

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 20.

14. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Freund, *Zur Erinnerung an Friedrich Wöhlers Harnstoffsynthese*. WÖHLERS Entdeckung der Harnstoffsynthese als Ausgangspunkt der Zurückführung biolog. Vorgänge auf physikal.-chem. Gesetzmäßigkeiten. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1286—88. Wien, Chem. Lab.-Spital d. RUDOLF-Stiftung.) MEIER.

F. London, *Quantentheorie und chemische Bindung*. Die Deutung der homöopolaren Bindung vom Standpunkt der Quantenmechanik wird am Beispiel des H_2 -Moleküls gezeigt. Aus der SCHRÖDINGERSchen Theorie ergibt sich, daß bei Berücksichtigung der Wechselwrkg. der beiden H-Atome eine „Resonanzverstimmung“ der beiden zu ihnen gehörigen, gleich frequenten Schwingungen eintreten muß; dieselben sind nicht mehr stationär, sondern bilden Resonanzschwebungen, welche sich als Superposition von 2 stationären Hauptschwingungen etwas verschiedener Frequenz u. Energie auffassen lassen, welche ihrerseits einzeln die stationären Zustände des Gesamtsystems darstellen. Und zwar sind diese Hauptschwingungen einerseits eine in den Elektronen symm., andererseits eine antisymm. Gesamtschwingung, deren Energien sich infolge der Resonanzverstimmung sehr charakterist. unterscheiden. Das Resultat der Rechnungen, die bisher nur bis zur ersten Näherung ausgeführt sind, ist in einer Figur aufgetragen, in der die Energien der Hauptschwingungen als Funktion des Kernabstandes dargestellt sind. Die zur symm. Grundschiwingung gehörende Energie besitzt ein ausgeprägtes Minimum, u. zwar ist dieses hinsichtlich Größe (3,2 V) u. Lage ($r = 0,80 \text{ \AA}$) in sehr guter Übereinstimmung mit der bei H_2 gemessenen Dissoziationsenergie (4,3 V) u. dem Kernabstand ($r = 0,76 \text{ \AA}$) der Molekel. Die andere Schwingung, welche antisymm. in den Elektronen ist, liefert beständig Abstoßung. Beide Reaktionsweisen kommen vor, ihre statist. Gewichte verhalten sich wie 1:3. Dieselben Überlegungen lassen sich auch auf andere Atome, bzw. Moleküle ausdehnen. Mit Hilfe des PAULISchen Prinzips, welches verlangt, daß nicht mehr als 2 Elektronen in äquivalenter (symm.) Weise in die Beschreibung eines Zustandes eingehen, läßt sich der Valenzbegriff noch bestimmter fassen. Ein Atomelektron, das noch nicht einem äquivalenten Paar angehört, wird als „Valenzelektron“ bezeichnet. Die Anzahl der nicht äquivalent gebundenen Elektronen eines Atoms gibt dementsprechend seine Wertigkeit an. Diese Deutung der Valenz führt in bezug auf die Valenzzahlen zu weitgehender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Es ergibt sich z. B. die 1-, 3-, 5- u. 7-Wertigkeit der Halogene mit Ausnahme des F , das sich nur als einwertig ergibt, u. die 2-, 4-, 6-Wertigkeit der VI. Gruppe, mit Ausnahme des O , das nur 2-wertig erscheint. — Die Wasserstoffhalogenide, vor allem HJ u. HBr , auch HCl , ergeben sich als nicht polare Verbb., wie bereits aus anderen Überlegungen gefolgert wurde. (Physikal. Ztschr. 29. 558 bis 561.) CREMER.

A. Hantzsch und **F. Dürigen**, *Über die chemische Veränderung von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten*. Die Veröffentlichung enthält die experimentellen Grundlagen der bereits (C. 1928. II. 1173) referierten theoret. Arbeit. In Tabellenform werden die Ergebnisse der Messungen der Vff. an den Systemen $HClO_4$, $NaClO_4$, $AgClO_4$ in W., $AgClO_4$ in A., Benzolsulfonsäure, HJ , HBr , HCl , HNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, H_2SO_4 , Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Monobromessigsäure, α -Brompropionsäure u. Ameisensäure in W. wiedergegeben, die ergänzt werden durch aus vorliegenden Messungen anderer Autoren entnommenen Daten für die Systeme HJ , NaJ , KJ , HBr , $NaBr$, KBr , $CaBr_2$, HCl , NH_4Cl , $LiCl$ in W., $LiCl$ in A., $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ in W., $CaCl_2$ in A., $MgCl_2$ in W., $MgCl_2$ in A., $ZnCl_2$ in W., $ZnCl_2$ in A., HNO_3 , NH_4NO_3 , $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$ in W., $Ca(NO_3)_2$ in A., $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Mg_2SO_4 , Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Na-Monochloracetat, Na-Formiat, Essigsäure,

Na-Acetat, K-Acetat u. Propionsäure in W. (Ztschr. physikal. Chem. 136. 1—17. Leipzig.)

LESZYNSKI.

Gaetano Minunni, *Die stereochemische Hypothese von Hantzsch und Werner gegenüber den experimentellen Tatsachen und die Konstitution der isomeren Oxime*. Vf. wiederholt seine schon früher veröffentlichte (Gazz. chim. Ital. 21 [1891]. I. 113) Hypothese, die unter Ablehnung der stereochem. Anschauungen von HANTZSCH u. WERNER eine strukturchem. Deutung der Isomerie der Oxime versucht. (Gazz. chim. Ital. 58. 504 bis 521.)

AMMERLAHN.

G. Malquori, *Das System KCl-HCl-H₂O zwischen 0° und 80°*. (Vgl. C. 1927. II. 538.) Unters. des Systems KCl-HCl-W. bei 40°, 60°, 80°. Diagrammat. Darst. der Ergebnisse unter Berücksichtigung der früheren Unters. des Vf. bei 25° u. der Daten von JEANNEL u. ENGEL (SEIDELL, Solubilitis [1919]. 517) zeigt, daß HCl die Löslichkeit von KCl herabsetzt, aber auf den allgemeinen Gang der Kurven in Abhängigkeit von der Temp. keinen Einfluß hat. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 738—39. Rom, Univ.)

KRÜGER.

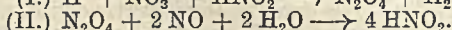
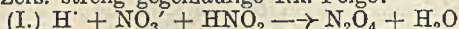
G. Malquori, *Das System AlCl₃-HCl-H₂O zwischen 0° und 80°*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. des Systems AlCl₃-W. zwischen der Kryohydrat. Temp. u. 80° ergibt, daß als Bodenkörper nur AlCl₃·6 H₂O auftritt. Bei der Auflösung von 1 Mol. AlCl₃·6 H₂O bei 20° zur gesätt. Lsg. werden +4606 cal. entwickelt. Unters. des Systems AlCl₃-HCl-W. bei 0, 40, 60, 80° zeigt unter Berücksichtigung der früheren Daten (C. 1927. II. 538), daß HCl die Löslichkeit von AlCl₃ herabsetzt, aber den Gang der Löslichkeits-Temp.-Kurve nicht verändert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 740—44. Rom, Univ.)

KRÜGER.

G. Malquori, *Das System AlCl₃-KCl-H₂O zwischen 0° und 80°*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. bei 0, 40, 60 u. 80°. Das Verhältnis KCl/AlCl₃ in der an beiden Salzen gesätt. Lsg. ändert sich etwas mit der Temp., indem sich diese Lsg. mit steigender Temp. an KCl anreichert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 745—47. Rom, Univ.)

KRÜGER.

E. Abel, H. Schmid und S. Babad, *Kinetik der salpetrigen Säure*. IV. *Kinetik der Salpetersäurebildung aus Salpetersäure und Stickoxyd*. (III. vgl. C. 1928. II. 517.) Vf. untersuchen die Kinetik der Rk. $\text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HNO}_2$. Vf. benutzen die zur Unters. der inversen Rk. (l. c.) verwandte Schüttelapparatur u. verfolgen die Rk. an der Volumenabnahme des NO. Die Geschwindigkeit ist unabhängig vom NO-Partialdruck, solange dieses in genügender Menge vorhanden ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient sinkt leicht mit steigender ionaler Konz. Wenn runde Klammerung die analyt. Konz. (nach Abzug des auf die stöchiometr. HNO₂-Bldg. entfallenden Anteils), eckige Klammerung die tatsächliche Konz. der betreffenden Molgattung anzeigt, folgt die HNO₂-Bldg. bei prakt. konstanter ionaler Konz. der Geschwindigkeitsgleichung: $d_2(\text{HNO}_2)/dt = k_2 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$. Sulfationen wirken infolge der Verringerung der $[\text{H}^+]$ durch HSO₄⁻-Bldg. verzögernd. Der Rk.-Mechanismus der HNO₂-Bldg. führt über die der N₂O₄-Hydrolyse inverse Rk. (I.) u. ist gekennzeichnet durch die der HNO₂-Zers. streng gegenläufige Rk.-Folge:



Rk. (I.) ist geschwindigkeitsbestimmend. (Ztschr. physikal. Chem. 136. 135—45. Wien, T. H., Inst. f. physik. Chemie.)

LESZYNSKI.

Henry Eyring, *Molekulargewichte gesättigter Dämpfe nach der Effusionsmethode*. Es wird eine einfache Vorr. zur Best. der Mol.-Gew. von gesätt. Dämpfen nach der Effusionsmethode angegeben: Die Herst. einer geeigneten Glasdüse wird beschrieben. Man kann entweder einen gesätt. Dampf (d. h. bei konstantem Druck) gegen einen evakuierten Raum strömen lassen, bis dort ein gewisser Druck erreicht ist u. mit Luft vergleichen; oder aber man läßt den Dampf so lange einströmen, bis in dem vorgelegten Raum der Druck gleich dem halben Dampfdruck ist; diese Zeit ist bei gleichem Mol.-Gew. unabhängig von der absol. Größe des Dampfdruckes. Auf die 2. Art braucht man nicht jedesmal mit Luft zu eichen, sondern mit einer Fl. bekannten Mol.-Gew., aber beliebigem Dampfdruck. Die Best. erfolgt mit einer Genauigkeit von etwa 1%; die Fl. müssen mindestens den Dampfdruck von W. haben. Weder W. noch konstant siedende Salzsäure noch organische Fl. zeigten merkbare Assoziation. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2398—2401. Madison, Wis., Univ.)

KLEMM.

Wilhelm Klemm, *Über die Bestimmung der Wärmeausdehnung luftempfindlicher kristallisierter Salze*. Nach Versuchen von W. Tilk und S. v. Müllenheim. Ähnlich

wie früher für geschmolzene Salze (C. 1926. II. 350), so wird jetzt für feste Stoffe der Zusammenhang zwischen molekularem Aufbau u. Ausdehnungskoeffizient diskutiert. Die benutzten α -Werte sind für eine große Zahl meist luftempfindlicher Salze nach einem *dilatometr. Verf.* mit Hg als Sperrfl. bestimmt; die Volumänderung verläuft in den meisten Fällen nahe geradlinig mit der Temp. 1. In den *Hauptgruppen* zeigen *Ionengitter* kleinere α -Werte als Molekülgitter. Bei den ersteren fällt der α -Wert mit steigender Wertigkeit des Kations. Die Übereinstimmung mit der Gittertheorie ist in bezug auf die Größenordnung gut; auch der Gang wird von der Theorie gut wiedergegeben (z. B. $\text{LiCl} > \text{NaCl}$; $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaJ}$. Im Gegensatz zur Gittertheorie steht aber $\text{NaCl} > \text{RbCl}$; $\text{CaCl}_2 > \text{BaCl}_2$; $\text{AlCl}_3 > \text{LaCl}_3$. Bei *Molekülgittern* haben Jodide sehr viel kleinere Werte als Bromide. 2. Für *Nebengruppen* gilt in großen Zügen das für die Hauptgruppen Gesagte. Allgemein läßt sich sagen, daß namentlich in den Hauptgruppen der α -Wert zu den ligg. gehört, die sich beim Übergang vom Ionengitter Molekülgitter sprunghaft ändern, während viele andere Eigg. weichere Übergänge zeigen. 3. Mit steigender *Koordinationszahl* wächst der α -Wert u. zwar viel stärker, als der Theorie entspricht. Offenbar sind bei kleiner Koordinationszahl besonders starke Deformationskräfte wirksam. 4. Der *Abstoßungsexponent* der Ti(I) -Halogenide beträgt etwa 13; vgl. Alkalihalogenide ~ 9 , Ag-Halogenide ~ 11 . 5. Konstanz des *Prod. $\alpha \cdot T_f$* besteht nur innerhalb einzelner Gruppen; sowohl bei Elementen wie bei Halogeniden fällt es von der 1. zur 4. Gruppe des period. Systems. Besonders kleine Werte des Prod. (AlCl_3 , Ag- u. Zn-, Cu(I)-Halogenide u. HgJ_2 , werden mit Deformationswrkkg. in Zusammenhang gebracht. Zwischen LiOH , NaOH einerseits, KOH andererseits scheint ein Wechsel des Gittertypus stattzufinden. 6. Der Wert $\alpha_{\text{fest}} : \alpha_{\text{fl.}}$ schwankt bei Salzen zwischen 0,3 u. 0,5, bei Metallen beträgt der Mittelwert 0,7; bei Metallen sind also fester u. gl. Stoff weniger wesensverschieden als bei Salzen. 7. Dies zeigt sich auch in der *Volumänderung* beim Schmelzen (vgl. C. 1926. II. 350). Diese ist für Salze viel größer als für Metalle. Anhangsweise wird auf Grund der neuen Ergebnisse die Konstanz der α -Werte für die meisten Alkalimetallhalogenide in geschmolzenen Zustand diskutiert. (Ztschr. Elektrochem. 34. 523—28. Hannover, Techn. Hochschule.)

