-Aufschlammung mit dem Acidimeter nach TRÉNEL in W.- u. KCl-Auszügen u. colorimetr. bestimmt. Die Unters. zeigen, daß eine große Anzahl der sogenannten „Säure anzeigenden“ Unkräuter auch auf nichtsauren Böden vorkommen. Vorsicht ist z. B. geboten bei der Beobachtung von *Alchemilla arv.*, *Anthemis arv.*, *Raphanus raphanistrum*, *Viola tricolor* u. selbst bei *Rumex acetosella*; auch *Spergula arv.* kann nur in Verb. mit anderen Unkräutern als Leitpflanze für saure Böden gelten. Einwandfreie Leitpflanzen für saure Böden sind (saurer als p<sub>H</sub> 5,0 in KCl-Aufschlammung): *Ornithogalum umbellatum*, *Scleranthus annuus* u. auf sehr leichten Böden *Arnoseris minima*. *Tussilago farfara*, *Lamium purpureum* u. *amplexicaule* sind Leitpflanzen für nicht saure Böden. Vff. glauben, die Bodenrk. allein aus der Unkrautflora beurteilen zu können u. sind der Meinung, daß die Unkrautdiagnose nicht die „Fehlermöglichkeiten“ exakter physikal.-chem. Methoden enthält. (Arbb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. 16. 325—420. Lübeck, Landw. Vers.-Station.) TRÉNEL.

**Alfred Äslander**, *Experimente über die Ausrottung der Canadadistel, Cirsium arvense durch Chlorate und andere Mittel*. Es wurden untersucht: NaClO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, NaCNS, NaCN, NaHAsO<sub>3</sub>. Nur die Chlorate vertilgten die Distel. Sie wurden in Gaben von 200 kg NaClO<sub>2</sub> bzw. 250 kg KClO<sub>3</sub>/ha, als trockenes Salz im Herbst auf den Acker gestreut, angewendet. (Journ. agricult. Res. 36. 915—34. Cornell Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**S. Marcovitch**, *Fluorverbindungen in der Industrie, ihr Wert als Insektenvertilgungsmittel*. Als geeignetster Ersatz für Arsenverb. zum Schutz von Pflanzen gegen Insekten erweisen sich *Fluorsilicate*. Trockener Puder von Fluorsilicat u. Schwefel zeigte sich wirksamer als feuchter. Die Ggw. freier Feuchtigkeit (Tau) ist zu vermeiden. Quantitative toxikolog. Verss. mit Mosquitolarven haben gezeigt, daß Natriumfluorsilicat giftiger wirkt als Natriumarsenit u. viel giftiger als Na-Arseniat. Unl. Fluoride zeigen geringe Giftwrkg. Von organ. Säuren ist Salicylsäure am giftigsten, von Metallen Hg. Natriumfluorsilicat ist achtmal so giftig als Natriumfluorid. Cr- u. Sb-Fluoride sind giftiger als Na-Fluorid. Sowohl As als Fluorverb. sind bei Temp. über 100° wirksamer als bei tiefen Temp. (Chem. Trade Journ. 83. 117 bis 119. 141—42.) JUNG.

**P. Rischbieth**, *Zur Analyse der Nitrate*. Der Vf. beschreibt eine Methode zur Best. der Nitrate, die das Verf. von GRANDEAU-SCHLÖSING mit der Eisenmethode vereinigt, wobei Zeit gespart wird u. die beiden Verff. anhaftenden Fehler vermieden werden. (Chem. Ztg. 52. 691. Hamburg.) JUNG.

**George John Bouyoucos**, *Die Hydrometermethode in Anwendung auf eine genauere mechanische Bodenanalyse*. (Vgl. C. 1928. II. 385.) In Verb. mit der STOKESschen Formel kann die mechan. Bodenanalyse mit der Hydrometermethode exakt schnell ausgeführt werden. (Soil Science 26. 233—38. Michigan, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**J. S. Joffe** und **L. L. Lee**, *Notiz zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Böden im Bodenprofil*. Da bei der Best. des spezif. Gewichts der Böden Brocken u.



Steinchen stören, eliminieren Vff. das Gewicht der Brocken. Sie ziehen vom Gewicht des trockenen Bodens das der Brocken nach dem Sieben ab u. dividieren mit der Diffferenz der Volumina beider Anteile. Das Volumen der Steine finden sie aus ihrem Gewicht, dividiert mit 2,6. Diese reduzierte Dichte nennen Vff. das „aktive Volunggewicht“ des Bodens. (Soil Science 26. 217—19. New Jersey, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**Joseph M. Ginsburg**, *Ein Apparat zur Herstellung von ausgemessenen Blattflächen zur Gehaltsbestimmung des aufgespritzten Insektizids*. Der App. besteht im wesentlichen aus einem kreisrunden Hohlmesser, der aus den zu untersuchenden Blättern definierte Flächen mit Hilfe eines Stempels ausschneidet. Die Anzahl der vorgenommenen Schnitte wird automat. registriert. Vergleichsanalysen zeigen, daß das aufgespritzte Arseniat durch den Schnitt nicht heruntergeschabt wird. (Journ. agricult. Res. 36. 1007—09. New Jersey, Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**J. van der Plaes**, Mariaburg, Belgien, *Düngemittel*. Fein gepulverte, zweckmäßig befeuchtete Gemische von Rohphosphat, manganhaltigem Stoff, z. B. Erz, kiesel-säurehaltigem Stoff, wie Sand, Quarz o. dgl., einem alkal. reagierenden Stoff, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. gegebenenfalls Ca, werden mindestens bis zum Sintern der M. erhitzt. Die Menge der Bestandteile des Gemisches wird so gewählt, daß das Erzeugnis ein Silicophosphat der Formel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{MnO}$  in äqui-molekularem Verhältnis enthält. (E. P. 293 837 vom 12/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927.) KÜHLING.

**E. R. Stackable**, San Francisco, *Düngemittel*. Mischungen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  u.  $\text{CaSO}_4$  werden bei Ggw. von wenig W. mit  $\text{NH}_3$  behandelt. Auf 1 Molekel  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  soll nicht mehr als 1 Molekel  $\text{CaSO}_4$  u. nicht mehr als 2 Molekeln  $\text{NH}_3$  angewendet werden. Es entstehen  $\text{CaHPO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , welche durch Aus-laugen getrennt werden. (E. P. 293 942 vom 19/5. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KÜHLING.

**Antaldo Antaldi**, Italien, *Düngemittel*. Die beim Verbrennen pflanzlicher u. tier. Stoffe gebildeten Gase u. Dämpfe werden nacheinander durch eine saure u. eine alkal. Fl. geleitet u. die Erzeugnisse, gegebenenfalls nach Neutralisation, dem Gieß-wasser für Gärten zugesetzt oder zur Trockne verdampft u. als Felddüngemittel benutzt. Die Aschen der verbrannten Stoffe dienen zur Herst. der erwähnten alkal. Lsgg. Zur Absorption der bas. Bestandteile des gas- u. dampfförmigen Verbrennungs-erzeugnisses verwendet man verd.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Gemische beider Säuren. (F. P. 641 253 vom 24/8. 1927, ausg. 31/7. 1928. It. Prior. 1/5. 1927.) KÜHLING.

**Georg Blohm**, Die Kalkung der schweren Böden. (Vortr.) Berlin: Kalkverlag 1928. (30 S.) 8°. M.—60.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Harald Skappel**, *Ein neues Verfahren und einige neue Prinzipien der Metallurgie und Aufbereitung komplexer sulfidischer Erze*. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Art, die bekannten Aufbereitungsverf. nur auf Erze u. andere Bergwerksprodd. an-zuwenden, beruht das Verf. des Vfs. darauf, die Rohstoffe zunächst einem Hütten-prozeß derart zu unterwerfen, daß die entstehenden Schmelzprodd. leicht nach den Methoden der Aufbereitung weiter verarbeitet werden können. — Im Zusammenhang damit weist Vf. auf den teilweise metall., teilweise unmetall. Charakter der Sulfide u. Oxyde hin, u. stellt die Regel auf, daß die metall. Eigg. der Sulfide u. Oxyde mit zunehmender Bildungswärme abnehmen. — Zur Unters. des chem. Gleichgewichts in hüttenmänn. Schmelzen unterwirft Vf. diese Schmelzen einer Elektrolyse, sorgt also für langsame Verminderung des vorhandenen O u. S, u. verfolgt die Verteilung der Metalle in den verschiedenen Schichten: Schlacke, Stein, Speise, Metall. Die ge-wonnenen Resultate lassen dann Schlüsse zu, in welcher Weise der Hüttenprozeß geführt werden muß, damit die Schmelzprodd. leicht aufbereitet werden können. (Metall u. Erz 25. 367—70. 400—11. Oslo.) LÜDER.

**I. L. Box** und **E. H. Crabtree**, *Erste Untersuchung von Erzabfällen zur Wieder-verwendung*. Das Material muß genauestens untersucht werden, die Gesamtmenge, der Blendegch., die D. der verschiedenen Teilchen u. der notwendige Mahlgrad, um das Material freizulegen, bestimmt werden. (Mining and Metallurgy 9. 316—17. Picher [Okla.], Consolidated Lead and Zinc Co.) WILKE.



**Fritz Wüst**, *Eine neue Theorie des Hochofenverfahrens.* (Rev. techn. Luxembourg 20. 81—92. — C. 1927. I. 2627 u. C. 1928. I. 2650.) WILKE.

**F. H. Willcox**, *Hochofenpraxis in Deutschland. Eine amerikanische Ansicht.* Die Lage in Deutschland u. Vergleiche mit den Ver. Staaten werden angestellt. Der Ofenbau, das Lagern u. Chargieren, der Koks u. Schrott, das Sintern afrikan. Erze, die minderwertigen heim. Vorkk. u. a. werden berührt. (Iron Coal Trades Rev. 117. 370—71. Chicago, Freyn Engineering Co.) WILKE.

**William Mason**, *Hochtemperatur-Tiegelöfen.* Die Abmessungen, Anlage u. prakt. Betriebsweise wird geschildert. (Metal Ind. [New York] 26. 392—93.) WILKE.

—, *Automatische Ofenkontrolle beim Härten.* Gleichmäßigkeit beim Härten wurde von den *Automatic Gear Works, Inc.*, Richmond [Ind.] durch Einbau ihres gasgefeuerten rotierenden Ofens erreicht, der einen Durchsatz von 900 lbs je Stde. hat. Der Ofen besitzt 2 Heizzonen, die auf eine Temp. genau eingestellt werden. Der Ofen wird mit Hilfe von Abb. beschrieben. (Iron Age 122. 579.) WILKE.

**W. Parker**, *Normalisieren von Stahlblech.* Die neueste Ofenart ist die kontinuierliche, in der die Bleche gleichzeitig erwärmt u. gekühlt werden. Die Wärmebehandlung ist so unter genauer Kontrolle während des Durchgehens der Bleche durch den Ofen, das nur wenige Minuten dauert. Diese Kontrolle ist wesentlich, um die richtigen metallurg. Eigg. zu erhalten, denn das Material muß gleichmäßig gerade über die krit. Temp. gebracht werden u. bis zur unteren krit. Temp. abgekühlt sein, bevor es den Ofen verläßt. Wesentlich ist, daß gleiches Material erhalten wird, da jedes Blech genau dieselbe Wärmebehandlung erleidet. Ein von der *British Furnaces, Ltd.*, Chesterfield, aufgestellter Ofen wird beschrieben. Der Ofen bringt die vielen Vorteile mit sich, die ein kontinuierliches Verf. stets hat. (Iron Coal Trades Rev. 117. 397 bis 398.) WILKE.

**H. Hanemann**, *Untersuchung von Rohstahl aus der „La Tène“-Zeit.* Die chem. Analyse ergab neben 0,4% C Spuren von Si, Mn, P, S, Cu. Die Metallograph. Unters. zeigte ein Kleingefüge aus Perlit u. Zementit, u. auch aus Ferrit u. Perlit. Das metastabile Zementit war also über 2000 Jahre beständig. (Archiv Hemiju Farmacijü Zagreb 2. 115—19. Charlottenburg, Eisenhüttenm. Lab. Techn. Hochsch.) WEINREB.

**C. R. Mc Gahey**, *Herstellung niedrig gekohlten Eisens.* Auf die Zusammenarbeit des Chemikers u. Hüttenmannes u. die richtige Auswahl des Ausgangsmaterials wird besonders hingewiesen. (Foundry 56. 723—27.) WILKE.

**H. B. Knowlton**, *Tatsachen und Grundlagen der Stahlbearbeitung und Wärmebehandlung.* XX. Mitt. (XIX. vgl. C. 1928. II. 1479.) Die App. u. Verf. der Wärmebehandlung werden besprochen, u. a. Pyrometer, Öfen mit Kohlen-, Öl-, Gas- u. elektr. Feuerung usw. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 415—34. Fort Wayne [Ind.], International Harvester Co.) WILKE.

**Edwin Joyce**, *Korrosionsbeständiges Eisen für Seeflugzeuge.* Vorunters. ergaben, daß korrosionsbeständiger Stahl nicht genügend Duktilität besitzt; wird er aber wärmebehandelt, damit er die Eigg. von S. A. E. Nr. 2330-Ni-Stahl erreichen soll, so widersteht er nicht der Salzwasserkorrosion. Korrosionsbeständiger Stahl ist schwieriger mit Maschinen zu bearbeiten als korrosionsbeständiges Fe u. erfordert eine sehr hohe Temp. bei der Wärmebehandlung (1010°), die vollkommen den Gebrauch von hartgelöteten Verb. ausschließt. 2 handelsübliche Sorten von korrosionsbeständigem Fe wurden eingehender untersucht; sie hatten folgende Zus.: 0,10 (0,04%) C, 0,42 (0,22%) Mn, 0,017 (0,016%) P, 0,018 (0,016%) S, 0,23 (0,33%) Si, 12,3 (13,4%) Cr u. 0,19 (0,13%) Ni u. erwiesen sich im ganzen als brauchbar. Besondere Obacht muß auf die Temp. bei der Wärmebehandlung gelegt werden, um den maximalen Widerstand gegen Korrosion zu erhalten. Die Abhängigkeit der Anlaßtemp. u. der Korrosionsfestigkeit voneinander ist nur qualitativ festgestellt worden, doch läßt sich immerhin ein deutliches Fallen des Widerstandes mit fallender Anlaßtemp. erkennen. Mehrere Tabellen sind der Arbeit beigegeben. (Iron Age 122. 627—30. Philadelphia, Naval Aircraft Factory.) WILKE.

**J. King Hoyt jr.**, *Neuester Fortschritt in der Stahlherstellung drüben.* Ein Bericht über Beobachtungen, die im Laufe einer kürzlichen Reise nach England u. Schweden bei den wichtigsten Firmen gemacht wurden. (Mining and Metallurgy 9. 310—11. New York [N. Y.], A. MILNE & Co.) WILKE.

**B. D. Saklatwalla**, *Die Richtung der Entwicklungen des Konstruktionsstahls.* Eine ausführliche Beschreibung der Fortschritte in der Verbesserung der Eigg. u. der Ver-



wendungen des Stahles bis zur Ggw. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 198—202. T. 210 bis 212.)

WILKE.

**W. H. Wills**, *Über die Natur und die Anwendungen der Hauptarten des Werkzeugstahles*. Die Entw. des elektr. Ofens u. der Al-Red.-Methode bei der Herst. der Fe-Legierungen hat die Zahl der Werkzeug-Legierungsstähle erhöht u. daher sind jetzt Hunderte von Werkzeugstählen auf dem Markt. Sie lassen sich in 5 Gruppen teilen: C- u. C-V-, ölhärtende, hoch-C- niedrig W-, heißarbeitende u. Schnelldrehstähle. Der Zweck der Abhandlung, ist die Struktur u. die physikal. Eigg. jeder dieser Stahlarten zusammenfassend vom prakt. Gesichtspunkte aus zu behandeln. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 363—76. Dunkirk [N. Y.], Atlas Steel Corp.)

WILKE.

**B. M. Larsen und A. W. Sikes**, *Eine Bemerkung über die Wirkung der Wärmebehandlung auf die anormalen Einsatzhärttestähle*. Kürzlich veröffentlicht EPSTEIN u. RAWDON (C. 1927. II. 2344), daß Einsatzhärtung sowohl Anormalität in der Korngröße wie auch in der Struktur hervorrufen kann. Anormale Korngröße kann dabei durch verschiedene Wärmebehandlung in der gleichen Art wie bei anderen Stählen geändert werden. Aber die Struktur-anomalie, die sich in der Neigung zur Ausscheidung von Ferrit u. Zementit in der übereutektoiden Zone äußert, wird durch keine Wärmebehandlung merkbar beeinflusst, sogar nicht einmal bei Tempp. um rund 1095—1120°. Im allgemeinen wird diese Ansicht bestätigt, obwohl es auch Ausnahmen gibt, wie z. B. die von SEFING berichtete (Bulletin 10 [1927]. Michigan Engin. Experiment Station). Zur Wiederholung dieser Verss. wurden Stähle mit 0,06—0,14% C, 0,10—0,82% Mn, 0,004—0,04% Si, 0,014—0,019% P u. 0,017—0,030% S angewandt. Danach erscheint es wahrscheinlich, daß die Stähle, von denen SEFING berichtete, größtenteils zur Art mit anormaler Korngröße gehörten, denn die von ihm angegebene Wärmebehandlung ändert auch nicht merkbar die anormale Struktur. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 355—62. Pittsburgh, Pittsburgh Experiment Station u. United States Bureau of Mines.)

WILKE.

**G. W. Hegel**, *Stahlerwärmung mittels der Kontrolltemperaturmethode*. Es wird die Wrkg. der Schnelligkeit des Erwärmens durch den krit. Bereich auf die Temperaturverteilung in einem Stahlstück an Verss. gezeigt u. auf den Wert dieses Verf. hingewiesen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 377—84. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.)

WILKE.

**John Howe Hall**, *Stahlguß widersteht schweren Arbeitsbedingungen*. Die in den letzten Jahrzehnten gemachten Fortschritte insbesondere die Steigerung der physikal. Eigg. durch Verwendung von Legierungszusätzen zum Stahl werden erläutert. (Foundry 56. 655—56. 702—04. Highbridge [N. J.], Taylor-Wharton Iron & Steel Co.)

WIL.

**Alfred Marcus**, *Russische Erze*. Aus Rußland werden neuerdings in gesteigertem Maße Zinkkonzentrate angeboten, von denen angeblich jährlich 100000 t exportiert werden können. Es handelt sich um Konzentrate aus den Erzen des Ridder-Gebietes im westsibir. Altaigebiet. Die Zus. ist: Zn 30—40%, Pb 10—15%, S 28—31%, Cu 1,5 bis 2%, Fe 7%; Au 30—40 g in 1000 kg, Ag 200 g in 1000 kg. Preise sind hoch, dabei liegt aber keine Knappheit an derartigen Rohstoffen vor. Auch Zinkblendekonzentrate werden angeboten. (Metall-Wirtschaft 7. 921—22.)

SCHULZ.

**Russell W. Millar**, *Kondensmaterialien und „blaues Pulver“ beim Zinkschmelzen*. Nach MAIER u. RALSTON (C. 1926. I. 2781) reagieren Zn-Dampf u. CO unter den Bedingungen, unter denen sie in den Kondensräumen sind, so, daß ZnO u. C gebildet werden. Die neueren Unterss. haben nun erwiesen, daß, wenn Zn-Dampf u. reines CO unter Teildrucken von 0,03 resp. 0,5 at u. einer Temp. von 650° zusammengebracht werden, die Rk. in Abwesenheit eines akt. Katalysators außerordentlich langsam ist. Keine Beschleunigung des Rk.-Verlaufes war beobachtbar, wenn die Temp. auf 850° stieg u. der Zn-Dampfdruck 0,5 at erreichte. Da die Unterss. in Silicaröhren u. später in Ggw. von ZnO, reinem geschmolzenen Zn, geschmolzenem Zn mit 0,04% Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Kaolin, dem alles Fe entfernt war, vorgenommen wurden, so sind die Wände des Rk.-Raumes u. diese Substanzen keine akt. Katalysatoren. Kaolin, dem das Fe nicht entzogen worden war, rief die Rk. in hohem Grade hervor, wie aus dem Fallen des Gasdrucks im App., dem Erscheinen von ZnO an den Rohrwandungen u. dem Niederschlagen von C auf dem Kaolinteilchen zu ersehen war. Die erste Rk. war die Bldg. von C u. CO<sub>2</sub> aus CO, die durch Eisenoxyde katalyt. beschleunigt wird, aber nicht durch die oben erwähnten inakt. Substanzen, u. die darauffolgende schnelle Oxydation des Zn durch CO<sub>2</sub>. — Die Oxydation des Zn-Dampfes durch die Feuchtigkeit, die CO<sub>2</sub> der Kohle u. die beim Verbrennen gebildeten CO<sub>2</sub> ruft in den ersten Schmelzstufen



den größten Teil des blauen Pulvers hervor. Auch der Kondensraum kann kontinuierlich etwas Pulver bilden, doch können die Gase vor der katalyt. Wrkg. der Raumwände durch eine Schutzschicht von Zn, ZnO oder einer Mischung dieser Substanzen geschützt werden. (Mining and Metallurgie 9. 395. Berkeley [Cal.], U. S. Bureau of Mines.) WIL.

**O. Bauer und G. Sachs**, *Die Bedeutung des Gußgefüges für die Eigenschaften von Kupfer*. Eine Ursache für zahlreiche Fehler kann in der Undichtigkeit der Cu-Güsse, besonders liegend gegossener Barren, gesucht werden. Stehend gegossene Knüppel waren dagegen außerordentlich dicht. Fehlstellen lassen sich auch auf eingeschlossene Luft, am häufigsten auf Oxydulseinschlüsse zurückführen. Kleingefüge u. Eigg. des verarbeiteten Cu hängen vom Gußgefüge nicht mehr nachweislich ab. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 4.) RÜHLE.

**A. Lauenert**, *Einwirkung von Salzgemischen auf Kupfer*. Widerstand u. Durchmesser von Cu-Stäben beim Erhitzen mit Gemischen von  $KCl + SrCl_2$ ,  $KCl + BaCl_2$ ,  $SrCl_2 + BaCl_2$  oder mit den reinen Salzen in Fe-Rohren im elektr. Ofen werden bei Temp. von ca. 500—700° gemessen. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 206 bis 207.) KRÜGER.

**D. B. Keyes**, *Die elektrolytische Aluminiumabscheidung vollbracht*. Ein neues Verf. wird angezeigt, daß bisher nur im Laboratorium ausgeführt worden ist. Das Al wird aus organ. Metallkomplexen, die bei gewöhnlicher Temp. oder nur wenig erhöhter Temp. fl. sind, elektrolyt. niedergeschlagen. Nähere Angaben fehlen. (Metal Ind. [New York]. 26. 383.) WILKE.

**James Silberstein**, *Sehr feste Metalle*. Die bekannten Fortschritte in der Erhöhung der Festigkeit werden kurz skizziert. (Metal Ind. [New York]. 26. 385.) WILKE.

—, *Praktisch bewährte Speziallegierungen*. Handwerksmäßige Angaben über Zuss., Erschmelzen u. Gießen von Bronzen u. anderen bekannten Legierungen. (Metall 1928. 145—47.) SCHULZ.

**M. Hansen**, *Der Verlauf der Sättigungsgrenze des  $\alpha$ (CuSn)-Mischkristalls*. Die Löslichkeitsabnahme von Sn in Cu mit fallender Temp. wurde durch Verss. bestätigt u. der Verlauf der Löslichkeitsgrenze zwischen 600° u. Raumtemp. durch Beobachtung u. Mk. bestimmt. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 5.) RÜHLE.

**O. Bauer und M. Hansen**, *Das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinklegierungen*. Die hierüber bereits vorhandenen Arbeiten sind krit. gesichtet u. durch eigene Unters. nachgeprüft worden. Es haben sich dabei zwar keine grundsätzlichen Unterschiede herausgestellt, wohl aber ein teilweise erheblich veränderter Verlauf der Löslichkeitskurven, was an Hand eines Schaubildes näher ausgeführt wird. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 5—7.) RÜHLE.

**A. Le Thomas**, *Einige Eigenschaften von Spezialmessingen mit Nickel- und Mangan-gehalt*. Die Zus. der Legierungen war in einem Fall 53,20% Cu, 38,82% Zn, 4,46% Ni, 2,95% Mn u. 0,56% Fe; im anderen Fall 52,8% Cu, 37,44% Zn, 4,74% Ni, 3,13% Mn, 1,05% Fe u. 0,9% Zn. Die Elastizitätsgrenze schwankt bei verschiedenen Temp. willkürlich; im allgemeinen scheint aber die Dehnung mit der steigenden Temp. zuzunehmen, die Brinellhärte abzunehmen. Dann wurden Unters. an einer Bronze mit 88,40% Cu, 9,77% Sn, 0,25% Pb u. 1,28% Zn sowie mit 87% Cu, 11,58% Sn, 0,42% Pb u. 0,72% Zn vorgenommen. Die Elastizitätsgrenze nahm hier mit steigender Temp. merklich ab. Die Bruchfestigkeit nimmt bei der 10%ig. Bronze ab u. scheint auch bei der 12%ig. Bronze sich zu verringern. Die Legierungen wurden dann der therm. Analyse unter Verwendung des Dilatometers von CHEVENARD unterworfen. Die Unters. über den Einfluß der therm. Behandlung u. die mögliche Vergütung der Ni-Mn-Legierungen zeigte, daß die therm. Nachbehandlung für diese Spezialmessinge keinen Vorteil bringt. Es wurden dann die besten Bearbeitungs- u. Verwendungsmöglichkeiten des Spezialmessings untersucht. Sie sind für Schnell-Arbeitsmaterialien gut geeignet. Weiter folgte eine Unters. der mechan. Eigg. einer Reihe von Legierungen mit 5% u. 3% Mn, deren Grundmasse mit 62/38, 60/40, 58/42 u. 56/44 berechnet war. Die Elastizitätsgrenze, die Bruchfestigkeit u. die Härte nahmen mit abnehmendem Cu-Geh. zu. Die Korrosionsfestigkeit der Ni-, Mn-haltigen Messinge wurde dann mit der von Cr-Stahl mit 12% Cr, Cr-Monelmetall, P-Bronze, Ni-Stahl mit 5% u. 25% Ni verglichen. Danach können die Spezialmessinge mit Ni-Mn-Geh. sich mit den besten korrosionsfesten Legierungen messen. (Metallbörse 18. 1996—97.) WILKE.

**J. Laissus**, *Die mechanischen Metalluntersuchungen*. Eine Zusammenstellung mit Abb. (Science moderne 5. 337—41. 385—90.) WILKE.



**H. M. German**, *Härtebestimmung*. Einige der neueren Anschauungen über die Brinell-, Rockwell- u. Skleroskop-Härteprüfung werden zusammengestellt u. an Diagrammen die entsprechenden Härteverhältnisse von Brinell, Rockwell C, Rockwell B u. Skleroskop gezeigt. Zum Schluß werden kurz die Vickers u. Monotron-Härte-Maschinen behandelt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 343—54. Bridgeville [Pa.], Universal Steel Co.)

WILKE.

**A. B. Kinzel**, *Wachsende Anwendbarkeit des Biegeversuches*. (Iron Age 122. 575 bis 577. — C. 1928. I. 576.)

WILKE.

**E. Voigt**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der inneren Arbeitsaufnahmefähigkeit von Werkstoffen bei dynamischer Beanspruchung*. Krit. Besprechung der Methoden zur Dämpfungsbest. u. Angabe einer neuen, die Genauigkeit der anderen Methoden um 2 Zehnerpotenzen übertreffenden Anordnung. Bestst. der Abhängigkeit der Dämpfung von Belastung u. Dauerbeanspruchung an Stahl, Eisen, Kupfer, Messing, Glas u. Porzellan. (Ztschr. techn. Physik 9. 321—37.)

LESZYNSKI.

**O. Schlippe**, *Oberflächenuntersuchungen*. Beschreibung eines Verf. zur Messung der Größe von Bearbeitungsspuren auf der Oberfläche von metall. Werkstücken durch Herst. von Gelatineabgüssen, die durch Mikrotom in dünne Scheiben zerschnitten werden. Anwendung auf verschieden fertigestellte Bohrlöcher. (Metall-Wirtschaft 7. 931—36.)

SCHULZ.

**von Göler** und **G. Sachs**, *Entstehung des Gußgefüges*. Die Krystalle wachsen, oberflächlich betrachtet, bei gleichbleibender Randtemp. senkrecht auf der Begrenzungsfläche auf u. gradlinig weiter ins Innere, bis sie mit anderen Krystallen zusammenstoßen, wie z. B. bei Zn-Guß zu beobachten ist. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 4—5.)

RÜHLE.

**Kühnel**, *Die Benutzung der Streckgrenze bei Berechnung und Abnahme*. Nach Verss. von **Mohrmann** und **Karth**. Die Ergebnisse umfangreicher Verss. an Baustählen sollen die Einwände, die insbesondere **Moser** gegen die Benutzung der oberen Streckgrenze als Abnahmewert erhob, widerlegen. Die untere Streckgrenze soll ebenso schwanken wie die obere. Allerdings werden für Rundzerreißstäbe stärkere Überhöhungen der oberen Streckgrenze festgestellt, während bei Flach- u. Profilstäben die obere Streckgrenze eine zur Abnahmeprüfung geeignete Werkstoffeig. darstellen soll. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 1226—32.)

SCHULZ.

**Kotarō Honda** und **Ryōnoskē Yamada**, *Über die Veränderung der elastischen Konstante in Metallen, die durch Kaltbearbeitung verursacht worden ist*. Die Veränderung der elast. Konstante wurde an Fe-Einkristallen u. anderen Metallen, die aus Polykrystallen bestanden, gemessen. Es wurde dabei erkannt, daß die Konstante durch Kaltarbeit erniedrigt wird. Der Verminderungsbetrag ist rund 3% bei Einkristallen u. 6—10% bei Polykrystallen. Beim Fe-Einkristall wird die elast. Konstante nach der Kaltbearbeitung durch ein Anlassen bei tiefer Temp. nicht geändert, aber beim Vielkrystall von Fe in anderen Metallen gewinnt die Konstante durch die gleiche Behandlung viel wieder zurück. Die Höhe der Verminderung der Konstante stimmt gut mit der theoret. aus dem Gesetz der atom. Kräfte errechneten überein. Die untersuchten Metalle waren: Fe-Einkristall, Armco-Fe, Fe mit 0,1%, 0,3% u. 9,5% C, Cu, 4:6 Messing u. Al. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 17. 723—42. Research Institute for Iron, Steel and Other Metals.)

WILKE.