KLEMM.

W. Kossel, *Die Molekularkräfte beim Kristallwachstum*. Die Grundlinien der bereits früher (C. 1928. I. 2689) mitgeteilten molekulartheoret. Auffassung über das Wachstum der Krystalle werden an Beispielen *homöopolarer Krystalle* u. an Beispielen *heteropolarer Krystalle vom Steinsalztyp* auseinandergesetzt. (Physikal. Ztschr. 29. 553—55.)

CREMER.

G. Tammann und A. Sworykin, *Über die Ausscheidung von Mischkrystallen aus Lösungen*. (Vgl. auch C. 1928. II. 1853.) Bei Mischkrystallen, die sich aus Lsgg. ausscheiden, lassen sich 2 Fälle unterscheiden: 1. Bei den meisten wasserfreien, verhältnismäßig wl. Salzen, deren Löslichkeiten nicht allzu ähnlich sind, haben die Mischkrystalle nicht dieselbe Zus. wie die Lsg. Eine Reihe von Mischkrystallen entsteht aus Lsgg., die verhältnismäßig viel von der wl. Komponente enthalten; die Krystalle haben einen größeren Geh. an dieser als die Lsg. besitzt. Eine zweite Reihe erhält man aus Lsgg., die viel von der leichter l. Komponente enthalten; die Krystalle dieser Mischkrystall ist kleiner als in der Lsg. Dazwischen liegt meist ein Gebiet nicht einheitlicher Abscheidung. Dabei ist zu betonen, daß es sich wegen des Fehlens innerer Diffusion nicht um wahre Gleichgewichte handelt. 2. Bei einer anderen Gruppe, meist Hydraten, entsprechen dagegen die Konz. in Lsg. u. Krystall einander angenähert. Es wird dies auf verschiedene Art des Wachsens zurückgeführt, bei 2. bilden sich leicht Schichtkrystalle, bei 1. findet das Anwachsen nur an einzelnen Stellen statt, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Zur Erklärung des Verh. der 1. Gruppe wird die Schutzwrkg. herangezogen, die in geringerer Konz. vorhandene Komponente durch die im Überschuß vorhandene erfährt. Die Größe der Schutzwrkg. ist zwar grundsätzlich berechenbar, aber die Rechnungen werden oft schwierig. Experimentell ergibt sich die Schutzgrenze bei 0,9 bis 0,85 Mol. der unl. Komponente, wie für die Systeme $\text{KMnO}_4 | \text{KClO}_4$ u. $\text{K}_2\text{CrO}_4 | \text{K}_2\text{SO}_4$ gezeigt wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 73—80. Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

KLEMM.

C. H. Kunsman, *Thermische Zersetzung von Ammoniak an Wolfram, Molybdän und Nickel*. I. Der NH_3 -Zerfall wird an glühenden Drähten bei 700—1300° unter Drucken bis zu $\frac{1}{2}$ at manomet. studiert; App. u. Arbeitsweise werden näher beschrieben. An W u. Mo ist die Rk. 1. u. 2. Ordnung, Wasserstoff u. Stickstoff wirken bei tiefen Temp. schwach hemmend. Die mittels der ARRHENIUSschen Formel aus

dem Temperaturkoeffizienten bestimmte Aktivierungswärme E beträgt bei Temp. bis ca. 900° etwa 45 000 cal. u. sinkt bei höheren Temp. auf etwa 35 000 für W, 32 000 für Mo u. 26 000 für Ni; als Ursache dieses Sinkens ist unter anderem die Veränderung der physikal. u. chem. Eigg. der Katalysatoroberfläche anzusehen. Die relative katalyt. Aktivität, welche in erster Linie durch das Glied A der ARRHENIUSCHEN Formel bedingt ist, wurde am reinen W geringer als am Handels-W gefunden; Ni erwies sich als stärkster Katalysator; die Aktivität des Mo lag in der Mitte: so betrug die Zeit des halben Umsatzes bei 900°, bezogen auf qcm der Oberfläche, 100 sec am Ni, 800 sec am Mo u. 8000—9000 sec am W. Eine Hitzebehandlung (bei 1600°) der Drähte vermindert ihre Aktivität. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2100—113. Washington, D. C.)

ANDRUSSOW.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

I. Ramakrishna Rao, *Die optische Anisotropie von Atomen und Molekülen*. Vf. verweist darauf, daß die unvollkommene Polarisation des durch Gase u. Dämpfe senkrecht abgebeugten Lichtes für eine elektr. Anisotropie der betreffenden Atome (auch der Edelgase) u. Moll. spricht. Es werden die verschiedenen Theorien besprochen, welche diese Anisotropie aus dem Molekülbau heraus abzuleiten versuchen. Vf. versucht mittels präziser Messung des Depolarisationsgrades abgebeugten Lichtes eine von RAMAN aufgestellte Theorie zu überprüfen, nach der die Anisotropie der Moll. durch die gegenseitige Beeinflussung der im Mol. vorhandenen, an sich isotropen Atome zustandekommt; er schließt aus seinen Verss., daß aber auch die meisten Atome bereits anisotrop sind. Die RAMANsche Theorie wird näher geschildert; in ihre Gleichungen geht der gegenseitige Abstand der Einzelatome eines Mol. ein. Das experimentelle Zahlenmaterial für diese interatomaren Abstände wird krit. betrachtet. (Kinet. Stoßdurchmesser, Konstanten der VAN DER WAALSSchen Gleichung, röntgenograph. Daten.) Nach Ansicht des Vf. sind alle diese Methoden wenig exakt; die Analyse der Bandenspektren wird als sichere Grundlage zur Berechnung interatomarer Abstände betrachtet; jedoch gibt sie eher den Abstand der „opt. Zentren“ der Atome als denjenigen ihrer „Massenschwerpunkte“. Am zuverlässigsten erscheinen die röntgenograph. Bestst., es werden die aus derartigen Messungen heraus berechneten Werte für verschiedene Ionenradien tabellar. aufgeführt. Es folgen Berechnungen der interatomaren Abstände u. Atomrefraktionen aus dem Depolarisierungsfaktor u. Brechungsindex für die Moll. H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , CO_2 , N_2O u. CS_2 . Der Mangel an Übereinstimmung zwischen den so berechneten Werten für die interatomaren Abstände u. den röntgenograph. ermittelten spricht nach Ansicht des Vf. für eine opt. Anisotropie der Atome bzw. Ionen. Einen zusätzlichen Beweis für derartige atomare Anisotropien sieht Vf. in der Depolarisation des von Edelgasen (He u. Ar) abgebeugten Lichtes; auch die Anisotropie völlig symmetr. Moll. wie CCl_4 , u. CH_4 spricht dafür. Die Anisotropie von HCl , H_2S , NH_3 u. H_2O , in denen H-Kerne vorliegen, die kein Brechungsvermögen besitzen können, spricht ebenfalls für eine Anisotropie der mit den H-Kernen verbundenen Atome. Im Anschluß hieran berechnet Vf. die Anisotropiewerte verschiedener Atome u. Ionen auf Grund verschiedener theoret. Voraussetzungen (Verschiedenheit der Polarisation eines Atoms nach seinen 3 Raumachsen, Wahl der „Röntgendurchmesser“ für die intramolekularen Atomabstände, Vernachlässigung des Brechungsvermögens von H^+ , C^{4+} , O^{6+} gegenüber demjenigen anderer, edelgasähnlicher Atome u. Ionen, Annahme einer ausgezeichneten Symmetrieachse in den Einzelatomen, Gleichheit der Atomabstände in einem Mol. im festen u. gasförmigen Zustand), die ebenso wie die weitere mathemat. Entw. im Original eingehend behandelt sind. Aus diesen theoret. Betrachtungen u. gemessenen Depolarisationswerten zieht Vf. folgende Schlüsse für die Anisotropie von Atomen u. Ionen. Die Edelgasatome sind weniger anisotrop wie die entsprechenden Ionen. Die schwereren Atome zeigen geringere opt. Asymmetrie als die leichteren. Mit steigender, entgegengesetzter Ladung des Nachbarions steigt die Asymmetrie eines gegebenen Ions in seinen Verbb. an. (Indian Journ. Physics 2. 435—65.)

FRANKENBURGER.

J. Estermann, *Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen*. Das Dipolmoment eines Moleküls wird nach der DEBYESchen Theorie aus der Molekularpolarisation — d. i. das im Mol Substanz vom Feld F induzierte Moment — derart ermittelt, daß man diese in einen temperaturunabhängigen Anteil u. in die Orientierungspolarisation („paraelektr. Anteil“) zerlegt. Die Anwendung des CLAUDIUS-MOSOTTischen Ausdruckes für die Gesamtpolarisation hält Vf. für hinreichend genau. Die streng nur

für Gase gültige DEBYESche Formel für die Temperaturabhängigkeit der DE. darf auch auf solche Fl. angewendet werden, deren Polarisierung in Gemischen mit dipolfreien Lösungsm. von der Konz. nicht beeinflusst wird; in diesem Falle ist die Messung an der reinen Fl. wegen ihrer größeren Genauigkeit von Vorteil. Gegen die Berechnung des temperaturunabhängigen Anteils aus der Polarisierung des kristallisierten Körpers besteht der Einwand, daß etwa vorhandene, im Molekül frei bewegliche Dipole einen zu kleinen Wert des Momentes vortäuschen würden. — Im experimentellen Teil wird die DE. u. D. bei mehreren Temp. von Ä., *Diisoamyläther*, *Äthylisoamyläther*, *Diphenyläther*, *Anisol*, *Phenetol*, *Diphenyl*, *Diphenylmethan*, *Diphenyläther*, *Diphenylamin*, *Diphenylketon*, *o*-, *m*-, *p*-*Aminobenzoesäuremethylester*, α - u. δ -*Aminovaleriansäuremethylester* teils an den reinen Fl. teils an benzol. Lsgg. gemessen. Als Kriterium für die Anwendbarkeit der DEBYESchen Formel gilt die Konstanz der Atompolarisierung. Die Apparatur besteht aus zwei Sendern, die bei der Messung auf Verschwinden des Schwebungstones gestellt werden; Eichung erfolgt empir. mit Luft u. Bzl. — Das gefundene Moment von Ä. stimmt mit früheren Messungen befriedigend überein. Aus den Ergebnissen erörtert Vf. den Zusammenhang der gefundenen Momente mit der chem. Konst. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 134—60. Hamburg, Univ., Inst. f. Physikal. Chemie.)

EISENSCHITZ.

J. Estermann, *Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der Molekularstrahlmethode*. Die Ablenkung von Molekülstrahlen im inhomogenen Feld führt ohne Ausdeutung makroskop. Stoffkonstanten direkt auf das Moment des einzelnen Moleküls. Große Moll. bei Zimmertemp. werden kontinuierlich in alle Richtungen beiderseitig abgelenkt, wenn sie ein festes Moment besitzen; darüber überlagert sich eine einseitige Ablenkung infolge des induzierten Moments. Durch starke Polarisierbarkeit des Moleküls kann daher bei dieser Methode ein festes Dipolmoment nicht vorgetäuscht werden. Die Apparatur besteht aus einem Ofen, in welchem die Substanz auf ca. 100° erhitzt wird, die untersuchten Stoffe hatten dann einen Dampfdruck von einigen mm. Der Dampf strömt durch zwei schmale Spalte gegen Vakuum durch einen Kondensator, der aus Schneide u. Halbzylinder im Abstand von 2 mm besteht. Das elektr. Feld beträgt maxima $1,63 \cdot 10^5$ V/cm u. hat eine Inhomogenität von $2,04 \cdot 10^6$ V/qcm². Der Strahl wird auf einer mit fl. Luft gekühlten Platte aufgefangen. Seine Breite ist ein grobes Maß für das Dipolmoment. Bei Substanzen ähnlicher Konst. wurde die Reihenfolge in der Strichbreite, gleich der Reihenfolge der dielektr. ermittelten Dipolmomente gefunden. Untersucht werden *Diphenyl*, *Diphenylmethan*, *Diphenyläther*, *Diphenylketon*, *o*-, *m*- und *p*-*Aminobenzoesäuremethylester*. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 161—69. Hamburg, Univ., Inst. f. Physikal. Chemie.)

EISENSCHITZ.

L. Ebert, **R. Eizenschitz** und **H. v. Hartel**, *Über die elektrische Symmetrie des Molekülbaus von Methanabkömmlingen*. Vff. bestimmen die Molekularpolarisation von Substanzen der Formel CX₄, u. zwar die folgenden Derivv. der Orthokohlensäure, der Methan(4)-carbonsäure u. des Pentaerythrits: C(OCH₃)₄, C(OC₂H₅)₄, C(CH₃Cl)₄, C(CH₂Br)₄, C(CH₂J)₄, C(CHO₂CH₃)₄, C[C(CH₃)O₂CH₂]₄, C[C(C₂H₇)O₂CH₂]₄, C(CH₂ONO₂)₄, C(CH₂Br)₂(CH₂OH)₂, C(CH₂Br)₃(CH₂OH), C(COOCH₃)₄, u. C(COOC₂H₅)₄. Die Best. gründet sich auf die Additivität der Molekularpolarisation in verd. Lsgg. eines dipolfreien Lösungsm. Die Atompolarisation einschließlich Elektronenpolarisation wird gleich der Polarisierung des festen Zustandes gesetzt. Die Berechtigung zu den Voraussetzungen wird erörtert. Zur Messung gelangen äußerst verd. Lsgg. (Molenbruch 10⁻³ bis 10⁻²) in Bzl., CCl₄ oder *p*-Xylol. Die Differenz der DE. von Lsg. und reinem Lösungsm. wird in einer Schwebungsapparatur bei 100 m Wellenlänge durch Einstellung des Differenztones gemessen; die Messungen sind innerhalb des berechneten Fehlers gut reproduzierbar. Der Wert der Polarisierung stimmt in verschiedenen Lösungsm. überein. Es ergibt sich, daß einzelne Stoffe gar kein oder nur kleine Dipolmomente haben, während bei anderen sehr beträchtliche Momente gefunden werden. Wird an der Gleichwertigkeit der 4 Substituenten festgehalten, so ist das Vorhandensein eines festen Moments nur mit Pyramidenkonfiguration der Moll. vereinbar. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 94—114. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.)

EISENSCHITZ.

Werner Lautsch, *Molekulare Lichtstreuung, Dielektrizitätskonstanten und Dispersion einiger organischer Verbindungen*. An *Acetophenon*, *Benzophenon*, *p*-*Methoxybenzophenon*, *Propenylbenzol*, *Diphenyl*, *Dibenzyl*, *Triphenylmethan*, *Naphthalin*, *Dekalin*, *Stearinsäureäthylester*, *Palmitinsäureäthylester*, *Laurinsäureäthylester*, *Ölsäureäthylester*, *Stearinsäure* u. *Palmitinsäure* wird der Depolarisationsgrad des Streulichtes gemessen. Die Substanzen werden durch Vakuumdest. von Staubteilchen

befreit. Die Fl. wird in einem Glasballon durchleuchtet, der in ein Fl.-Gemisch von gleichem Brechungsindex wie sein Inhalt eingebettet ist; dadurch bleibt die Parallelität des Lichtes erhalten. Der Depolarisationsgrad wurde in einem Halbschattenapp. gemessen u. ergab bei Bzl. u. CCl_4 die richtigen Werte. — Außerdem wird von den untersuchten Stoffen auch die DE. u. ihre Temp.-Abhängigkeit gemessen u. das Dipolmoment berechnet. Aus der Dispersion im Sichtbaren wird der Beitrag der Elektronenpolarisation bei unendlich langen Wellen u. der ultrarote Beitrag errechnet. Bei dipolfreien Substanzen sind aus dem Depolarisationsgrad Schlüsse auf die Gestalt der Moll. zulässig. Die Verstärkung der Depolarisation in Ringsystemen durch Doppelbindungen bringt Vf. in Zusammenhang mit der größeren Starrheit des Mol. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 115—33. Königsberg, II. Physikal. Inst.) EISENSCHITZ.

A. E. van Arkel, *Über die Polarisation der Ionen in Krystallgittern.* Es wird unter der Annahme, daß ein Ion in allen Richtungen gleichmäßig polarisierbar ist, die Polarisationsenergie in Krystallen berechnet. Eine Deformation der Ionen wird bei der Berechnung nicht in Betracht gezogen. Es ergibt sich, daß die Polarisationsenergie bei den binären Verbb. am kleinsten im CsCl -Gitter ist u. mit abnehmender Koordinationszahl zunimmt. Damit wird der von GOLDSCHMIDT (C. 1927. II. 2) angenommene Übergang vom CsCl -Typus in den NaCl -Typus u. weiter in den Zinkblendetypus mit zunehmender Polarisierbarkeit verständlich. — Bei den Alkalihalogeniden findet man nur bei Verbb. mit sehr kleiner Polarisationsenergie den CsCl -Typus (eine Ausnahme bildet KF: sehr kleine Polarisation, NaCl -Struktur); wenn man das Auftreten des NaCl -Gitters beim CsF durch Polarisation der Ionen erklären will, kommt man zu unzulässig hohen Polarisationswerten. (Ztschr. Physik 50. 648—56. Eindhoven, Natuurkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) LESZYNSKI.

Sterling B. Hendricks, *Die Krystallstruktur von Harnstoff und die Molekularsymmetrie von Thioharnstoff.* 1. Harnstoff: Die Strukturbest. von H. MARK u. K. WEISSENBERG (C. 1923. III. 613) wird mit Hilfe von LAUE- u. Spektralaufnahmen bestätigt. Der Elementarkörper mit $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ hat $d_{100} = 5,73 \text{ \AA}$ (5,63); $d_{001} = 4,77 \text{ \AA}$ (4,70); Raumgruppe ist V_d^3 ; O u. C bei $0\frac{1}{2} u, \frac{1}{2} 0 \bar{u}$; N bei $u, \frac{1}{2} -u, v; \frac{1}{2} -u, \bar{u}, \bar{v}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, v; u + \frac{1}{2}, u, \bar{v}$. Die wahrscheinlichen Parameter sind: $v_N = 0,13 \pm 0,01$, $v_N = 0,20 \pm 0,02$; $v_C = 0,32 \pm 0,02$ u. $v_O = 0,57 \pm 0,03$. — 2. Thioharnstoff: LAUE- u. Spektralaufnahmen ergeben für den Elementarkörper, der $4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ enthält, $a = 5,50 \text{ \AA}$, $b = 7,68 \text{ \AA}$ u. $c = 8,57 \text{ \AA}$. Raumgruppe ist V_h^{16} mit S u. C bei $0 u v; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} -u, \bar{x}; 0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} -v; \frac{1}{2}, \bar{u}, v + \frac{1}{2}$ u. N in den Hauptpunktlagen. Die Molekularsymmetrie ist C_8 . (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2455 bis 2464.) NOETHLING.

P. Krishnamurti, *Brechung der Röntgenstrahlen und ihre Bedeutung für die molekulare Komplexbildung im flüssigen Zustand.* Vf. untersucht die Beugung von Röntgenstrahlen an etwa 26 reinen organ. Fl. (*Phenol, o-, m-, p-Kresol, Anilin, p-Toluidin, Benzylamin, Allylamin, Diphenylamin, Acetamid, Formamid, W., Bzl., Cyclohexan, Hexan, Aceton, Valeraldehyd, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Essigsäure, Ölsäure, Äthylalkohol, Glycerin, Benzylalkohol, Trimethylcarbinol*) um aus dem Aussehen u. der Intensität des inneren Rings etwas über die mol. Assoziation ermitteln zu können. In allen Fällen, in denen die Oberflächenspannungsmessung für Assoziation spricht, ist auch der innere Ring auf den Röntgenaufnahmen scharf ausgeprägt. Die von RAMSAY-SHIELDS aufgestellte Gleichung zur Ermittlung des Assoziationsgrades von Fl. aus Bestst. der Oberflächenspannung wird etwas dadurch modifiziert, daß

die aus der röntgenograph. Messung erhaltenen Werte für $\sqrt[3]{m/d}$ in die Formeln eingesetzt werden. Hierdurch ergeben sich wahrscheinlichere Werte für die Assoziationsgrade, u. manche anormalen Werte lassen sich berichtigen. Alle untersuchten Fl. sind mehr oder weniger assoziiert; sie lassen sich als Lsgg. von Doppelmoll. in einem, aus Einzelmoll. bestehenden Lösungsm. betrachten bzw. als Lsgg. von dreifach assoziierten Moll. in einem zweimolekularen Lösungsm. Die Anschauungen, die sich aus dem Studium wss. Lsgg. mit kleinen u. großen gelösten Moll. bei verschiedenen Konz. ergeben, lassen sich auch auf den Fall organ. Fl. gut übertragen, um die Intensität u. Ausdehnung des inneren röntgenograph. Beugungsringes zu deuten. Zahlreiche Röntgenogramme sind beigegeben. (Indian Journ. Physics 2. 491—500. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.) FRANKENBURGER.

P. Krishnamurti, *Brechung der Röntgenstrahlen in Lösungen und Flüssigkeitsgemischen.* Teil I. Vf. untersucht die Beugung von Röntgenstrahlen an Ammonium-

nitrat u. *Acetamid* sowohl in gepulvertem Zustand als auch an ihren wss. Lsgg. bei verschiedenen Konz. Es zeigt sich, daß konz. wss. Lsgg. einen inneren Ring auf den Aufnahmen ergeben, der für das Vorhandensein einer regelmäßigen Gitteranordnung, entsprechend wie im festen oder fl. Zustand spricht. In konz. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsgg. erfolgt eine gewisse, in konz. $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)$ -Lsgg. nicht auftretende Beugung, die vermutlich auf einen Teil der regellos in der Fl. verteilten Ionen zurückzuführen ist. Die zwei, bei beiden Substanzen in fester Form auftretenden inneren Ringe bleiben für die fl. Substanzen u. ihre konz. wss. Lsgg. bestehen, ziehen sich aber beide hierbei etwas zusammen. Bei wachsender Verdünnung schrumpft aber der innere Ring stark u. geht in eine allgemeine Schwärzung über, während der äußere Ring, der kleiner ist wie der vom W. herrührende, sich erweitert u. allmählich mit dem W.-Ring verschmilzt. Der äußere Ring kann demgemäß als ein, durch Überlagerung der vom W. u. der von der gelösten Substanz herrührenden Effekte entstandenes Phänomen betrachtet werden. (Indian Journ. Physics 2. 501—07. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.)

FRANKENBURGER.

Daulat Singh Kothari, *Die Messung von e/m mit einer Dreielektrodenröhre unter gleichzeitiger Messung ihres Verstärkungsfaktors*. Nach einer kurzen theoret. Ableitung der Best. von e/m für Thermionen bei Benutzung eines radialen elektr. u. eines axialen magnet. Feldes zeigt Vf., daß sich derartige Messungen gut in einer Dreielektroden-Verstärkeröhre bei Anlagen eines magnet. Hilfsfeldes ausführen lassen. Nach Beschreibung der Anordnung gibt Vf. das Ergebnis einiger Messungen wieder, bei denen fünfmal so niedere Werte für e/m gefunden werden. Die Gründe für diese Abweichungen werden diskutiert u. hauptsächlich auf die Ungleichförmigkeit der elektr. Felder in der Umgebung der Gitterelektrode zurückgeführt. Durch entsprechende Wahl eines Gitterpotentials läßt sich auch der Verstärkungsfaktor der verwendeten Röhren in einfacher Weise experimentell ermitteln. (Indian Journ. Physics 2. 485—90. Allahabad, Univ.)

FRANKENBURGER.

Hantaro Nagaoka und Tetsugoro Futagami, *Elektrische Explosionen*. Drähte verschiedener Elemente werden durch Belastung mit Strömen von ca. 10^6 Amp./qcm in Luft u. in Öl zur Explosion gebracht. Die Explosionen in Luft werden kinematograph. in ihren einzelnen Phasen verfolgt. Bei den Explosionen in Öl werden die Rückstände spektralanalyt. untersucht, um festzustellen, ob bei den verwendeten hohen Stromdichten eine Transmutation der betreffenden Elemente stattgefunden habe. Das Ergebnis ist bei fast allen Elementen ausgesprochen negativ; bei *Pb*, *Fe* u. *Hg* (untersucht in Capillaren) sind die Resultate zweifelhaft. (Scient. Papers Inst. physical-chem. Res. 8. 269—88.)

KLUMB.