**Alfred Schulze**, *Über die thermische Ausdehnung von Eisenlegierungen*. Vf. bestimmt die therm. Ausdehnung der Systeme Fe-Si (bis zu 8,37% Si), Fe-Al (bis zu 10,52% Al) u. Fe-Mn (bis zu 14,41% Mn) bis zur Temp. von 500°. Für Fe-Si u. Fe-Al ergibt sich das für das Vorhandensein von Mischkrystallen charakterist. Verh. Bei der therm. Ausdehnung der Fe-Mn-Legierungen treten die magnet. Umwandlungserscheinungen deutlich in Erscheinung. (Ztschr. techn. Physik 9. 338—43. Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

LESZYNSKI.

**Raymond H. Hobrock**, *Eine Bemerkung über die Ausdehnung, die durch die Nitrierung eines Speziallegierungsstahles veranlaßt ist*. Die Untersuchungsstücke enthielten 0,38—0,43% C, 0,20—0,30% Si, 0,40—0,60% Mn, 1,60—1,80% Cr, 1—1,25% Al, 0,15—0,25% Mo u. 0,30—0,60% Ni. Bei der Nitrierung findet eine Ausdehnung statt, die nicht durch einen Anlaßvorgang ausgeglichen werden kann. Der Ausdehnungsbetrag ist eine Funktion der Eindringtiefe u. der Behandlungszeit u. dementsprechend ist der Ausdehnungskoeffizient  $K_n$  = Gesamtänderung in linearer Dimension:  $2 \times$  Eindringtiefe bei Zylindern. Diese Koeffizienten wurden für alle Verss. berechnet u. gegen die Behandlungszeit in ein Diagramm eingezeichnet. Die Zickzackkurven zeigen dann



die Ergebnisse für die Behandlung bei verschiedenen Drucken von 5—600 mm über 1 at u. verschiedener Zeit. Aus diesen Angaben wurde die Längenveränderung eines Stahles, der 24 Stdn. bei einem  $\text{NH}_3$ -Druck von 600 mm über 1 at behandelt worden ist, mit 0,00289 cm berechnet u. auch im Experiment bestätigt gefunden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 337—42. Lafayette [Indiana], Engineering Experiment Station, Purdue Univ.) WILKE.

**C. R. Wohrman**, *Einschlüsse im Eisen. Eine photomikrographische Untersuchung. IV. Mitt. Oxyd-Sulfid-Einschlüsse.* (III. vgl. C. 1928. II. 1484.) In der Ggw. von S u.  $\text{O}_2$  werden in reinem Fe Oxyde u. Sulfide gebildet, die miteinander Lsgg. bilden u. beim Abkühlen in 2 Hauptbestandteile zerfallen: in einen Bestandteil, der hauptsächlich Eisenoxyd oder -sulfid darstellt oder in ein eutekt. Gemisch. Außerdem können sich Magnetitkrystalle (?) u. komplexe feste Sulfid- $\text{O}_2$ -Lsgg. oder feine Aggregate bilden, die durch ihren geringen Widerstand gegen Säuren gekennzeichnet sind. Ist Mn in kleinen Mengen anwesend, so verbindet es sich zuerst mit  $\text{O}_2$ ; die gebildeten Oxyde gehen mit Eisenoxyd u. -sulfid in eine feste Lsg., die sich beim Abkühlen wie eine  $\text{O}_2$ -S-Lsg. des reinen Fe verhält. In Ggw. beträchtlicher Mn-Mengen bildet sich längs den Oxyden MnS. MnS u. MnO gehen ebenfalls mit den Eisenoxyden u. -sulfiden in Lsg. u. bilden beim Abkühlen entweder eine feste Lsg. von FeS u. MnS, von MnO u. FeO oder ein eutekt. Gemisch. Die komplexen  $\text{O}_2$ -S-Einschlüsse haben je nach der Wärmebehandlung des Grundmetalls verschiedene Struktur. Abschrecken unterdrückt im allgemeinen die Bldg. des Eutektoids u. bringt feine Strukturen hervor, andererseits ruft Anlassen grobe Struktur u. ein Ausscheiden der Konstituenten der Einschlüsse hervor. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 385—414. Harvard Univ.) WILKE.

**Sinkiti Sekito**, *Röntgenstrahlenuntersuchung der Dichte abgeschreckter Stähle und der inneren Spannung in ihnen.* (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 17. 679—92. — C. 1928. I. 2868.) WILKE.

**T. A. Wright**, *Probenahme und Wertbestimmung zweier Metallsorten.* (Metal Ind. [New York] 26. 384—85. New York, Lucius Pitkin, Inc.) WILKE.

**E. H. Schulz**, *Die technologische Bedeutung der Gase in den Metallen.* Die technolog. Bedeutung muß man nach 2 Hauptrichtungen unterscheiden: es handelt sich einmal um freie Gase, die Hohlräume bilden u. zweitens um gebundene gel. Gase. Die einschlägigen Fragen werden behandelt. (Metallbörse 18. 1997. Dortmund.) WILKE.

**W. P. Barrows**, *Die Fleckenbildung von Gußmetallen.* Es gibt 2 Arten von Fleckenbldg. Die erste wird nur bei lackierten Sulfid- oder „oxydierten“ Überzügen in Form von dendrit. (baumähnlichen) Krystallen angetroffen, meistens mit einer schwarzen oder fast schwarzen Farbe. Die Flecke heißen „Krystalflecke.“ Die 2. Art besteht aus unregelmäßigen Flächen verschiedener Farbe u. wird „Farbfleck“ genannt; diese Art wird hier untersucht. Die Vorunterss. führten zu folgenden Schlüssen: Farbflecke kommen bei oxydierten oder unoxydierten Überzügen vor, während Krystalflecke nur bei S-haltigen Überzügen zu sehen sind. Sowohl bei lackierten wie unlackierten Stücken sind die Farbflecke anzutreffen, während die Krystalflecke nur bei lackierten vorkommen. Farbflecke entstehen auf plattierten u. unplattierten Gußstücken. Feuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre ist notwendig, um die Farbflecke hervorzubringen. Stücke, die mehrere Wochen keiner Feuchtigkeit ohne Fleckenbldg. ausgesetzt waren, bildeten sofort nach wenigen Stunden Flecke, wenn sie in eine Atmosphäre von 90% Feuchtigkeit kamen. Außerdem erscheinen die Farbflecke gewöhnlich in feuchter Atmosphäre in wenigen Stunden, während die anderen Flecke Wochen oder Monate benötigen. Die Farbflecke werden durch Poren im Guß veranlaßt, die entweder schon vorhanden oder durch die Wrkg. von Lsgg. hervorgerufen worden sind. Dieser Schluß wird aus der öfteren Anwesenheit eines kleinen dunklen Fleckes in der Mitte jedes Farbbereiches u. aus der weiteren Tatsache gezogen, daß nach Entfernung der obersten Schicht, in vielen Fällen die Farbbereiche an derselben Stelle wieder erscheinen (oft sogar noch nach mehrmaligem Entfernen). Weiter veranlaßt die Ggw. von „hyroskop.“ (Feuchtigkeit absorbierenden) Verbb., die in den Metallporen enthalten oder gebildet werden, die Farbfleckbldg. Dabei können sowohl alkal. wie saure Verbb. die Ursache sein. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre, die durch die Salze in den Poren absorbiert wird, veranlaßt die Salze zu kriechen, sich auf der Oberfläche auszubreiten u. einen Fleck zu bilden, in extremen Fällen sogar eine Krystallisation fester Materials hervorzurufen. Hieraus ergeben sich 3 Punkte zur Vermeidung der Flecke: Vermeidung von Poren im Guß; Verhindern des Eintritts der farbenden Verbb. in die Poren oder des Dortbleibens; Ausschließung starker Feuchtigkeit von den Gegen-



ständen, nachdem sie gebrauchsfertig sind. In diesen 3 Richtungen sind Verss. unternommen worden, über die berichtet wird, auch einige Erfolge sind zu verzeichnen, aber bisher ist noch nichts Endgültiges erreicht. (Metal Ind. [New York] 26. 397—98. Bureau of Standards.)

WILKE.

**Julius v. Bosse**, *Die technische Verwertung der Elektrodenzerstäubung*. Durch die Herst. von Hochvakuumgefäßen von 6 u. mehr Kubikmeter Rauminhalt ist es gelungen, die *Elektrodenzerstäubung* zur Erzeugung von Metallindd. auf Gegenständen nutzbar zu machen. Das in den Händen der Gesellschaft für Elektrodenzerstäubung in Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig liegende Verf. findet Anwendung zur echten Vergoldung u. Versilberung von Pelzen, Federn, Stoffen usw., zum Leitendmachen von Wachsaufnahmeplatten in der Schallplattenindustrie, zur direkten Herst. von Druckstöcken von photogr. Platten, zur Herst. elektr. leitender Papiere usw. Eine Anlage zum Metallisieren von Stoffen u. Papieren ist im Original abgebildet. (Umschau 32. 820—22.)

JUNG.

**Walther Ifendahl**, *Verchromung anstatt Vernickelung*. Kurze referierende Angaben. (Metall 1928. 143—44.)

SCHULZ.

—, *Neue Haube für Chromierbäder*. Nach Angaben der A. Y. MC DONALD Manufacturing Co., Dubuque [Iowa], lassen sich die Dämpfe ohne Belastigung der Aufsichtsperson durch ihre neue Einrichtung entfernen, die ein genügend großes Gerüst mit 3 feststehenden Seitenwänden u. einer senkrecht verschiebbaren Frontseite ähnlich wie ein Abzug hat. Eine Anlage der Tanks vor dem Fenster wird empfohlen. (Metal Ind. [New York] 26. 383.)

WILKE.

**E. M. Baker** und **A. M. Rente**, *Porosität von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom*. Chrom wird auf Nickelkathoden niedergeschlagen (auch bei der techn. Verchromung dient gewöhnlich Ni als Unterlage für die Chromschicht) u. die Porosität der Chromschicht wird untersucht. Das Prinzip der (von anderen Autoren bereits angewandten) Untersuchungsmethode besteht darin, daß Kupfer sich aus saurem Bade nicht auf Chrom, wohl aber auf Nickel niederschlägt; wo daher der Chromüberzug das darunter liegende Ni nicht bedeckt, kann sich nach der Verchromung Cu aus einem sauren Verkupferungsbade abscheiden. Die am wenigsten porösen Überzüge werden bei 55° mit einem Bade, das 2,5-mol. an Chromsäure ist, erhalten, wobei die optimale Schichtdicke des Cr-Nd. etwa  $9 \times 10^{-4}$  mm beträgt. Bei  $\frac{1}{3}$  dieser Schichtdicke kann man, soweit es auf geringe Porosität ankommt, fast ebenso gute Resultate für jede Temp. zwischen 40 u. 60° bekommen. Steigt Temp. oder Konz. des Verchromungsbades, so muß man auch die Dicke der Chromschicht steigern. Zur Erklärung der Neigung des Chromüberzugs zur Porosität wird darauf hingewiesen, daß bei der elektrolyt. Abscheidung von Chrom enorme Mengen von Wasserstoff frei werden; außerdem kann nach HÜTTIG u. BRODKORB (C. 1925. II. 905) elektrolyt. Chrom bis 0,45% Wasserstoff enthalten, der bei 58° abgegeben wird, womit vielleicht die geringere Porosität des Chroms bei höherliegenden Temp. zusammenhängt; schließlich hat nach KOHLSCHÜTTER (C. 1927. II. 1333) Chrom, nachdem es elektrolyt. abgeschieden ist, die Tendenz, sich zusammenzuziehen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 9 Seiten Sep. Univ. of Michigan.)

STAMM.

**Harald K. Work**, *Elektroplattieren auf Aluminium und seinen Legierungen*. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 24 Seiten Sep. — C. 1928. II. 490 u. 1146.)

WILKE.

**Charles W. Sherman**, „*Tuberkelbildung*“ auf Gußeisenrohren. Der Bericht des Cochituate Water Board of Boston u. von Prof. E. N. HORSFORD aus dem Jahre 1852 werden wörtlich wiedergegeben. (Journ. New England Water Works Assoc. 42. 259—77. Boston [Mass.], METCALF & EDDY.)

WILKE.

**K. H. Logan**, *Der gegenwärtige Stand der Untersuchungen über Bodenkorrosion* (vgl. auch C. 1928. II. 939), die vom Bureau of Standards ausgeführt werden, wird in seinen Einzelheiten geschildert. Diese Unters. haben bisher im wesentlichen ergeben, daß die Anfrassung von Gußeisenrohren sich mit der Zeit verringert. Es ergaben sich Anzeichen dafür, daß durch die Lagerung von Rohrleitungen in einer Reihe verschiedener Böden galvan. Zellen entstehen, deren Pole meilenweit auseinanderliegen. Die Unters. sind noch nicht abgeschlossen. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 15. T 209.)

NAPHT.

—, *Brüchigwerden von Kesselblechen durch chemischen Angriff*. Ein Fall des Brüchigwerdens durch alkal. Angriff beschreibt die British Engine, Boiler and Electrical Insurance Co., Ltd., in ihrem techn. Bericht von 1927, der verkürzt wiedergegeben wird. (Iron Coal Trades Rev. 117. 367.)

WILKE.



**G. N. Quam**, *Eine Bewegungsvorrichtung*, die gestattet, zwecks Best. der Korrosions-wrkg. Fil., z. B. Milch u. dergl. über in Reagenzgläsern befindliche leicht zusammengefaltete Metallstreifen zu verteilen, so daß diese in regelmäßigen Intervallen benetzt werden, wird beschrieben u. abgebildet. (Ind. engin. Chem. 20. 908.) NAPHTALI.

**American Milling and Refining Co.**, übert. von: **Milton E. Branthaver**, Shadygrove, V. St. A., *Vorrichtung zum Auslaugen gerösteter sulfidischer Erze*. Die verwendeten Röstöfen besitzen eine ziemlich enge, am Boden liegende Austragsöffnung, welche unter W. o. dgl. mündet. Aus dieser Öffnung fällt das geröstete Gut in heißem Zustande, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in die Laugefl. (A. P. 1 681 696 vom 10/5. 1924, ausg. 21/8. 1928.) KÜHLING.

**Italo Cavalli**, Italicen, *Verwertung der beim Abrösten von Pyriten verbleibenden Rückstände*. Die Rückstände werden durch Absieben von den groben Anteilen, welche erfahrungsgemäß den größten Prozentsatz an Schwefel enthalten, getrennt, gemahlen u. im Gegenstrom systemat. mit Hypochloritlg. ausgelaut. Der ursprünglich etwa 1,7% betragende Gehalt der Abbrände an Schwefel geht bei dieser Behandlung auf etwa 0,18% zurück u. die Erzeugnisse können ohne weiteres zur Gewinnung von metall. Fe verwendet werden. (F. P. 641 401 vom 26/9. 1927, ausg. 3/8. 1928. It. Prior. 7/10. 1926.) KÜHLING.

**H. G. Flodin**, Stockholm, *Metall-, besonders Eisenschwamm*. Metall führendes Erz wird fein gemahlen, mit Kohle u. einem Bindemittel gemischt u. zu Brikketts gepreßt. Die Brikketts werden getrocknet u. vorgewärmt u. fallen in diesem Zustand in eine unter dem Trockenraum angeordnete Reduktionskammer, welche von außen mittels Verbrennungsgase auf die erforderliche Temp. geheizt wird. Das bei der Red. entstehende CO wird in den der Reduktionskammer benachbarten Heizraum geleitet u. dort verbrannt, die festen Reduktionserzeugnisse fallen auf eine gedrehte Platte, werden von dieser ständig abgestrichen u. einer Fördervorr. zugeführt. (E. P. 293 868 vom 11/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 14/7. 1927.) KÜHLING.

**E. H. Doppée**, St.-Quentin, Frankreich, *Stahllegierungen*. Die Einführung von Si, Mn, Ni, Cr, W, Co, V, Ti usw. in Stahl erfolgt in Verb. mit Al, zweckmäßig in Form von Aluminiumlegierungen der genannten Stoffe, welche nicht weniger als 9% Al enthalten. (E. P. 293 764 vom 10/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Fein verteilte Metalle* werden erhalten durch Erhitzen ihrer Oxyde, Hydroxyde oder reduzierbaren Salze mit H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> enthaltenden Gasen in Ggw. eines Katalysators bei verhältnismäßig niedrigen Temp. Z. B. werden Gemische von Kieselgur, gefällten Salzen des Cu, Ni oder Co, u. kleinen Mengen von fein verteiltem Cu oder Ni unter 20—40 at Druck mit H<sub>2</sub> auf 40—100° erhitzt. (E. P. 293 749 vom 28/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) KÜHLING.

**General Electric Co., Ltd.**, London, und **C. J. Smithells**, Wembley, England, *Legierungen*. Die Legierungen enthalten Ni u. Cr u. gegebenenfalls Mo oder W. Sie werden hergestellt durch Erhitzen der Mischungen der reinen Metallpulver bis zum Sintern in einer Atmosphäre, aus welcher keine Verunreinigungen aufgenommen werden können, vorzugsweise in reinem H<sub>2</sub>, unter zeitweiliger mechan. Bearbeitung. Die Metallpulver selbst werden elektrolyt. erzeugt, Chrompulver durch Elektrolyse einer Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> enthaltenden Lsg. von CrO<sub>3</sub>, Nickelpulver durch Elektrolyse von Lsgg. von NiCl<sub>2</sub>. Die Legierungen enthalten zweckmäßig mehr als 10 u. nicht mehr als 50% Cr. Bei Ggw. von Mo oder W soll der Geh. an Ni mehr als 60% betragen u. der Geh. an Mo oder W 20% nicht übersteigen. Legierungen mit mehr als 50% Ni, besonders solche mit 70% Ni u. 30% Cr zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegen mechan. u. oxydierende Einww. bei hohen Hitzegraden aus. (E. P. 293 727, 293 728 u. 293 740 vom 7/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KÜHLING.

**Climax Molybdenum Co.**, übert. von: **A. Kissock**, New York, *Molybdänhaltige Legierungen*. Zur Einführung von Mo in Fe oder andere Metalle u. Legierungen derselben verwendet man Verb. des Mo, z. B. CaMoO<sub>4</sub>. Man trägt diese Verb. in Metallbäder oder auf den Bädern angeordnete geschmolzene Schlacken ein, welche wenigstens einen Bestandteil enthalten, welcher größere Affinität zum O<sub>2</sub> hat als Mo. Z. B. wird CaMoO<sub>4</sub> dem Fe während des Ausschmelzens aus seinen Erzen beigemischt. (E. P. 293 860 vom 19/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 15/7. 1927.) KÜHLING.



**Andrew C. James**, Houston, V. St. A., *Überzugsmasse*, bestehend aus Wasserglas u. gepulvertem Mn, Ti, Cr u. Mo, zweckmäßig 35% Wasserglas, 5% Molybdän- u. je 20% Mangan-, Titan- u. Chrompulver. Die Masse dient zum Überziehen von Metallen, welche, besonders in Form von Elektroden, auf andere Metalle, vorzugsweise Fe oder Stahl, aufgeschmolzen werden sollen. (A. P. 1 682 524 vom 5/7. 1927, ausg. 28/8. 1928.) KÜHLING.

**Ohio Brass Co.**, übert. von: **Pliny P. Pipes**, Mansfield, V. St. A., *Lötstäbe*. Die Lötstäbe enthalten als hauptsächlichsten Bestandteil Handelskupfer, welches mit 0,1—0,2% P u. 0,5—1% Sn legiert ist. Sie dienen vorzugsweise zur Verlötung von Stahlgegenständen, besonders Eisenbahnschienen mittels elektr. Lichtbogens oder Acetylsauerstoffgebläses u. liefern von Gaseinschlüssen, Schlacken u. dgl. freie Lötungen. (A. P. 1 681 904 vom 18/3. 1927, ausg. 21/8. 1928.) KÜHLING.

**Chemie-Produkte Ges.**, Berlin, *Schutz für Kabel, Rohre oder andere Metallgegenstände* gegen Korrosion durch Umgeben mit Streifen von Geweben oder Papier, die auf beiden Seiten mit Gemischen von Rückständen der Petroleumdest., weichem Bitumen u. Füllstoffen, wie Ton, Talk usw., überzogen sind. (E. P. 293 835 vom 10/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927.) KAUSCH.

**Otto Bachmann** und **Werner Köster**, Über die zerstörende Einwirkung schwefelhaltiger Verbrennungsgase auf Nickel. — Über das Verhalten von technischem Aluminium bei Kaltbearbeitung und Wärmebehandlung. Zürich: 1927. (18 S.) 4°. Diskussionsberichte hrsg. von der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der Eidg. Techn. Hochschule Zürich. Bericht Nr. 22.

**R. Monti** et **R. Anthoine**, Manuel d'exploitation des gisements aurifères au Congo belge. Liège: Desoer 1927. (186 S.) 105 fr.

## IX. Organische Präparate.

**Société anonyme Le Pétrole Synthétique**, übert. von: **Georges Olivier**, Asnières a. Seine, *Verfahren zur Überführung von Methan in Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt*. (A. P. 1 677 363 vom 3/6. 1926, ausg. 17/7. 1928. F. Prior. 3/2. 1926. — C. 1927. II. 2570.) SCHOTTLÄNDER.

**Holzverkohlungs-Industrie A.-G.**, übert. von: **Otto Fuchs**, Konstanz i. B., *Oxydation von Äthylalkohol*. A. u. sauerstoffhaltige Gase werden durch Überleiten über Katalysatoren in Acetaldehyd übergeführt. Die Rk.-Gase aus dem Kontaktraum werden durch Kühlung von W. befreit u. der Acetaldehyd alsdann mit wasserbindenden Lösungsm. aufgenommen. Als Ausgangsmaterial kann wss. A. benutzt werden; in diesem Falle können auch Kontaksubstanzen verwendet werden, die bei Oxydation von absol. A. Nebenkk. verursachen. Zweckmäßig wird für den entstandenen CH<sub>3</sub>CHO ein solches Lösungsm. verwendet, welches die Weiterverarbeitung des CH<sub>3</sub>CHO in diesem Lösungsm. gestattet, wie z. B. CH<sub>3</sub>COOH, Aldol oder Paraldehyd. (E. P. 294 037 vom 14/11. 1927, ausg. 9/8. 1928.) ULLRICH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlehydrat-ester*. Vor dem Esterifizieren entfernt man aus der Cellulose, Stärke usw. die Luft durch Gase oder Dämpfe von Stoffen, die durch die Acetylierungsmischung absorbiert werden, zweckmäßig im Vakuum, wie Pyridin, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, Essigsäure, Wasserdampf. Man behandelt Baumwollinters mit Wasserdampf u. nitrirt dann. — Man trocknet Zellstoffbrei in einer Vakuumkammer, durch die NH<sub>3</sub> geleitet wird; der luftfreie Zellstoff wird dann acetyliert. (E. P. 293 757 vom 5/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) FRANZ.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Darstellung von Dialkylacetylharnstoffen*. (E. P. 281 365 vom 27/8. 1926, ausg. 29/12. 1927. F. P. 628 033 vom 15/9. 1926, ausg. 17/10. 1927. Schwz. P. 123 234 vom 18/8. 1926, ausg. 1/11. 1927. — C. 1927. II. 1079 [A. P. 1 633 392].) SCHOTTLÄNDER.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Ferdinand Keller**, Offenbach a. M.-Burgel und **Karl Schnitzspahn**, Offenbach a. M., *Herstellung von festen, beständigen, gut löslichen Salzen aromatischer Diazoniumverbindungen*. (A. P. P. 1 677 558, 1 677 640 vom 11/2. 1927, ausg. 17/7. 1928. D. Prior. 12/2. 1926. — C. 1928. I. 2306 [F. P. 628 973].) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik vormals Sandoz**, übert. von: **Otto Billeter**, **Ernst Rothlin** und **Julius Peyer**, Basel, Schweiz, *Darstellung von in Wasser leichtlöslichen Ver-*



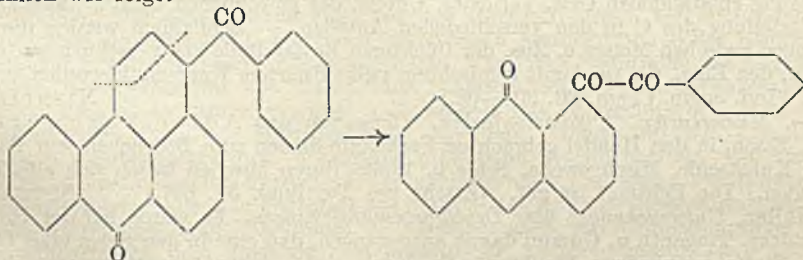
bindungen der *m*-Aminobenzoesäurealkylester. (A. P. 1 678 317 vom 3/3. 1927, ausg. 24/7. 1928. D. Prior. 10/3. 1926. — C. 1928. I. 2539.) SCHOTTLÄNDER.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington (Delaware), übert. von: **Alan C. Johnston**, Mine Hill (New Jersey), Herstellung von *Abietinsäure-Alkylestern* aus Fichtenharz durch Behandlung der alkoh. Laugenlg. mit einem Alkylierungsmittel. — 20 g NaOH in 25 cem W. gel. werden mit 150 cem A. verd. u. mit 150 g Fichtenharz bis zur klaren Lsg. unter Rückfluß gekocht. Dazu werden 40 g Diäthylsulfat, das sind 115% der theoret. Menge, zugesetzt, der A. wird aus der Lsg. abdest. u. der Rückstand 1—2 Stdn. auf 145° erhitzt. Der *Abietinsäureäthylester* wird im Vakuum abdest. Ausbeute 80—85% der Harzmenge. Das Diäthylsulfat kann auch durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·Cl ersetzt werden, dabei wird dann im geschlossenen Gefäß unter Druck gearbeitet. In gleicher Weise werden der Methyl-ester und andere Alkylester hergestellt. (A. P. 1 682 280 vom 29/7. 1926, ausg. 28/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Durand & Huguenin S. A.**, übert. von: **Théodore Voltz**, Basel, Schweiz, Darstellung von hochchlorierten stickstoffhaltigen hydroaromatischen Produkten. (A. P. 1 679 998 vom 24/2. 1923, ausg. 7/8. 1928. D. Prior. 23/2. 1922. — C. 1925. I. 300.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung von  $\alpha$ -Anthrachinonylketonen. — (E. P. 271 884 vom 25/5. 1927, Auszug veröff. 27/7. 1927. D. Prior. 25/5. 1926. — C. 1928. I. 2751.) ULLRICH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Darstellung von  $\alpha$ -Anthrachinonylketonen, dad. gek., daß man im Bz.-Kern durch eine Aroylgruppe substituierte Benzanthrone oder deren Substitutionsprodd. mit oxydierenden Mitteln behandelt. — So wird z. B. *Bz.-1-Benzoylbenzanthron* (dargestellt z. B. aus *Bz.-1-Benzanthroncarbon säurechlorid* mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub>, F. 195°) mit einem Eisessig-Chromsäuregemisch oxydiert u. vermutlich in *Monophthaloylbenzil* übergeführt. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich wie folgt:



(E. P. 272 225 vom 2/6. 1927, Auszug veröff. 27/7. 1927. D. Prior. 7/6. 1926. Zus. zu E. P. 271884; vgl. vorst. Ref.) ULLRICH.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Otto Braunsdorf** und **Eduard Holzapfel**, Höchst a. M. und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von kernhalogenierten schwefelhaltigen Benzanthronderivaten. (A. P. 1 677 545 vom 23/3. 1926, ausg. 17/7. 1928. D. Prior. 27/3. 1925. — C. 1928. I. 411 [D. R. P. 451 959 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

**Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., Herstellung von Arsen- und Antimonverbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe. (Holl. P. 18 412 vom 6/11. 1924, ausg. 16/7. 1928. D. Prior. 19/11. 1923 u. 24/9. 1924. — C. 1927. I. 1749 [E. P. 250 287].) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Das Waschen zinerschwerter Seide*. Der Bldg. von Sn-Seifen, die üble Flecken entstehen lassen, kann durch Spülen unter Zusatz von Essigsäure abgeholfen werden. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 605—06.) SÜVERN.

**R. Günther**, *Die Verwendung von China clay und Walkerde in der Textilindustrie*. Angaben über die Herst. von Appreturen für Weißwaren, Schmirgelleinen, Schuhfutter, Hutlinon, Jakonett, Poketing, billige Schirtings, Schreibeleinen, Einpapierstoff, Buchbinderleinen, Kunstleder, Wachtuch, Druckkattune, Zeltbahnen, schwarze Croisés, für Schwerschlichte, über die Anwendung der Stoffe in der Faserstoff-



aufbereitung, der Druckerei, chem. Reinigung, beim Färben u. Bleichen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 586—89. 606—09. Krefeld.) SÜVERN.

—, *Die verschiedenen Anwendungsweisen der Cyclorane*. Angaben über das Waschen roher u. verarbeiteter Wolle, über Walken, Reinigen von Wollabfällen, Fleckentfernung. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 929—37.) SÜVERN.

H., *Die Vorbereitung der Baumwollgewebe zum Bleichen*. Das Abkochen mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder NaOH sowie das Entschlichten mittels chem. Präparate ist besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 655.) SÜVERN.

**Ernst Kraus**, *Färben mit Blau, Rot, Gelb oder mit Bunt und Schwarz*. (Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von H. Russina.) (Vgl. C. 1928. II. 712.) Es ist vorteilhafter, von einheitlichen Farbstoffen auszugehen, als mit Mischungen zu färben. Die Zahl der einheitlichen egalisierenden Farbstoffe ist zurzeit gering u. sie sind nicht billig. Das Durcharbeiten der Färbvorschriften nach der OSTWALDSchen Farbenlehre ist wichtig u. notwendig. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 655—56.) SÜVERN.

—, *Streifenbildung beim Färben kunstseidener Gewebe und Wirkwaren*. Der Praktiker steht dieser Erscheinung hilflos gegenüber. Man macht dafür außer der Ungleichmäßigkeit in der Dicke der Einzelfäden auch den Feinbau der Kunstseide, die Dispersität der Fasersubstanz, verantwortlich. Das zum Nachweise von Viscoseseide u. zur Best. der Oxycellulose in Kunstseide von GOETZE (C. 1926. I. 1071) vorgeschlagene Silberreagens ist nach SOMMER geeignet, die zur Streifenbildung führenden Fehlstellen in der ungefarbten Ware anzuzeigen. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 15—16.) RÜHLE.

**W. H.**, *Fortschritte der Farbstoffsynthese, Färberei, Druckerei und Kunstfasererzeugung*. Besprechung einiger Patente. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 656—57.) SÜ.