Hantaro Nagaoka und Tetsugoro Futagami, *Verzögerung in der Emission von im Vakuum erregten Spektrallinien*. Die früheren Verss. der Vff. (vgl. C. 1928. I. 1936) wurden wiederholt u. für die photograph. Aufnahmen bewegte Filme benutzt. Vergleicht man die mit ruhendem Film erhaltenen Spektren mit denen bei bewegtem Film, so finden sich alle während der Entladung erscheinenden Linien auf beiden, aber bei ersterem läßt sich nicht sagen, welche Linien während oder nach Stromdurchgang erregt wurden, da sich nur eine Gesamtheit von Spektrallinien ohne Rücksicht auf die Reihenfolge ihres Auftretens ergibt. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 361—63. Tokyo.)

K. WOLF.

Snehomoy Datta und Sureshchandra Sen, *Über eine neue Methode, die Ionisationsspannung der Elemente zu bestimmen*. Vff. berichten über eine Methode zur Best. von Ionisationsspannungen, die auf der Unters. der Ionisation bei der Zusammenwrgk. von therm. u. elektr. Anregung durch Messung der Flammenleitfähigkeit beruht. Die Methode ist für solche Elemente geeignet, die eine Färbung der Bunsenflamme verursachen, u. deren Resonanzlinie bekannt ist. Wenn V_r die Anregungsspannung der Resonanzspannung ist, V_i die Ionisationsspannung, so ist die Ionisation unter der Einw. der Elektronenstöße an der Erhöhung der Flammenleitfähigkeit bei einer beschleunigenden Spannung von $V_i - V_r$ festzustellen. Vff. berichten von Verss. an *Na*, *K*, *Li*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* u. *Hg*. Die gewonnenen Ionisationsspannungen stimmen gut mit den nach anderen Methoden früher berechneten Werten überein. (Ztschr. Physik 50. 849—60. Calcutta, Presidency Coll.)

LESZYNSKI.

E. Fermi, *Über die statistische Ableitung einiger Atomeigenschaften: Berechnung der Rydbergkorrekturen der s-Terme*. III. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 726—30. — C. 1928. II. 1527.)

KRÜGER.

F. Paschen, *Rydberg Term-Tabellen*. (Journ. opt. Soc. America 16. 231—43. Berlin-Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

Ilse Wyneken, *Optische Messung kleiner Dissoziationsgrade von Metallsalzdämpfen*. Es wird eine photograph.-photometr. Methode ausgearbeitet, die es gestattet, geringe Dissoziationsgrade (Größenordnung 10^{-4}) schwer dissoziierbarer Salzdämpfe zu bestimmen, wenn ihre Sättigungsdrucke u. der Dampfdruck des reinen Metalls bekannt sind. Die Best. wird für HgCl_2 durchgeführt durch Vergleich der Intensität der Hg-Absorptionslinie 2536 im HgCl_2 -Dampf mit der Intensität derselben Linie im reinen Hg-Dampf bekannten Druckes. Im Intervall von 180 bis 250° steigt der Dissoziationsgrad von 2,2 bis $6,5 \cdot 10^{-4}$. Diese Werte liegen in der Nähe der nach dem NERNST'schen Theorem abgeschätzten Werte. (Ztschr. physikal. Chem. 136. 146—58. Jena, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Oliver R. Wulf, *Ein Bandenzug im Sauerstoffspektrum in stark komprimiertem und flüssigem Zustand*. In stark komprimiertem u. fl. Sauerstoff erscheint ein neues Bandensystem (Messungen von CIECHOMSKY, Dissertation, Freiburg [Schweiz] [1910]), welches mit den gewöhnlichen O_2 -Banden (SCHUMANN-RUNGE-System, „atmosphär. Banden“), nichts gemeinsames zu haben scheint, u. vom Vf. der O_4 -Molekel zugeschrieben wird. (C. 1928. II. 14). Diese Banden fangen bei etwa 3800 \AA an, u. verstärken sich rasch nach Violett; ab ca. 2400 \AA schließt sich ein Kontinuum an. Vf. ordnet neun Banden zu einem Bandenzug, mit etwa linear abnehmenden ersten Differenzen. Lineare Extrapolation ergibt 2350 \AA für die Grenze des Kontinuums. Als hypothet. Bandenursprung wird eine Schwingung von O_3 gegen O in einer O_4 -Molekel vorgeschlagen. Das Kontinuum müßte dann der Dissoziation in O_3 u. O entsprechen. Aus den thermochem. Daten (Dissoziationswärme des O_3 , Dissoziationswärme des O_4 in 2 O_2 nach LEWIS (C. 1927. II. 2574) u. Dissoziationswärme von O_2) berechnet man die Kontinuums-grenze zu 2470 \AA (für einen Zerfall in unangeregtes O_3 u. O: prakt. dasselbe ergibt sich für den Fall, wenn O in einem der zwei angeregten ^3P -Zustände entsteht). Für den Fall der Entstehung eines angeregten O_3 kann nichts vorausgesagt werden, da dessen Anregungsstufen unbekannt sind. Jedenfalls liegt die aus dem Experiment extrapolierte Kontinuums-grenze bemerkenswert nahe der für den Vorgang $\text{O}_4 = \text{O}_3 + \text{O}$ berechneten. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 609—13. Univ. of California, Chem. Lab.) RABINOWITSCH.

Earl D. Wilson, *Berechnung der Temperatur des Unterwasserfunkens aus der Intensitätsverteilung in den OH-Absorptionsbanden*. Im Licht des Unterwasserfunkens werden Banden bei 2811, 3064, 2879 u. 3126 in Emission festgestellt u. als ident. erkannt mit den bisher nur in Absorption bekannten OH-Banden. Aus der Intensitätsverteilung im P_2 -Zweig der Bande bei 3064 wird die Temp. des Unterwasserfunkens zu etwa 5000° berechnet. (Journ. opt. Soc. America 17. 37—46.) KLUMB.

David Jack, *Bandenspektrum des Wasserdampfes*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1125.) Die Wasserdampfbande 3428 \AA wird neu ausgemessen. Aus dieser Bande u. den früher ausgemessenen werden die Trägheitsmomente für zwei Elektronenzustände berechnet: $I' = 1,633 \cdot 10^{-40} \text{ gm} \cdot \text{qcm}$; $I'' = 1,498 \cdot 10^{-40} \text{ gm} \cdot \text{qcm}$ (beides für den schwingungslosen Zustand). Wenn man OH als strahlendes Teilchen ansieht, so folgt daraus die Kernentfernung $r' = 1,022$ u. $r'' = 0,979 \text{ \AA}$. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 118. 647—54. St. Andrews, Univ.) RABINOWITSCH.

David Jack, *Das Bandenspektrum von Wasserdampf*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Banden des W.-Dampfes lassen sich aus den Übergängen 2S u. 2P erklären. Bemerkenswert für diese Banden ist das Auftreten eines Übergangs von 2 Quanten in γ_2 . Hieraus wird gefolgert, daß — wenn zwar der γ -Auswahlregel $\Delta \gamma = 1,0$ wahrscheinlich gehorcht wird — die anderen Auswahlregeln (γ_2 u. σ) nur ein Ausdruck für die wahrscheinlichsten Übergänge sind. 5 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 222—33. St. Andrews, Univ.) K. WOLF.

Peter Pringsheim und **B. Rosen**, *Über die Bandensysteme im Spektrum des J_2 -Dampfes*. (Vgl. C. 1928. I. 1750.) Unterss. am Absorptionsspektrum des Jodampfes führen zur Auffindung eines durch die Linie 2537 angeregten Bandensystems zwischen $\lambda = 2567$ u. 2230, das nur bei Temp. des absorbierenden Dampfes von oberhalb 500° auftritt. Im Ultrarot scheint sich an das bekannte grünrote Bandensystem ein neues bei etwa 8000 \AA anzufügen. Das Kantenschema der Bande im Kurzwelligen wird mitgeteilt u. der Vers. gemacht, ein allgemeines Termschema des Jodmol. aufzustellen. (Ztschr. Physik 50. 1—15. Berlin.) KLUMB.

A. Filippow, *Untersuchungen über die ultraviolette Fluoreszenz des JBr-Dampfes*. Zweck der Arbeit war die Unters. der ultravioletten Fluoreszenz der Dämpfe von Br_2 , JBr u. JCl . Aus den negativ verlaufenen Verss. mit Br_2 kann geschlossen werden, daß die ultraviolette Fluoreszenz entweder 100-mal schwächer ist als die des J_2 , oder aber daß das Anregungsgebiet unterhalb 1850 \AA liegt. — Bei Anregung des JBr -Dampfes mit Linien, die kurzwelliger als 2000 \AA sind, wird ein kompliziertes Bandenspektrum zwischen 2750 u. 4900 \AA beobachtet. Es werden die Veränderungen des JBr -Spektrums durch Fremdgase (N_2 , Luft, He) untersucht; es werden Banden hervorgerufen, die bei N_2 -Zusatz deutliche Struktur aufweisen, u. die bis Atmosphärendruck erhalten bleiben. Aus den Vers.-Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die ultraviolette Emission des JBr -Dampfes bei Anregung der JBr -Moleküle erfolgt. — Verss., JCl ohne Zusatz anzuregen, blieben ohne Erfolg; bei Zusatz von N_2 tritt eine als Folge der Anregung von JCl -Molekülen zu erklärende Emission einer Bande mit einem Maximum bei 4350 \AA auf. — Die in der Fluoreszenz der Gemische von $\text{J}_2 + \text{N}_2$, $\text{JBr} + \text{N}_2$ u. $\text{JCl} + \text{N}_2$ beobachteten Spektren erscheinen mit größerer Intensität bei Teslastromerregung; bei den ($\text{JBr} + \text{N}_2$)-Aufnahmen wird ein Zerfall der Br_2 -Bande 2930 \AA beobachtet. (Ztschr. Physik **50**. 861—73. Leningrad, Opt. Staatsinst.) LESZYNSKI.

G. E. Gibson, *Der Isotopeneffekt bei Jodmonochloridbanden in der Nähe der Konvergenz*. Das Spektrum von JCl zeigt 2 Reihen von Banden, die gegen dieselbe Grenze konvergieren; letztere entspricht dem Zerfall von JCl in normales J u. angeregtes Cl . Die beiden Bandenreihen werden vom Vf. den Isotopen $\text{JCl}_{(35)}$ u. $\text{JCl}_{(37)}$ zugeschrieben. Zur Prüfung wird der Isotopeneffekt theoret. berechnet. Da es sich um die Nähe der Dissoziation handelt, sind die Atomschwingungen unharmonisch; frühere Berechnungen existieren nur für harmon. Schwingungen. Es wird daher eine neue Formel für den Isotopeneffekt bei anharmon. Schwingung abgeleitet, mit Hilfe der alten SOMMERFELDSchen Vorschrift $f p d q = (n + \frac{1}{2}) h$. Der berechnete Effekt stimmt beim JCl mit der Erfahrung überein. (Ztschr. Physik **50**. 692—96. Göttingen, II. Phys. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

B. Pogany und R. Schmid, *Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Bandenlinien der dritten positiven Stickstoffgruppe*. Bei transversaler Beobachtung u. mäßiger Dispersion wurden magnet. Dublettaufspaltungen der Linien der Bande (0,2) u. der ersten Linien der Bande (0,1) von annähernd n. Größe beobachtet. Bei $12\,000$ Gauß war noch kein Zeichen von Aufspaltung feststellbar, bei $17\,000$ Gauß waren die Aufspaltungen nicht wesentlich kleiner als bei $26\,000$ Gauß. (Ztschr. Physik **49**. 162—66. Budapest, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

Gerhard Herzberg, *Über die Intensitätsverteilung in Bandenspektren (insbesondere in den Stickstoffbanden)*. Die CONDONSche Theorie (C. 1927. II. 1326) der Intensitätsverteilung in Bandensystemen wird auf die Emissionsbanden des Stickstoffs, der in der sog. elektrodenlosen Ringentladung angeregt wird, angewendet. Es ergibt sich, daß bei starker Anregung (große Elektronengeschwindigkeiten) die Intensitätsverteilung die nach der Theorie zu erwartende ist. Bei schwacher Anregung (kleine Elektronengeschwindigkeiten) zeigen die Intensitäten ein stark abweichendes Verh., was auf die ungleiche Verteilung der Moll. auf die Oszillationszustände des Anfangszustandes zurückgeführt wird. (Ztschr. Physik **49**. 761—73.) KLUMB.

W. E. Curtis und W. Jevons, *Zeemaneffekt im Bandenspektrum des Heliums*. (Vgl. C. 1928. II. 1419; vgl. auch CURTIS u. LONG, C. 1925. II. 1129 u. MC LENNAN, SMITH u. LEA, C. 1927. I. 852.) Der Zeemaneffekt in 2 Gebieten des Bandenspektrums von He wurde in Feldstärken bis zu $20\,000$ Gauss untersucht. Die Auflösung der magnet. Komponenten erfolgte nur in einem Falle, in vielen Fällen entstand Verbreiterung. Für die Banden, die durch Übergänge zwischen den Elektronenzuständen S u. P verursacht werden, stimmen die Ergebnisse vollständig mit den theoret. Aussagen überein. Eine Reihe von Linien, die großen magnet. Effekt aufweisen, ist tabellar. zusammengestellt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **120**. 110—27. Newcastle-upon-Tyne u. Woolwich.) K. WOLF.

W. Gremmer, *Ergänzungen zu den Spektren des Neons, Argons und Kryptons*. Die Aufstellung des großen Konkavgitters der Phys.-Techn. Reichsanstalt wird beschrieben. Das Gitter zeichnet sich durch zunehmende Lichtstärke nach langen Wellen in erster Ordnung aus. Dies ermöglicht eine Ausmessung des roten u. ultraroten Teils der Edelgasspektren. Ergebnisse: *Neon*: 18 früher dem Ne zugeschriebene Linien (5891 — 9399 \AA) müssen gestrichen werden. 18 erste Linien von Hauptserien, 11 erste

Linien von diffusen u. 7 erste Linien von scharfen Nebenserien, die bis jetzt im Schemaschema fehlten, werden an den erwarteten Stellen gefunden. Weitere 90 schwache Linien werden beobachtet, aber nicht eingeordnet. *Argon*: 10 Linien zu streichen. 13 neue erste Linien von Nebenserien aufgefunden. 46 schwache Linien uneingeordnet. *Krypton*: 3 neue starke Linien; aus diesen u. den früher bekannten Linien kann ein $1s_1 - 2p_k$ -Schema aufgebaut u. einige Terme können berechnet werden. (Ztschr. Physik 50. 716—24. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) RABINOWITSCH.

Adolfo T. Williams, *Die Struktur der Induktionsspektren der Edelgase. Bogenspektren von Argon, Krypton und Xenon.* (Proceed. physical Soc., London 40. 312 bis 315. — C. 1928. II. 426.) K. WOLF.

J. Franck und G. E. Gibson, *Notiz über die Auslöschung der D-Linien in Flammen durch Chlorzusatz.* Vff. untersuchen die Auslöschung der D-Linien in einer mit Salz beschickten Flamme durch Chlorzusatz. Die Unterss. wurden durchgeführt, indem zu einer mit Salz beschickten Gebläseflamme CCl_4 -Dampf beigemischt wurde. Nach den nur visuell durchgeführten Verss. scheint ein vollkommener Parallelismus zwischen Auslöschung der Emission u. Verschwinden der Absorption zu bestehen. Hiernach ist das Verschwinden der D-Linien prakt. durch das Verschwinden der freien Na-Atome bedingt. (Ztschr. Physik 50. 691. Göttingen, 2. Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

T. Asada, R. Ladenburg und W. Tietze, *Messung der Lebensdauer metastabiler Hg-Atome.* Zur Messung der Lebensdauer metastabiler Hg-Atome wird die von FÜCHTBAUER entdeckte stufenweise Anregung des Hg benutzt. Hierbei werden die instabilen 3P_1 -Atome durch die Resonanzlinie 2537 geschaffen, u. diese oder die aus ihnen durch Zusammenstöße gebildeten benachbarten metastabilen 3P_0 - u. 3P_2 -Atome werden dann durch die Linie 4358, bzw. 4047, bzw. 5461 zur Fluoreszenz angeregt. Dabei entsteht immer der 2^3S_1 -Zustand, der spontan unter Emission jeder dieser 3 Linien zerfallen kann. Es wird eine Anordnung gegeben, bei welcher es mittels einer rotierenden Scheibe möglich ist, den Hg-Dampf der Fluoreszenzkammer zunächst mit dem gesamten Licht einer Hg-Lampe zu beleuchten u. dann nach einer Dunkelzeit von etwa 10^{-4} Sek. durch ein Violettfilter hindurch nur mit den Linien 4047 u. 4358 zu bestrahlen. Hierdurch werden die aus 3P_1 durch Zusammenstöße gebildeten metastabilen 3P_0 -Atome, die die Dunkelzeit überlebt haben, angeregt, u. das von ihnen ausgesandte Fluoreszenzlicht wird gleichzeitig durch ein Grünfilter, das nur die Linie 5461 durchläßt, fotografiert. Die relative Intensität der so aufgenommenen Linie 5461 ist ein Maß der Lebensdauer der metastabilen 3P_0 -Atome. Die Messungen ergaben bei Zusatz von einigen mm N_2 etwa $15 \cdot 10^{-4}$ Sek. (Physikal. Ztschr. 29. 549—50. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) CREMER.

S. Mrozowski, *Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes.* Es werden die Erregungsbedingungen u. die Struktur der Hg-Fluoreszenzbanden untersucht. Es werden die Banden bei Ca-, Zn-, Al- u. Pb-Funkenerregung untersucht. Die Änderungen der Bandenstruktur bei Änderung der D. des Hg-Dampfes werden durch Reabsorptionswrkgg. im Fluoreszenzgefäß gedeutet, während eine im Gebiet von 2000—2200 Å beobachtete Vernichtung der Fluoreszenz durch starke Überhitzung auf die Verminderung der Absorptionsfähigkeit der Banden zurückgeführt werden kann. Jede Linie im Absorptionsgebiet erregt die Fluoreszenz, die Struktur des Spektrums hängt aber stark von der Art der Erregung ab. Die Unters. der Wrkg. des H_2 -Zusatzes bestätigt die Einteilung der Banden in zwei verschiedene Bandentypen. Es wird eine neue Zuordnung zu den 2 P-Zuständen vorgeschlagen, die eine Berechnung der Dissoziationswärme der Hg-Moleküle aus den Bandenkonvergenzstellen zu 15 kcal ermöglicht. (Ztschr. Physik 50. 657—90. Warschau, Inst. d. Experimentalphysik d. Univ.) LESZ.

S. Pieńkowski, *Über das Anklingen der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å.* Vf. untersucht bei Anregung mit der Hg-Resonanzlinie 2536 u. bei Anregung mit Al-Funkenlicht die Fluoreszenz in einem bewegten Hg-Dampfstrom. In beiden Fällen weist die Fluoreszenz eine Dunkelzeit von $2,4 - 5,1 \cdot 10^{-5}$ sec auf, die als Dunkelraum zu beobachten ist. Wenn daher die Linie 2536 nur Atome anregt, so muß der Übergang vom Atom zum erregten Molekül in einer Zeit $< 10^{-8}$ sec erfolgt sein. Es kann aber auch (was die Intensität der Dunkelzeiten erklären würde) für die Erregbarkeit der grünen Fluoreszenz durch die Linie 2536 die Absorption in der Bande 2540 verantwortlich gemacht werden. Es wäre dann das merkliche Abklingen des einfallenden Strahls durch die Atomabsorption, die Lumineszenz aber durch die Molekülabsorption zu erklären. (Ztschr. Physik 50. 787—92. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) LESZYNSKI.

K. R. Rao, A. L. Narayan und A. S. Rao, *Eine Notiz über die Serienspektren von Sn^{IV} und In^{III}*. Im Anschluß an spektrograph. Messungen des Spektrums von Sn^{IV} zwischen 6000 u. 2000 Å u. an eine Arbeit von LANG (C. 1927. II. 2040) über das Funkenspektrum von Sn unterhalb 2100 Å überprüfen Vff. die Best. gewisser Dubletts durch letzteren Vff., um auch das ganze Termsystem in Beziehung zur Theorie von HUND u. HEISENBERG zu bringen. Die im Vakuumspektrographen erzielten Aufnahmen des Funkenspektrums von Sn im Gebiet von 2100—2000 Å ergeben gewisse näher diskutierte Abweichungen von den LANGschen Werten; auf Grund dieser Bestst. lassen sich vergleichende Betrachtungen über die Termsysteme der „Ag-ähnlichen Atome“ anstellen (Ag, Cd, In^{III}, Sn^{IV}). Zur Ergänzung wird das Funkenspektrum des In erneut im Vakuumspektrographen aufgenommen u. in ein Termsystem zergliedert. Es ergeben sich deutliche Beziehungen zwischen den Termsystemen dieser Ionen. Das vierte Ionisierungspotential des Sn (Sn⁺⁺⁺ → Sn⁺⁺⁺⁺ + e erhält man zu 40,57 Volt, das dritte des In zu 27,91 Volt. (Indian Journ. Physics 2. 477 bis 483.)

FRANKENBURGER.

Yuji Shibata und Toshi Inoue, *Eine spektroskopische Methode zum Studium der Bildung von Komplexsalzen in verdünnten Lösungen*. II. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1923. III. 1598), in welcher spektroskop. Messungen zur Feststellung von Komplexbildg. in Lsgg. behandelt werden, beruhend auf der Regel, daß das Absorptionsspektrum einer Komplexverb. stets in das Gebiet längerer Wellen reicht als das ihrer einfachen Komponenten, untersuchen Vff. Komplexbildg. in Ggw. von *Mercurichlorid* in Lsgg. in Ggw. von *Chloriden* anderer Metalle (*Li, Na, K, NH₄, Mg, Sr, Ba, Co, Al, Co(NH₃)₆, Bromiden* von *Na, K, NH₄, Zn u. Cd, von CdJ₂, KCSN u. Co(CSN)₂*). Es zeigt sich, daß die komplexen Chloride um so stabiler sind, je mehr Cl-Atome im betreffenden Komplexradikal enthalten sind. Diejenigen Komplexsalze, welche Br-, J- oder (CNS)-Ionen enthalten, sind im allgemeinen weit beständiger als die, nur Cl-Atome enthaltenden Komplexe. Außerdem ist die Stabilität all dieser Verb. in alkoh. Lsg. viel höher als in wss. Lsg. (Japan. Journ. Chem. 2 [1926]. 109 bis 115. Chem. Lab., Science Faculty, Tokyo Imp. Univ.)

FRANKENBURGER.

Pierre Leroux, *Einfluß der Temperatur auf die Absorption einer Probe Turmalin*. (Vgl. C. 1928. I. 1277.) Messung der Koeffizienten K_c u. K_e der gewöhnlichen u. außerordentlichen Absorption des *Turmalins* für verschiedene Wellenlängen zwischen 579 u. 365,5 μ ergeben, daß bis 250° die Änderung der Absorptionskoeffizienten mit der Temp. linear u. reversibel ist. Bei höheren Temp. (bis 660°) hört die Reversibilität auf. Nach dem Abkühlen ist die Absorption um so schwächer, je stärker erhitzt worden war. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 338—41.)

KRÜGER.

E. O. Hulburt, *Das ultraviolette, sichtbare und ultrarote Reflexionsvermögen von Schnee, Sand und anderen Substanzen*. An Schnee, Sand, gestoßenem Quarz, Pariser Pflaster, weißem Papier, NaCl u. Na₂CO₃, sowie an weißer Baumwolle wird das Reflexionsvermögen für diffuses Licht der Wellenlängen 3000—70 000 Å mit gefiltertem Licht u. Thermosäule gemessen. Bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe wird ein Maximum des Reflexionsvermögens bei ca. 8000 Å festgestellt. (Journ. opt. Soc. America 17. 23—25.)

KLUMB.

E. O. Hulburt, *Das Durchdringungsvermögen von ultraviolettem Licht durch reines Wasser und Seewasser*. Der Absorptionskoeffizient von reinem W. u. von Seewasser wird im Wellenlängenbereich von 6120—2537 Å bestimmt. Um festzustellen, welche der im Seewasser enthaltenen Salze dessen Absorption in der Hauptsache bedingen, werden die molekularen Absorptionskoeffizienten wss. Lsgg. von *NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄ u. CaSO₄* untersucht. Es wird festgestellt, daß zur Absorption des Seewassers bei 3400—3000 Å CaSO₄ 50% beiträgt, bei 3000—2500 Å MgCl₂, CaSO₄ u. H₂O je etwa 30% beitragen. (Journ. opt. Soc. America 17. 15—22.)

KLUMB.

Arthur Edward Ruark, *Wellenlängen-Verschiebungen in gestreutem Licht*. Vff. weist darauf hin, daß in den Unters. von RAMAN u. KRISHNAN (vgl. C. 1928. II. 1304) kein strenger Beweis dafür gegeben ist, daß die modifizierte Strahlung nicht auf Fluorescenz zurückzuführen ist. Ein Beweis wäre durch den Nachweis des Fehlens einer zeitlichen Verzögerung möglich. (Nature 122. 312—13. Mellon Inst., Univ. of Pittsburgh, Pennsylvania.)

LESZYNSKI.