**C. R. Johnson**, *Über Ruß*. I. *Eine Untersuchung über die flüchtigen Bestandteile im Ruß*. Vollständige Analysen über 5 Sorten Ruß. — Verbrennungsanalyse des Ausgangsmaterials im ursprünglichen Zustande sowie nach Entgasung, Best. des durch Entgasung entstandenen Gew.-Verlustes, Unters. der gewonnenen Gase u. Berechnung der Verteilung des C in den verschiedenen Anteilen. — Schließlich werden die Beziehungen zwischen Menge u. Zus. der flüchtigen Bestandteile aus verschiedenen Rußarten u. den Eigg., die sie damit gemischtem vulkanisiertem Kautschuk erteilen, untersucht. (Ind. engin. Chem. 20. 904—08.) NAPHTALI.

—, *Musterkarten. Tylammonfarben*. Diese von den Adler-Farwerken A.-G., Essen, in den Handel gebrachten Farbstoffe dienen zum Bedrucken von Baumwolle, Kunstseide, Mischgewebe, Seide u. Wolle, durch Mischen lassen sich alle Töne herstellen. Die Echtheit ist gut. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 657.) SÜVERN.

**Haller**, *Untersuchungen über Druckfarbenverdickungen*. Es wurde bei der Unters. von Stärke, Tragant u. Gummi davon ausgegangen, daß eine in den Solen oder Gelen dieser Stoffe vorhandene Struktur sich durch eine gewisse Orientierung in diesen Massen gebildeter Ndd. in bestimmten Richtungen äußern müßte. Sind feine Wände von fester oder wahrscheinlicher zähl. Natur vorhanden, so war anzunehmen, daß durch Adsorption feiner Niederschlagteilchen an diesen Wandungen eine gewisse Differenzierung in der Lagerung der Teilchen eintreten würde. (Melliands Textilber. 9. 586—90. 771—72.) SÜVERN.

**W. Reimann**, *Von der Farbenvermahlung*. Nicht auf die Mengenleistung kommt es an, sondern auf die Leistung in bezug auf Feinheit bei einmaligem Durchgang. Hierfür ist dem Steinmahlgang, besonders dem Oberläufergang, der Vorzug zu geben. Für die genau wagerechte Lagerung des festen Bodensteins werden Hinweise gegeben. Wichtig ist weiter die Aufschütt- oder Speisevorr., sowie die Schaffung guter Lüftung. Auch dem Walzenstuhl sollte in der Farbenmüllerei mehr Beachtung geschenkt werden. Gute Abwartung u. Pflege der Maschine ist wichtig. (Farbe u. Lack 1928. 294. 328.) SÜVERN.

**E. O. Rasser**, *Kreide als Farb- und Anstrichmittel*. Einzelne Vorschriften. (Kunststoffe 18. 177—79.) SÜVERN.

**F. Hülsenkamp**, *Der Ölverbrauch hochdisperser Farbkörper*. (Vgl. EIBNER u. LAUFENBERG, C. 1927. II. 2012.) Man muß auch auf das Vol. achten, vielleicht durch Gegenüberstellung des Absetzvol. mit dem Vol. der angeriebenen Farbe. Auch die Art des Abreibens hat einen gewissen Einfluß auf das spezif. Vol. u. den Gasgeh. Solchen Farben, die eine außergewöhnlich hohe Ausgiebigkeit besitzen, ist mit Mißtrauen zu begegnen, die Ausgiebigkeit wird für eine bestimmte Farbensorte ziemlich konstant sein. (Farbe u. Lack 1928. 254—55. Berlin.) SÜVERN.



**H. A. Gardner** und **A. W. van Heuckeroth**, *Die Adhäsion von Anstrichfilmen. Weitere Resultate über die Haftfestigkeit von Filmen auf verschiedenen Oberflächen.* (Vgl. C. 1928. II. 188.) Vf. berichtet über weitere Resultate über die quantitative Best. der Haftfestigkeit von Anstrichfilmen auf Schwarzblech, galvanisiertem Eisenblech, Holz, Glas, Zinn- u. Aluminiumplatten nach der früher beschriebenen Methode. (Ind. engin. Chem. 20. 600—01. Washington, D. C.)

BRAUNS.

**H. Goldarbeiter**, Wien, *Bleichen.* Zum Bleichen der für die Hutherst. mit Hg-Salzen, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zinnitrat usw. gebeizten Haare verwendet man H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vorteilhaft in alkal. Lsg. in Ggw. von Katalysatoren, wie Kaliumferrieyanid. (E. P. 293 828 vom 27/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927. Zus. zu E. P. 291 743; C. 1928. II. 1389.)

FRANZ.

**Josef Fischer**, Hronow, Tschechoslowakische Republik, *Vorrichtung zum Naßbehandeln, insbesondere Färben von Textilgut (Gewebe, Garnen usw.) in Bahnform*, bei der die Warenbahn durch einen mit Flotte gefüllten, von benachbarten, waagrecht gelagerten Walzen gebildeten Zwickel forlaufend geführt wird, 1. dad. gek., daß der Flottenraum durch zwei waagrecht übereinandergelagerte, gegeneinander regelbar anpreßbare Walzenpaare unter seitlicher Abdichtung luftdicht abgeschlossen ist. — 2. daß innerhalb des von den vier Walzenpaaren eingeschlossenen Flottenraumes Leitwalzen derart angeordnet sind, daß die zwischen den zwei oberen Walzen einlaufende Ware um die eine Walze der beiden unteren Walzen herumläuft, wieder in den Flottenraum zurückkehrt u. waagrecht durch den letzten freien Zwickel austritt. — Das Verf. eignet sich besonders für das Färben mit luftempfindlichen Farbstoffen. (D. R. P. 464 714 Kl. 8a vom 1/5. 1926, ausg. 5/9. 1928.)

FRANZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, übert. von: **Paul Karrer**, Zürich, Schweiz, *Behandeln von Baumwollfäden.* (A. P. 1 673 627 vom 6/3. 1926, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 11/3. 1925. — C. 1927. I. 2358 [E. P. 263 169].)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben mit substantiven Azofarbstoffen.* Man tränkt Baumwolle mit den Harnstoffderiv. von Azo- oder Diazofarbstoffen mit einer CO<sub>2</sub>H-Gruppe u. einer freien Aminogruppe in der Kupplungskomponente u. behandelt mit Cr-Salzlsg. nach. Man färbt Baumwolle mit dem Harnstoffderiv. des Farbstoffes aus diazotierter 1-Amino-3-sulfo-6-chlor-5-benzoesäure u. 3-Amino-4-kresolmethylether, trocknet u. behandelt mit Chromsulfatlg.; man erhält klare goldgelbe Töne; das Harnstoffderiv. aus dem Azofarbstoff aus diazotierter 1,3,5-Aminosulfobenzoesäure u. o-Anisidin gibt beim Nachbehandeln mit Chromchloridlg. grünstichiggelbe Färbungen. Dunkelrotorange Färbungen erhält man mit dem Harnstoffderiv. aus dem Farbstoff aus diazotierter Aminoazobenzoldisulfosäure u. 2-Amino-4-methylphenylglykokollensäure u. Nachbehandeln mit Chromchloridlg. Das Harnstoffderiv. aus dem Farbstoff aus diazotierter 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure u. mit m-Aminobenzoesäure liefert gelbe, das aus dem Farbstoff aus diazotierter Naphthionsäure u. 2-Amino-4-methylphenylglykokollensäure orange Färbungen. Das Verf. eignet sich besonders für die Batikfärberei. (E. P. 293 813 vom 6/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

**Kalle & Co., Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Maximilian P. Schmidt**, Biebrich a. Rh.), *Verfahren zum Färben von tierischen und pflanzlichen Fasern*, darin bestehend, daß man die Faser mit *Naphthochinon-2,3-carbazolen* in der für Küpenfarbstoffe üblichen Weise auf die Faser auffärbt oder aufdruckt. — Die *Naphthochinon-2,3-carbazole* färben die Faser gelb. (D. R. P. 454 493 Kl. 8m vom 30/5. 1925, ausg. 24/8. 1928.)

FRANZ.

**Standfast Dyers & Printers, Ltd.**, **J. I. M. Jones** und **W. Kilby**, Lancaster, *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen.* Man färbt oder bedruckt mit den wasserlöslichen Esterderiv. der Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen u. entwickelt die Färbung durch Behandeln mit verd. wss. angesäuerten Lsgg. von CuSO<sub>4</sub> oder CuCl<sub>2</sub>, vorteilhaft bei Siedetemp. Man verwendet z. B. die Leukoester des Dimethoxydibenzanthrons, Indanthrons usw. (E. P. 298 890 vom 15/3. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Hermann Wagner**, Soden a. Ts., **Heinz Eichwede** und **Erich Fischer**, Höchst a. M., *Färben von gemischter Faser.* (A. P. 1 678 611 vom 28/1. 1926, ausg. 24/7. 1928. D. Prior. 7/2. 1925. — C. 1927. I. 523 [E. P. 610 308].)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erich Kayser**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Verfahren zum Färben von Acetatseide mit Eisfarben.*



(D. R. P. 465 423 Kl. 8m vom 15/12. 1925, ausg. 18/9. 1928. — C. 1927. II. 331 [E. P. 262 830].

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern und -äthern*. Man färbt unter Zusatz von hydrierten isocycl. Basen oder ihren Salzen, vorzugsweise in schwach alkal. Bade. Man verwendet z. B. *Hexahydroanilin*, *Hexahydromethylanilin*, *Hexahydroäthylanilin*, *Hexahydroäthyl-o-toluidin*, *Hexahydro-m-toluidin*, *Hexahydroxylydin*, *hydriertes 1,5- oder 1,7-Naphthylendiamin*. Man färbt Celluloseacetatseide mit 1-Amino-4-hexahydroanilinanthrachinon-2-sulfonsäure in Ggw. von Hexahydroanilin blau. (E. P. 293 766 vom 10/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseestern oder -äthern*. Man färbt mit Tetraaminoanthrachinonen, in denen eine oder zwei Aminogruppen durch einen Arylrest substituiert sind. *1,5-Diamino-4,8-diphenylaminoanthrachinon* färbt Celluloseacetatseide aus wss. Suspension grünstichig-blau; man verwendet ferner *1,5-Diamino-4,8-(4,4'-diamino)-dianilidoanthrachinon* u. *1-Anilido-4,5,8-triaminoanthrachinon*. (E. P. 293 006 vom 29/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 29/6. 1927.)

FRANZ.

**Celanese Corporation of America**, Delaware, V. St. A., übert. von: **George Holland Ellis**, **Henry Charles Olpin** und **William Bertram Miller**, Spondon b. Derby, England, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat*. (A. P. 1 679 935 vom 15/8. 1927, ausg. 7/8. 1928. E. Prior. 30/9. 1926. — C. 1928. I. 2008 [E. P. 283 253].) Fr.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern oder -äthern*. Man verwendet hierzu die Monoazofarbstoffe aus den diazotierten Aminoarylsulfo- oder -carbonsäuren u.  $\alpha,\gamma$ -Diketohydrinden. Der Farbstoff aus diazotierter p-Anilinsulfosäure u.  $\alpha,\gamma$ -Diketohydrinden färbt Celluloseacetatseide echt gelb. (F. P. 640 746 vom 10/9. 1927, ausg. 20/7. 1928. D. Prior. 22/9. 1926.)

FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corporation**, New York, V. St. A., übert. von: **Karl Daimler**, **Carl Erich Müller** und **Hugo Gärtner**, Höchst a. M., Deutschland, *Effektfa den aus tierischer Faser*. (A. P. 1 668 144 vom 12/2. 1926, ausg. 1/5. 1928. D. Prior. 20/2. 1925. — C. 1926. II. 2945 [E. P. 248 007].)

FRANZ.

**Bleachers' Association, Ltd.**, **R. Gaunt**, Manchester, und **C. L. Wahl**, Bolton, *Bedrucken von Gewebe*. Als Lösungsm. für bas. Farbstoffe verwendet man Glykole mit mehr als zwei u. weniger als 5 C-Atomen. Man vermischt Acridinorange DH mit Trimethylenglykol u. British gum-Verdickung. Als Lösungsm. kann man Propylenglykol, als Hilfsstoffe Tannin u. Formaldehydhydrosulfit benutzen. (E. P. 292 441 vom 27/2. 1928, ausg. 19/7. 1928.)

FRANZ.

**Munitex Corporation**, Lodi, New Jersey, V. St. A., übert. von: **Hans Leemann**, Bottminger-mühle-Binningen b. Basel, und **Giovanni Tagliani**, Basel, *Erzeugung von Reservefärbungen auf der pflanzlichen Faser*. (A. PP. 1 679 477, 1 679 478, 1 679 479, 1 679 480 u. 1 679 481 vom 27/4. 1925, ausg. 7/8. 1928. D. Prior. 7/5. 1924. — C. 1926. I. 241 [E. P. 233 704].)

FRANZ.

**H. T. Böhme Akt.-Ges.**, Chemnitz, Deutschland, *Appretieren von Gewebe*. Man versetzt eine Lsg. von  $MgSO_4$  u. gegen Salze beständigen Dextrin mit der Emulsion von glanzgebenden Stoffen, wie Paraffin, Stearinsäure. Man emulgiert Paraffin mit Hilfe einer arom. Sulfonsäure, wie Dipropyl-naphthalinsulfonsäure, oder mit hoch sulfonierten Ölen, die durch Anwendung eines Überschusses an  $H_2SO_4$  in Ggw. wasserfreier Säuren anorgan. oder organ. Säureanhydride, oder Säurechloride hergestellt werden können. (E. P. 293 746 vom 19/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.)

FRANZ.

**Henry Dreyfus**, England, *Appretieren von Garn aus Celluloseestern*. (F. P. 635 218 vom 30/5. 1927, ausg. 10/3. 1928. E. Prior. 4/6. 1926. — C. 1927. II. 173 [E. P. 264 382].)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Druckplatten für lithographische Zwecke*. Die aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen bestehenden, rasch bewegten Platten werden mittels stark verd.  $HNO_3$  während 10—100 Sek. geätzt. Vorzugsweise geeignete sind Platten, welche aus Mg oder Mg u. Al u. einer geringen Menge Si bestehen. (E. P. 293 834 vom 9/7. 1928. Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927.)

KÜHLING.

**R. Koch** und **O. Kienzle**, in Firma **Koch & Kienzle**, Berlin, *Druckverfahren*. Zwecks Verwendung beim Intagliodruckverf. werden Träger aus Holz oder anderen Stoffen mit einer Schutzschicht bedeckt, vorzugsweise elektrolyt. mit einem Metall-



belag versehen. Auf diesen wird die Druckfarbe aufgebracht u. mittels Walzen auf die zu bedruckende Fläche übertragen. (E. P. 293 873 vom 13/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 14/7. 1927.)  
KÜHLING.

**British Dyestuffs Corp. Ltd., A. J. Hailwood und A. Shepherdson**, Manchester, *Erzeugung fein verteilter fester Körper* (Indigo, Indanthren, 1-Amino-2-methyl-anthrachinon, Holzkohle u. Pyranthron). Man rührt die Körper in einer Fl. suspendiert mit einem Pulver aus härterem Stoff (Fe, Cu, Zn, Sand, SiO<sub>2</sub>) um. (E. P. 293 896 vom 11/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.)  
KAUSCH.

**Axel Viggo Blom**, Zürich, *Bleipigmente*. Niedrig schm. Bleilegerungen, z. B. Legierungen des Pb mit Mg, Sn, Sb oder mehreren dieser Metalle werden bei nahe ihren FF. liegenden Temp. so vorsichtig oxydiert, daß die mit dem Pb legierten Metalle nicht verändert werden. Die Erzeugnisse bilden mit Leinöl verrieben gute Rostschutzfarben u. können auch als Füllmittel für Kautschuk dienen. (Schwz. P. 125 969 vom 28/7. 1926, ausg. 16/5. 1928.)  
KÜHLING.

**Monroe-Louisiana Carbon Co.**, Monroe, Louisiana, übert. von: **Chauncey Matlock**, Brooklyn, N. Y., *Ruß*. Man verwendet als Zersetzvorr. für KW-stoffgase eine Anlage, die aus einem Ofen mit darin angeordneten Gasbrennern, einer Gasmischvorr. für die KW-stoffe u. ungenügende Mengen Luft u. Verbindungsleitungen zwischen den Brennern u. der Mischmaschine besteht. (A. P. 1 682 945 vom 5/1. 1921, ausg. 28/8. 1928.)  
KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** und **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M.), *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man 2-Arylamino-8-naphthol-6-carbonsäurearylide mit beliebigen Diazoverbb. kombiniert. — Das mit einer Lsg. von 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäureanilid getränkte Baumwollgarn wird mit einer Lsg. von diazotiertem 3-Chloranilin entwickelt, man erhält olive Färbung; mit der Diazoverb. des 5-Nitro-2-toluidin erhält man ein dunkles Olive, des o-Aminoazotoluol ein bräunliches Schwarz, mit o-Phenetolazo-1-naphthylamin ein Tiefschwarz; die mit 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäure-p-anisidid getränkte Baumwolle wird durch diazotiertes 4-Chlor-2-toluidin braunoliv, mit 4-Chlor-2-nitranilin graubraun, 2,5-Dichloranilin rötlichdunkelbraun, 4,4'-Diaminodiphenylamin schwarz gefärbt, die mit 2-Phenyl-8-naphthol-6-carbonsäure-β-naphthalid getränkte Baumwolle wird durch Entwickeln mit diazotiertem Dianisidin blauschwarz gefärbt. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäureanilid, aus 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäure u. Anilin bei Ggw. eines Kondensationsmittels, Zers.-Punkt etwa 170°, unl. in Bzl., l. in A.-Eg. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäure-p-anisidid, olivgrünes Pulver, F. ungenau etwa 160° unter Zers., l. in A., Eg., swl. in Bzl. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-carbonsäure-β-naphthalid, gelbgrünes Pulver, F. ungenau 170—175°, unl. in Bzl., wl. in A., l. in Eg. (D. R. P. 465 433 Kl. 22a vom 16/10. 1926, ausg. 18/9. 1928.)  
FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, übert. von **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen a. Rh., *Herstellung von Azofarbstoffen*. (A. P. 1 676 458 vom 21/7. 1926, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 2/8. 1924. — C. 1927. II. 644 [F. P. 621 209].)  
FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, übert. von: **Leopold Laska** und **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M., Deutschland, *Herstellung von Azofarbstoffen* aus 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. (A. P. 1 678 599 vom 24/5. 1926, ausg. 24/7. 1928. D. Prior. 28/5. 1925. — C. 1927. II. 748 [F. P. 616 754].)  
FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*. Man vereinigt Diazonium- u. Tetrazoniumborfluoride mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, Pyrazolonen, Dipyrazolonen, Acetessigsäurearyliden, Diacetessigdiaminodiarylverb. auf der Faser. Phenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-methyl-1'-anilid gibt rotorange, 4-Chlor-2-methyl-1-phenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoesäure-4'-chlor-2'-methyl-1'-anilid blaurote, 2- oder 4-Nitrophenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoesäure-5'-chlor-2'-toluidid blau rote 3-Nitrophenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoesäureanilid orange, 2,5-Dichlor-4-methylphenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoyl-2'-anisidin scharlachrote, 2,3-Dichlor-4-methylphenyl Diazoniumborfluorid u. 2,3-Oxynaphthoyl-5'-chlor-2'-anisidin türkischrote, 4,4'-Di(diazoniumborfluorid)-diphenylamin u. 2,3-Oxynaphthoyl-1'-naphthylamin schwarze Färbungen. (E. P. 292 100 vom 5/6. 1928, Auszug veröff. 9/8. 1928. Prior. 13/6. 1927.)  
FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von schwarzen Trisazofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverb. des in saurer Lsg. hergestellten Amino-



azofarbstoffes p-Aminobenzolazo-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure in alkal. Lsg. mit einem zweiten Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, diazotiert von neuem u. kuppelt mit m-Phenylendiamin. Man vereinigt diazotiertes p-Nitranilin in saurer Lsg. mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, macht alkal., reduziert die NO<sub>2</sub>-Gruppe mit Schwefelnatrium, diazotiert u. kuppelt in alkal. Lsg. mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, nach erneutem Diazotieren vereinigt man die Diazverb. mit m-Phenylendiamin. An Stelle der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-monosulfonsäure kann man auch die entsprechende 3,6-Disulfonsäure verwenden. Die Farbstoffe färben Baumwolle u. Kunstseide mit Ausnahme der Celluloseacetatseide in echten schwarzen Tönen, Celluloseacetatseide bleibt in Mischgeweben ungefärbt. (F. P. 640 262 vom 30/8. 1927, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 6/9. 1926 u. 21/5. 1927.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Triarylmethanfarbstoffe*. (E. P. 291887 vom 11/3. 1917, ausg. 12/7. 1928. — C. 1928. II. 396 [A. P. 1 663 869].)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Grotowsky**, Ürdingen, Niederrh.), *Verfahren zur Herstellung von nachchromierbaren Farbstoffen der Triarylmethanreihe*, darin bestehend, daß ein Aldehyd mit 1 Mol. einer o-Oxycarbonsäure u. 1 Mol. eines sekundären oder tertiären arom. Amins kondensiert u. die erhaltene Leukoverb. in bekannter Weise oxydiert wird. — Der Farbstoff aus *Athylbenzylanilinsulfosäure*, *Kresotinsäure* u. *Dichlorbenzaldehyd* färbt Wolle graublauviolett, durch Nachchromieren erhält man ein reines grünstichiges Blau. Der Farbstoff aus *o-Chlorbenzaldehyd*, *2,4-Dinitrodiphenylamin-3'-sulfosäure* u. *o-Kresotinsäure* färbt Wolle gelb, durch Nachchromieren entsteht ein Grün. (D. R. P. 465 507 Kl. 22b vom 9/7. 1925, ausg. 19/9. 1928.)

FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co. Inc.**, New York, übert. von: **Henry B. Faber**, Buffalo (New York), *Herstellung von Sulfonsäuren aromatischer Verbindungen*, insbesondere von *Triarylmethan-Verbb.*, aber auch von Naphthalinderivv. etc., durch Behandlung der festen Prodd. mit dampfförmigem SO<sub>3</sub> event. verdünnt mit Luft etc. Grobkörniges Material wird beispielsweise mit SO<sub>3</sub> in einer Kugelmühle behandelt. Von den zu sulfonierenden Prodd. werden u. a. erwähnt *Malachitgrün*, das in *Helvetia-grün* übergeht, *Oxytetraäthyl-diaminotriphenylmethan*, das in *Patentblau* übergeht, *Naphthylamine*, *Naphthole*, *Aminonaphthole*, *Dioxy-naphthylamine*, *Anthrachinonverb.*, ferner *Rosaniline*, *Spritzblau* etc. Dabei entstehen Mono-, Di- oder Trisulfonsäuren. (A. P. 1 679 211 vom 2/7. 1921, ausg. 31/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen*. Man kondensiert *Naphthostyryl* oder seine Substitutionsprodd. mit einem tertiären Amin oder einem Phenol mit Hilfe von sauren Kondensationsmitteln; durch Sulfonieren erhält man saure Wollfarbstoffe. Man kondensiert *Naphthostyryl* in Ggw. von POCl<sub>3</sub> erforderlichenfalls unter Zusatz von Verdünnungsmitteln mit Dimethyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl-, Methylcyclohexyl-, Äthylbenzyl- u. Dibenzylanilin, N-Äthylcarbazol, N-Methyldiphenylamin, Dialkyl-1-naphthylamin, Dialkyl-2-naphthylamin, m-Diäthylaminophenetol, m-Chlordimethylanilin, m-Chlordiäthylanilin, Oxyhydrochinon, Gallussäure, Resorcin, Pyrogallol, Tetramethyl-o-phenylendiamin, Tetramethyl-m-phenylendiamin u. N,N'-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin. Die bei der Kondensation von *Naphthostyryl* mit tertiären Aminen erhaltlichen Prodd. werden in saurer Lsg. mit Salzen, wie Na-Acetat, ZnCl<sub>2</sub> gefällt. Die Farbstoffe färben tannierte Baumwolle, Wolle, Seide, Papier usw. blaustichigrot, blau u. blauschwarz. Beim Sulfonieren des Kondensationsprod. aus *Naphthostyryl* u. *Dimethylanilin* mit Oleum erhält man einen Wollsaure aus saurem Bade violett färbenden Farbstoff. Das Kondensationsprod. aus *Naphthostyryl* u. *Pyrogallol* gibt eine Sulfonsäure, die Wolle gelb, nachchromiert rot-orange färbt. Als saures Kondensationsmittel kann man auch Thionylchlorid verwenden. *Methylcyclohexylanilin* erhält man aus Cyclohexylanilin mit Methylierungsmitteln, Dimethylsulfat oder Toluolsulfosäuremethylester. *N,N-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin* entsteht durch Erhitzen von *1,2,3,4-Tetrahydrochinoxalin* mit CH<sub>3</sub>OH unter Druck u. Zersetzen der gebildeten quaternären Verb. durch Erhitzen mit NH<sub>3</sub> unter Druck. (E. P. 289 692 vom 6/9. 1927, ausg. 25/5. 1928.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Pigmentfarbstoffen*. Man setzt Farbstoffe mit sauren salzbildenden Gruppen mit organ. zu unl. Verb. um; als organ. Basen verwendet man Dicyclohexylamin, Guanidin, trisubstituiertes Melamin, Diäthyl-naphthylamin usw. Zu einer Lsg. des Na-Salzes der *1-Amino-4-anilidoanthrachinon-2-sulfonsäure* in W. gibt man eine Lsg. von *Dicyclo-*



*hexylamin* in der berechneten Menge verd. HCl, der Farbstoff ist unl. in W., l. in A., Aceton, Benzylalkohol, Cyclohexanol mit blauer Farbe. Die wss. Lsg. des N-Salzes der p-Nitrophenylazosalicylsäure gibt mit der wss. Lsg. des Chlorhydrates des Chinolins einen gelben Farbstoff, unl. in W., l. in Aceton u. Benzylalkohol mit gelbroter, in A. u. Bzl. mit gelber Farbe. Die Farbstoffe können auch auf einem Substrat, wie Tonerde, Baryt usw. erzeugt werden. Sie dienen zum Färben von Lacken u. Ölfarben. (F. P. 640 726 vom 9/9. 1927, ausg. 20/7. 1928. D. Prior. 11/9. 1926.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: Walter Miegl, Opladen), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die aus Dianthrachinonylaminen u. ihren Derivv. erhältlichen carbazolartigen Kondensationsprodd. in Aminoverbb. überführt u. diese mit acylierenden Mitteln behandelt. — Die durch Nitrieren des Carbazols aus 1,1'-Dianthrachinonylamin erhältliche 4,4'-Dinitroverb. wird durch Kochen mit Schwefelnatriumls. in die Aminoverb. übergeführt, aus der man durch Kochen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol die *Dibenzoylverb.*, feine dunkle Nadelchen, swl. erhält; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der k. u. w. Küpe dunkelolive, er ist ident. mit dem Farbstoff von Beispiel 2 des D. R. P. 239544. Das Carbazol aus 1,2'-Dianthrachinonylamin liefert bei analoger Behandlung einen braunen Küpenfarbstoff. Das durch Nitrieren des Carbazols aus 1,1'-Dianthrachinonyl-1,4-diaminoanthrachinon erhältliche Nitroprod. wird durch Kochen mit Schwefelnatriumls. reduziert u. die erhaltene Aminoverb. in Nitrobenzol benzoyliert, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe chlor- u. kochecht korinth. (D. R. P. 464 292 Kl. 22b vom 22/1. 1925, ausg. 15/8. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein und Martin Corell, Frankfurt a. M.-Höchst, *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 465 435 Kl. 22b vom 24/12. 1925, ausg. 19/9. 1928. — C. 1927. I. 3141 [E. P. 263 795].) FRANZ.

**British Dyestuffs Corp., Ltd., A. Shepherdson, W. W. Tatum und F. Lodge**, Manchester, *Aminoanthrachinonfarbstoffe*. Man spaltet aus symm. 1,4-Dialkyldiaminoanthrachinonen durch Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über 150° Alkylgruppen ab. Beim Erhitzen von 1,4-Dimethyldiaminoanthrachinon mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 180—220° erhält man nach dem Verdünnen mit W. einen Farbstoff, der Celluloseacetatseide lebhaft blauviolett färbt. (E. P. 291 814 vom 13/12. 1926, ausg. 12/7. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Man erhitzt 1-Oxyanthrachinon oder seine Derivv. mit Ätzalkalien in Ggw. eines organ. Lösungsmittels oder Suspensionsmittels vorteilhaft unter Ausschluß von O<sub>2</sub>. Die Farbstoffe, wahrscheinlich 1,1'-Dioxy-2,2'-dianthrachinonyle, werden durch fraktioniertes Fällen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch Behandeln mit Oxydationsmitteln gereinigt. Die Farbstoffe färben die tier. Faser aus schwach alkal. Küpe. Der Farbstoff aus 1-Oxyanthrachinon durch Erhitzen mit KOH, A. oder Anilin färbt Wolle aus der Küpe gelb; der aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon mit alkoh. KOH im N<sub>2</sub>-Strom färbt Wolle aus einer Ammoniumhydrosulfitküpe grau. 1-Oxy-4-methoxyanthrachinon liefert einen Wolle braun färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 292 896 vom 18/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonfarbstoffe*. Die nach E. P. 292 896 (vgl. vorst. Ref.) durch Erhitzen von 1-Oxyanthrachinon oder seinen Derivv. mit Ätzalkalien erhältlichen Küpenfarbstoffe werden durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Hypochlorit oder Permanganatls. oder durch Ausfällen aus der schwefelsauren Lsg. gereinigt; die gereinigten Farbstoffe dienen zum Färben der tier., pflanzlichen oder künstlichen Faser. (E. P. 292 897 vom 18/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten*. Man erhitzt arom. Mono- oder Polyketone mit wenigstens einer freien Peristellung zur Ketocarboxylgruppe mit AlCl<sub>3</sub> u. einem Alkalichlorid in Ggw. von O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen. Als Oxydationsmittel kann man noch MnO<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> usw. verwenden. 2-Chlorbenzanthron entsteht aus 4-Chlor-1-benzoylnaphthalin, 2-Cyanbenzanthron aus 4-Cyan-1-benzoylnaphthalin, Benzanthron-2-carbonsäure aus 1-Benzoyl-4-naphthoesäure, 4,5,8,9-Dibenzpyren-3,10-chinon aus 1,4-Dibenzoylnaphthalin oder aus 2-Benzoylbenzanthron, 3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinon aus 1,5-Dibenzoylnaphthalin oder aus Bz. 1-Benzoylbenzanthron, 3(2),4(1)-Naphtho-8,9-benzpyren-5,10-chinon aus Bz. 1- $\alpha$ -Naphthoylbenzanthron u. 2-Bz. 1-Benzanthron-dicarbonensäureanhydrid aus 4-Benzoylnaphthalsäureanhydrid durch Erwärmen mit NaCl u. AlCl<sub>3</sub> auf 120° unter Durchblasen von O<sub>2</sub>. 4-Chlor-1-benzoylnaphthalin erhält



man aus 1-Chlornaphthalin u. Benzoylchlorid, mit CuCN erhält man hieraus 4-Cyan-1-benzoylnaphthalin, das bei der Hydrolyse 1-Benzoyl-4-naphthoesäure gibt. 2-Benzoylbenzanthon erhält man aus Benzanthon-2-carbonsäure in der üblichen Weise. Die Prodd. sind teils Küpenfarbstoffe, teils Zwischenprodd. (E. P. 293 768 vom 11/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Dibenzanthronküpenfarbstoffen*. Zur Herst. von Mischungen aus Isoviolanthron u. Dichlorisoviolanthron vermischt man die Farbstoffe oder man oxydiert die Lsg. eines Gemisches der Leukoverbb. Aus dem Gemisch der Leukoverbb. kann man die Leukoeester herstellen u. diese zum Färben u. Drucken verwenden. (E. P. 293 795 vom 4/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 12/7. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Kunz, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung von Coeramidoninen*, dad. gek., daß man auf 2-Amino-1-aryldioanthrachinone oder ihre Substitutionsprodd. Kondensationsmittel einwirken läßt u. die 2-Aminocoeramidonine gegebenenfalls sulfiert. — Die Verbb. gehen schon beim Verrühren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° Bé in die entsprechenden 2-Aminocoeramidonine über, die sich in Sulfosäuren überführen lassen; sie färben Wolle aus saurem Bade in roten bis violetten Tönen. 2-Amino-1-p-toluidioanthrachinon, darstellbar durch Kochen von 1-Chlor-2-aminoanthrachinon in p-Toluidin, werden in Nitrobenzol mit AlCl<sub>3</sub> auf 50° erwärmt, das *Rk.-Prod.* C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> kann aus Chlorbenzol umkristallisiert werden, F. 258—260°. Die Kondensation kann auch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt werden. 3-Brom-2-amino-1-p-toluidioanthrachinon liefert nach dem Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Kondensationsprod., rotes Krystallpulver aus Pyridin, F. 247—249°. 2-Amino-14-methylcoeramidonin liefert beim Behandeln von Oleum von 23°<sub>0</sub> SO<sub>3</sub> eine Sulfosäure, die Wolle echt rot färbt. 3-Brom-2-amino-14-methylcoeramidonin liefert eine Sulfosäure, die Wolle violettrot färbt. (D. R. P. 465 434 Kl. 22b vom 27/1. 1925, ausg. 19/9. 1928.) FRANZ.

**Felice Bensa**, Genua, *Beeinflussung von Aluminiumchloridbackschmelzen von Perylenverbindungen*. (D. R. P. 464 208 Kl. 22c vom 10/4. 1925, ausg. 13/8. 1928. Oe. Prior. 10/4. 1924. — C. 1926. I. 246 [E. P. 232265].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen aus 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin*. Das durch Verschmelzen von 1,2,1',2'-Dinaphthazin-8,8'-disulfosäure mit KOH erhaltliche 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin, das beim Behandeln mit Alkylierungsmitteln Dialkyloxydinaphthazine liefert, wird so weit halogeniert, daß mehr als 4 Halogenatome in das Mol. eintreten. Die Farbstoffe färben Wolle u. Baumwolle aus der Küpe in roten Tönen. — Man leitet in eine sd. Lsg. von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Essigsäureanhydrid unter Rühren Cl<sub>2</sub> ein, bis keine Absorption mehr erfolgt; auf Zusatz von W. scheidet sich das Prod. in orangen bis braunen Krystallen ab, es enthält 8—10 Atome Cl im Mol., ll. in Nitrobenzol, die Lsg. der braunen Krystalle in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt beim Erwärmen HCl; behandelt man das Prod. nach dem Aufhören der HCl-Entw. mit W., so erhält man ein rotes Prod., das Baumwolle aus der Küpe in sehr echten roten Tönen färbt. — Man leitet Cl<sub>2</sub> in eine Suspension von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Nitrobenzol bei 130° ein, bis eine gelbe Lsg. entstanden ist, die Lsg. wird mehrere Stdn. mit K-Acetat verrührt u. der abgeschiedene Farbstoff abgetrennt. — Man erhitzt das nach dem Beispiel 3 des E. P. 241 270 erhaltliche Chlorierungsprod. mit Essigsäureanhydrid zum Sieden u. leitet bei 130° Cl<sub>2</sub> ein, man verdünnt mit Eg. u. kocht, bis die HCl-Entw. aufhört, nach dem Filtrieren erhält man einen leicht verküperbaren Farbstoff, der Baumwolle kräftig rot färbt. — Zu einer Lsg. von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Nitrobenzol gibt man bei 80° Jod u. Sulfurylchlorid, nach dem Abkühlen u. Filtrieren fällt man den Farbstoff mit Ligroin u. Bzl. als krystallin. gelbes Pulver. In die durch Erhitzen von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin mit Essigsäureanhydrid in Nitrobenzol erhaltliche Lsg. der Acetylverb. leitet man bei 120—130° Cl<sub>2</sub> u. gibt nach Beendigung der Rk. K-Acetat zu. — Man erhitzt 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid u. leitet dann in die Lsg. der gebildeten Benzoylverb. bei 120—130° Cl<sub>2</sub> ein, alsdann gibt man K-Acetat zu. Zu der durch Erhitzen von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Nitrobenzol mit Essigsäureanhydrid erhaltlichen Lsg. gibt man bei 115° Jod u. Sulfurylchlorid. Das entstandene hochchlorierte gelbe Prod. wird bei 25—30° mit SO<sub>2</sub> behandelt, der Überschuß durch Einblasen von Luft entfernt, auf 180° erwärmt u. mit Na-Acetat versetzt, der Farbstoff wird dann filtriert. Man löst 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in Dichloressig-



säure u. leitet bei 20—25° Cl<sub>2</sub> ein. Man fällt das Chlorierungsprod. (10 Atome Cl im Mol.) durch Verd. mit W., filtriert u. trocknet. Zur Überführung des Chlorierungsprod. in den Farbstoff löst man es in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. rührt 30 Min. unter Zusatz von Cu-Pulver, nach dem Trennen vom Cu fällt man den Farbstoff durch Verdünnen mit W. Man kann das Chlorierungsprod. auch durch Behandeln mit Hydrosulfit u. NH<sub>3</sub> oder durch gelindes Erwärmen mit Pyridin u. SO<sub>2</sub> oder durch Erhitzen mit wss. SO<sub>2</sub> unter Druck usw. in den Küpenfarbstoff überführen. Den rohen Farbstoff kann man durch Verrühren mit k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtrieren vom Farbstoff, Waschen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. reinigen, aus der Mutterlauge erhält man durch Verdünnen mit W. einen gelblich färbenden Farbstoff. (E. P. 291 546 vom 14/3. 1927, ausg. 5/7. 1928.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.,** New York, übert. von: **Donald G. Rogers,** Buffalo, New York, V. St. A., Herstellung von reinem *N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin*. Die durch Erhitzen von 2-Aminoanthrachinon mit KOH erhaltliche Schmelze wird in W. unter Zusatz einer zur Red. des Farbstoffes erforderlichen Menge Natriumhydrosulfit gelöst u. dann gekühlt, hierbei scheidet sich das Alkalisalz der Leukoverb. des Farbstoffes in Krystallen aus, nach dem Filtrieren wird mit verd. Alkalilauge unter Zusatz von etwas Hydrosulfit gewaschen, in W. gelöst u. der Farbstoff durch Einleiten von Luft gefällt. (A. P. 1 679 230 vom 8/3. 1923, ausg. 31/7. 1928.) FRANZ.

**Leopold Cassella & Co. G. m. b. H.,** Deutschland, *Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin*. (F. P. 583 016 vom 20/6. 1924, ausg. 5/1. 1925. — C. 1925. I. 1019 [A. P. 1 509 808 von GEORG KALISCHER u. HEINRICH SALOWSKI.]) RADDE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel,** Basel, Schweiz, übert. von: **Fritz Straub, Guillaume de Montmollin,** Basel und **Max Schmid,** Riehen b. Basel, Schweiz, *Chromverbindungen von Pyrazolonazofarbstoffen*. (A. P. 1 676 581 vom 16/12. 1927, ausg. 10/7. 1928. Schwz. Prior. 24/12. 1926. — C. 1928. I. 2009 [E. P. 282 788.]) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., Herstellung von *Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt eine diazotierte Anilinmonosulfonsäure mit 1-[2'-Chlor-5'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. Als Diazokomponente verwendet man Sulfanilsäure, Anilin-o-sulfonsäure, 2-Methyl-1-aminobenzol-4-sulfonsäure, Metanilsäure, 2-Chlor- oder 2,5-Dichlor-1-aminobenzol-4-sulfonsäure, 2,5-Dichlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure, 2-Chlor- oder Brom-6-methyl-1-aminobenzol-4-sulfonsäure u. 2,4-Dichlor-1-aminobenzol-6-sulfonsäure. Die Farbstoffe färben Wolle in klaren grünlichgelben licht- u. wasserrechten Tönen an. (E. P. 290 230 vom 10/5. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 10/5. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., Herstellung von *Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazo- oder Tetrazoverbb. mit 1-(o-Sulfohalogen)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Man vereinigt diazotierte Sulfanilsäure mit 1-[4'(5')-chlor-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, o-Chloranilin mit 1-[4'-Brom-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, 2,4-Dichloranilin-6-sulfonsäure, o-Anilinsulfonsäure oder m-Aminobenzaldehyd mit 1-[4'-Chlor-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, Anilin mit 1-[4'-Methyl-5'-chlor-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Chlor-2-aminobenzol-4-sulfonsäure mit 1-[4'-Chlor-6'-methyl-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Methyl-2-aminobenzol-4-sulfonsäure mit 1-[5'-Chlor-6'-methyl-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, m-Aminobenzoesäureanilid mit 1-[4',5'-Dichlor-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-di-aminodiphenylmethan mit 2 Moll. 1-[4'-Brom-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon oder 1 Mol. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl mit 2 Moll. 1-[4',5'-Dichlor-2'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. Die Farbstoffe färben Wolle lichtecht gelb. (E. P. 290 253 vom 11/5. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 11/5. 1927.) FRANZ.

**Dow Chemical Co.,** übert. von: **Charles J. Strosacker** und **Chester C. Kennedy,** Midland, Michigan, V. St. A., Herstellung von *Indigo*. Man schm. Phenylglycin mit Alkali in einem Gefäß, das in einem Heizbad von gleichem F., Alkali, beheizt wird, das Gefäß wird dann unter Ausschluß von Luft in einen Behälter mit W. gebracht, in dem sich das gebildete Indoxyl löst. (A. P. 1 678 619 vom 20/2. 1924, ausg. 24/7. 1928.) FRANZ.

**Newport Co.,** Carrollville, Wisconsin, übert. von: **I. Gubelmann, J. B. Oesch,** South Milwaukee und **E. Havas,** Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Thioindigo*farbstoffe. Man behandelt 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub>, bis der Farbstoff 2 Atome Br aufgenommen hat. Der Farbstoff mit 1 Atom Br färbt Baum-



wolle rot. (E. P. 292 904 vom 23/4. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 25/6. 1927.) FRANZ.

**D. Gardner**, Rueil, Seine-et-Oise, Frankreich, *Herstellung von wasserlöslichen Derivaten von unlöslichen Farbstoffen, insbesondere Küpenfarbstoffen*. Man behandelt Küpenfarbstoffe, Anilinschwarz usw. mit Tetrachloriden oder Tetrabromiden der Metalle der vierten Gruppe des period. Systems, erforderlichenfalls unter Zusatz von wasserfreien wasserlöslichen organ. Lösungsmm. Man behandelt *Indigo* oder einen Halogenindigo mit wasserfreiem  $SnCl_4$ , bis die HCl-Entw. aufhört u. erwärmt dann mit Eg.; in ähnlicher Weise behandelt man *Purpurin*. *Rhodamin B extra* wird mit wasserfreiem  $TiCl_4$  behandelt; die neuen Prodd. sollen zum Färben u. Bedrucken verwendet werden; der Farbstoff wird durch Behandeln mit Oxydationsmitteln entwickelt. (E. P. 291 827 vom 5/2. 1927, ausg. 12/7. 1928.) FRANZ.

**D. Gardner**, Rueil, Seine-et-Oise, Frankreich, *Färben mit Küpenfarbstoffen*. Man reduziert den Küpenfarbstoff durch Zusatz von Titanosalzen in einem wss. nicht alkal. Bade. Die Lsg. des Farbstoffes kann durch Zusatz eines organ. Lösungsm. oder durch Verwendung der aus den Küpenfarbstoffen durch Behandeln mit  $SnCl_4$  usw. erhaltenen Prod. erfolgen. Der Farbstoff wird auf dem Gewebe durch Verhängen an der Luft oder durch Behandeln mit einem Oxydationsbad, Lsg. von  $KClO_3$ , entwickelt. Man behandelt eine Lsg. von Indigo in Eg. mit Titanochlorid u. verd. mit W. (E. P. 291 828 vom 5/2. 1927, ausg. 12/7. 1928.) FRANZ.

**Durand & Huguenin, Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, übert. von: **Wilhelm Bauer**, Wiesdorf b. Leverkusen, Deutschland, *Herstellung von wasserlöslichen Esterderivaten von Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 668 392 vom 15/10. 1926, ausg. 1/5. 1928. D. Prior. 26/10. 1925. — C. 1927. I. 1232 [E. P. 260 303].) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Derivaten der Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen*. Man behandelt die Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe mit organ. Säuren, die ein ersetzbares Halogenatom enthalten, wie Monohalogenessigsäuren,  $\beta$ -Chlorpropionsäure u. Benzylchloridsulfosäure. — Man erwärmt eine alkal. Lsg. von Leukothioindigo mit einer wss. Lsg. von Monochloressigsäure unter Zusatz von Soda, nach dem Filtrieren wird angesäuert u. das rötlich braune Pulver, unl. in W. u. verd. Säuren, ll. in Alkalien, filtriert. In gleicher Weise stellt man das Einwirkungsprod. von Monochloressigsäure auf Indigoweiß her. Die Prodd. dienen zum *Bedrucken* von Geweben, die Entw. des Farbstoffes erfolgt durch Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln. (E. P. 291 768 vom 8/6. 1928, Auszug veröff. 1/8. 1928. Prior. 8/6. 1927.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen aus den wasserlöslichen Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. Man behandelt die Chromverbb. von Azofarbstoffen mit schwefelnden Mitteln; die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade wasch- u. lichtecht. — Die Cr-Verb. des o-Oxymonoazofarbstoffes aus diazotierter 1,2-Aminonaphthol-4-sulfonsäure u. 1-Naphthol liefert nach dem Kochen mit einer wss. Lsg. von  $Na_2S$  u. Schwefel einen rötlichblau färbenden Farbstoff. Beim Erhitzen der Cr-Verb. mit  $Na_2S$  u. S in A. oder Amylalkohol entsteht ein blauer Farbstoff. Aus der Cr-Verb. des o-Oxymonoazofarbstoffes aus diazotierter 1,2-Aminonaphthol-4-sulfonsäure u. 5,8-Dichlor-1-naphthol entsteht beim Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von  $Na_2S$  zu S ein grünstichigblauer Farbstoff; ähnliche Farbstoffe erhält man aus der Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus der bromierten 1,2-Aminonaphthol-4-sulfonsäure. (E. P. 290 179 vom 7/5. 1928, ausg. 4/7. 1928. Prior. 7/5. 1927.) FRANZ.

**Tower Manufacturing Co., Inc.**, übert. von: **Lincoln N. Shafer**, Jersey City, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Man erhitzt eine Mischung von m-Toluyldiamin, Dehydrothio-p-toluidin u. p-Phenylendiamin oder p-Nitranilin mit Schwefel; die Farbstoffe färben Baumwolle aus  $Na_2S$ -Lsg. in gelbbraunen Tönen. (A. P. 1 675 430 vom 18/1. 1926, ausg. 3/7. 1928.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, übert. von: **Robert E. Rose**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Disubstituierte Guanidinsalze von saure Gruppen enthaltenden Farbstoffen*. (A. P. 1 674 128 vom 2/11. 1923, ausg. 19/6. 1928. — C. 1927. I. 1378 [F. P. 612 382].) FRANZ.

**Joseph Hay Amies**, Philadelphia, V. St. A., *Anstrichmasse*. 65 Teile gemahlener harter Asphalt oder Pech werden mit 35 Teilen Rohpetroleum h. gemischt, der Mischung 15 Teile mit möglichst wenig h. W. abgelöschtes  $CaO$  u. schließlich noch 10 Teile



Naphtha zugefügt. Das Erzeugnis dient als fäulniswidriger bzw. rostschützender Anstrich für Holz u. Fe. (A. P. 1 682 589 vom 20/2. 1923, ausg. 28/8. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lithopon*. (E. P. 289 153 vom 21/1. 1927, ausg. 17/5. 1928. — C. 1928. I. 1583 [F. P. 628969].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Anstrichmasse*, bestehend aus freier Fettsäure, Leinöl u. einem irgendeine Zn-Verb. enthaltenden Farbstoff. (E. P. 289 968 vom 7/2. 1927, ausg. 31/5. 1928. Zus. zu E. P. 289 153; s. vorst. Ref.) KAU.

Coty (Soc. Anon.), Suresnes, übert. von: Charles Pollacchi, Paris, Frankreich, *Gewinnung von Farbstoffen aus Hennablättern*. (A. P. 1 668 603 vom 29/6. 1925, ausg. 8/5. 1928. F. Prior. 2/7. 1924. — C. 1926. I. 2848 [F. P. 596133].) FRANZ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

G. Dupont, *Was man aus der Fichte gewinnt*. Vortrag über Gewinnung u. die vielfältige Verwendung der Harzprodd. (Terpentinöl, Kolophonium) u. der Holzigen Bestandteile der südfanzos. Fichte. (Bull. Inst. Pin 1928. 151—58.) ELLMER.

S. R. Trotman, *Die Pflanzengummis. Verwendung in Medizin und Industrie*. (Vgl. C. 1928. II. 814.) Kurze Übersicht über die medizin. u. industrielle Verwendung von pflanzlichem Gummi, wobei im besonderen auf Gummi arabicum, Traganth, irisches u. isländisches Moos, Agar-Agar, Alginsäure (der Hauptbestandteil von Algin), Norgine (aus Seetang) u. die Pektine eingegangen wird. (Chem. Trade Journ. 83. 225—27.) BEHRLE.

I. Postowski und W. Pljusnin, *Untersuchung und Reinigung des Sulfat-Terpentins*. Beschreibung des unter Nr. 18 609 zum Russ. Patent angemeldeten Verf. der Reindarst. von Sulfat-Terpentin. Verf. besteht darin, daß das bei der Sulfatcelluloseherst. anfallende Rohterpentinöl von seinen Verunreinigungen (Methylmercaptan, Dimethylsulfid) dadurch gereinigt wird, daß das Rohöl der fraktionierten Wasserdampfdest. unterworfen u. zur Beseitigung der letzten Spuren von Mercaptan mit sehr schwachen Chlorkalklsgg. oxydiert wird. (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 245—59. [russ.].) GOINKIS.

P. H. Walker und E. F. Hickson, *Beschleunigte Untersuchungsmethoden von schützenden organischen Überzügen*. (Metal Ind. [London] 33. 183—84. — C. 1928. II. 605.) WILKE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Harnstoff, Thioharnstoff oder deren Derivv. u. einem Alkohol oder einem Keton oder einem Deriv. derselben unter Zusatz einer Aminoverb.*, die nicht zu der Harnstoffgruppe gehört, in Ggw. eines Metalles der Alkali, Erdalkali- oder Zn-Gruppe, wobei wl. Metallverb. von viscosom oder harzartigem Charakter entstehen. — Glykol, Harnstoff u. *p*-Toluolsulfamid werden zusammen erhitzt u. nach dem Abkühlen mit *Na-Amalgam* behandelt. — *Diacetin*, *Acetylharnstoff* u. *Acetanilid* werden kondensiert u. dann mit *Ca-Spänen* verrührt. — *Butylenglykol*, *Harnstoff*, *p*-Toluolsulfonamid, *Acetanilid* u. *Zn-Staub* werden zusammen erhitzt oder *Butylenglykol*, *Harnstoff*, *p*-Toluolsulfonamid u. *Mg-Pulver*. (E. P. 290 192 vom 22/3. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 9/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff u. Formaldehyd oder aus Dimethylolharnstoff*. Die Ausgangsstoffe werden getrennt in W. oder organ. Lösungsm. gel. oder suspendiert u. dann vereinigt evtl. unter Zusatz von natürlichen oder künstlichen Harzen, Celluloseestern oder Weichmachungsmitteln. — Eine wss. Lsg. von 3 kg Harnstoff, 80 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 20 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 3,5 kg W. wird zu der sd. Lsg. von 7 kg Paraformaldehyd (54%<sub>0</sub>ig) in 15 kg Äthylenglykolmonomethyläther zugesetzt. Das Prod. wird evtl. z. T. eingedampft u. dient als Anstrichmittel. — 30 kg Harnstoff werden in 60 Litern warmem Äthylenglykolmonoacetat gel. u. 100 ccm 30%<sub>0</sub>ig. Essigsäure zugesetzt. Diese Lsg. wird zu einer sd. Lsg. von 44 kg Paraformaldehyd (90%<sub>0</sub>ig), 6,7 kg Nitrocellulose, 13,5 kg Phthalsäurediäthylester in 150 Litern Äthylenglykolmonoacetat in dünnem Strahl eingeleitet u. die M. noch einige Zeit erhitzt. — 500 kg Dimethylolharnstoff u. 500 g A. werden auf 60—70° erhitzt u. dann 1 kg verd. alkoh. HCl zugesetzt. Nach weiterem Zusatz von 2 kg *Na-Acetat* wird der A. abdest. u. das viscoso Prod. wird durch Erhitzen 1—2 Tage auf 60—70° gehärtet. Es besitzt eine große Härte u. ein hohes Isolationsvermögen. (F. P. 641 420 vom 11/9. 1926, ausg. 3/8. 1928. D. Priorr. 21/10. u. 7/11. 1925.) M. F. MÜLLER.



**Selden Co.**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., übert. von: **Leonhard Deutsch** und **Isak Thorn**, Wien, *Herstellung heller, harter, unschmelzbarer und unlöslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.* (A. P. 1678 107 vom 15/9. 1923, ausg. 24/7. 1928. Jugoslaw. Prior. 28/9. 1922. — C. 1925. II. 354 [Schwz. P. 107 627 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

**Eduard Redhammer & Söhne**, Tschechoslowakei, *Gegenstände aus Kunstharz.* Die Kunstharzmasse wird statt wie sonst in fl. Zustände in gelatinösem, halbfesten Zustände in Formen aus Glas oder anderem Material hineingepreßt u. gibt nach der durch Druck u. Erwärmen bewirkten Härtung in einfachem Arbeitsgang einen stark glänzenden Gegenstand, der keiner weiteren Veredelung z. B. durch Polieren bedarf. Der Ausdehnungskoeffizient des Materiales der Form soll möglichst dem der Harzmischung entsprechen, um Deformationen beim Härten zu vermeiden. Hohlgegenstände erhält man in der beschriebenen Weise unter Verwendung eines Formkernes aus Glas oder ähnlichem Material. (F. P. 639 331 vom 11/8. 1927, ausg. 19/6. 1928.) RADDE.

**Eugène Pierre Darragon**, Frankreich, Seine, *Presse für die Herstellung von geformten Gegenständen aus synthetischen Harzen oder ähnlichen Massen.* Zur schnellen u. wirtschaftlichen Verarbeitung von Massen aus z. B. Bakelit u. a. eignet sich die an Hand von Zeichnungen beschriebene Presse, die aus zwei Preßkörpern besteht, von denen der eine zur Kompression, Erwärmung u. Erweichung des Harzes dient, während gleichzeitig der andere zur Abkühlung unter Druck benutzt wird. (F. P. 639 249 vom 9/8. 1927, ausg. 16/6. 1928.) RADDE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Lack.* Es handelt sich um Harzöllacke, welche unter Zusatz von Bzn., welches durch die Hydrogenierung von C-haltigen Stoffen gewonnen wird, dargestellt werden. Z. B.: 10 Teile Leinöl-Kopalharz werden in 10 Teilen Bzn. gel., welches durch Hydrogenierung von rohem amerikan. Mineralöl gewonnen werden. (E. P. 287 115 vom 8/11. 1926, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 9/11. 1925.) THIEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, V. St. A., *Lack.* Zunächst überzieht man mit einem Lack aus einem Ester eines mehrwertigen Alkohols (Glycerin) einer mehrbas. Säure (Phthalsäure), trocknendem Öl (Holzöl) u. gegebenenfalls Harzen. Nach Trocknen dieses Anstriches wird mit Nitrocelluloselack o. dgl. überstrichen. (E. P. 287 940 vom 30/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 30/3. 1927.) THIEL.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, V. St. A., *Nitrocelluloselack.* Als Beispiel ist angegeben: Nitrocellulose 10 Teile, Damar 12 Teile, Dibutylphthalate 2,5 Teile, Butylacetat 24 Teile, Tetrahydrofurfurylalkohol 5 Teile, Äthylalkohol 14 Teile, Butylalkohol 10 Teile, Toluol 6,5 Teile, Gasolin 28 Teile. (Aust. P. 10 008/1927 vom 22/10. 1927, ausg. 5/6. 1928.) THIEL.

**Fred Rebell**, Perth, Westaustralien und **Francis George Dowd**, East Cannington, Westaustralien, *Dampfbeständiger Lack*, bestehend aus einem Mineral- oder Paraffinwachs u. kolloiden Stoffen (Petroleumschlamm, Kautschuk, Pyroxylin, Harze oder Bitumen) gelöst in einem flüchtigen Lösungsm. (Aust. P. 8240/1927 vom 12/7. 1927, ausg. 10/7. 1928.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Lacken.* Man vermischt Lacke aus Celluloseestern, -äther, Harzen, Kunstharzen mit Salzen von Farbstoffen, die Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, mit Ammoniakderiv., wie Alkylamine, Äthanolamine, Aralkylamine, Arylamine, hydroaromat. Amine, heterocycl. Basen, Basen von Farbstoffen. Die Salze können den fertigen Lsgg. oder bei der Herst. der Massen zugesetzt werden. Man verwendet z. B. die Salze des Dicyclohexylamins, der Auraminbase oder Victoriablaubase mit dem Disazofarbstoff aus Dianisidin u. 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfonsäure zum Blaufärben von Nitrocelluloselsgg., das Piperidinsalz des Azofarbstoffes aus 4-Chloranilin-3-sulfonsäure u. Diphenylamin zum Gelbfärben einer alkoh. Lsg. von Manilakopal. Das Salz aus Cyclohexylamin u. dem Azofarbstoff aus Aminoazobenzol u. 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure färbt scharlach. Man löst den Azofarbstoff aus Benzidin u. 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfonsäure in einem Nitrocelluloselack u. setzt dann Dicyclohexylamin zu; einen lebhaft rotgefärbten Lack erhält man durch Lösen des Salzes aus Benzylanilin u. dem Azofarbstoff aus Aminoazobenzol u. 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure in Nitrocelluloselack. Einen violett färbenden Farbstoff erhält man durch Fällen von Rhodamin B mit dem Azofarbstoff aus Äthylphenylendiamin u. 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. (E. P. 293 067 vom 24/2. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.



**Wolff & Co. Kommandit-Ges. auf Aktien, Walsrode und Hans Schulz, Bommelitz, Herstellung von aus zwei oder mehr Schichten bestehenden Verbundüberzügen.** Man verwendet Lsgg. solcher Nitrocellulose, die im Lösungsm. der darauffolgenden Lack-schicht prakt. unl. sind. Z. B. man gründiert mit einem Lack folgender Zus.: 10% Nitro-cellulose (12,8% N), 5% Harzester, 8% Butylphthalat, 20% Butylacetat, 17% Propylacetat, 15% Äthylacetat, 15% Propanol, 10% Pigmentfarbe. Daraus streicht man einen Lack aus: 13% Nitrocellulose (12% N), 7% Butylphthalat, 10% Butanol, 35% Methanol, 25% Toluol, 4% Ricinusöl, 6% Pigmentfarbe. (Oe. P. 110 541 vom 24/11. 1926, ausg. 10/9. 1928. D. Prior. 4/12. 1925.) THIEL.

Der Bernstein. Königsberg: Staatliche Bernstein-Manufaktur 1928. (12 S.) 8°. M. — 50.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**A. D. Luttringer, Balatakautschuk.** Geschichte, Vork., Gewinnung u. Koagulation von *Balatakautschuk* in Guayana, in Surinam, in Brasilien u. in Manaois wird besprochen. Die in diesen Ländern in den letzten Jahren erzielten Ausbeuten bzw. Angaben der ausgeführten Mengen werden mitgeteilt. (Caoutchouc et Guttapercha 25. 14 036 bis 14 039. 14 076—79.) HÜNEMÖRDER.

**F. L. Elliott, Die Verschiedenheit in der Plastizität des Plantagenkautschuks.** (Vgl. C. 1928. II. 1040.) (India Rubber Journ. 76. 212—15.) HÜNEMÖRDER.