Peter Pringsheim und B. Rosen, *Über den Ramaneffekt*. (Vgl. C. 1928. II. 1530.) Es werden bei Erregung mit dem Licht einer Hg-Lampe die *Ramanspektren* von *C₂H₆, C₄H₈CH₃, C₆H₄Cl₂, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, C₂Cl₄, C₂H₂Cl₄ u. C₂H₂Cl₂* aufgenommen. Über die Ergebnisse ist teilweise (l. c.) bereits berichtet worden. Es kann

jeder RAMAN-Linie eine der bekannten Ultrarotfrequenzen, nicht aber jeder Ultrarotbande eine RAMAN-Linie zugeordnet werden. Die antistokeschen Linien zeigen, wie theoret. zu erwarten, eine mit wachsendem Abstand von der erregenden Linie schnell abnehmende Intensität. — Vff. untersuchen ferner SiCl_4 , sowie krystallinen u. geschmolzenen Quarz. Das schwache SiCl_4 -Spektrum zeigt keine erkennbare Ähnlichkeit mit dem des CCl_4 . Am krystallinen Quarz werden eine Reihe von RAMAN-Linien beobachtet, die nur teilweise zu bekannten Ultrarotbanden in Beziehung stehen; am Quarzglas waren keinerlei verschobene Linien zu beobachten. (Ztschr. Physik 50. 741—55. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

C. E. Bleeker, *Das Ramansche Phänomen an Xylol*. Vff. berichtet von Aufnahmen der RAMAN-Spektren von *Bzl.*, *Toluol*, *Xyol* u. CCl_4 bei Einstrahlung von Hg-Licht. Für Xylol werden die Wellenlängen u. Intensitäten der RAMAN-Linien ausgemessen, sowie RAMAN- u. Ultrarotspektrum zueinander in Beziehung gesetzt. (Ztschr. Physik 50. 781—86. Utrecht, Physikal. Inst. d. Reichsuniv.) LESZYNSKI.

Gr. Landsberg und L. Mandelstam, *Über die Lichtzerstreuung in Krystallen*. (Vgl. C. 1928. II. 1064.) Vff. untersuchen die Lichtzerstreuung in Quarz u. Kalkspat. Die Gesamtheit der beobachteten Trabanten lassen sich in Systeme ordnen. In jedem System ist die Frequenzdifferenz für alle Grundlinien konstant. Den Frequenzdifferenzen entsprechen bei Quarz die Wellenlängen: $\lambda_1 = 21,5 \mu$; $\lambda_2 = 48 \mu$; $\lambda_3 = 81 \mu$; $\lambda_4 = 13,5 \mu$; $\lambda_5 = 9 \mu$; u. bei Kalkspat: $\lambda_1 = 9,1 \mu$; $\lambda_2 = 34 \mu$. Es wird beobachtet, daß die Intensität der violetten Trabanten relativ zu der der roten mit steigender Temp. zunimmt. (Ztschr. Physik 50. 769—80. Moskau, Inst. f. theoret. Physik d. 1. Staatsuniv.) LESZYNSKI.

Peter Wulff, *Eine interferometrische Methode zur Bestimmung der Lichtbrechung in Krystallen*. VI. Mitt. der *Refraktometrischen Untersuchungen*. (V. vgl. C. 1928. I. 1365.) Die Methode ist eine Einbettungsmethode unter Benutzung des Interferometers nach HABER-LÖWE. Sie verlangt Krystalle — oder Bruchstücke — von 0,5 bis 10 mm Durchmesser. Die D. der Einbettungsfl. wird solange variiert, bis ihr Brechungsindex gleich dem des Krystalls ist. Die Methode gestattet, den Brechungsindex in allen Krystallrichtungen zu bestimmen u. gibt Werte, die um 1 Zehnerpotenz genauer sind als die bisherigen. Ein geringes Reagieren der Substanz mit der Einbettungsfl. schadet nicht, ebensowenig geringe Löslichkeit. Die Methode beschränkt sich wegen des Fehlens geeigneter Einbettungsfl. auf n-Werte $< 1,8$. Neu gemessen wurden (mit A. Heigl) KCl : $n_D = 1,49\,042 \pm 0,00\,003$; K_2SO_4 : $n_{D\alpha} = 1,49\,330 \pm 0,00\,003$; $n_{D\beta} = 1,49\,450 \pm 0,00\,005$; $n_{D\gamma} = 1,49\,730 \pm 0,00\,005$; KF : $n_D = 1,36\,290 \pm 0,00\,004$; BaF_2 : $n_D = 1,47\,410 \pm 0,00\,010$; RbCl : $n_D = 1,49\,373 \pm 0,00\,004$; CsCl : $n_D = 1,63\,961 \pm 0,00\,005$; KClO_4 : $n_{D\alpha} = 1,47\,260 \pm 0,0003$; $n_{D\beta} = 1,47\,187 \pm 0,00\,004$; $n_{D\gamma} = 1,47\,605 \pm 0,00\,003$; NH_4ClO_4 : $n_{D\alpha} = 1,48\,255 \pm 0,00\,003$; $n_{D\beta} = 1,48\,335 \pm 0,00\,003$; $n_{D\gamma} = 1,48\,697 \pm 0,00\,0003$. (Ztschr. Elektrochem. 34. 611—16. München, Akad. d. Wiss.) KLEMM.

F. Wachholtz, *Die Umwandlung von Malein- in Fumarsäure durch Bromatome*. Ausführliche Wiedergabe der bereits (C. 1928. I. 1365) referierten Arbeit. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 147—81. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Kenneth S. Ritchie, *Der Einfluß von Licht auf die Farbe von Ferrichloridlösungen*. FeCl_3 -Lsgg. zeigen nach Einw. von Licht, z. B. Sonnenlicht, eine Verstärkung der Lichtabsorption, die in verschiedenen Teilen des Spektrums auftritt u. mit zunehmender Einw.-Dauer allmählich geringer wird. Die Absorptionsänderung ist reversibel. Vff. vermutet eine photochem. Änderung des Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{FeCl}_3$, u. weist darauf hin, daß auch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 85° eine ähnliche Wrkg. hervorbringt. Ob auch die photochem. Einw. wie die letztere auf teilweiser Hydrolyse beruht, bleibt noch aufzuklären. (Journ. physical Chem. 32. 1269—71. STANFORD Univ., Calif.) R. K. MÜ.

Geo. P. Barnard, *Einige Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit handelsüblicher Seleniumzellen*. Die Verss. zeigen, daß die einer Belichtungsintensität I entsprechende Änderung der Leitfähigkeit C einer Potenz von I proportional ist, z. B. I^2 . Der Wert von x ändert sich von Zelle zu Zelle u. hängt wahrscheinlich von deren Anordnung ab. Die Änderung der Leitfähigkeit von Se-Zellen hängt von der erhaltenen Strahlungsenergiemenge ab. Die Wrkg. des Infraroten ist relativ viel schwächer als die des kurzwelligen Gebietes des Spektrums. Der Zustand des Se ist unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Strahlung. (Proceed. physical Soc., London 40. 240—48.) K. WOLF.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. Frenkel und N. Miroslubow, *Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit.* (Zusätzliche Mitt.) (Vgl. C. 1928. I. 2581.) (Ztschr. Physik 49. 885—93.) KLUMB.

Erich Kretzschmann, *Die Supraleitfähigkeit nach Schrödingers Wellengleichung und Fermis Statistik.* (Ann. Physik [4] 86. 914—28.) KLUMB.

F. Foerster, *Die Entwicklung der Vorstellungen über die Natur der Elektrolyte.* Zusammenfassende Übersicht über die Entw. der ARRHENIUSschen Dissoziations-theorie bis zum heutigen Stand der DEBYE-HÜCKELschen Theorie. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1013—21.) HANDEL.

P. Debye und H. Falkenhagen, *Dispersion der Leitfähigkeit starker Elektrolyte.* (Vgl. C. 1928. II. 1654.) Während die klass. Elektrolyththeorie entweder neutrale Moll. oder freibewegliche Ionen annahm, schuf die Inbetrachtziehung der COULOMBschen Kräfte einen viel übergangsmäßigeren Zustand im Verh. der Elektrolytteilchen. Hiernach bestimmt das Potential eines Ions gegen seine Umgebung die Stärke der Bindung an alle umgebenden Ionen u. damit das thermodynam. Verh. der Lsg. Die Wichtigkeit der Eigg. der Ionenatmosphäre wird hieraus klar u. die theoret. u. experimentelle Unters. der Dicke u. der Relaxationszeit derselben begründet. Die Dicke (d) der Ionenatmosphäre ist die für den Abfall der elektr. Dichte maßgebende Strecke, von der Größenordnung $10^{-8}/\sqrt{\gamma}$ cm (γ = Konz.). Die Zeitbeanspruchung der Änderungen der Ionenwolke nennen Vff. Relaxationszeit (Θ), von der Größenordnung: $10^{-10}/\gamma$ sec. Dicke u. Relaxationszeit der Ionenwolke werden für verschiedenwertige Salze in wss. Lsg. angegeben. Dieselben sind maßgebend für die Differenz der molekularen Leitfähigkeit bei kleinen Konz. gegenüber dem Werte für unendliche Verdünnung. — Als Vermehrung der Reibung in der Lsg. wirken zwei Kräfte (elektrophoret. u. Relaxationskraft), welche der Dicke der Ionenwolke umgekehrt proportional sind. Durch weitere Entw. der Verhältnisse in bezug auf die Ionengeschwindigkeiten kommen Vff. zur Deutung des WIENSchen Effekts. — Durch die Trägheit der Orientierung der Ionenwolke bei Hin- u. Herbewegung eines Ions entsteht eine Phasendifferenz, der MAXWELLSche Verschiebungsstrom, durch welchen die DE. der Elektrolytlsg. eine Erhöhung erfährt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 562 bis 565.) HANDEL.

E. Hückel, *Theorie der Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Hydroxylions in wäßriger Lösung.* Für die anomal große Beweglichkeit des H^+ (u. OH^-) in wss. Lsgg. wird eine Theorie gegeben; die Grundgedanken der mathemat. Entwicklungen sind folgende: Die H^+ -Ionen sind in wss. Lsgg. als OH_3^+ vorhanden; diese werden zunächst entsprechend dem STOKESSchen Gesetz wandern. Außerdem kommt aber eine erhöhte Beweglichkeit durch folgenden Vorgang zustande: OH_3^+ ist ein Dipol, wird also unter dem Einfluß des elektr. Feldes eine Drehung erfahren, der die Temp. in gewissem Umfange entgegenwirkt, so daß im Mittel eine gewisse Abweichung von der regelmäßigen Verteilung zustande kommt, bei der mehr OH_3^+ vorhanden sind, deren H^+ nach der Kathode zu gerichtet sind u. umgekehrt. Da die Rk. $OH_3^+ + H_2O = H_2O + OH_2^+$ ohne Arbeit verläuft — es ist nur eine gewisse „Aktivierungsenergie“ notwendig, um das H^+ loszulösen — wird in der Zeiteinheit eine gewisse Menge H^+ von einem OH_3^+ zum benachbarten W.-Molekül übergehen u. zwar in Richtung zur Kathode wegen der genannten Verteilung mehr als umgekehrt. Die neu gebildeten OH_3^+ werden wieder eine Drehung erfahren, neue H^+ übergehen usw. Die mathemat. Ableitungen müssen im Original nachgelesen werden. Bzgl. der Übereinstimmung zwischen gefundenen u. berechneten Leitfähigkeiten läßt sich zurzeit noch nichts bestimmtes aussagen; die Gleichungen ergeben das OHMSche Gesetz u. führen auch bzgl. mittlerer Lebensdauer, Temp.-Abhängigkeit, Loslösearbeit eines H^+ zu Werten, die vernünftig sind. Auf einen Weg zur experimentellen Prüfung — Messungen in elektr. Wechselfeldern sehr großer Frequenz — wird hingewiesen. Die Verhältnisse in alkoh. Lsgg. werden kurz diskutiert. (Ztschr. Elektrochem. 34. 546—62. London, Univ.) KLEMM.