**P. P. von Weimarn, Dispersoidologische Latexuntersuchungen.** In mit NH<sub>3</sub> konserviertem Latex ist die Zahl der ultramkr. Teilchen beträchtlich größer als die der mkr.; Fraktionierung durch Stehenlassen liefert einen wirklich „kolloiden“ Latex. Eine gewisse Zahl der ultramkr. Teilchen besitzt kugelförmige oder annähernd kugelförmige ellipsoide Gestalt; Birnenformen sind für Hevealateilchen nicht spezif., entstehen aber leicht in wss. Öl-emulsionen in Ggw. von Emulgierungsmitteln, z. B. beim Mischen von 1 Tropfen Immersionsöl mit 1 Tropfen konz. wss. LiJ- oder NaJ-Lsg. Gewisse Latexarten stellen wahrscheinlich Emulsionssuspensionen gelatinöser Isospherulite, die den Formen des aggregativen fl.-krystallinen Zustandes angehören, dar. Der Film um ein Latexteilchen kann nicht mit einem Rohkautschukfilm verglichen werden; er besteht nicht aus einer einzigen Substanz, sondern aus einem Gemisch von Subultramikroteilchen von Kautschuk u. Teilchen von Proteinen oder anderen Stoffen des Dispersionsmittels. Proteine, W., Harze, etc. sind nicht nur im Oberflächenfilm, sondern auch im Innern der Isoaggregate zugegen. — VI. untersucht die Koagulation von Hevealatex durch hochkonz. Lsgg. von LiJ, LiCNS, Ca(CNS)<sub>2</sub>, NaJ, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> etc., Pyrogallol, Resorcin, Thioharnstoff, Guanidinrhodanid u. anderen Dispergatoren für Proteine, die Koagulation durch hochkonz. Essigsäure u. KOH, die Proteine unter Abbau dispergieren, u. durch Na-Citrat, K-Na-Tartrat, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Aggregatoren für Proteine). Bei Temp. u. Konz. der Lsgg. der die Proteine dispergierenden Stoffe, bei denen die Dispergierung der Latexproteine nicht schnell verlaufen kann, oder mit Lsgg. von Proteinaggregatoren, koaguliert der Latex, wenigstens innerhalb mehrerer Tage, überhaupt nicht, oder gibt eine nicht zusammenhängende, durch Schütteln leicht wieder in fl. Konsistenz überführbare M. Bei Temp. u. Konz., wo rasche Dispergierung der Proteine stattfindet, entsteht sofort oder nach kurzer Zeit ein einziges Stück kohärenter Gallerte mit deutlich vektoriiellen elast. Eigg.; durch solche Gelatinierung lassen sich Kautschukgebilde beliebiger Form gewinnen. Je höher die Temp. der Latexkoagulation durch Proteine dispergierende Stoffe ist, desto größer ist die Zugfestigkeit des Koagulums. Beim Eingießen von Latex in sd. Lsgg. von Salzen, die Proteine aggregieren, u. fortgesetztes Kochen gehen die zuerst abgeschiedenen dünnen Flocken in eine einzige, große, lose, leicht zerreißbare Flocke über, während beim Eingießen in sd. Lsgg. von Protein-dispergatoren kohärente Koagula von hoher Zugfestigkeit entstehen. Lsgg. von Stoffen, die Proteine unter Zers. dispergieren, rufen sekundäre Erscheinungen hervor. — Koagulation von Latex durch Eingießen oder Zerstäuben in die wss. Lsgg. von Seidenfibroin, Casein, Cellulose, Chitin u. Keratin in konz. wss. Lsgg. von Stoffen, die Proteine u. Polysaccharide dispergieren, führt zu gemischten Koagula; bei Fibroin, Casein u. Keratin müssen die komplexen Koagula noch mit Lsgg. von Aggregatoren behandelt werden. — Der durch Schnitteln von gleichen Voll. Vultex u. bei Zimmertemp. gesätt. LiJ-Lsg. in einem Reagensglas gebildete Gallertstab hat erheblich geringere Zugfestigkeit als ein entsprechender Stab aus Latex. Durch Kompression wird die Gallerte aus Vultex elast.



u. ihre Zugfestigkeit steigt. Teilchenform u. Struktur der Koagula scheint bei Latex u. Vultex gleich zu sein. Gute elast. Filme können nicht nur aus Latex, sondern auch aus Vultex durch Verdampfung des W. auf großen Uhrgläsern erhalten werden. Die elast. Vultexfilme kommen nicht durch Zusammenkleben der Nicht-Kautschuk-Schichten der Teilchen, sondern durch Vereinigung der Kautschukinhalte zustande. Die innere Struktur der Latex- u. Vultexgele u. -Films ist fibrillar; die Dicke einzelner Fibrillen ist geringer als die der Latex- oder Vultexteilchen. Ihre minimale Dicke überschreitet nie die Dimensionen mehrerer Moll.; sie können monomolekular sein. (Bull. chem. Soc. Japan 3. 157—68. Imperial Industrial Res. Inst. of Osaka.) KRÜGER.

**T. L. Garner**, *Die Wirkung von Antioxydantien auf die Farbe von Gummimischungen.* (India Rubber Journ. 76. 175—78. — C. 1928. II. 1041.) HÜNEMÖRDER.

**F. Jacobs**, *Die Alterung von Kautschuk.* (Vgl. C. 1928. II. 819.) Die verschiedenen Alterungsmethoden für Kautschuk, wie z. B. die Methoden nach GEER, BIERER-DAVIS, werden besprochen. (Caoutchouc et Guttapercha 25. 13 964—65. 14 079 bis 14 082.) HÜNEMÖRDER.

**L. Sloim**, *Die synthetischen Kautschuke.* Fortsetzung. (Vgl. C. 1928. II. 1041.) (Rev. gén. Caoutchouc 5. Nr. 43. 7—8.) HÜNEMÖRDER.

**P. S. Shoaff**, *Über zu beachtende Faktoren bei der Regeneratherstellung.* (India Rubber Journ. 76. 284—87. — C. 1928. I. 2134.) HÜNEMÖRDER.

**Max Rathke**, *Die Hartgummistaubfabrikation.* Die verschiedenen Qualitätsklassen des für Mischungen als Füllstoff in Frage kommenden Hartgummistaubes u. deren Zubereitung wird besprochen. (Gummi-Ztg. 42. 2688—89.) HÜNEMÖRDER.

—, *Ein neues Tiefkühlmittel für Patentgummiwarenfabriken.* Die gebräuchlichsten Salzlgg., die als Kälteträger in Gefrieranlagen zur Verwendung gelangen, werden besprochen u. ihre Nachteile diskutiert. Vf. beschreibt dann die Zus. u. Herst. der unter dem Namen „Reinhartin-Sole“ im Handel befindlichen Sole, sowie die Vor- teile, die bei Verwendung derselben entstehen. (Gummi-Ztg. 42. 2254—56.) HÜNEM.

**Paul Alexander**, *Die Verwendung von zollbegünstigtem Mineralöl in der Kautschuk- industrie.* (Gummi-Ztg. 42. 2410—11.) HÜNEMÖRDER.

**K. D. P. Ltd.**, London, übert. von: **Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Konzentrieren von Kautschukmilch.* Vor dem Konzentrieren setzt man der Kautschukmilch Desinfektionsmittel zu, ausgenommen Verbb., die den Kautschukteilchen eine negative Ladung erteilen, wie NH<sub>3</sub>; man setzt der Kautschukmilch *Alkalifluoride* oder *Alkalisalicylate* u. KOH zu u. dampft dann ein. (E. P. 293 771 vom 11/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) FRANZ.

**General Rubber Co.**, New York, V. St. A., *Behandeln von Kautschukmilch.* Man versetzt Kautschukmilch mit Salzen der Alginsäure, hierbei scheidet sich der den Kautschuk enthaltende Teil oben u. der die W.-l. Nichtkautschukstoffe enthaltende Teil unten ab. Der obere, den Kautschuk enthaltende Teil kann in der üblichen Weise auf Kautschuk verarbeitet werden. Man versetzt 100 Teile Kautschukmilch mit 0,2 Teilen alginsaurem NH<sub>4</sub> in Form einer 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. (E. P. 294 002 vom 25/8. 1927, ausg. 9/8. 1928.) FRANZ.

**Alfred Petersen**, Frankfurt a. M., Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Kautschukmilchsaft.* (A. P. 1 670 900 vom 12/11. 1925, ausg. 22/5. 1928. D. Prior. 14/11. 1924. — C. 1926. I. 2747 [E. P. 243016].) FRANZ.

**W. A. Williams**, Edinburgh, *Elektrolytische Abscheidung von Kautschuk aus Kautschukmilch.* Man versetzt die Kautschukmilch mit Salzen der Metalle, aus denen die Elektroden bestehen, in solchen Mengen, daß eine Koagulation der Kautschukmilch nicht eintritt; die Spannung soll gering sein, daß eine Elektrolyse des W. nicht eintritt, z. B. 1,5 Volt. Man versetzt eine Kautschukmilch mit einem NH<sub>3</sub>-Geh. von 1/2-n. u. einen 30% nicht übersteigenden Kautschukgeh. mit einer über 2% nicht hinausgehenden Menge ZnSO<sub>4</sub>, man elektrolysiert unter Verwendung von Zn-Elektroden, das Zn wird an der Kathode, Kautschuk an der Anode niedergeschlagen. (E. P. 293 095 vom 28/3. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London und **F. H. Lane**, Erdington, Birmingham, *Elektrophoretische Abscheidung von Kautschuk aus Kautschukmilchsaft.* Um die für die elektrophoret. Abscheidung des Kautschuks erforderliche Stromdichte zu bestimmen, verwendet man eine Prüfanode, die so gebaut ist, daß die Stromdichte in ihrer Länge verändert werden kann, so daß man verschiedene Abscheidungen erhält, die Anode



ist mit einer Skala versehen, mit deren Hilfe man die Stromdichte an jedem Punkte ablesen kann. (E. P. 293 343 vom 6/4. 1927, ausg. 2/8. 1928.) FRANZ.

**General Carbonic Co.**, New York, N. J., übert. von: **Henry R. Minor**, Ossining, New York, *Behandlung von Kautschukmischungen*. Behandlung von Kautschukmischungen beim Mischen mit CO<sub>2</sub> in fester Form verhindert zu starke Temp.-Erhöhung u. Anvulkanisieren, sowie ermöglicht die Verwendung von Ultrabeschleunigern. Gleichzeitig wird jede Oxydation vermieden. Ein so behandelter Kautschuk zeigt hohe Dehnungsfestigkeit u. bessere Eigg. als ein gewöhnlich behandelte. Die CO<sub>2</sub> wird wiedergewonnen. (A. P. 1 675 124 vom 11/9. 1926, ausg. 26/6. 1928.) RADDE.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London und **D. F. Twiss**, Erdington, Birmingham, *Entfernen von Rost bei Vorrichtungen, die zum Maszieren von Kautschuk dienen*. Man bringt in das Innere der durch W. kühlbaren Walzen Kugeln oder Walzen aus Eisen, Stein oder Kautschuk unter, die das Ansetzen von Rost im Innern der Walzen verhindern. (E. P. 293 519 vom 11/5. 1927, ausg. 2/8. 1928.) FRANZ.

**C. MacIntosh & Co. Ltd.**, S. A. Brazier und **G. F. Thompson**, Manchester, *Bunte Kautschukgegenstände*. Man überzieht Kautschuk auf einer oder beiden Seiten mit einer verschieden gefärbten Kautschuklsg., vereinigt die Schichten zu Blocks, deformiert erforderlichenfalls durch Pressen u. schneidet dann in Schichten, die ein feines Linienmuster zeigen. (E. P. 292 754 vom 26/5. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

**Anode Rubber Co., Ltd.**, London, England und **P. Klein**, Budapest, Ungarn, *Trocknen von Kautschukgegenständen*. Kautschukgegenstände, die durch Tauchen in wss. Kautschukdispersionen hergestellt worden sind, werden auf der einen Seite auf höhere Temp. erhitzt, das W. entweicht auf der anderen Seite. Befindet sich der Gegenstand auf einer Metallform, so leitet man einen h. Luftstrom durch die Form. Bei Anwendung von porösen Formen erhitzt man von außen u. zieht die Feuchtigkeit durch die Form ab. Die Gegenstände können auch außerhalb der Form getrocknet werden. In gleicher Weise kann man Gegenstände aus Casein, Albumin, Celluloseester, Natur- oder Kunstharzen trocknen. (E. P. 293 061 vom 25/1. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

**Max Draemann** und **Max Bühling**, Deutschland, *Herstellung von Kautschukfäden*. Eine auf etwa 30—40° erwärmte Kautschukmasse wird nach Zusatz eines KW-stoffes unter hydraul. Druck von 20—100 kg durch feine Öffnungen gepreßt, wobei die inneren Kräfte der Kautschukmasse — Elastizität u. Kohäsionskraft — während des ganzen Fabrikationsvorganges durch entsprechend größere äußere Kräfte — Kompression, Zug u. Wärme — überwunden werden, so daß die spontanen Bewegungen der Kautschukmasse, durch welche Unregelmäßigkeiten der Kautschukfäden bewirkt werden, nicht mehr auftreten. Der Prozeß wird mittels eines an Hand von Zeichnungen eingehend beschriebenen App. kontinuierlich durchgeführt. Zur Überwindung der inneren Kräfte werden z. B. die Fäden nach dem Austreten aus den Öffnungen sofort von einem Transportband weitergeführt u. dadurch einem ständigen Zug unterworfen, wobei nach dem Trocknen Vulkanisation in einem S gel. enthaltenden Bade bewirkt wird. (F. P. 640 179 vom 9/8. 1927, ausg. 7/7. 1928.) RADDE.

**Dispersoid Syndicate Limited**, England, *Färben von Kautschuk*. (F. P. 569 816 vom 17/8. 1923, ausg. 18/4. 1924. D. Prior. 21/8. 1922. — C. 1924. II. 1284 [E. P. 210495].) FRANZ.

**Rubber Service Laboratories Co.**, übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einw.-Prodd. von CS<sub>2</sub> auf die *Kondensationsprodd.* aus einem sek. aliph. Amin (*Diäthylamin*) u. einem Aldehyd (*Formaldehyd*). (A. P. 1 678 084 vom 9/9. 1925, ausg. 24/7. 1928.) FRANZ.

**Rubber Service Laboratories Co.**, übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einwirkungsprodd. von CS<sub>2</sub> auf die *Kondensationsprodd.* aus einer hydrierten cycl. Iminoverb., *Piperidin* u. einem ungesätt. cycl. Aldehyd, *Furfurol*. (A. P. 1 678 085 vom 9/9. 1926, ausg. 24/7. 1928.) FRANZ.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London und **D. F. Twiss**, Erdington, Birmingham, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Viscose oder halbfeste *Vulkanisationsbeschleuniger*, *Mittel zur Verhütung des Alterns* oder *Weichmachungsmittel* werden vor dem Vermischen mit dem Kautschuk mit Kolophonium in geschmolzenem oder gelöstem Zustande vermischt. Man erhält die Stoffe in flockiger Form, die sich leicht mit dem Kautschuk mischen lassen. Man vermischt z. B. 9 Teile Kolophonium mit 1 Teil Ölsäure, 3 Teile



Kolophonium mit 1 Teil Aldol-1-Naphthylamin oder 3 Teile Kolophonium mit 1 Teil Crotonaldehydanilin. (E. P. 293 502 vom 19/4. 1927, ausg. 2/8. 1928.) FRANZ.

**Pierre Louis Menjou**, Frankreich, Seine, *Vulkanisieren von Kautschuk und Erneuern von Radschläuchen*. Gewebehaltiger Kautschuk von alten Radreifen wird mit Vaselineöl 3 Stdn. auf ca. 150° erwärmt, nach der Aufslg. des Kautschuks das Gewebe entfernt, S u. Beschleuniger der Piperidin-, Piperazinreihe u. a. zugefügt u. noch 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Dabei wird eine dunkelbraune oder schwarze Paste erhalten. Erwärmen von gemahlenem Crepe mit *Trinitrobenzol* u. MgO bei 135—150° liefert ebenfalls eine ähnliche plast. M. Diese Massen sind zum Reparieren u. Wiederbrauchbar machen von Radschläuchen gut geeignet. (F. P. 564 816 vom 23/3. 1923, ausg. 12/1. 1924.) RADDE.

**Pierre Louis Menjou**, Frankreich, Seine, *Vulkanisation von Kautschuk und Erneuern von Radschläuchen*. In einem geeigneten, in der Patentschrift eingehend beschriebenen App. wird die Reparatur der bis auf die erste Leinwandschicht abgenutzten Reifen so durchgeführt, daß eine neue Schicht der nach dem Verf. des Hauptpatentes (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen plast. Massen direkt auf die gebrauchten Reifen in genügender Dicke aufvulkanisiert wird. (F. P. 27 615 vom 4/4. 1923, ausg. 4/8. 1924. Zus. zu F. P. 564 816; vorst. Ref.) RADDE.

**Ludwig W. Buckley**, West Somerville, Mass., *Synthetischer Chiclekautschuk*. Pontianacgummi wird gereinigt, indem er in einem geeigneten Waschapp. in einer Ätzalkalislsg. bei relativ hoher Temp., jedoch noch unterhalb des Kp. kräftig gerührt u. danach abwechselnd mit h. u. k. W. gewaschen wird. Durch Mischen von 280 Pfund gereinigtem Pontianac mit 30 Pfund Guttapercha u. 400 Pfund Gutta K (weiße Guttapercha) in h. W. wird eine gut brauchbare Chiclegummimasse erhalten. (A. P. 1 528 526 vom 4/6. 1921, ausg. 3/3. 1925.) RADDE.

**S. Sorabji**, Versova b. Bombay, Indien, *Mittel zum Verschließen von Löchern in Radreifen*, bestehend aus 10 Pfund feingepulverter Hornblende, 1 Pfund Gips, 20 Pfund Graphit u. 1 Pfund Dextrin sowie 50 Pfund dest. W., dem 1 Unze Salicylsäure u. 2 Unzen Glycerin zugesetzt worden ist. (E. P. 292 835 vom 8/11. 1927, ausg. 26/7. 1928.) KAUSCH.

**C. Mac Intosh & Co., Ltd., S. A. Brazier und L. R. Ridgway**, Manchester, *Tennisbälle*. Die Bälle werden nach Überziehen mit dem Gewebe mit einer Lsg. von Kautschuk in Naphtha  $\text{CCl}_4$  u. einem Vulkanisationsbeschleuniger, Dithiocarbamate, Xanthogenate, imprägniert, das Gewebe wird hierdurch wasserdicht u. weniger gasdurchlässig. (E. P. 293 124 vom 1/4. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

**F. Heim de Balsac, R. Audubert et G. Lejeune**, Etudes physico-chimiques sur les latex caoutchoucifères. Paris: Ministère des colonies 1928. (67 S.) 8°.

**Anton Sörlin**, Kautschuken, dess odling, användning o kommersiella betydelse. Stockholm: Geber 1928. (160 S.) 8°. [Teori och teknik] 3.50.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**Eduard Krug**, *Die Gewinnung natürlicher Duftstoffe*. Die Methoden der Gewinnung durch Pressen, W.-Dampfdest., Maceration mit Fett, Enflourage u. Extraktion werden beschrieben. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 332—37.) ELLMER.

—, *Das Trocknen von Vanille*. Beschreibung der künstlichen Trocknungsprozesse der Vanilleschoten vermittels Sonnen- u. Ofenwärme (Mexiko) u. Dampf (Madagaskar u. Reunion) zur Erzielung schnelleren u. gleichmäßigeren Reifens. (Perfumery essent. Oil Record 19. 185—86.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Bothagrasöl**. Zwei Öle aus Madras hatten folgende Konstanten:  $D_{15}^{20}$  0,9321 u. 0,9303;  $\alpha_D = -18^\circ 28'$  u.  $-20^\circ 45'$ ;  $n_{D20} = 1,48693$  u. 1,48587; SZ. 2,2 u. 2,2; EZ. 46,7 u. 40,1; EZ. nach Acetylierung 112,9 (= 33,9%  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ) u. 110,1 (= 33,0%  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ); l. in 2,1 u. in 3,8 Voll. u. mehr 80%ig. A. Sie sind wahrscheinlich ident. mit dem von RAO, SUDBOROUGH u. WATSON untersuchten *Bodegrasöl* aus Mysore u. stammen vermutlich von derselben, jedoch verschiedenen benannten Pflanze. Der Geruch ist schwach ingwerartig u. hat mit dem des Inchigrasöls, dem nach RAO, SUDBOROUGH u. WATSON der Geruch des *Bothagrasöls* nahesteht, nichts zu tun. (Ber. Schimmel 1928. 8.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Cistusblätteröl**. Aus Cistusblättern aus Spanien wurden durch W.-Dampfdest. 0,18% eines bei 15° butterartigen, bei 30° fl. Prod. von ambrartigem



Geruch gewonnen;  $D_{20}$  0,9560;  $n_{D20} = 1,49592$ ; SZ. 28,0; EZ. 42,9; l. in 90%ig. A. nur unter starker Paraffinabscheidung. (Ber. Schimmel 1928. 16.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Öl von *Cryptomeria japonica*.** An 6 aus Japan stammenden Ölen aus dem Wurzelholz der japan. Zeder wurden die Eigg. bestimmt: Farblos bis blaßgrüne Öle von schwach pfefferartigem Geruch; Kp. 270—300°;  $D_{15}$  0,9325 bis 0,9431;  $\alpha_D = -8^\circ 20'$  bis  $-20^\circ 49'$ ;  $n_{D20} = 1,50910$ — $1,51075$ ; SZ. bis 0,3; EZ. 0,9 bis 9,3; EZ. nach Acetylierung 36,4—57,9; noch nicht l. in 90%ig. A., mit 95%ig. A. in jedem Verhältnis mischbar. (Ber. Schimmel 1928. 23.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Öl von *Dacrydium Franklinii*.** Eigg. der aus dem Holz von *Dacrydium Franklinii* Hook. (Huan pine) gewonnenen Öle: farblos oder blaßgelb, von schwachem Geruch.  $D_{15}$  1,0406—1,0470;  $\alpha_D = +1^\circ 21'$  bis  $-1^\circ 16'$ ;  $n_{D20} = 1,53037$  bis 1,53446; l. in 4,3—4,8 Voll. u. mehr 60%ig. A. (Ber. Schimmel 1928. 23.) ELLM.

**Schimmel & Co., Dillkrautöl.** Miltitzer Dillkraut ergab bei der W.-Dampfdest. 0,116% blaßgrünen Öles mit fadem, von Dillsamenöl verschiedenem Geruch.  $D_{15}$  0,8752;  $\alpha_D = +108^\circ 35'$ ;  $n_{D20} = 1,47691$ ; l. 1:1 in 90%ig. A. Hauptbestandteil ist *Phellandren*; *Carvon* ist anscheinend nicht enthalten. Die mit Natriumsulfit reagierenden Anteile (6%) erinnerten im Geruch an *Fetaldehyd*. (Ber. Schimmel 1928. 23.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Eberwurzöl.** Aus der Wurzel von *Carlina acaulis* L. wurde durch Dest. in 1,4%ig. Ausbeute ein Öl von gelbbrauner Farbe u. einem an *Foenum graecum* erinnernden Geruch erhalten.  $D_{15}$  1,0334;  $\alpha_D = -5^\circ 22'$ ;  $n_{D20} = 1,56548$ ; SZ. 1,1; EZ. 7,5; EZ. nach Acetylierung 24,3; l. in 4,3 Voll. 90%ig. A. (Ber. Schimmel 1928. 24.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Öl von *Eucalyptus dives*.** Aus den zwischen den KW-stoffen u. dem *Piperiton* liegenden Fraktionen konnte nach mehrmaliger Behandlung dieser Anteile mit *Natriumsulfit Terpinenol-4* isoliert werden. Kp.<sub>760</sub> 208—212°; Kp.<sub>5-6</sub> 79 bis 81°;  $D_{15}$  0,9275;  $\alpha_D = -22^\circ 30'$ ;  $n_{D20} = 1,47740$ ;  $\alpha$ -*Naphthylurethan*, F. 105°. Durch längeres Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$  wurde *Terpinenterpin (1,4-Terpin)*, F. 137 bis 138° (aus Methylalkohol), erhalten. Oxydation mit Permanganat bei niedriger Temp. ergab das *Glycerin des Terpinenols-4*, F. 113—115°. Das hieraus gewonnene Sublimat, F. 129°, ergab bei der Dest. mit HCl im Dampfstrom neben *p-Cymol Carvenon (Semicarbazon)*, F. 197—198°; Oxydation mit alkal. Manganatlg. führte zu einem Säuregemisch, F. 190—195°, welches bei der W.-Abspaltung in das *Bilacton*, F. 64—66°, überging. Es ist demnach in dem Säuregemisch die *Dioxydicarbonsäure*,  $C_{10}H_{18}O_6$ , F. 200°, enthalten. Durch gasförmige HCl ließ sich der neu gefundene Alkohol in *Terpendihydrochlorid*, F. 51°, überführen. *Piperitol* wurde in dem Öl von *Eucalyptus dives* nicht gefunden, u. es ist möglich, daß bei der großen Übereinstimmung in den physikal. Konstanten in dem Alkohol, in welchem R. T. BAKER u. H. G. SMITH bei der Unters. des gleichen Öles (vgl. C. 1922. II. 149) *Piperitol* vermuteten, ebenfalls *Terpinenol-4* vorgelegen hat. (Ber. Schimmel 1928. 46.) ELLMER.

**R. Ernest Meyer, Löslichkeit und Alkoholgehalt im Geraniol.** (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 23. 348. — C. 1928. I. 2669.) ELLMER.

**Schimmel & Co., Kiefernstubbenöl.** Ein aus zerkleinerten Kiefernstubben mit W.-Dampf dest. Öl hatte folgende Eigg.:  $D_{15}$  0,8599;  $\alpha_D = +22^\circ 43'$ ;  $n_{D20} = 1,46993$ ; l. in 7 Voll. 90%ig. A. Die Analyse ergab 35—40% *d*- $\alpha$ -*Pinen* (*Pinennitrosochlorid* F. 103°) u.  $\beta$ -*Pinen* (Oxydation zu *Nopinsäure*, F. 125—126°), ferner 40—50%  $\Delta^3$ -*Caren*. O-haltige Bestandteile (event. *Terpineol* oder ein *Terpinenol*) können höchstens wenige Prozente des Öls ausmachen (Unterschied vom amerikan. Pineöl). (Ber. Schimmel 1928. 100.) ELLMER.

**R. Delange, Chemische Konstitution der verschiedenen Substanzen mit Moschusgeruch.** Zusammenfassender Bericht über die Konst. der natürlichen Moschusgeruchsträger *Zibeton*, *Muscon* u. *Ambrettolid* sowie der hauptsächlichlichen künstlichen *Moschusse*. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 484—95.) LINDENBAUM.

**Adelaide Labò, Neue Studien über synthetische Moschusarten.** Referat über die neueste Literatur. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 105—09.) ELLMER.

**Hugo Janistyn, Muscon, Exalton (Apo-Muscon) und Zibeton.** Vork., Eigg. u. Handelswert von Moschus- u. Zibetprodd. Zusammenfassende Darst. der Unters. von RUZICKA über Muscon u. Zibeton u. deren Synthese. Verwendung der synthet. Handelsprodd. in der Parfümerie nebst Angaben einiger Rezepte. Insbesondere ist Exalton zur Nachahmung des Ambraduftes befähigt. Gewisse Unterschiede zwischen



echtem Moschus u. Exalton bestehen, weil dieses frei von den natürlichen Verunreinigungen ist. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 28—31. 52—55. 116—17.) HELLER.

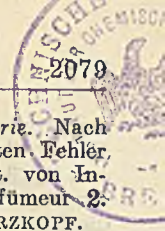
Walter Treff, *Das Nerol*. (Vgl. auch C. 1928. II. 193.) Die Best. der Konstanten von 7 z. T. als *Nerol*, z. T. unter ähnlichem Namen im Handel befindlichen Mustern, deutscher u. ausländ. Herkunft hat Werte gezeigt, die die Reinheit der Prodd. zweifelhaft erscheinen lassen. Die chem. Unters. wurde durch Isolierung der *Alkohole* mit *Phthalsäureanhydrid* u. Behandlung der *prim. Alkohole* mit  $\text{CaCl}_2$  vorgenommen u. der *Nerolgeh.* durch Bromierung auf titrimetr. Wege u. durch Isolierung des Br-Additionsprod. bestimmt. Nur bei 3 Mustern gab die Titration einigermaßen auf *Nerol* stimmende Werte u. konnte das *Tetrabromid* des *Nerols*, F. 118—119°, isoliert werden. Die übrigen Muster bestanden z. T. aus *inakt. Citronellol* oder aus *d-Citronellol*, dessen Drehung durch Zugabe linksdrehender Körper verschleiert worden war, z. T. aus *Geraniol*; ferner konnten festgestellt werden ein *Terpenalkohol*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , der weder mit *Geraniol* noch mit *Nerol* ident. war, u. *Sesquiterpene*. Schon die mangelhafte Br-Aufnahme, die D., die opt. Drehung u. der Geruch wiesen meist auf andere Bestandteile als *Nerol* hin. (Parfümerie mod. 21. 169—71.) ELLMER.

Samuel M. Gordon, *Studien über Pfefferminzarten*. 16. Die nicht flüchtigen Bestandteile von *Mentha aquatica*, Linné. (15. Mitt. vgl. C. 1928. I. 3005.) Das durch Perkolation mit A. (95%) gewonnene Extrakt reagiert sauer (Lackmus); Trockenrückstand 18,8%. Bei der Pentosanbest. erhält Vf. 3,65% *Furfurol* (entsprechend 7,05% *Pentose*) u. 6,22% *Pentosan*. Die Dampfdest. des Trockenrückstandes ergab 0,846% äth. Öl, das Sesquiterpene u. Furfurol enthält. Konstanten des äth. Öles:  $D_{21}^{21}$  0,8649,  $n_D^{25}$  (ABBE) = 1,4588,  $[\alpha]_D^{25}$  = 2,54, SZ. 0, EZ. 39,79, EZ. (nach Acetylierung) 120,5; demnach vorhanden: 13,93% Ester (*Linalylacetat*), 36,43% freier Alkohol (*Linalool*), Gesamtalkohol 47,38%. Das (nach Abtrennung des äth. Öls) saure Dampfdestillat wird mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert, das Filtrat dest. u. die ersten Anteile in  $\text{HCl}$  (3%) aufgefangen. Daraus wurden ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>N isoliert. In dem zur Trockne gebrachten Rest wurde *Essigsäure* nachgewiesen. — Der Rückstand von der Dampfdest. bestand aus einer dunkelbraunen Fl. (A) u. einer ölig-harzigen M. (B), die getrennt werden. Die Unters. von (A) ergab: einen nicht weiter untersuchten phenolartigen Körper, eine hellgelbe zur Gruppe der Flavone gehörende Substanz (F. 250—253°), *Glucose* (als Phenylsazon identifiziert: F. 199—201°), einige Säuren, die nach der Farbrk. (mit  $\text{FeCl}_3$  rot, mit Resorcin u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot mit grüner Fluoreszenz) zur Gruppe anhydridbildender Fettsäuren oder aromat. o-Carbonsäuren gehören, *Bernsteinsäure*, *Methylpentose* (durch das Phenylsazon, F. 178°, identifiziert), *Betain*, *Cholin*,  $\text{KNO}_3$ . Alkaloide wurden nicht gefunden.