Henry S. Simms, *Die Wirkung von Salzen auf schwache Elektrolyten. I. Dissoziation schwacher Elektrolyten in Gegenwart von Salzen.* Aus der potentiometr. Titration 0,01-molarer organ. Säuren, Basen u. Ampholyte in Abwesenheit von Salzen u. mit Zusätzen von 0,075- u. 0,0375-molaren NaCl- u. 0,025- u. 0,0125-molaren $MgCl_2$ -Mengen (bei Malonsäure auch K_2SO_4 u. $MgSO_4$) werden die Dissoziationsindizes $P_{K^*} = -\log K$ (K = Dissoziationskonstante) berechnet (vgl. C. 1926. II. 352). Diese

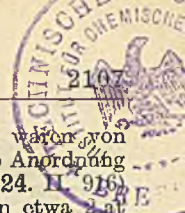
Werte werden gegen $\sqrt{\mu}$ (μ = Ionenstärke des zugesetzten Salzes) aufgetragen; aus der Neigung der erhaltenen Kurven wird auf die Übereinstimmung der Ionenaktivität mit der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie geschlossen. Untersucht sind *Essigsäure*, *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Sebacinsäure*, *Azelainsäure*, *Citronensäure*, *Asparaginsäure*, *Succinimid*, *Aminoäthylalkohol* u. *Glycin*. Einfach geladene Anionen ein- oder mehrwertiger Säuren gehorchen der Gleichung nach DEBYE u. HÜCKEL auch in Ggw. von NaCl u. MgCl₂ (nicht in Ggw. von K₂SO₄ u. MgSO₄), während bei mehrwertigen Anionen in Ggw. von NaCl für den Abstand der Ladungen eine Korrektur notwendig ist, in Ggw. von MgCl₂ zeigen sie anomales Verh., u. zwar Oxal-, Malon- u. Citronensäure stärker als Bernstein-, Azelain- u. Sebacinsäure. Sulfationen wirken auf ein- u. mehrwertige Anionen umgekehrt wie Mg-Ionen. Kationen der Amine u. Aminosäuren gehorchen der DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichung nicht, zeigen aber Abweichungen der Kurvenneigung mit NaCl- u. MgCl₂-Zusatz, die von Substanz zu Substanz verschieden sind. Die in Ggw. von NaCl n. Werte von P_{K_3} ' des Glycins u. P_{K_3} ' der Asparaginsäure sind in Ggw. von MgCl₂ anomal. Die isoelekt. Punkte fallen mit wachsender Ionenstärke. (Journ. physical Chem. 32. 1121—41.) R. K. MÜLLER.

Henry S. Simms, *Die Ionenaktivität der Gelatine*. (Vgl. vorst. Ref.) *Gelatinelsgg.* werden ohne u. in Ggw. von 2 verschiedenen Konz. an NaCl, MgCl₂, K₂SO₄ bzw. MgSO₄ potentiometr. titriert u. aus den Daten die Werte $\pm S = v^2 - (v-1)^2$ ($v^2 = v^2 - [v^2 - v]r_x/18$; r_x = mittlerer Abstand gleicher Ladungen im Gelatinemolekül) berechnet. Aus den maximalen u. minimalen Werten von S mit NaCl folgt $r_x = 18 \text{ \AA}$ oder darüber. Die Ergebnisse in Ggw. von NaCl sind n. u. genügen der Gleichung: $pK' - pK = Sa/\sqrt{\mu}$. Werden unter Zugrundelegung der Daten für NaCl die durch die anderen Salze bewirkten Abweichungen ΔS berechnet, so stimmen diese quantitativ mit den Abweichungen überein, die sich aus Gleichungen ergeben, die für die einfachen schwachen Elektrolyte gelten. Gelatine verhält sich danach in verd. Lsg. wie ein polyvalenter Ampholyt mit voneinander entfernten dissozierbaren Gruppen; wahrscheinlich besitzt ihre Molekel eine baumartige Struktur, durch deren Zwischenräume Moll. des Lösungsm. u. anderer gel. Stoffe permeieren, wobei sich Form u. Größe der Mol. mit der pH ändern kann. (Journ. gen. Physiol. 11. 613—28. Princeton [N. J.], Rockefeller Inst. for Medical Res.) KRÜGER.

D. B. Keyes, Sherlock Swann jr. und H. W. Hoerr, *Leitfähigkeit organischer Lösungsmittel*. Die Wichtigkeit der Kenntnis des Leitvermögens für techn. Zwecke (hohe stat. Felder beim Fließen von Nichtleitern durch Röhren!) wird betont u. die bekannten Werte für eine Reihe von Stoffen zusammengestellt. Die KOHLRAUSCH'sche Methode zur Messung der Leitfähigkeit κ eignet sich nur für κ -Werte bis $1 \cdot 10^{-8}$. Eine direkte Methode wird angegeben, die für κ -Werte von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-12}$ geeignet ist u. sich an die von RABINOWITSCH (C. 1926. I. 2540) beschriebene anlehnt. Die Leitfähigkeiten einer Reihe schlecht leitender techn. Lösungsmittel wurden gemessen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 8 Seiten Sep.) KLEMM.

J. Gingold, *Über die Elektrizitätsleitung im festen NaCl bei Zimmertemperatur*. Vf. bestimmt bei Zimmertemp. Leitfähigkeit sowie die Ladungs- u. Entladungsströme fester NaCl-Proben. Untersucht werden: 1. möglichst fehlerfreie Spaltstücke natürlicher NaCl-Krystalle, 2. Spaltstücke aus natürlichem blauem Steinsalz, 3. aus der Schmelze gezüchtete Einkristalle u. 4. gepreßte NaCl-Pastillen. Die Endleitfähigkeiten nehmen in der angegebenen Reihenfolge zu; die Leitfähigkeit wächst also bei der Vermehrung der Anzahl der Gitterstörungen. Die Leitfähigkeit bei niedrigen Drucken gepreßter Pastillen ist geringer als die bei höheren Drucken gepreßter; die Leitfähigkeit feucht gepreßter Pastillen ist geringer als die trocken gepreßter. Die Vers. lassen sich zwanglos durch die Annahme deuten, daß die Leitfähigkeit des NaCl bei Zimmertemp. prakt. nur durch Gitterfehler bedingt ist. (Ztschr. Physik 50. 633—43. Charlottenburg.) LESZYNSKI.

T. E. Phipps und R. T. Leslie, *Ionen-Überföhrungszahlen in festem Natriumchlorid bei hohen Temperaturen*. Die Leitfähigkeit κ von festem NaCl läßt sich, wenn man $\log \kappa$ gegen $1/T$ aufträgt, nicht durch eine einzige Gerade wiedergeben, sondern durch 2 Gerade. Über den Mechanismus der Leitfähigkeit war für tiefere Temp. (400°) bekannt, daß nur Na⁺ wandert. Es fragte sich, ob die Änderung der Temp.-Abhängigkeit von κ bei höheren Temp. damit zusammenhängt, daß auch Cl⁻ wandert. Die experimentelle Unters. nach der Methode von TUBANDT war wegen der hohen Temp. erschwert. Man verwendete als Anode Na, das sich in einem Bechergen aus



NaCl befand, mit einer Stromzuführung aus Ni-Draht; an den Becher waren von unten Steinsalzplättchen u. als Kathode ein Ni-Blech gepreßt. Durch diese Anordnung ist den grundsätzlichen Einwendungen von LE BLANC u. KRÖGER (C. 1924. II. 916) Rechnung getragen. Das ganze wurde in einem Quarzrohr unter Ar von etwa 2 at Druck gehalten, um so die Verdampfung von Na etwas zurückzuhalten. Vor dem Auswiegen wurde mit A. das Na entfernt. Wegen der besonderen Schwierigkeiten sind die Fehlergrenzen verhältnismäßig groß; die Verss. zeigen aber mit Sicherheit, daß von 410 bis 510° der Anteil des Cl⁻ am Stromtransport prakt. Null ist, daß dagegen zwischen 558 u. 655° das Cl⁻ einen merklichen Anteil des Stromtransports übernimmt. Das Temp.-Gebiet, in der der Übergang von der uni- zur bipolaren Leitung erfolgt, ist dasselbe, bei der die Neigung der $\log \kappa/1/T$ -Kurve auf den doppelten Wert steigt. Der für den Anteil des Cl⁻ an dem Stromtransport gefundene Wert fällt von 558 bis 655° (von 43 auf 28%) Vff. glauben aber, daß dieser Abfall nicht reell ist, sondern durch einen Polarisationsseffekt hervorgerufen wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2412—21. Univ. of Illinois.)

KLEMM.

John Warren Williams und Arnold Weissberger, *Die Dielektrizitätskonstanten binärer Gemische. VII. Die elektrischen Momente gewisser Diphenylderivate. Ihre Beziehung zu den verschiedenen Strukturen.* (VI. vgl. C. 1928. I. 1840; vgl. ferner C. 1928. II. 1060.) Wegen der z. T. geringen Löslichkeit wurde mit einer Einrichtung gemessen, die besonders empfindlich war. Die gefundenen elektr. Momente $\mu \cdot 10^{18}$ sind für *p*-Phenylendiamin 0,3; 4,4'-Dichlordiphenyl u. für 4,4'-Dinitrodiphenyl 0, für 4,4'-Diaminodiphenyl u. 4,4'-Diäthoxydiphenyl dagegen 1,3 bzw. 1,9. Aus diesen Arten wird unter Benutzung von Literaturwerten geschlossen: Im 4,4'-Dinitro- u. Dichlordiphenyl haben die Ringsysteme eine gemeinsame Längsachse. 2. Für 4,4'-Diäthoxydiphenyl dürfte die früher für Hydrochinondiäthyläther (C. 1928. II. 1060) gemachte Annahme zutreffen, daß die OR-Gruppen sich gegenseitig beeinflussen u. aus der Ringebene heraustreten. Da das Moment ebenso groß ist wie das des Hydrochinonäthers, dürfte der Effekt nur von den OR-Gruppen kommen u. die Diphenylringe langgestreckt sein. 3. 4,4'-Diaminodiphenyl muß dagegen eine geknickte Form haben, zum mindesten in Benzol. Diese Schlüsse stehen im Einklang mit Folgerungen von ADKINS, STEINBRING u. PICKERING (C. 1924. II. 1695) u. von KUHN u. ALBRECHT (C. 1928. I. 54). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2332—36. Leipzig, Univ.)

KLEMM.

John Warren Williams, *Die Dielektrizitätskonstanten von binären Gemischen. VIII. Das elektrische Moment als Vektoreigenschaft.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Dipolmomente $\mu \cdot 10^{18}$ bestimmt von Brombenzol (1,51), Benzaldehyd (2,75), *p*-Nitrobenzaldehyd (2,4), *p*-Nitrobenzoesäure (3,5), *p*-Chlorbrombenzol (0,1), Hydrochinondiäthyläther (1,7), Hydrochinondiäacetat (2,2), Mesitylen (0,1), *sym*-Triäthylbenzol (0,1), *sym*-Trinitrobenzol (0,8), Phloroglucintriäacetat (2,4). Aus diesen u. Literaturwerten lassen sich für folgende Gruppen (für Benzolderivv.) charakterist. Momente angeben: NO₂ —3,9, COH —2,8; OH —1,7; Cl —1,5; Br —1,5; OCH₃ —1,2; COOH —0,9; CH₃ +0,4; NH₂ +1,5. Nach VON THOMSON (C. 1923. III. 1259) gegebenen Formeln lassen sich dann für disubstituierte Benzolderivv. die Momente berechnen. Für einfache Substituenten (Halogene, CH₃) stimmen die berechneten u. gefundenen Werte, nicht aber für kompliziertere (z. B. NO₂, CHO, COOH); es muß für diese eine gegenseitige Beeinflussung angenommen werden (vgl. C. 1928. II. 1060). Aus dem gleichen Grunde zeigen *sym*-Triderivv. ein elektr. Moment, wenn die Substituenten kompliziert sind; bei einfachen dagegen nicht. In ähnlicher Weise finden sich bei Tetraderivv. des Methans keine Momente, wenn es sich um einfache Substituenten handelt, dagegen merkliche, wenn die Substituenten kompliziert sind (vgl. auch EBERT u. v. HARTEL, C. 1927. II. 2261). — Die erhaltenen Ergebnisse stimmen am besten mit der Auffassung überein, daß die 6 C-Atome des Benzols in einer Ebene liegen; bei denjenigen Substituenten, die sich gegenseitig beeinflussen u. so z. B. in *p*-Stellung ein elektr. Moment hervorrufen, ist anzunehmen, daß sie aus der Ebene herausragen. Dies sollte sich auch im festen Zustande finden. Das bisherige Röntgenmaterial ist aber noch ungenügend u. z. T. im Widerspruch mit dieser Annahme. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2350—57. Leipzig, Univ.)

KLEMM.

Friedrich Gross, *Über das Verhalten von Wismutschichten im Magnetfeld.* (Vorläufige Mitt.) Bi-Schichten (Dicke etwa 0,3—3 μ) zeigen ebenso wie Bi-Draht im Magnetfeld eine Widerstandsänderung. Mit zunehmender Schichtdicke wächst die prozentuale Widerstandsänderung. Es konnten Schichten hergestellt werden, bei denen die Widerstandsänderung in einem Feld von etwa 28000 Gauss 72% betrug

gegen eine Änderung der Bi-Spirale von 150%. Spezif. Widerstand u. Widerstandsänderung ist von der Herst.-Art abhängig. Bei dünnen Schichten ist die Widerstandsänderung von dem Winkel abhängig, unter dem die Ebene der Schicht gegen die Kraftlinien des Magnetfeldes geneigt ist; für die dickeren Schichten ist der Neigungswinkel ohne Einfluß. (Ztschr. Physik 50. 740. Berlin, Phys. Inst. d. landw. Hochschule.)