Unters. von (B). Die mit Seesand verriebene, dann getrocknete M. wird nacheinander mit: 1. PAe. (6,9% der Blätter: schwarzes, halbfestes Öl); 2. Ä. (0,57% grünes Pulver); 3.  $\text{CHCl}_3$  (0,6% harte, brüchige, schwarze Substanz); 4. Essigester (schwarzes Pulver); 5. A. (schwarzes Pulver) ausgezogen. Aufarbeitung des PAe.-Extraktes: Das mit alkoh. KOH aufgenommene, 6 Stdn. der Dampfdest. unterworfenen Extrakt liefert ein alkal. reagierendes Destillat u. wird deshalb in verd.  $\text{HCl}$  aufgefangen. Im Trockenrückstand wird *Methylamin* u. *Ammoniumchlorid* nachgewiesen. Aus der stark alkal., mit Seesand verriebenen u. zur Trockne gebrachten Mischung wurde ein Öl isoliert ( $n_D^{20}$  = 1,4695,  $D_{20}^{20}$  0,8787,  $[\alpha]_D^{20}$  = 1,06), das als *Linalool*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , erkannt wurde. — Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  ergab *Citral*, durch  $\alpha$ -Citral- $\beta$ -naphthochinonsäure, F. 198—200°, identifiziert. — Außerdem wurden erhalten eine wachsähnliche, halbfeste M. u. ein rotes Öl. Die wachsähnliche M. löst sich zur Hälfte in Essigsäureanhydrid u. gibt die gewöhnlichen Sterinrk.; der in Essigsäureanhydrid unl. Anteil wurde weder von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , noch  $\text{HNO}_3$  angegriffen, noch von  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. entfärbt, u. gab auch keine Sterinrk. Der reine Körper schmolz scharf bei 69,5—70°. Die Annahme, daß *Dotriacontan*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ , vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt. (Amer. Journ. Pharmac. 100. 433—49. Wisconsin, Phytochem. Lab. Univ.) A. MÜLLER.

Hugo Janistyn, *Neuere Riechstoffe und deren Verwendung*. Rezepte für die Verwendung von *Amyloxyisoeugenol* (Kp.<sub>3</sub> 156°, D. 1,0297—1,0351,  $n_D^{20}$  = 1,5287 bis 1,5308, l. in 6 Voll. 70%ig. A.) zu Gartennelkengerüchen, für die Verwendung von *Phenyläthylsalicylat* (Kp.<sub>3</sub> 180°) zu Weißdorn-, Nelkenblüten-, Hyazinthen-, Klee- u. Heugerüchen, u. für die Verwendung des von der Firma PIERRE DHUMÉZ unter dem Namen *Essence Tagète* in den Handel gebrachten, als Ersatzmittel für die *Aldehyde*  $\text{C}_{14}$  u.  $\text{C}_{16}$  geeigneten, äth. Öles zu Apfelblüten- u. Phantasiegerüchen. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 404—05.) ELLMER.





**Fritz Schulz**, *Die Infusionen, Solutionen und Tinkturen in der Parfümerie*. Nach kurzer Besprechung der bei der Bereitung von Infusionen usw. gemachten Fehler u. deren Vermeidung werden eine große Anzahl von Rezepten zur Herst. von Infusionen, Solutionen u. Tinkturen angeführt. (Seifensieder-Ztg. 55. Parfümeur 2: 81—82. 83—84.)

SCHWARZKOPF.

—, *Notizen über Parfümierung von Seifen. Mit einem Überblick über das Haltbarmachen der Seifenqualität und der Parfümierungsmittel*. Die bei parfümierten Seifen möglichen Veränderungen des Seifenkörpers u. der Riechstoffe u. die Möglichkeit der Behebung derselben werden ausführlich besprochen u. zahlreiche Anregungen zur Vermeidung der Riechstoffe für verschiedenartige Seifen gegeben. (Perfumery essent. Oil Record 19. 326—30.)

ELLMER.

**Schimmel u. Co.**, *Über den Nachweis kleiner Alkoholmengen in Cassiaöl*. Zum Nachweis kleiner Mengen von A. im Cassiaöl empfehlen SCHIMMEL & Co. die Best. des Flammpunktes mit dem für Petroleum gebräuchlichen Flammpunktsprüfer von PENSKY-MARTENS. Das Cassiaöl muß vor der Best. gut mit entwässertem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet werden. Für reinen Zimtaldehyd wurde ein Flammpunkt von 118°, für rektifiziertes Cassiaöl ein Flammpunkt von 117° bestimmt. — In Tabellen werden die Flammpunkte für Zimtaldehyd u. Cassiaöl bei verschiedenem A.-Zusatz aufgeführt. Für die Praxis dürfte es genügen, bei Cassiaölen einen Flammpunkt von nicht unter 75° zu verlangen. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 405—07.)

ELLMER.

**Th. von Fellenberg**, *Eine Reaktion zur Gehaltsbestimmung der Enzianbranntweine an ätherischen Ölen*. Die durch Ausschütteln von 5 ccm des auf 30° A. verd. Branntweins mit 5 ccm PAe., F. 29—45°, u. Erhitzen des Auszuges mit 1 ccm 15-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. W. für eine Minute, wobei der PAe. fortkocht, erhaltene Braunfärbung wurde im Mikrocolorimeter des Vf. mit einer einer Typlsg. verglichen. Zur Herst. dieser wurde kristallisiertes Cobaltonitrat MERCK in 16 ccm W. gel. (0,5 ccm der Lsg. = 31,0 mg Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8 ccm dieser Lsg. + 1 ccm 0,1-n. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 8,5 ccm W. = Typ des echten Enzianbranntweins. Sehr niedrige Werte deuten auf Verfälschung. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 242—51. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.)

GD.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**K. G. Schulz**, *Bedeutung der Holzverflüssigung zur Kohlehydratgewinnung*. Für die Volksernährung in Deutschland durch Bereitstellung von Schweinefleisch kommt das Verf. zur Holzverflüssigung nach BERGIUS nicht in Frage, da unsere heimische Landwirtschaft völlig ausreichende Mengen an Kohlehydraten (Kartoffeln) zur Schweinemast bereitstellen kann. Außerdem ist das nach BERGIUS gewonnene techn. Erzeugnis zwar ein in W. l. Zucker, u. zwar eine *Hexotetrose*, aber nicht süß u. nicht mit Hefe vergärbbar, weshalb es für deutsche Verhältnisse als Nährstoffquelle nicht in Frage kommt. (Ztschr. Spiritusind. 51. 237.)

RÜHLE.

**Giuseppe Oddo**, *Gewinnung von Saccharose aus Karoben (Johannisbrot)*. Vf. verweist auf den *Johannisbrotbaum* (*Ceratonia siliqua*) als einer ausgiebigen Quelle für die Gewinnung von Saccharose neben Zuckerrohr u. Zuckerrübe. Vf. hat in sicilischen Caroben nach neuesten Feststellungen 2) —25% Saccharose neben 10—20% Invertzucker gefunden. Zur Gewinnung der Saccharose daraus eignet sich am besten das Ausziehen mit A. oder Methylalkohol, die beide nach dem Auskristallisieren des Zuckers aus der Mutterlauge nur mit geringen Verlusten wieder gewonnen werden. Die sich für die industriellen Auswertungen der Verss. ergebenden Möglichkeiten werden erörtert. (Chim. et Ind. 20. 207—15.)

RÜHLE.

**O. Spengler und F. Tödt**, *Die Inversionsgefahr von Zuckerfabrikprodukten*. Vf. geben ein Verf. an, nach dem es möglich ist, für alle im Betriebe vorkommenden Fälle die Inversionsgefahr auf einfache Weise abzuschätzen. Dazu sind Temp.-p<sub>H</sub>-Kurven mit Hilfe der Ergebnisse der Unterss. von JACKSON u. GILLIS (C. 1921. II. 746) u. auf Grund der Tatsache gezeichnet worden, daß die Inversion nur durch den p<sub>H</sub>-Wert u. die Temp. nach einfachen Gesetzmäßigkeiten beeinflusst wird. Die prakt. Anwendungsmöglichkeiten dieser unmittelbaren Ablesung der Inversionsgefahr werden erörtert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1928. 393—405.)

RÜHLE.

**Fr. Nosek**, *Die Reinigung der Zuckersäfte*. Zusammenfassende Darst. bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 673—77.)

RHLE.

**E. Pšenička**, *Apparat zur Vermeidung von Zuckerverlusten auf der Diffusion*.



Der App. wird an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung erörtert. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 677—80.) RÜHLE.

**H. Claassen**, *Die Zunahme der Färbung der Säfte und Zucker*. Die Umrechnung der Farbzahlen auf 100 Nichtzucker gibt ein richtigeres Bild der Farbzunahme als die Umrechnung auf 100 Polarisation, was an einem Beispiele aus dem Großbetrieb näher gezeigt wird. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 988.) RÜHLE.

**Ernst Thielepape und Paul Meier**, *Über die Kohensäureabspaltung beim Auskochen des Dünnsaftes*. I. Die gebräuchliche alleinige Zurückführung der CO<sub>2</sub>-Entbindung aus sd. Dünnsaft auf den Zerfall der Dicarbonate ist nicht mehr aufrecht zu erhalten; es läuft zweifellos eine andere therm. CO<sub>2</sub>-Abspaltung nebenher, die Vf. quantitativ verfolgt haben. Dabei wurde festgestellt, daß bei etwa 116° die gesamte CO<sub>2</sub>-Abspaltung ohne wesentliche Zuckerverluste verhältnismäßig rasch in begrenzter Zeit beendet werden kann. Zieht man von der therm. abspaltbaren Gesamt-CO<sub>2</sub> die Carbonat-CO<sub>2</sub> ab, so erhält man die „Zersetzungs-CO<sub>2</sub>“. Längeres Auskochen bei über 124° führt dagegen zu einer dauernden CO<sub>2</sub>-Abgabe u. damit zur restlosen Zuckerverzehr. Für die Praxis ist dagegen das langanhaltende Auskochen bei 116° völlig unbedenklich. — Die zu den Verss. verwendeten App., die Ausführung der Verss. u. die Ergebnisse werden eingehend beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1928. 385—92.) RÜHLE.

**K. Sandera**, *Studie über die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Melasse*. Die wiederholt beobachteten großen Schwankungen in der Entzuckerung der Melassen, z. B. in 1925/26, veranlaßten Vf., 24 Melassen aus dieser Kampagne zu untersuchen; die Ergebnisse der Unterss. werden gegeben. Eine eindeutige Erklärung der Ursachen für die erwähnten Schwankungen kann damit allerdings nicht gewonnen werden, da diese Frage mit der umfassenderen Frage nach der Melassebdg. verschmilzt, weshalb es häufig nötig war, die übliche Analyse durch eingehendere Unterss. zu ergänzen. Vf. berichtet darüber. Die Arbeit gliedert sich in einige selbständige Teile: Die Best. der Saccharisation u. Polarisation (Reinheitsquotient), ferner in die Besprechung der anorgan. u. organ. Nichtzuckerstoffe, u. des Reinheitsquotienten u. anderer wesentlicher Koeffizienten. Wegen aller Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Listy Cukrovarnické 46. 481; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 53. 1—11.) RÜHLE.

**H. Claassen**, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse und ihre Bedeutung für deren Bewertung*. Vf. erörtert eingehend den Geh. der deutschen Melassen an Gesamt-N u. an N-haltigen Stoffen, die Best. einzelner Gruppen N-haltiger Stoffe in der Melasse u. den Wert der N-haltigen Stoffe der Melassen für die Herst. der Backereifehe. Gegenüber den Rübenzuckermelassen sind Zuckerrohrmelassen ungünstiger für die Hefeherst. zusammengesetzt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1928. 371 bis 384.) RÜHLE.

**Teofilo Gaspar y Arnal**, *Wiedergewinnung der Melassen, der Kalisalze und anderer alkalischer Verbindungen in der Zuckerindustrie*. Vf. erörtert die Ausfällung der K-Salze aus den Melassen der Zuckerfabriken nach seinem Verf. der Ausfällung als einfache, doppelte oder komplexe Ferrocyanide (C. 1926. II. 275) u. die Gewinnung von Rohrzucker aus den Melassen nach Abscheidung der die Krystallisation des Zuckers hindernden Salze. (Chim. et Ind. 20. 27—29.) RÜHLE.

**H. Cassel**, *Aufgabe und Wert der Oberflächenspannungsmessung für die Zuckerindustrie*. Die Rohsäfte der Zuckerfabriken enthalten Kolloidstoffe, zur Messung deren Menge die Best. der Oberflächenspannung geeignet ist. Im vorliegenden Falle sind das Tropfenverf. u. das Abreißverf. nicht zu brauchen, die beide an grundsätzlichen Mängeln leiden. Dagegen ist das Verf. des maximalen Blasendruckes davon frei; eine zweckmäßige danach arbeitende Vorr. wird nach Angabe des Vfs. von der Firma STRÖHLEIN & Co. hergestellt. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 1016.) RÜHLE.

**M. M. Cory**, San Diego (Kalifornien), übert. von: **John Perl**, Los Angeles, *Verzuckerung von cellulosehaltigem Material* aller Art mit W.-freiem HCl-Gas im Gegenstrom in mehreren horizontalen, übereinandergelagerten u. miteinander verbundenen zylindr. Gefäßen, in denen die M. durch Transportschnecken befördert wird. Das HCl-Gas wirkt in gekühlter u. mit einem indifferenten Gas verd. Form ein. Die überschüssige Säure wird aus dem verzuckerten Prod. durch Verdampfen entfernt. (A. P. 1 677 406 vom 3/7. 1925, ausg. 17/7. 1928.) M. F. MÜLLER.



**Soc. an. Raffinerie Tirlemontoise**, Tirlemont (Belgien), *Entfernung von Schaum aus Zuckerlösungen*, insbesondere von Ca-, Ba-, Sr- oder anderen Saccharatlsgg., durch Zentrifugieren in einer Schnellumlaufzentrifuge, wobei in der Zentrifuge ein Schaum mit ca. 15—20% W.- oder Fl.-Geh. zurückbleibt. (E. P. 290 265 vom 21/1. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 12/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Otto Jaschke**, Crowley (Louisiana), *Extraktion, Gewinnung von Stärke und Proteinen aus Reis*, der zunächst gemahlen wird, um die Zellen aufzubrechen, aus denen Stärke u. Gluten durch Verrühren mit schwach alkal. W. entfernt werden. Beim Stehen setzt sich aus der Lsg. die Stärke als Bodensatz ab, während die Proteine sich oben abscheiden. Die obere wss. Lsg. etc. wird von der Stärke abgezogen, die darauf ausgewaschen u. abgeschleudert wird. (A. P. 1 681 118 vom 4/4. 1925, ausg. 14/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Haberland Mfg. Co.**, Allwood (New Jersey), *übert. von: Eugene Wulkan*, Wien, *Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von kalt quellender Stärke* aus gewöhnlicher Stärke bei 100—110° in Ggw. von W., das tropfenweise unter Rühren auf die Stärke fällt, die sich zu einer Paste zusammenballt u. in dieser Form getrocknet wird. (A. P. 1 677 314 vom 12/8. 1924, ausg. 17/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Corn Products Refining Co.**, New York, *Gewinnung von Dextrose aus Stärke*, die zunächst mit HCl in einem Kupfergefäß hydrolysiert wird, wobei eine Lsg. mit 89—90% Dextrose- u. Saccharosegeh. erhalten wird. Die beigemischte Saccharose wird durch nochmalige Hydrolyse in Abwesenheit von Metallsalzen in HCl-saurer Lsg. in Dextrose umgewandelt u. somit die Ausbeute an Dextrose erhöht. Zu diesem Zwecke wird die Dextroselsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etc. neutralisiert u. dabei werden die Proteine, Fette, kolloidalen Verunreinigungen u. Schwermetallsalze ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird die saccharosehaltige Dextroselsg. mit HCl in einem emaillierten oder gegen Säure widerstandsfähigen Gefäß hydrolysiert, neutralisiert, filtriert u. auf 30° B<sub>é</sub> eingedampft, dann über Knochenkohle nochmals filtriert u. auf Dextrose verarbeitet. (E. P. 290 847 vom 15/6. 1927, ausg. 21/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Emily Grewe**, *Wirkung trockner Magermilch auf die Backfähigkeit verschiedener Mehle*. Da Bäcker zuweilen über Mißerfolge berichtet haben, wenn sie beim Brotbacken Milch zum Teige gaben, so hat Vf. eine Reihe von 7 verschiedenen Weizenmehlen mit je 4% trockener Magermilch gemischt u. damit Backverss. angestellt. Dabei hat sich in der Tat gezeigt, daß die Einw. der Länge der Teiggärung auf das Brotvol. u. die zum Backen erforderliche Zeit u. Temp. bei den verschiedenen Mehlen auf Zusatz von Magermilch verschieden sind. Bei einigen Mehlen ist die Backfähigkeit durch den Zusatz der Magermilch verbessert worden, bei anderen nicht. (Cereal Chem. 5. 242—55.) RÜHLE.

**O. Eckardt**, *Die Bedeutung des Fettes im Brotgetreide und Gebäck*. Der Fettgeh. richtet sich sehr nach der Art des Gebäckes. Während im Weizen der Fettgeh. hauptsächlich auf die Aleuronschicht beschränkt ist, verteilt er sich im Roggenkorn gleichmäßiger. Wichtig erscheint, daß mit dem Fettgeh. auch der Vitamingeh. steigt oder fällt. (Volksernährung 3. 218—19.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**Ludwig Ries**, *Die Trocknung der Pflaumen in Bessarabien*. Das zurzeit dazu benutzte Verf. ist äußerst rückständig, so daß die ursprünglich hochwertigen Pflaumen um 20—30% im Werte herabgemindert werden („bessarab. Rauchpflaumen“). Vf. befürwortet die Beschaffung neuzeitlicher Trockeneinrichtungen, deren eine Vf. an Hand einer Skizze beschreibt. (Konserven-Ind. 15. 539—41.) RÜHLE.

**Edwin Le Fèvre**, *Die Herstellung von Sauerkraut im Großen*. Hinweis auf U. S. Dep. of Agric. Circular 35, Juni 1928. (Journ. Franklin Inst. 206. 401—02.) TRÉNEL.

**E. Remy**, *Konserven und Vitamine*. Ausschlaggebend für eine ausreichende Menge der Vitamine in Konserven ist der ursprüngliche Vitamingeh. der frischen Ware, sowie genaue Beobachtung der Vorschriften der Konservierungs- bzw. Sterilisationstechnik. (Umschau 32. 484—87. Freiburg, Univ., Hyg. Inst.) HIRSCH-K.

**H. Zeller, W. Wedemann, L. Lange und E. Gildemeister**, *Über die sogenannte niedrige Dauerpasteurisierung der Milch mit besonderer Berücksichtigung der Abtötung von Seuchenerregern*. Von den Verff. zur Haltbarmachung der Milch hat allein die Pasteurisierung prakt. Bedeutung erlangt. Die Bedingung, daß dabei die Milch in ihrer natürlichen Zus. möglichst wenig verändert wird, wird am besten durch Dauer-



*pasteurisierung* ( $\frac{1}{2}$  Stde. bei 60—63°) erfüllt. Es blieb noch die Nachprüfung der Frage der Abtötung von Seuchenerregern, insbesondere von Tuberkelbazillen, unter den bei der Dauerpasteurisierung eintretenden Bedingungen zu klären. Den ganzen hier vorliegenden Fragenkreis haben Vff. an Hand des umfangreichen hierzu vorliegenden Schrifttums durchgearbeitet, sowie an Hand umfangreicher eigener Verss., zu denen 2 App. mit Dauerpasteurisierung (Vierzellen-Dauererhitzer) von AHLBON, Hildesheim, u. der Bergedorfer Eisenwerke dienten. App., die nach dem Durchflußsystem arbeiten, sind abzulehnen. Was die Vorteile der Dauerpasteurisierung gegenüber der Hochpasteurisierung anlangt, so konnten sie Vff. durch ihre Unterss. bestätigen. Was die Einw. der Dauerpasteurisierung auf Krankheitserreger anlangt, so wurden dadurch sicher abgetötet der Virus der Maul- u. Klauenseuche, der Bac. Abortus Bang (seuchenhaftes Verkälben), das Bact. Coli (Kälberruhr), tier. u. menschliche Stämme der Paratyphusgruppe, Typhusbazillen; eine starke Minderung der Zahl zeigten Mastitisstreptokokken, u. eine Abtötung zum weitaus größten Teile die Tuberkelbazillen. Ihr Gesamturteil fassen Vff. dahin zusammen, daß der Dauerpasteurisierung gegenüber der Hochpasteurisierung wohl eine Reihe von Vorteilen, aber keine wesentlichen Nachteile zuzuschreiben sind. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38. Sonderheft 1—72.) RÜHLE.

**W. Frei und H. Lienhard**, *Untersuchungen über die Wasserstoffionenkonzentration des Chlorcalciumserums von normaler und pathologischer Kuhmilch*. Das sogenannte Chlorcalciumserum, dessen Herst. in der Praxis der Milchunters. üblich ist u. bei den vorliegenden Unterss. der colorimetr.  $p_H$ -Best. wegen an Stelle von Vollmilch oder abgerahmter Milch herangezogen werden mußte, hatte einen Säuregrad ( $S^0$ ) von 6,8—7,0, einen Brechungsindex ( $R$ ) von 39,2—39,8 u.  $p_H$  von 5,9—6,1.  $p_H$  bleibt bei Säuerung zunächst konstant, steigt dann leicht u. nach 21 Stdn. steil an.  $S^0$  läuft annähernd parallel. W.-Zusatz beeinflusst  $p_H$  nicht,  $S^0$  nimmt proportional dem Zusatz zu. Entrahmung läßt  $R$  u.  $S^0$  leicht,  $p_H$  nicht abnehmen. Kochen der Milch läßt alle drei Werte unverändert. Nähere Angaben über individuelle u. tägliche Schwankungen über den Einfluß von Alter, Lactation, Trächtigkeit, Brunst, Geburt, Fütterung auf die genannten Faktoren, sowie die durch patholog. Zustände (Mastitis) bedingten Veränderungen. (Biochem. Ztschr. 178 [1926]. 1—27. Zurich, Univ., Veterin.-pathol. Inst.) PFLÜCKE.

**A. Scheuerner**, *Über den Vitamingehalt der Silagefuttermittel*. (Vgl. C. 1928. I. 2958.) Abermalige Bestätigung, daß in einer Grünfütterkonserve, die nach den in Deutschland üblichen Verfahren hergestellt ist, die Vitamine A, B u. C enthalten sind. (Ztschr. f. Tierzüchtung u. Züchtungsbiologie 8 [1927]. 349—77. Sep. Leipzig, Univ., Veterin.-phys. Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**R. M. Bethge, G. Bohstedt, H. L. Sassaman, D. C. Kennard und B. H. Edington**, *Der vergleichende Nährwert der Proteine von Leinsaatmehl und von Baumwollsaatmehl für verschiedene Tiere*. Nach Besprechung des Schrifttums werden die angewandten Verff. u. die mit Ratten, Ferkeln, Hühnern u. Kälbern angestellten Verss. u. deren Ergebnisse erörtert. Die beiden Proteine erwiesen sich als gleichwertig bei der Verfütterung an Ratten. Baumwollsaatmehl erwies sich gegenüber Ferkeln als schädlich. Für Hühner erwies sich Baumwollsaatmehl für wirksamer als Leinsaatmehl. Das Alter oder die Reife von Hühnern scheint die Aufnahme beiderlei Mehle zu beeinflussen. Bei der Gabe an Kälber erwiesen sich beiderlei Mehle als nahezu gleichwertig bei gleichzeitiger Verfütterung von Alfalfaheu, Maissilage u. Mais. (Journ. agricult. Res. 36. 855—71.) RÜHLE.

**H. J. Denham, G. Watts und G. W. Scott-Blair**, *Bemerkung über die Messung der Viscosität von Mehlaufschwemmungen*. Vff. halten ihre Ausführungen (C. 1927. II. 757) gegenüber der Kritik VAN DER LEE's (C. 1928. I. 1814) aufrecht. (Cereal Chem. 5. 330.) RÜHLE.

**Eva L. Stephens, Alice M. Child und C. H. Bailey**, *Einige Anwendungen spektrophotometrischer Verfahren auf Backversuche*. Vff. berichten über ihre Verss. zur Spektrophotometr. Messung der Farbe von Backwaren (cookies), die mehr oder minder große Zusätze von Melasse erhalten haben. Die Ergebnisse sind in Schaubildern zusammengefaßt. (Cereal Chem. 5. 256—68.) RÜHLE.

**W. Ekhard**, *Über die Bestimmung des Stärke- und Zuckergehalts in Kartoffeln*. Besprechung der verschiedenen, hierzu vorgeschlagenen Verff. (Ztschr. Spiritusind. 51. 241—42.) RÜHLE.



**Gerhard Fleischhauer**, *Über den Wert der Chlorofunkmethode bei der Milchuntersuchung*. Die Chlorofunkmethode nach G. SCHULZE bezweckt den bei zahlreichen Euterleiden bestehenden Überschuss an Chloriden in der Milch festzustellen u. stellt eine Modifikation des VOLLHARDSchen Rhodanidverf. dar. Die Nachprüfung ergab, daß mkr. hochgradig verdächtige u. Streptokokken enthaltende Einzelmilchproben in 42% bzw. 53% durch Chlorofunk als unverdächtig u. 194 einwandfreie Einzel- sowie 114 Sammelmilchproben in 22% bzw. 15% als krank angezeigt wurden. Die Chlorofunkmethode ist nicht geeignet, mit Sicherheit krankhaft veränderte Milch festzustellen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 36. 542—43. Berlin, Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer.)

FRANK.

**Fr. H. Schmidt**, *Neues über die Viscositätsmessung in Molkereiprodukten*. Es wird auf die Bedeutung der Best. der Viscosität bei der Verarbeitung der Milch hingewiesen u. eine Reihe von App. zur Best. der Viscosität der Milch besprochen. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 245—48.)

RÜHLE.

**William P. Hammond**, Scarsdale (New York), übert. von: **Hillhouse Buel**, Seattle (Washington), *Überzugsmittel von Gegenständen, die zur Aufbewahrung von Getränken, Lebensmitteln etc. dienen*, bestehend aus einer Lsg. von *Athylacetylcellulose* in Aceton unter Zusatz eines Weichmachungsmittels. Die damit bestrichenen etc. Gegenstände erhalten nach dem Verdunsten des Lösungsm. einen festen Überzug, der weder Geruch noch Geschmack besitzt. (A. P. 1 680 934 vom 8/9. 1921, ausg. 14/8. 1928.)

M. F. MÜLLER.

**Francis C. Beardslee**, B. M. Huffine und J. I. Huffine G. m. b. H., Los Angeles (Kalifornien), übert. von: **Francis C. Beardslee**, *Apparatur zur Bestrahlung von Nahrungsmitteln mit ultravioletten Strahlen* in gel. oder fl. Form, bestehend aus einem zylindr. Gefäß mit kon. Boden, das ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges Fenster besitzt u. in dem von der polierten Innenwandung die Strahlen nach allen Seiten in die Fl. reflektiert werden. Die Fl. wird durch einen Luftstrom gerührt. (A. P. 1 682 318 vom 14/10. 1926, ausg. 28/8. 1928.)

M. F. MÜLLER!

**Charles M. Richter**, Chicago (Illinois), übert. von: **August J. Pacini**, *Gewinnung von antirachitischen vitamin-D-haltigen Nährstoffen aus wachstumsfördernden Mitteln mit Vitamin A-Geh. durch Bestrahlung mit Lichtstrahlen von Wellenlängen  $\approx 3022 \text{ \AA}$* . — Z. B. werden Schwämme, wie *Agaricus campestris* (Wiesenschwamm), die als vitamin-A-haltige Nährmittel dienen, mit einer Alkohol-Aceton-Mischung oder mit *Bzn.* extrahiert, z. B. werden 2 kg frischer Schwamm mit 500 cem absol. A. u. 1000 cem Aceton 6 Stdn. unter Rückfluß bei vermindertem Druck extrahiert. Nach dem Dekantieren u. Abdest. des Lösungsm. unter vermindertem Druck bleibt ein fettiger Rückstand (0,783 g) zurück, der in so viel absol. A. gel. wird, daß jeder cem 0,01 g Substanz enthält. Die alkoh. Lsg. wird mit Fullererde (1 g auf 1 cem Lsg.) geschüttelt, so daß der A. verdunstet. Das erhaltene Trockenprod. dient als vitamin-A-haltiges Nährmittel. Beim Extrahieren von 2 kg Schwamm mit *Bzn.* wird fast die doppelte Menge (1,563 g) fettige Substanz extrahiert. — Im zweiten Beispiel werden 2 kg Mutterkornpilz mit 500 cem absol. A. u. 1000 cem Aceton wie vorher extrahiert u. das Extraktionsmittel entfernt. In dem Rückstand werden die verseifbaren Bestandteile mit alkoh. Kalilauge verseift u. durch Aussalzen mit  $\text{CaCl}_2$  entfernt. Die filtrierte Lsg. wird zur Trockne gedampft, u. es bleibt ein W.-unl. vitamin-A-haltiger Rückstand zurück, der ebenso wie das im ersten Beispiel gewonnene Prod. frei von Vitamin D ist. — Diese Prodd. werden in einer offenen oder bedeckten Glasschale 20 Zoll von der Lichtquelle entfernt, z. B. von einer 1500 Watt-Wolframmetallfadenlampe oder einer Bogenlampe, 210 Min. u. länger bei Wellenlängen von 4000 Å. aufwärts bestrahlt unter Ausschluß von ultravioletten Strahlen, was beispielsweise durch eine 0,5%ig.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. oder eine geeignete Farbstofflsg. als Filterschicht erreicht wird. Der Vitamin-A-Geh. der Prodd. geht dabei teilweise in Vitamin-D-Geh. über. — Die bestrahlten W.-unl. oder fettigen Rückstände werden mit der 20fachen Menge einer wss. Lsg., bestehend aus 1 Teil taurocholsaurem Na, 3 Teilen glykocholsaurem Na u. 6 Teilen W., ca. 8 Stdn. lang auf dem W.-Bade erhitzt, wobei eine dunkelbraune, schwach trübe Lsg. u. ein weißer Nd. entstehen. Nach dem Filtrieren wird die Lsg. eingetrocknet u. der Rückstand durch Erwärmen in A. gel. Aus dieser Lsg. wird mit neutralem *Pb-Acetat* glykocholsaures Pb ausgefällt, abfiltriert u. durch Zusatz von bas. *Pb-Acetat* u.  $\text{NH}_3$  wird die Taurocholsäure gefällt, abfiltriert u. schließlich durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  sämtliches Pb als  $\text{PbS}$  entfernt. Die klare alkoh. Lsg. wird ein-



gedampft, der dabei erhaltene Rückstand ist wl. u. hat stark antirachit. Eigg. (A. P. 1 681 120 vom 24/8. 1927, ausg. 14/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Wisconsin Alumni Research Foundation, übert. von: Harry Steenbock, Madison (Wisconsin), *Herstellung von antirachitisch wirksamen Stoffen, insbesondere Nahrungsmitteln, durch Bestrahlung.* (A. P. 1680 818 vom 30/6. 1924, ausg. 14/8. 1928. — C. 1926. I. 2985 [E. P. 236 197].) M. F. MÜLLER.

British Arkady Co. Ltd., R. Whymper und H. Hewitt, Manchester, *Herstellung von Brot aus Mehl u. Sauerteig, dem vorher Pilzkulturen von Aspergillus Oryzae oder Penicillium zugesetzt werden. Die Pilzkulturen werden auf Reis- oder Gerstenmehl, Reis- oder Weizenkeimlingen gezüchtet.* (E. P. 289 978 vom 12/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Bartlett Arkell, New York, *Kaugummi.* Der Kaugummi enthält eine genügende Menge von  $Mg(OH)_2$  (weniger als 3% des Kaugummigewichtes), um die Mundsäuren während des Kauens zu neutralisieren, die aber die Eig. des Gummis als Kaugummi nicht beeinträchtigt. Das Präparat kann aus einem inneren Kern, der aus der Kaugummimasse besteht, u. einer Hülle aus Zucker bestehen, wobei das  $Mg(OH)_2$  sowohl im Kern als auch in der Hülle vorhanden sein kann. (E. P. 294 299 vom 2/5. 1927, ausg. 16/8. 1928.) SCHÜTZ.

John Y. Huber jr., Ardmore (Pennsylvania), *Halbarmachen von Fetten, Ölen und Wachsen, z. B. von Butter, Milchpulver etc., durch Zusatz von Furfuröl etwa 1:10000 Teile.* (A. P. 1 680 047 vom 4/2. 1924, ausg. 7/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Die Futtermittelkonservierung. Hrg. vom Verein zur Förderg. d. Futtermittelkonservierung E. V. in Berlin. H. 4. 1928. Berlin: P. Parey 1928. (84 S.) 4<sup>o</sup>. M. 4.—

S. Gericke, *Die Bedeutung des Kalkes für die landwirtschaftlichen Nutztiere.* Berlin: Kalkverlag 1928. (64 S.) 8<sup>o</sup>. M. 1.60.

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

Friedr. von Hössle, *Alte Papiermühlen der hessischen Länder.* (Fortsetzung zu C. 1928. II. 609.) (Papierfabrikant 26. Fest- u. Auslandsheft 47—58.) SÜVERN.

H. Serger, *Pergamentpapiere und ihre Bewertung.* Nach einer kurzen Schilderung der Herst. von Pergamentpapier werden Fehler, welche Pergamentpapier in bezug auf seine Verwendung als Butter- oder Margarinepackmaterial haben kann, Methoden zur Wertbest., von Pergamentpapieren u. die Ergebnisse einer Prüfung von 10 Papieren des Handels besprochen. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 514—18. Braunschweig.) BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Vervollkommnung der Holzschleifverfahren.* Nach Schilderung der Notwendigkeit der stärksten Ausnutzung der festen M. des Holzes u. der größeren Verwendung von Abfallholz bespricht Vf. die älteren Schleifverf., die die Grundlage für die neueren Verf. bilden. Diese werden an Hand zahlreicher Abb. näher beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 1341—44. Cöthen-Anhalt.) BRAUNS.

Walter Peters, *Fortschritte in der Zellstoffindustrie.* Es wird kurz über einige Fortschritte in der Holzputzerei der Kocherfüllung, der Laugenbereitung u. die Verwertung der Sulfitablauge berichtet. (Apparatebau 40. 218—19.) BRAUNS.

Fred Mutschman, *Der Prozeß der Sulfitzellstofffabrikation.* III. *Die Säureherstellung.* (II. vgl. C. 1928. II. 508.) In Forts. seiner Arbeit bespricht Vf. die verschiedenen Arten von Kühlern, die Anordnung der Laugentürme u. die Art des angewandten Kalkes. (Paper Ind. 10. 989—93.) BRAUNS.

G. Soltan, *Einiges über die SO<sub>2</sub>-, Wärme- und Mengenbilanz der Übertreiblauge und der Übertreib- und Entspannungsgase beim Sulfitkochprozeß.* Vf. bestimmt die quantitative Zus. der Übertreibgase u. errechnet mit deren Hilfe u. mit den bekannten Mengen- u. Wärmeverhältnissen zwischen den einzelnen, am Kochprozeß u. an der Wiedergewinnung beteiligten Stoffen die Größenordnungen der SO<sub>2</sub>-, Wasserdampf- u. Übertreiblaugenmengen der einzelnen Kochphasen. (Papier-Fabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 550—54. Frankfurt a. M.) BRAUNS.

F. Reintaler, *Die Lilienfeldseide.* Die Herst. von Viscosekunstseide nach den E. PP. 281 351, 281 352 u. 212 865 (C. 1928. I. 1475. 1476) von LILIENFELD wird geschildert. (Seide 33. 298—302. Wien.) BRAUNS.

H. Sommer, *Die Anwendung der ultravioletten Strahlen in der textil-chemischen Untersuchungspraxis.* Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von M. Nopitsch.



(Vgl. C. 1928. I. 2553.) Vf. berichtet über einige im Materialprüfungsamt mit der Analysenlampe gemachten Erfahrungen. Nach diesen wird die Forderung der eindeutigen Anzeige von der Analysenquarzlampe nicht in allen Fällen erfüllt. Man darf daher die Bedeutung der Quarzlampe für die Textilprüfung nicht überschätzen. (Melliands Textilber. 9. 753—55. Berlin.) BRAUNS.

**W. Weltzien**, *Die Verwendung der ultravioletten Strahlung bei textilen Untersuchungen*. I. Nach Beschreibung der zu den Unterss. verwandten Quecksilberquarzlampen berichtet Vf. über einige Unterss. am Stück auf Flecken, Färbungen u. Materialunterschiede. Zum Aufsuchen von Flecken ist die Quarzlampe besonders geeignet, weiter läßt sich damit feststellen, ob äußerlich gleich oder ähnlich erscheinende Färbungen mit dem gleichen Farbstoff hergestellt sind. Besonders charakterist. sind die Fluorescenzerscheinungen die verschiedene Fasern, die mit besonders ausgesuchten Farbstoffen angefärbt sind, zeigen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Materialdifferenzen im Stück an Fasern der gleichen Art besonders der Viscoseseiden auffinden. Die Methode hat den großen Vorteil, daß der Oberflächenglanz wegfällt. (Seide 33. 306—10. Krefeld.) BRAUNS.

—, *Metallschädliche Bestandteile in Papier*. Die chem. Analyse läßt hier häufig im Stiche wegen der Geringfügigkeit der schädlichen Stoffe. Man bringt deshalb das Papier durch Umwickeln in innige Berührung mit dem Metalle u. läßt es dabei eine Zeitlang unter geeigneten Umständen. Bei Ggw. schädlicher Bestandteile läuft das Metall (z. B. eine Cu- oder Stahlplatte) in der Regel nach etwa 1 Stde. an. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 13—14.) RÜHLE.

**T. C. Bentzen**, *Nachweis von Formaldehyd im Papier*. Chem. gebundener Formaldehyd läßt sich nach 2 Prüfungsverfahren nachweisen. In 50 ccm einer 27%ig. NaOH-Lsg. löst man etwas Resorcin auf u. trägt etwa 1 g des in schmale Streifen geschnittenen Papiers ein, schüttelt um u. erhitzt zum Kochen. Wenn nach einer halben Stde. keine Rotfärbung eintritt, ist das Papier frei von Formaldehyd. Im anderen Falle muß mit der Ggw. von Formaldehyd gerechnet werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Fl. teilweise abzudest. u. im Destillat wie üblich den Formaldehyd nachzuweisen. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 3. 49.) BRAUNS.

**Johannes Berger**, *Die Abhängigkeit der Leimfestigkeit vom Mahlungsgrade*. An einer Anzahl von Zellstoffpapieren verschiedensten Mahlgrades wird die Leimfestigkeit mit jener von Druckpapieren verschiedener Leimstufen unter Anwendung verschiedener Leimfestigkeitsprüfungsmethoden verglichen. Aus den Tabellen u. Kurven ergibt sich, daß die Tintenfestigkeit mit steigendem Mahlgrad zunimmt. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 561—65. Köthen i. Anh., Papiertechn. Inst. d. Gewerbehochsch.) BRAUNS.

**Spicers Ltd.**, London, übert. von: **H. Friedländer**, Berlin, *Imprägnieren von Fasermaterial*, wie *Baumwolle, Seide, Wolle, Zellstoff, Papiermasse* etc., mit einer wachshaltigen Emulsion, die erhalten wird aus *Wachs*, einem organ. Lösungsm., wie  $\text{CCl}_4$ , u. *Casein, Fetten, Ölen, Seifen, Harzen* u. a. Bei Zugabe der Emulsion zu einem Papierbrei wird ein Preßspan- oder Vulkanfaserersatzprod. erhalten. Die Emulsion kann auch einer Celluloselsg. vor dem Ausfällen der *künstlichen Seide* zugesetzt werden. (E. P. 290 625 vom 24/4. 1928, Auszug veröff. 11/7. 1928. Prior. 18/5. 1927.) M. F. MÜ.

**Auguste Boidin**, Seclin (Frankreich), und **Jean Effront**, Brüssel, *Herstellung eines Leim- und Imprägniermittels für Textilwaren* aller Art etc. aus *Stärke*, die mit einem stärkeverflüssigendem *Enzym* behandelt wird, wobei die vergärbaren Zucker, wie Maltose oder Glucose, u. niedere Stärkeprodd., wie Dextrin, zerstört werden. — 15 kg *Rohstärke* werden mit 25 kg W. verrührt, die Lsg. neutralisiert, dann werden 0,3—0,5 kg *Enzym* zugesetzt. Die Stärkemilchlg. wird dann in 60 kg W. von 75—80° gegossen u. die Lsg. 15—30 Min. bei dieser Temp. gehalten. Das Erhitzen der Stärkemilchlg. geschieht auf diese Weise sehr schnell, wodurch die Bldg. von hydrolyt. Nebenprodd. vermieden wird. Nach beendeter Rk. wird die Lsg. mit Essigsäure angesäuert u. durch Erhitzen das Enzym abgetötet. (A. P. 1 677 614 vom 24/2. 1925, ausg. 17/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Henry Dreyfus**, England, *Behandeln von Geweben*. (F. P. 637 764 vom 16/7. 1927, ausg. 8/5. 1928. E. Prior. 27/7. 1926. — C. 1928. I. 1731 [E. P. 280 989].) FRANZ.

**Walter Schneider**, Hamburg, *Fixierung stickstoffhaltiger Substanzen auf Textil- und anderem Fasermaterial*, dad. gek., daß 1. das Textilgut mit bei der Hydrolyse Glykokoll abspaltenden Proteinkörpern, wie Leim, Gelatine, Glutin o. ä., in Verb. mit Glycerin behandelt u. der Einw. von Hitze ausgesetzt wird, 2. das Textilgut nach



Anspruch 1 ohne Glycerin der Hitzceinw. ausgesetzt wird, 3. das Textilgut nach Anspruch 1 u. 2 der Hitzceinw. unter Druck ausgesetzt wird. — Man geht mit dem Textilgut durch eine Lsg. von Glutin in W., befreit vom Überschuß des Glutins u. setzt das Textilgut h. Luft von etwa 130—180° aus. Das Verf. dient zur Erzeugung von Glanz, von wasser- u. bügelechtigem Seidenfinish auf mercerisierter oder nichtmercerisierter Ware, zum Animalisieren vegetabil. Faser, zum Wasserdichtmachen, zum Steifen von Filzhüten an Stelle von Schellack. (D. R. P. 464 722 Kl. 8k vom 23/9. 1926, ausg. 23/8. 1928.)

FRANZ.

**Achille Serre Ltd.**, London, **A. E. Hatfield**, London, und **E. A. Alliot**, Chesham Bois, Buckinghamshire, *Trockenwaschen und Reinigen von Wolle*. Man wäscht die Wolle in der Waschmaschine mit der Waschlsg., läßt ab, filtriert u. leitet das Filtrat wieder in die Waschmaschine zurück. Die Waschlsg. enthält eine ll. Seife mit geringem Dissoziationsvermögen; man löst ein Teil der Seife in 500—1000 Teilen des Lösungsm., nach 24 Stdn. darf keine Dissoziation erfolgt sein. Die Seife kann einen Überschuß an Fettsäure, A., CH<sub>3</sub>OH, enthalten, neutrale Seifen können Cyclohexanol, Chlor-KW-stoffe enthalten. (E. P. 293 886 vom 15/2. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

**H. Simon Ltd.** und **F. R. Jolley**, Manchester, *Trennen des Asbestes von Gangart*. Der gemahlene Rohstoff wird innerhalb eines geschlitzten muldenförmigen mit W. gefüllten Gefäßes mittels einer Förderschnecke durchgearbeitet. Das muldenförmige Gefäß befindet sich innerhalb eines weiteren, ebenfalls mit W. gefüllten Gefäßes mit senkrechten Wänden, welches eine zweite Förderschnecke u. unter dieser einen Rost enthält. Die Förderschnecken trennen Asbest u. Gangart, letztere fällt zunächst durch die Schlitzte des muldenförmigen Gefäßes u. dann durch den Rost, die Mischung von Asbest u. W. gelangt in Absetzbehälter. (E. P. 291 864 vom 8/3. 1927, ausg. 12/7. 1928.)

KÜHLING

**Beckwith Mfg. Co.**, Boston, Massach., übert. von: **Albert L. Clapp**, Danvers, Massach., *Herstellung von Haarfilz*. Eine Mischung von z. B. 20 Teilen Lumpen, Sulfat- oder Sulfitpülpe oder anderem cellulosehaltigen Material, 30 Teilen Ziegen- oder Rinderhaar aus Gerberereien u. 6 Teilen NaOH sowie event. 8 Teilen Alaun wird in einer Schlagmaschine mit genügend W. so lange behandelt, bis die Haare sich teilweise gelatinös gel. haben u. die Mischung eine schleimige M. bildet. Dazu werden 50 Teile lange Tierhaare hinzugesetzt u. weiter bis zur Bldg. einer homogenen M. behandelt, die auf der Papiermaschine zu einem Filz verarbeitet wird. Event. setzt man 10 Teile Holz oder Sägespäne als Füllmittel hinzu. Die erhaltenen Prodd. finden Verwendung als Baustoff, Fußbodenbelag u. a. (A. P. 1 673 967 vom 12/9. 1923, ausg. 19/6. 1928.)

RADDE.

**Francis G. Rawling**, Knoxville (Tennessee), *Gewinnung von Zellstoff* aus Holzschnitzeln etc. durch Verkochen mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. von einem Na-Salz einer schwach ionisierten mehrbas. Säure, z. B. NaHCO<sub>3</sub>, bei 100—150°, Abziehen der Koch-Fl. u. darauffolgende Behandlung des Holzes etc. mit SO<sub>2</sub> bei 100—160° oder mit starker *Natronlauge* oder Na<sub>2</sub>S oder einer Mischung beider bei 180°. — Z. B. werden *Espenholzschnitzel* mit einer wss. Lsg., die 4% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 1,5% NaHCO<sub>3</sub> enthält, ca. 1 Stde. lang auf 125° erhitzt. Nach dem Ablassen der Kochlauge wird SO<sub>2</sub>-Gas in den Kocher unter Druck eingeblasen u. die M. damit bei 150° behandelt. (A. P. 1 679 682 vom 21/7. 1926, ausg. 7/8. 1928.)

M. F. MÜLLER.

**Chemipulp Process, Inc.**, Watertown (New York), übert. von: **Thomas L. Dunbar**, *Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von Zellstoff* durch Verkochen von Fasermaterial in ununterbrochenem Betriebe nacheinander in mehreren miteinander verbundenen Kochkammern mit verschiedenem Arbeitsdruck u. verschiedener Temp. In der ersten Kammer wird die M. mit der Aufschluß-Fl. unter gewöhnlichem Druck verköcht, worauf die Koch-Fl. zusammen mit ausgeschiedenen flüchtigen Ölen abgelassen, von den Ölen getrennt u. in einer der Kochkammern wieder verwendet wird. In den anschließenden Kammern wird das Prod. unter höherem Druck u. bei höherer Temp. verköcht, worauf die Koch-Fl. abgelassen u. in die vorhergehende Kammer gelangt, während die Zellstoffmasse in die anschließende nächste Kammer wandert. (A. P. 1 679 336 vom 25/10. 1926, ausg. 31/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

**D. Gardner**, Rueil (Frankreich), *Gewinnung von Harzen und Zellstoff aus harzhaltigen Pflanzen und Hölzern* durch Behandlung mit Wasserdampf. Das dabei vornehmlich in fein verteiltem Zustande erhaltene Harz wird mit Alkali in Ggw. eines Reduktionsmittels, wie Na-Bisulfit oder -Hydrosulfit, behandelt, wobei sich eine Harzseifenlsg. bildet, aus der das Harz ausgefällt wird. — Z. B. wird Holz zunächst mit Wasserdampf event. in Ggw. eines ölsäuren Salzes bei Drucken bis zu 2 at. behandelt



u. das erhaltene harzhaltige Prod. wird getrocknet, gepulvert u. bei 30° in einer Kolloidmühle mit Natronlauge von 2—2,5° Bé in Ggw. von Na-Bisulfit innig vermisch. Durch Ansäuern wird hieraus das Harz gewonnen, das nach dem Abtrennen durch Auflösen in Terpentinöl, Ligroin oder Bzn. gereinigt wird. Das zurückbleibende cellulosehaltige Prod. wird mit Natronlauge (7—8° Bé) behandelt u. dabei ein Zellstoffprod. gewonnen, das zur Papierbereitung dient. (E. P. 289 774 vom 23/4. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 30/4. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**Richard Böhlig**, Frankfurt a. M., *Calciumbisulfitlauge*. Herst. 1—5 g SO<sub>2</sub> enthaltender CaH<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus W., SO<sub>2</sub>-Gasen u. Kalkbruchsteinen, dad. gek., daß hierbei ein Drehapp. mit eisernen Kugeln verwendet wird. (D. R. P. 464 262 Kl. 12 i vom 3/12. 1926, ausg. 6/9. 1928.)

KAUSCH.

**Noninflammable Film Co., Ltd.**, London, und **H. J. Mallabar**, Watford, *Celluloseacetat*. Man acetyliert Cellulose mit Hilfe von ZnCl<sub>2</sub> u. HCl. Der Zusatz geringer Mengen HCl bei Verwendung von ZnCl<sub>2</sub> als Kondensationsmittel ermöglicht die Ausführung der Acetylierung in der Kälte. Die Überführung in das in Aceton l. Celluloseacetat erfolgt durch Zusatz von W. zu dem Acetylierungsgemisch oder durch Behandeln des gefällten Prod. in Lsg. oder Suspension mit verd. Mineralsäuren. (E. P. 293 724 vom 6/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

**Naamlooze Vennootschap Nederlandsche Kunstzijde-Fabriek**, Arnhem, Holland, *Celluloseacetat*. Die Hydrolyse des Cellulosetriacetats erfolgt mit Hilfe einer Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20°, bis die Viscosität des hydrolysierten Prod. das 1½-fache des ursprünglichen Triacetats beträgt; das hydrolysierte Prod. dient zur Herst. von *Kunstfäden, Filmen, Bändern, plast. Massen, Lacken* usw. (E. P. 292 398 vom 8/10. 1927, ausg. 19/7. 1928. Prior. 20/7. 1927.)

FRANZ.

**British Celanese, Ltd.**, London, England, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Falten von Gewebe*. Gewebe, die ein in der Wärme plast. werdendes Cellulosederiv. enthalten, werden bei einer das Cellulosederiv. plast. machenden Temp. u. genügend hohem Druck in Falten gelegt. Das Gewebe kann vorher mit weichmachenden, quellend wirkenden oder lösenden Stoffen behandelt werden, wie Aceton, Cyclohexanon, Acetessigester, Ammoniumthiocyanat, Stannichlorid usw. (E. P. 293 857 vom 15/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 15/7. 1927.)

FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Herstellung von Bändern aus Geweben*. Gewebe, die in der Wärme plast. werdende Cellulosederiv., Celluloseacetat, enthalten, werden mit einem h. Messer in Streifen geschnitten, hierbei schm. das Celluloseacetat zu einer Kante zusammen, die ein Ausfasern des Bandes verhütet. Man kann die Kanten auch durch Behandeln mit Lösungs- oder Quellungsmitteln am Ausfasern verhindern. (E. P. 293 858 vom 15/6. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 15/7. 1927.)

FRANZ.

**Spicers Ltd.** und **H. J. Hands**, London, *Plastische Massen*. Als Plastifizierungsmittel für Celluloseester oder -äther verwendet man *Diphenylmonokresyl- u. Monophenyldikresylphosphat*. Zum Plastifizieren von Celluloseacetat verwendet man 25—40% eines 45—60% Phenyl u. 55—35% Kresyl enthaltenden Phosphates. Die Mischungen dienen zur Herst. von Filmen, Kunstfasern usw. (E. P. 294 008 vom 27/8. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

**Société Chimique des Usines du Rhône**, Seine, Frankreich, *Herstellung von plastischen Massen aus Celluloseestern in Pulverform*. Man fällt die plast. M. durch Abdestillieren des Lösungsm. in Ggw. eines Fällungsmittels, das höher siedet, als das Lösungsm. In einer Mischvorr. mischt man Celluloseacetat mit Aceton, einem Plastifizierungsmittel, pulverisiertem Asbest u. einem schwarzen Farbstoff, zu der homogenen Paste gibt man W. unter Aufrechterhaltung einer Temp. von 50°, hierauf wird unter Rühren das Aceton abdestilliert u. das erhaltene Pulver getrocknet. (F. P. 33 066 vom 22/2. 1927, ausg. 12/6. 1928. Zus. zu F. P. 622 733; C. 1927. II. 1222.)

FRANZ.

**Émile Christian de Stubner**, V. St. A., *Farbstoffe und gefärbte Massen*. (Reff. nach E. PP. 277 949 u. 277 989 vgl. C. 1928. I. 266 u. 276.) Nachzutragen ist: Als Fällungsmittel kann auch ein Gas, wie H<sub>2</sub>S, dienen. Man kann eine Fällung eines feinst verteilten Cellulosederiv. in einer koll. Farbstofflg., z. B. einer koll. Lsg. von Ultramarin erzeugen u. die kolloid gel. Bestandteile der Mischung gemeinschaftlich fällen u. entwässern. Allgemein wird, wenn, wie im Fall von Ultramarin u. Cellulosederiv., die elektr. Vorzeichen der kolloid gel. Stoffe die gleichen sind, ihre Fällung u. innige Mischung durch Zusatz einer kleinen Menge eines Kolloids von entgegengesetztem



Vorzeichen bewirkt. (F. P. 641 482 vom 22/9. 1927, ausg. 4/8. 1928. A. Prior. 23/9. 1926 u. 7/6. 1927. E. Prior. 30/4. 1927.) KÜHLING.

Edvin Brandt, Silket som natur och konstprodukt. Stockholm: Geber 1928. (196 S.) 8° [Teori och teknik] 4.25.

Karl Fiedler, Die Materialien der Textilindustrie. 5., Neubearb. Aufl. Leipzig: M. Jänecke 1928. (XII, 188 S.) 8°. = Handbuch d. ges. Textilindustrie. Bd. 1 = Bibliothek d. ges. Technik. 212. p. M. 3.90.

Maurice de Kegel, Le blanchissage rationnel et automatique du linge. Procédés domestiques et mercenaires. Paris: Gauthier-Villars 1927. (132 S.) 27 fr.

Chiranjiv Lall Mohindra, Die indische Juteindustrie und ihre Entwicklung. Berlin: E. Ebering 1928. (XII, 161 S.) gr. 8°. = Volkswirtschaftl. Studien. H. 20. nn. M. 7.20.

## XXIV. Photographie.

Fritz Weigert und Franz Lühr, *Über einige Eigenschaften photographischer Schichten*. Vff. halten das Quantengesetz für die photograph. Schichten unter Annahme des Halogensilbers als absorbierenden Bestandteil noch nicht für bestätigt u. nehmen an, daß nicht nur bei den Auskopieremulsionen, sondern auch bei den Halogensilberemulsionen ohne überschüssige I. Silbersalze hauptsächlich das metall. Ag in einem Komplex mit dem Halogensilber in der Gelatine der eigentliche lichtempfindliche Bestandteil ist. Als Stütze dieser Auffassung wird die konvexe Form der Schwärzungskurve bei arithmet. Darst. der Lichtmenge angesehen, die für Autosensibilisationen typ. ist. Für die Entstehung des nach der Analysenmethode der Vff. (vgl. C. 1927. II. 2638) nachgewiesenen Ursilbers wird Red. durch die Gelatine angenommen. Durch Erwärmung der Emulsion vor dem Guß erhöht sich die Ursilbermenge. Ein Vergleich von Ursilbermenge u. Empfindlichkeit unabhängig von Fehlermöglichkeiten durch Zunahme der Trübung der Schichten ist nur möglich, wenn das Ursilber wieder aus der Schicht entfernt wird (mittels Persulfat, welches Ag<sub>2</sub>S nicht angreift). Es ergibt sich, daß die Photosilbermenge mit der Ursilbermenge ansteigt. In Valentaemulsionen beträgt die Ursilbermenge etwa 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Gesamtsilbermenge. Auch reine Halogensilber-Gelatine-Emulsionen enthalten erhebliche Mengen Ursilber. Auf 9 × 12 Platten betrug die Ursilbermenge in 10<sup>-3</sup> mg bei einer Dauer der Erwärmung der Emulsion vor dem Guß von 0 bzw. 4 Stdn. für AgCl-Emulsion 8,5 bzw. 37,2, für AgBr Emulsion 8,5 bzw. 30,2 u. für AgJ-Emulsion 8,1 bzw. 5,8. Aus der Unters. der direkten Photosilberabscheidung von selbst hergestellten AgBr-Emulsionen schließen Vff., daß auch hier die Menge des Ursilbers von ausschlaggebender Bedeutung ist, u. daß man bei prakt. denselben Absorptionen bei verschiedenen Ursilbermengen ganz verschiedene Mengen von Photosilber erhalten kann. Es ist also ein Vergleich der im Licht entstehenden Photosilberatome mit der Zahl der vom AgBr absorbierten Quanten unzulässig, wenn man nicht die Absorption u. Sensibilisierung durch das Ursilber berücksichtigt. — In einer Anmerkung bei der Korrektur weist Vf. darauf hin, daß aus den Messungen des Dampfdrucks von AgCl folgt, daß die Bldg. des Ursilbers auch ohne die reduzierende Wrkg. der Gelatine eine thermodynam. Notwendigkeit ist. (Ztschr. Elektrochem. 34. 605—11. Leipzig.) LESZYNSKI.

P. Feldmann, *Zur Quantenausbeute bei der Photolyse des Chlorsilbers*. Vf. bestimmt die Quantenausbeute bei Belichtung von bindemittelfreiem AgCl unter W. mit  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ . Es wurde nach Red. der durch Einw. des bei der Belichtung entstehenden Cl auf H<sub>2</sub>O gebildeten HClO die Gesamtmenge der Chlorionen titrimetr. bestimmt. Die eingestrahlte Energie wurde mit Hilfe einer Thermosäule bestimmt, die Vers.-Bedingungen waren derart, daß das gesamte eingestrahlte Licht  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$  vom AgCl absorbiert wurde. Aus 8 Verss. ergab sich für den Quotienten Cl-Atome/Quanten als Mittelwert 0,86 mit einer maximalen Abweichung von 2%. Bei einer zweiten Belichtung von vorbelichtetem AgCl sinkt dieser Wert stark, so daß es nahe liegt, die Abweichung vom Wert 1 einer unwirksamen Absorption durch das gebildete Ag zuzuschreiben. (Naturwiss. 16. 530—31. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) LESZYNSKI.

G. S. Haslam, *Eine Untersuchung der Wirkung von Kohle auf eine photographische Platte im Dunklen*. Vf. untersucht systemat. die schwärzende Einw. von Kohle auf die photograph. Platte im Dunklen bei Temp. von 40—50° u. Expositionszeiten von 16—24 Stdn. Es werden sowohl Kontaktaufnahmen mit Kohlestücken bzw. -pulver hergestellt als auch Aufnahmen, bei denen sich die Kohle in einem Abstand



von 5 mm von der Platte befand. Aus den Bestst. des Emanationsgeh. der Asche folgt, daß die Radioaktivität bei dem untersuchten Effekt keine Rolle spielt. Auch eine direkte Einw. von Kohlesubstanzen auf die Platte scheint nicht in Frage zu kommen, da die Einw. nur in oxydierender Atmosphäre vor sich geht. Verss. mit feuchter u. trockener Kohle sowie mit feuchtem u. trockenem Sand zeigen eine so weitgehende Einw. des W. auf die Platte, daß bei Berücksichtigung des hygroskop. Charakters der Kohle der Feuchtigkeit eine wesentliche Rolle für das Zustandekommen der Kontaktaufnahmen zuzuschreiben ist. Die Hauptrolle spielen aber Oxydationsvorgänge. Zur Unters. der Oxydationsprodd. der Kohle bei den untersuchten Tempp. wurde CO<sub>2</sub>-freie Luft während 80—100 Stdn. durchgesaugt u. in W. aufgefangen. Im W. ließ sich lediglich Formaldehyd nachweisen; es wird angenommen, daß dieses durch Einw. des aus adsorbiertem O<sub>2</sub> sich bildenden O<sub>3</sub> auf eingeschlossenes CH<sub>4</sub> entstanden ist. Formaldehyd schwärzt nicht, sondern härtet die photograph. Platte. Extraktionsverss. zur Best. der Wirksamkeit einzelner Kohlefraktionen führten für verschiedene Kohlesorten zu verschiedenen Ergebnissen. (Fuel 7. 253—57. Sheffield, Univ., Dep. of Fuel Technology.) LESZYNSKI.

**Fritz Wentzell**, *Die Verarbeitung der Filme (Kinofilme)*. Besprochen werden: Entwickeln, Wässern u. Trocknen sowie Kopieren der Negativfilme, Entwickeln der Positivfilme, Färben u. Tönen der Filme, Reinigen der Filmrückseite u. Wachsen der Filmschichtseite. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 1143—50. Binghamton.) LESZYNSKI.

**A. und L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Entwickelnde Eigenschaften der Substitutionsprodukte des Diphenylamins und seiner S-, O- und N-Derivate. p-Amino- u. p-Oxydiphenylamin* u. ihre Sulfonsäuren sind weniger kräftige Entwickler als p-Phenylendiamin u. p-Aminophenol u. deren N-Alkylderivv. Durch Einführung weiterer NH<sub>2</sub>- oder OH-Gruppen in den einen oder anderen Kern wird die entwickelnde Wrkg. zwar erhöht, aber die des p-Phenylendiamins oder p-Aminophenols nicht übertroffen. Da diese Verbb. als Leukobasen von Indaminen u. Indophenolen aufzufassen sind, wurden einige bekannte Farbstoffe dieser Gruppen mittels Hydrosulfit zu den Leukobasen reduziert u. diese ebenfalls geprüft. Es zeigte sich, daß alle *Leukoindamine* entwickelnde Eigg. besitzen, obwohl schwach, nicht dagegen die *Leukoindophenole*. — Die *Leukobasen der Oxazine u. Oxazone, Thiazine u. Thiazone*, sowie der *Azine* besitzen keine entwickelnden Eigg. Diese werden also durch eine nochmalige Bindung zwischen den beiden Kernen des Diphenylamins völlig aufgehoben. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 496—500. Science Ind. photographiques 8. Informat. cinématograph. photograph. 28—32.) LINDENBAUM.

**H. Cuisinier**, *Mitteilungen über die Anwendung des Diaminophenolentwicklers*. Vf. hebt die Vorteile der Diaminophenolentw. hervor u. gibt Arbeitsverf., sowie erprobte Formeln. (Rev. Française Photographie 9. 131—34.) LESZYNSKI.

**A. Lumière, L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über die Farbe der bei der Entwicklung erhaltenen Silberbilder*. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 15. 92—98. — C. 1928. I. 3144.) LESZYNSKI.

**J. M. Eder**, *Chloramin zur Zerstörung der letzten Reste des Fixiernatrons in photographischen Platten oder Papieren*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25. 401—02. — C. 1928. I. 2339.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Tönen und Verstärken selengetonter Bromsilberdrucke und Negative*. Es wird ein Verf. zum Tönen u. Verstärken selengetonter Bromsilberdrucke u. Negative gegeben, das sich auf der Beobachtung aufbaut, daß elektrolythaltige kolloide SeLsgg. beim Alkalisichmachen mit NH<sub>3</sub> mit AgNO<sub>3</sub> unter Bldg. von Ag<sub>2</sub>Se reagieren. Verstärkung u. Tonung, die zu satten, schokoladebraunen Tönen führt, nehmen folgenden Verlauf: Verstärkung: 1. Behandlung des Negativs im n. Senolbad. Wässern. 2. Bleichen mit Dichromat-Bromkalibad; Wässern in Sodalsg. 3. Verstärken mit AgNO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Tonung: 1. Behandlung der Bromsilberdrucke im n. Senolbad; Wässern. 2. Bleichen mit Dichromat-Bromkalibad; Wässern in Sodalsg. 3. Tönen im 5%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Bad. (Photogr. Industrie 26. 902.) LESZYNSKI.

—, *Anwendung des Kaliumdichromats in der Photographie*. Vf. geht auf die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten des K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in der photograph. Praxis ein, z. B. Verstärkung, Abschwächung, Tonung, Umkehr, Bleichung oder Sensibilisierung bei Übertragungsverf., Kontrastausgleich auf Grund des STERRY-Effekts. (Rev. Française Photographie 9. 180—84.) LESZYNSKI.

**G. O. 't Hooft**, *Methode der Sensibilisierung von Chromgelatine für Orange und Rot*. Vf. berichtet von Verss., durch die gezeigt wird, daß es möglich ist, die Emp-



findlichkeit der *Chromgelatine* durch Farbstoffe für Orange u. Rot bedeutend zu erhöhen, während eine Steigerung der Empfindlichkeit für Violett u. Blau bisher nicht gelungen ist. Sensibilisierend wirken *Grün DA 88778*, *Kilongrün*, *Diamantgrün*, *Brillantisaurgrün*, *Fuchsinrot*, *Brillantseidenblau* u. *Methylenblau*. Die Sensibilisierung ist chem. u. nicht opt. Mit Ausnahme von Brillantseidenblau bleichen die sensibilisierenden Farbstoffe — im Gegensatz zu den untersuchten nicht sensibilisierenden — in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsgg. stark aus. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25. 394—400. Amsterdam.) LESZYNSKI.

**D. A. Spencer**, *Farbendrucke mit Diazverbindungen*. Vf. berichtet von gemeinsam mit **H. D. Murray** ausgeführten Verss., Dreifarbenabzüge auf Grund des Diazotypie-Verf. herzustellen. (Brit. Journ. Photography 75. Suppl. 30.) LESZYNSKI.

**G. Simon**, *Herstellung von Gittern auf photographischem Wege*. Auf **DAGUERRE**-Platten lassen sich in befriedigender Weise Reflexionsgitter herstellen. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 111—12.) LESZYNSKI.

**Otto Sandvik**, *Die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens photographischen Materials vom Kontrast im Objekt*. (Vgl. C. 1927. I. 2872.) Für 5 Emulsionstypen wird die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens vom Kontrast im Objekt bestimmt. Es ergibt sich die Beziehung  $R = C(1 - e^{aD})$ , wobei  $R$  das Auflösungsvermögen,  $D$  die Dichte der undurchsichtigen Stellen des Objekts,  $C$  u.  $a$  Konstanten bedeuten. Bei dem Kontrast 4 beträgt  $R$  76%, bei dem Kontrast 7,1 83% des bei einem Kontrast von 100—320 erreichten Maximalwertes.  $R$  variiert innerhalb weiter Grenzen mit der Exposition, ist aber prakt. unabhängig von  $\gamma$ . (Photographic Journ. 68. 313—24. Journ. opt. Soc. America 16. 244—58. Kodak Res. Lab.) LESZYNSKI.

**Arthur Hübl**, *Die Grundfarbenempfindlichkeit photographischer Platten*. Vf. betont die Notwendigkeit, bei der Angabe der Farbenempfindlichkeit photograph. Schichten gegen die Grundfarben die Transparenz der benutzten Farbfilter zu berücksichtigen, also „Empfindlichkeiten, bezogen auf ideal transparente Filter“ anzugeben. (Photogr. Industrie 26. 901—02. Lab. d. Kartograph. früher Militärgeograph. Inst.) LESZYNSKI.

**L. Lobel**, *Über die vorteilhafte Gradation von Diapositivschichten*. Sensitometr. Unters. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 15. 98.) LESZYNSKI.

**Chas. N. Shaw**, *Ein improvisierter photomikroskopischer Apparat*. In Ermangelung eines photomikroskop. App. war Vf. genötigt, sich einen solchen App. selbst mittels eines gewöhnlichen Kodaks, der unmittelbar über dem Okular des Mikroskops befestigt wurde, aufzubauen. Vf. beschreibt an Hand zweier Abbildungen, wie er beim Aufbau des App. verfahren ist, u. was für scharfe Bilder er bei einer Vergrößerung von etwa 200 erhalten hat. (Chemist-Analyst 17. Nr. 3. 16—17. Chattanooga [Tenn.]) RÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Matthies**, Dessau, **Peter Wulff**, Starnberg, **Walter Dieterle** und **Bruno Wendt**, Dessau, *Photographische Emulsionen*. (A. P. 1 673 522 vom 10/7. 1926, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 25/7. 1925. — C. 1926. II. 2868.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Photographisches Verfahren*. Die Rückseite der lichtempfindlichen Platten wird mit einer Mischung bedeckt, welche durch Zusatz von  $\text{CH}_2\text{O}$  u. einem schwarzen Farbstoff, wie Säureschwarz 2B, 1. Nigrosin D, Ruß, zu einer alkal. Caseinlg. erhalten wird. Beim Entwickeln der belichteten Platten wird der Belag abgespült. (E. P. 292 990 vom 9/3. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 29/6. 1927.) KÜHLING.

**Soc. Civile pour l'Étude de la Photographie et de la Cinématographie en Couleurs**, Neuilly, Frankreich, *Filme für photographische und kinematographische Zwecke*. In die lichtempfindlichen Schichten von Filmen, deren Rückseiten mit einer Schicht kleiner lichtbrechender Elemente bedeckt ist, werden Farbstoffe eingeführt, welche die Aktivität der von den lichtbrechenden Elementen zurückgeworfenen Strahlen vernichten sollen, ohne die Aktivität der direkten Strahlen zu beeinträchtigen. Die Farbstoffe können der lichtempfindlichen Emulsion vor oder nach dem Aufbringen auf den Träger beigemischt werden. Geeignete Farbstoffe sind: für Negative Indulin, für Positive Tartrazin. Auch  $\text{AgCrO}_4$  ist verwendbar, muß aber der Emulsion vor dem Aufbringen auf den Träger beigemischt werden. (E. P. 293 306 vom 29/6. 1928, Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 2/7. 1927.) KÜHLING.

**L. Weston**, London, *Herstellung von nicht entflammaren photographischen Filmen*. Man behandelt Filme aus Celluloseacetat u. Arylphosphaten, Arylätthern, Alkoholen,



Glycerinestern usw. vor dem Aufbringen der photograph. Schicht 6 oder mehr Stdn. mit W. bei einer 70° nicht überschreitenden Temp. Man taucht z. B. den Film 12 bis 48 Stdn. in W. von 30—50°; zur Beschleunigung des Verf. setzt man dem W. geringe Mengen von NH<sub>3</sub>, Trimethylamin, Anilin, Acetamid, Harnstoff, Pyridin usw. zu. Durch diese Behandlung soll das Schrumpfen des Filmes in den photograph. Entwicklungsbädern verhütet werden. (E. P. 293 269 vom 5/1. 1928, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

**Wadsworth Watch Case Co.**, Dayton, V. St. A., *Photographisches Verfahren*. In einen Firnis, welcher aus einem hydropholen Kolloid, wie Öl, natürlichem oder Kunstharz, Asphalt o. dgl. u. gegebenenfalls Celluloseester o. dgl., einem Lösungsm. u. einem in der M. gel. Metallsalz, z. B. harzsaures Blei, besteht, wird ein freies Halogen, z. B. J, in der dem Metallsalz äquivalenten Menge u. zweckmäßig eine sensibilisierend wirkende organ. Halogenverb., wie CHJ<sub>3</sub>, eingeführt. Das freie Halogen setzt sich mit dem vorhandenen Metallsalz vollständig um. Die Firnisse sind lange haltbar. Nach Belichtung werden sie z. B. mittels einer Lsg. entwickelt, welche Ölrot u. CCl<sub>4</sub> enthält. (Schwz. P. 125 743 vom 10/2. 1926, ausg. 16/5. 1928.) KÜHLING.

**R. Schwickert Ges.**, Freiburg, und **E. Burg**, Karlsruhe, *Photographisches Verfahren*. Als lichtempfindliche Stoffe werden Verb. verwendet, welche bei der Einw. von Alkali- oder Erdalkalisalzen von alphet. Säuren oder Oxyssäuren, arom. Carboxyl- oder Sulfosäuren, Aminosäuren o. dgl. auf Diazo- oder Nitroverb. entstehen. Bei der Belichtung der diese Stoffe u. gegebenenfalls Kupplungskomponenten enthaltenden lichtempfindlichen Schichten entstehen unmittelbar positive Bilder. Enthalten die Schichten außer den erstgenannten Verb. u. Kupplungskomponenten noch Alkali, so entstehen bei kurzer Belichtung negative Bilder. Den lichtempfindlichen Schichten können noch hygroskop. Stoffe, saure Salze, organ. Säuren, Oxydationsmittel u. Katalysatoren zugefügt werden. (E. P. 293 347 vom 16/1. 1928, Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 4/7. 1927. Zus. zu E. P. 284 253; C. 1928. I. 2768.) KÜHLING.

**Eugène Gay**, Lyon, *Photographisches Verfahren*. Die Träger werden außer mit dem im Hauptpatent genannten Diazoverb. mit einem in der Hydroxylgruppe acylierten Phenol, Diphenol, Triphenol, Naphthol, Dioxynaphthalin, Aminophenol usw. getränkt. Nach dem Belichten wird mit einem bas. Stoff, z. B. einer alkal. reagierenden wss. Lsg. oder mit Ammoniakdämpfen entwickelt. Es entsteht unmittelbar ein positives Bild. (Schwz. P. 125 635 vom 28/9. 1926, ausg. 1/5. 1928. Zus. zu Schwz. P. 122 999; C. 1928. I. 3486.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Stoffe*. (E. P. 289 386 vom 25/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 25/4. 1927. — C. 1928. II. 1292. D. R. P. 462 398.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Stoffe*. (E. P. 286 736 vom 10/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 10/3. 1927. Zus. zu E. P. 286 233; C. 1928. II. 316. — C. 1928. II. 316 [D. R. P. 459 796].) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Schichten*. An Stelle der nach dem Haupt- u. früheren Zusatzpatenten verwendbaren Salze der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure u. ihrer Deriv. werden Salze beliebiger anderer Sulfosäuren des 1,2-Naphthochinons benutzt, z. B. Salze der 1,2-Naphthochinon-6-sulfo- bzw. 3,7-disulfosäure oder von Halogen-, Oxy- oder anderen Deriv. von diesen. (E. P. 289 895 vom 4/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 6/5. 1927. Zus. zu E. P. 286 233; C. 1928. II. 316, 286 736; vgl. vorst. Ref. u. 289 386; vgl. vorst. Ref.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Raack, Dessau, Ziebigk), *Herstellung von Lichtpausen und Photokopien*. (D. R. P. 463 263 Kl. 57b vom 7/5. 1927, ausg. 26/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 825; C. 1928. I. 2768. — vorst. Ref. [E. P. 289 895].) KÜHLING.

**Kodak Ltd.**, London und **Eastman Kodak Co.**, Rochester, New York, V. St. A., *Sensibilisierend wirkende Chinolinfarbstoffe*. Man läßt eine starke Base u. Jodoform auf das quaternäre Ammoniumsalz von Lepidin oder seinen im Benzolkern substituierten Deriv. einwirken. Man behandelt Lepidinjodäthylat mit NaOH u. Jodoform in sd. CH<sub>2</sub>OH, beim Abkühlen kristallisiert ein Farbstoff aus, der von 760 m $\mu$  bis etwa 1100 m $\mu$  sensibilisierend wirkt. Aus der Mutterlauge erhält man einen Farbstoff, der von 740 m $\mu$  bis 760 m $\mu$  sensibilisierend wirkt; an Stelle des Jodäthylates kann man auch die Methyl-, Butyl- oder Propylhalide verwenden. Man kann ferner *Lepidinäthylp-toluolsulfonat*, *Lepidinäthylbenzolsulfonat*, *Lepidinäthylsulfat* oder *-nitrat* u. 4,6-Di-



findlichkeit der *Chromgelatine* durch Farbstoffe für Orange u. Rot bedeutend zu erhöhen, während eine Steigerung der Empfindlichkeit für Violett u. Blau bisher nicht gelungen ist. Sensibilisierend wirken *Grün DA 88778*, *Kitongrün*, *Diamantgrün*, *Diamantgrün*, *Brillantäuregrün*, *Fuchsinrot*, *Brillantseidenblau* u. *Methylenblau*. Die Sensibilisierung ist chem. u. nicht opt. Mit Ausnahme von Brillantseidenblau bleichen die sensibilisierenden Farbstoffe — im Gegensatz zu den untersuchten nicht sensibilisierenden — in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsgg. stark aus. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25. 394—400. Amsterdam.) LESZYNSKI.

**D. A. Spencer**, *Farbendrucke mit Diazoverbindungen*. Vf. berichtet von gemeinsam mit **H. D. Murray** ausgeführten Verss., Dreifarbenabzüge auf Grund des Diazotypie-Verf. herzustellen. (Brit. Journ. Photography 75. Suppl. 30.) LESZYNSKI.

**G. Simon**, *Herstellung von Gittern auf photographischem Wege*. Auf DAGUERRE-Platten lassen sich in befriedigender Weise Reflexionsgitter herstellen. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 111—12.) LESZYNSKI.

**Otto Sandvik**, *Die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens photographischer Materials vom Kontrast im Objekt*. (Vgl. C. 1927. I. 2872.) Für 5 Emulsionstypen wird die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens vom Kontrast im Objekt bestimmt. Es ergibt sich die Beziehung  $R = C(1 - e^{-aD})$ , wobei  $R$  das Auflösungsvermögen,  $D$  die Dichte der undurchsichtigen Stellen des Objekts,  $C$  u.  $a$  Konstanten bedeuten. Bei dem Kontrast 4 beträgt  $R$  76%, bei dem Kontrast 7,1 83% des bei einem Kontrast von 100—320 erreichten Maximalwertes.  $R$  variiert innerhalb weiter Grenzen mit der Exposition, ist aber prakt. unabhängig von  $\gamma$ . (Photographic Journ. 68. 313—24. Journ. opt. Soc. America 16. 244—58. Kodak Res. Lab.) LESZYNSKI.

**Arthur Hübl**, *Die Grundfarbenempfindlichkeit photographischer Platten*. Vf. betont die Notwendigkeit, bei der Angabe der Farbenempfindlichkeit photograph. Schichten gegen die Grundfarben die Transparenz der benutzten Farbfilter zu berücksichtigen, also „Empfindlichkeiten, bezogen auf ideal transparente Filter“ anzugeben. (Photogr. Industrie 26. 901—02. Lab. d. Kartograph. früher Militärgeograph. Inst.) LESZYNSKI.

**L. Lobel**, *Über die vorteilhafte Gradation von Diapositivschichten*. Sensitometr. Unters. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 15. 98.) LESZYNSKI.

**Chas. N. Shaw**, *Ein improvisierter photomikrographischer Apparat*. In Ermangelung eines photomikrograph. App. war Vf. genötigt, sich einen solchen App. selbst mittels eines gewöhnlichen Kodaks, der unmittelbar über dem Okular des Mikroskops befestigt wurde, aufzubauen. Vf. beschreibt an Hand zweier Abbildungen, wie er beim Aufbau des App. verfahren ist, u. was für scharfe Bilder er bei einer Vergrößerung von etwa 200 erhalten hat. (Chemist-Analyst 17. Nr. 3. 16—17. Chattanooga [Tenn.]) RÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Matthies**, Dessau, **Peter Wulff**, Starnberg, **Walter Dieterle** und **Bruno Wendt**, Dessau, *Photographische Emulsionen*. (A. P. 1 673 522 vom 10/7. 1926, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 25/7. 1925. — C. 1926. II. 2868.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Photographisches Verfahren*. Die Rückseite der lichtempfindlichen Platten wird mit einer Mischung bedeckt, welche durch Zusatz von  $\text{CH}_2\text{O}$  u. einem schwarzen Farbstoff, wie Säureschwarz 2B, 1. Nigrosin D, Ruß, zu einer alkal. Caseinlsg. erhalten wird. Beim Entwickeln der belichteten Platten wird der Belag abgespült. (E. P. 292 990 vom 9/3. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 29/6. 1927.) KÜHLING.

**Soc. Civile pour l'Étude de la Photographie et de la Cinématographie en Couleurs**, Neuilly, Frankreich, *Filme für photographische und kinematographische Zwecke*. In die lichtempfindlichen Schichten von Filmen, deren Rückseiten mit einer Schicht kleiner lichtbrechender Elemente bedeckt ist, werden Farbstoffe eingeführt, welche die Aktivität der von den lichtbrechenden Elementen zurückgeworfenen Strahlen vernichten sollen, ohne die Aktivität der direkten Strahlen zu beeinträchtigen. Die Farbstoffe können der lichtempfindlichen Emulsion vor oder nach dem Aufbringen auf den Träger beigemischt werden. Geeignete Farbstoffe sind: für Negative Indulin, für Positive Tartrazin. Auch  $\text{AgCrO}_3$  ist verwendbar, muß aber der Emulsion vor dem Aufbringen auf den Träger beigemischt werden. (E. P. 293 306 vom 29/6. 1928, Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 2/7. 1927.) KÜHLING.

**L. Weston**, London, *Herstellung von nicht entflammaren photographischen Filmen*. Man behandelt Filme aus Celluloseacetat u. Arylphosphaten, Arylathern, Alkoholen,



Glycerinestern usw. vor dem Aufbringen der photograph. Schicht 6 oder mehr Stdn. mit W. bei einer 70° nicht überschreitenden Temp. Man taucht z. B. den Film 12 bis 48 Stdn. in W. von 30—50°; zur Beschleunigung des Verf. setzt man dem W. geringe Mengen von NH<sub>3</sub>, Trimethylamin, Anilin, Acetamid, Harnstoff, Pyridin usw. zu. Durch diese Behandlung soll das Schrumpfen des Filmes in den photograph. Entwicklungsbädern verhütet werden. (E. P. 293 269 vom 5/1. 1928, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, V. St. A., *Photographisches Verfahren*. In einen Firnis, welcher aus einem hydropholen Kolloid, wie Öl, natürlichem oder Kunstharz, Asphalt o. dgl. u. gegebenenfalls Celluloseester o. dgl., einem Lösungsm. u. einem in der M. gel. Metallsalz, z. B. harzsaures Blei, besteht, wird ein freies Halogen, z. B. J, in der dem Metallsalz äquivalenten Menge u. zweckmäßig eine sensibilisierend wirkende organ. Halogenverb., wie CHJ<sub>3</sub>, eingeführt. Das freie Halogen setzt sich mit dem vorhandenen Metallsalz vollständig um. Die Firnisse sind lange haltbar. Nach Belichtung werden sie z. B. mittels einer Lsg. entwickelt, welche Ölrot u. CCl<sub>4</sub> enthält. (Schwz. P. 125 743 vom 10/2. 1926, ausg. 16/5. 1928.) KÜHLING.

R. Schwickert Ges., Freiburg, und E. Burg, Karlsruhe, *Photographisches Verfahren*. Als lichtempfindliche Stoffe werden Verb. verwendet, welche bei der Einw. von Alkali- oder Erdalkalisalzen von alphet. Säuren oder Oxy Säuren, arom. Carboxyl- oder Sulfosäuren, Aminosäuren o. dgl. auf Diazo- oder Nitroverb. entstehen. Bei der Belichtung der diese Stoffe u. gegebenenfalls Kupplungskomponenten enthaltenden lichtempfindlichen Schichten entstehen unmittelbar positive Bilder. Enthalten die Schichten außer den erstgenannten Verb. u. Kupplungskomponenten noch Alkali, so entstehen bei kurzer Belichtung negative Bilder. Den lichtempfindlichen Schichten können noch hyroskop. Stoffe, saure Salze, organ. Säuren, Oxydationsmittel u. Katalysatoren zugefügt werden. (E. P. 293 347 vom 16/1. 1928, Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 4/7. 1927. Zus. zu E. P. 284 253; C. 1928. I. 2768.) KÜHLING.

Eugène Gay, Lyon, *Photographisches Verfahren*. Die Träger werden außer mit den im Hauptpatent genannten Diazoverb. mit einem in der Hydroxylgruppe acylierten Phenol, Diphenol, Triphenol, Naphthol, Dioxynaphthalin, Aminophenol usw. getränkt. Nach dem Belichten wird mit einem bas. Stoff, z. B. einer alkal. reagierenden wss. Lsg. oder mit Ammoniakdämpfen entwickelt. Es entsteht unmittelbar ein positives Bild. (Schwz. P. 125 635 vom 28/9. 1926, ausg. 1/5. 1928. Zus. zu Schwz. P. 122 999; C. 1928. I. 3486.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Stoffe*. (E. P. 289 386 vom 25/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 25/4. 1927. — C. 1928. II. 1292. D. R. P. 462 398.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Stoffe*. (E. P. 286 736 vom 10/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 10/3. 1927. Zus. zu E. P. 286 233; C. 1928. II. 316. — C. 1928. II. 316 [D. R. P. 459 796].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichtempfindliche Schichten*. An Stelle der nach dem Haupt- u. früheren Zusatzpatenten verwendbaren Salze der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure u. ihrer Deriv. werden Salze beliebiger anderer Sulfosäuren des 1,2-Naphthochinons benutzt, z. B. Salze der 1,2-Naphthochinon-6-sulfo- bzw. 3,7-disulfosäure oder von Halogen-, Oxy- oder anderen Deriv. von diesen. (E. P. 289 895 vom 4/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 6/5. 1927. Zus. zu E. P. 286 233; C. 1928. II. 316, 286 736; vgl. vorst. Ref. u. 289 386; vgl. vorst. Ref.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Raack, Dessau, Ziebigk), *Herstellung von Lichtpausen und Photokopien*. (D. R. P. 463 263 Kl. 57b vom 7/5. 1927, ausg. 26/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 825; C. 1928. I. 2768. — vorst. Ref. [E. P. 289 895].) KÜHLING.

Kodak Ltd., London und Eastman Kodak Co., Rochester, New York, V. St. A., *Sensibilisierend wirkende Chinolinfarbstoffe*. Man läßt eine starke Base u. Jodoform auf das quaternäre Ammoniumsalz von Lepidin oder seinen im Benzolkern substituierten Deriv. einwirken. Man behandelt Lepidinjodäthylat mit NaOH u. Jodoform in sd. CH<sub>3</sub>OH, beim Abkühlen krystallisiert ein Farbstoff aus, der von 760 m $\mu$  bis etwa 1100 m $\mu$  sensibilisierend wirkt. Aus der Mutterlauge erhält man einen Farbstoff, der von 740 m $\mu$  bis 760 m $\mu$  sensibilisierend wirkt; an Stelle des Jodäthylates kann man auch die Methyl-, Butyl- oder Propylhalide verwenden. Man kann ferner *Lepidinäthyl-p-toluolsulfonat*, *Lepidinäthylbenzolsulfonat*, *Lepidinäthylsulfat* oder *-nitrat* u. 4,6-Di-



*methylchinolinjodäthylat* usw. verwenden. (E. P. 292 374 vom 28/7. 1927, ausg. 19/7. 1928.) FRANZ.

**F. H. Hausleiter**, München, *Photographische Abschwächer, aus Blutilaugensalz und Rhodanammonium bestehend*, 1. gek. durch Zusatz von KBr bzw. anderen Bromsalzen. — 2. gek. durch Zusatz von NH<sub>3</sub> oder kaust. Alkalien. — Es wird Dunkelfärbung u. bei Mitverwendung von NH<sub>3</sub> Bldg. von CNH bzw. CNK vermieden. (D. R. P. 465 373 Kl. 57b vom 15/2. 1928, ausg. 15/9. 1928.) KÜHLING.

**Graphikus-Ges. m. b. H.**, Hamburg, *Selentonbad-Tabletten zur Herstellung von Selentonbädern für photographische Silberbilder* nach Patent 403588, dad. gek., daß ein Gemenge von BaS, Se u. einem oder mehreren die Adhäsion dieser Gemengbestandteile erhöhenden geeigneten Zusatzkörpern durch Preßdruck in Tablettenform gebracht wird. — Geeignete Zusatzkörper sind z. B. Dextrin u. Zucker. (D. R. P. 465 458 Kl. 57b vom 7/7. 1927, ausg. 18/9. 1928. Zus. zu D. R. P. 403588; C. 1925. I. 1266.) KÜHLING.

**Soc. Civile pour l'Etude de la Photographie et de la Cinématographie en Couleurs**, Neuilly, Frankreich, *Lichtempfindliche Schichten für farbenphotographische Zwecke*. Die lichtempfindlichen Schichten bestehen aus Bichromatgelatine oder mit lichtempfindlichen Diazoverbb. u. Phenolen getränktem Cellophan. Eine Oberfläche der Schichten ist mit einem Muster (Netzwerk) aus kleinen lichtbrechenden Elementen versehen. Das Muster befindet sich, wenn die Schichten auf einem durchsichtigen Träger angeordnet sind, zwischen diesem u. der lichtempfindlichen Schicht. Die chromatisierten Schichten werden nach der Belichtung mit einem schwarzen Farbstoff, die Diazoverbb. enthaltenden Schichten mit einer Alkalilsg. oder Ammoniakdämpfen behandelt, wobei die nicht belichteten Teile schwarz gefärbt werden. (E. P. 289 864 vom 29/6. 1927, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 6/5. 1927.) KÜHLING.

**Lage-Farben-Photographie-Auslands-Ges. m. b. H.**, Hamburg, *Dreifarbenphotographie*. (Schwz. P. 125 498 vom 14/10. 1926, ausg. 16/4. 1928. D. Prior. 23/10. 1925. — C. 1927. I. 3240.) KÜHLING.

**S. de Procaudine-Gorsky**, Cormeille en Parisis, übert. von: **M. Audibert**, Villeurbanne, Frankreich, *Farbenphotographisches Verfahren*. Die einzelnen Farbpositive werden mit einer jodhaltigen Lsg., z. B. einer Lsg. von Jod-Jodkali behandelt, wobei das metall. Ag in AgJ übergeht, u. dann in ein Bad eingeführt, welches einen geeigneten bas. Anilinfarbstoff u. Hyposulfit enthält. Entwickelt wird mit Pyrogallussäure o. dgl. (E. P. 293 038 vom 25/6. 1928, Auszug veröff. 22/8. 1928. Prior. 30/6. 1927.) KÜ.

**Otto Loisa**, Wien, *Herstellung zweifarbigter Filme nach Zweifarbenfilternegativfilmen*, 1. dad. gek., daß man zunächst die hinter dem einen Filter aufgenommenen Teilbilder mit dem gleichen Abstand der einzelnen Bilder zueinander auf den Positivfilm kopiert u. in die freigebliebenen Bildstellen dieselben Bilder nach Verschiebung von Negativ- gegen Positivfilm um eine Bildhöhe in zweiter Belichtungsfolge einkopiert. — 2. gek. durch Tränkung eines nach Anspruch 1 kopierten, ein klares Ferrocyanokupfer- oder Ferrocyanokobaltpositiv tragenden Films mit der Lsg. eines Chromats oder Bichromats zur Weiterbehandlung nach dem Verf. der Pinotypie. — Die Erzeugnisse sind leuchtend u. plast., die Farbenskala geht von Rot bis Blaugrün. (D. R. P. 465 459 Kl. 57b vom 20/3. 1927, ausg. 18/9. 1928.) KÜHLING.

**Werner Langguth**, Thun, und **Charles Hummel**, Niederuzwil, Schweiz, *Herstellung von Lichtbildern in natürlichen Farben, wobei die drei in den Grundfarben gefärbten Teilbilder nacheinander auf die gleiche Unterlage kopiert werden und als lichtempfindlicher Stoff Azofarbstoffkomponenten verwendet werden*. (D. R. P. 465 413 Kl. 57b vom 10/7. 1926, ausg. 19/9. 1928. — C. 1927. II. 2376.) KÜHLING.

**Jens Herman Christensen**, Holte, Dänemark, *Photographische Mittel zur Herstellung von farbigen photographischen Bildern, die in zurückgeworfenem Licht betrachtet werden können*. (D. R. P. 465 374 Kl. 57b vom 25/1. 1927, ausg. 17/9. 1928. Dan. Prior. 25/1. 1926. — C. 1928. I. 1832.) KÜHLING.

**Georges Moreau**, La sensitométrie photographique et ses applications. Paris: Gauthier-Villars et Cie., Masson et Cie. 1928. (VI, 303 S.) 8°. = Encyclopédie Léauté, 2<sup>e</sup> série. [russ.] **A. Terenin**, Über die Photographie im Infrarot (Arbeiten des staatl. opt. Inst. IV. 37) Leningrad: Selbstverlag 1928. (4 S.) Rbl. 1.50.

**Owen Wheeler**, Colour photography. London: Pitman 1928. (148 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.