LESZYNSKI.

R. D. Kleeman, *Formeln für die innere Energie und Entropie einer Substanz oder Mischung.* (Vgl. C. 1927. II. 2734. Formeln für die kontrollierbare innere Energie u. Entropie u. für die maximale Arbeit u. freie Energie einer Substanz oder eines Gemisches. (Journ. physical Chem. 32. 1396—1410.)

LESZYNSKI.

C. Zwikker, *Zusammenstellung der heutigen Daten über Dampfdrucke bei hohen Temperaturen.* Aus der allgemeinen thermodynam. Dampfdruckgleichung erhält man für hohe Temp. ($c_p = \frac{5}{2} R$; $\log T$ u. $\int^T (\varepsilon/T^2) dT$ prakt. konstant gegenüber λ/RT)

die einfache Gleichung $\log p = -A/T + B$. Dabei hat B empir. für alle Metalle fast denselben Wert. Vf. bestimmt B theoret., indem er $i = 1,29 + 1,5 \log M$ setzt u. ε nach der DEBYESchen Formel berechnet. Er erhält $B = -\frac{1}{2} \log T + 3 \log \Theta - \frac{1}{2} \cdot 2,303 + 1,29 + \frac{3}{2} \log M$. Wenn man die Werte des Mol.-Gew. M einsetzt, Θ nach der Gleichung $\Theta = 136,1 \sqrt{F/(M V^{2/3})}$ aus dem F , dem Mol.-Gew. u. dem Mol.-Vol. berechnet u. für $\log T$ den Mittelwert für das in Frage kommende Temp.-Gebiet nimmt, so erhält man für 15 Metalle tatsächlich fast gleiche Werte von B , die um 9,33 schwanken. Empir. findet man den Mittelwert (für 20 Metalle) $B = 9,7$. Bei starken Abweichungen vom Mittelwert (Zr $B = -1,44$; Sr u. Ba, $B = 15,4$) können Meßfehler vermutet werden. (Physica 8. 241—50.)

RABINOWITSCH.

Yoshiyuki Tsukamoto, *Die allgemeine Theorie der Destillation von Flüssigkeitsgemischen aus vielen Komponenten und ihre experimentelle Bestätigung.* Auf Grund der kinet. Theorie der Verdampfungsgeschwindigkeit entwickelt Vf. die theoret. Formel: $n_2 = N_2 (1/N_1)^{K_1} \cdot n_1^{K_1}$ usw., worin N_1 bzw. N_2 die Molzahlen der Komponenten eines anfänglich vorhandenen Fl.-Gemisches bedeuten, n_1 u. n_2 die entsprechen-

den Molzahlen im fl. Rückstand, K_1 bezeichnet den Ausdruck $\sqrt{m_1/m_2} \left(e^{\frac{L_1}{RT}} / e^{\frac{L_2}{RT}} \right)$ usw., worin L die molaren latenten Verdampfungswärmen, bzw. im Fall nicht idealer Lsgg. die partiellen molaren latenten Verdampfungswärmen darstellen. Diese Theorie wird experimentell für das System *Bzl.-Chlorbenzol-Brombenzol* als richtig nachgewiesen. Die obige Gleichung läßt sich auch auf die Berechnung der Dampfphase anwenden, die mit einem gegebenen Fl.-Gemisch im Gleichgewicht steht. Letzteres überprüft Vf. experimentell an den binären Systemen $O_2 + N_2$ u. CCl_4-A . Die Übereinstimmung mit der Theorie ist befriedigend. (Japan. Journ. Chem. 2 [1926]. 129—48. Chem. Lab. Science Faculty, Tokyo Imp. Univ.)

FRANKENBURGER.

Alfred W. Porter, *Der Dampfdruck von binären Systemen.* Teil II. *Gold und Quecksilber.* (I. vgl. C. 1928. II. 333.) Vf. berechnet aus den Verss. von EASTMAN u. HILDEBRAND (Journ. Amer. chem. Soc. 36 [1914]. 2020) die Dampfdrucke von Lsgg. von *Au in Hg*. Es gelingt, für verschiedene zusammengesetzte Gemische von Au u. Hg die Dampfdrucke durch eine allgemeine Gleichung darzustellen u. daraus Angaben über die Stabilität der Legierungen zu gewinnen. (Trans. Faraday Soc. 24. 405—07.)

FRANKENBURGER.

Alfred W. Porter, *Der Dampfdruck von binären Systemen.* Teil III. *Calciumchlorid und Wasser.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. versucht, die Dampfdrucke des Mischungssystems $CaCl_2 + H_2O$ auf Grund der Messungen von HARRISON u. PERMAN (C. 1927. I. 1557) durch eine gemeinsame Formel darzustellen. Die Dampfdrucke werden bei 40° u. bei 80° kurvenmäßig dargestellt. (Trans. Faraday Soc. 24. 407—08.) FKBG.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

R. Wintgen und H. Weisbecker, *Über das Säure- und Basebindungsvermögen von Chromoxydsol.* Vff. bestimmen potentiomet. die pH-Änderung eines Chromoxydsols bei Zusatz von HCl bzw. NaOH. Das Sol vermag sowohl Säure als auch Base zu binden. Um zu entscheiden, ob es sich hierbei um eine Adsorption oder einen der Salzbdg. ähnlichen Vorgang — also um ein hydrolyt. Gleichgewicht handelt, werden die Hydrolysegleichung u. die Adsorptionsisotherme auf die gemessenen Gleichgewichte angewandt. Obwohl auch die Übereinstimmung mit der Adsorptionsisotherme

bemerkenswert gut ist, ergibt sich die bessere Übereinstimmung mit der Hydrolysen-gleichung. Die Auffassung des Chromoxydsols als kolloide Lsg. eines amphoteren *Elektrolyten* wird dadurch gestützt, daß der mit Hilfe der gemessenen sauren u. bas. Dissoziationskonstanten berechnete isoelekt. Punkt mit dem beobachteten übereinstimmt. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 182—98. Köln, Inst. f. Physik. Chemie u. Kolloidchemie d. Univ.)

LESZYNSKI.

Elmer O. Kraemer und **J. R. Fanselow**, *Die optische Aktivität und das kolloide Verhalten wässriger Gelatinedispersionen.* (Vgl. C. 1928. II. 858.) Bei Temp., wo keine Gelbdg. mehr stattfindet, stellt sich nach einer Änderung der Temp. der Gleichgewichtswert der opt. Aktivität von *Gelatinelsgg.* sehr schnell ein. Bei 50° u. darunter sind auch bei ziemlich extremen p_H die Änderungen der opt. Aktivität reversibel, bei 100° fallen dagegen außer am isoelekt. Punkt, die Drehwerte mit der Zeit schnell ab. Die Gestalt der $[\alpha]$ - p_H -Kurve für verschiedene Säuren läßt mehr lyotrope als Valenz-einflüsse erkennen. In Ggw. von $NaOH$, NH_4OH oder $Ba(OH)_2$ sind bei 40° die Drehwerte zwischen $p_H = 4-8$ fast dieselben, bei $p_H > 8$ divergieren jedoch die Kurven; bei 15° hat $[\alpha]$ in allen 3 Fällen ein Hauptmaximum in der Nähe des isoelekt. Punktes u. ein Nebenmaximum bei p_H ca. 8; $Ba(OH)_2$ ergibt bei allen p_H bei 15° höhere Drehwerte u. eine stärkere Tendenz zur Gelbdg. als die anderen Alkalien. Oberhalb 30° scheint $[\alpha]$ in einem nicht zu großen Konz.-Bereich von der Gelatinekonz. unabhängig zu sein; bei tieferen Temp. wächst $[\alpha]$ mit der Konz. u. zwar am stärksten in der Senkung der Kurve zwischen den beiden Maxima ($p_H = 2-4$). Für tiefe Temp. oder hohe Konz. erreicht $[\alpha]$ ein von der p_H zwischen $p_H = 5$ u. 10 unabhängiges Maximum. Nicht entaschte Hautgelatine verhält sich ähnlich wie entaschte oder techn. Knochengelatine. — Zwischen dem opt. Verh. u. dem kolloidchem. Verh., insbesondere der Gelatinierungsfähigkeit, besteht ein enger Parallelismus. Die anomalen Drehwerte, die mit der Gelbdg. Hand in Hand gehen, rühren wahrscheinlich nicht von intramolekularen Umwandlungen her, die sich mit Hilfe asymmetr. C-Atome einfach stereochem. deuten lassen. Vf. nehmen an, daß die die beginnende Fällung (auf der die Gelbdg.-beruht) begleitende intermicellare Kohäsion die intermolekulare Struktur indirekt verändert, u. daß sich die hierbei auftretenden Spannungen gleichförmiger über die Micellen oder Moll. verteilen u. daher die opt. Aktivität stärker beeinflussen als die „lokalisierten“ Spannungen, die durch Säure- oder Alkalibindung hervorgerufen werden. (Journ. physical Chem. 32. 894—911.)

KRÜGER.

David R. Briggs, *Die Messung des elektrokinetischen Potentials an Proteinen nach der Methode des Strömungspotentials.* Vf. hat kürzlich (C. 1928. II. 81) eine sehr einfache u. genaue Methode zur Messung des ζ -Potentials angegeben. Die Brauchbarkeit wird gezeigt durch Best. des ζ -Potentials von Eialbumin in 0,0004 Mol. Lsgg. von HCl u. $LiCl$, deren p_H von 3,63—6,21 variierte. Das Diaphragma bestand aus feingeriebenem Quarzpulver zwischen perforierten Goldplatten; durch Durchströmen einer verdünnten Lsg. von Eialbumin erfolgte Sättigung des Diaphragmas u. man ließ nun die zu untersuchenden Lsgg. durchströmen. Die gefundenen ζ -Werte stimmen in einem p_H -Bereich von 3,8—5,2 ausgezeichnet mit den von ABRAMSON (C. 1928. I. 2064) durch kataphoret. Messungen erhaltenen überein. Außerhalb dieses Gebiets finden sich kleine Abweichungen, die zeigen, daß neben dem dominierenden Einfluß der H^+ - u. OH^- -Ionen auch die anderen Ionen eine Rolle spielen, deren Art u. namentlich deren Konz. bei den beiden Autoren sehr verschieden war. — Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die neue Methode eine bequeme Best. des isoelekt. Punktes gestattet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2358—63. St. Paul, Minnesota, Univ.) KLE.

Otto Hahn, *Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Größe von Oberflächen.* (Experimenteller Teil in Gemeinschaft mit F. Bobek.) Das Emaniervermögen bietet ein Maß für die Oberflächenausbildung u. Oberflächenänderung eines Stoffes (vgl. HAHN u. BILTZ, C. 1927. II. 551). Die Emanationsmethode für sich allein sagt nichts aus über die wahre Größe einer Oberfläche oder deren wahre Größenänderung. Der Vf. kombiniert die „Emanationsmethode“ mit der PANETHSchen „Austauschmethode“, (Vgl. PANETH u. VORWERK, C. 1922. III. 857.). Als geeignete Substanzen wurden Thoroxalat u. Thorsubphosphat benutzt, als radioaktive Indicator für die erstere Methode $RaTh$, für die zweite UX . In den Ergebnissen wird gezeigt, daß das Emaniervermögen mit der spezif. Oberfläche stark abnimmt; u. zwar beträgt der Unterschied zwischen dem Punkte des Einsetzens eines nennenswerten Emaniervermögens einerseits u. der vollständigen Emanationsabgabe andererseits 10^4 . Aus den spezif. Ober-

flächen ergibt sich die absol. Oberfläche (O) pro Gramm nach der Formel: $O = p \cdot \sqrt{N/M \cdot s^2}$ wo p die spezif. Oberfläche, N die LOHSCHMIDTSche Zahl, M das Molgew. u. s das spezif. Gew. der betreffenden Substanz bedeutet. Die Oberflächen berechnen sich nach dem Beispiel des Thorsubphosphates zu 52 qm, des h. gefällten Thoroxalates zu 0,12 qm, des k. gefällten Thoroxalates zu 0,78 qm. — Aus dem leicht zu bestimmenden Emaniervermögen kann man auch, ohne die Berechnung der absol. Oberflächen durchzuführen (hierzu mußten vereinfachende Annahmen gemacht werden), die spezif. Oberfläche u. deren Änderungen ablesen, wie sie beim Altern, Trocknen u. Wiederwässern von Gelen eintreten. (LIEBIGS Ann. 462. 174—85. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Chemie.) H. MÜLLER.

A. Boutaric und G. Perreau, *Adsorption von Arsenigsäureanhydrid durch Eisenhydroxyd*. (Vgl. SEN, C. 1927. I. 2176.) Vff. untersuchen die Adsorptionskraft von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in bezug auf As_2O_3 unter verschiedenen Bedingungen. Die Adsorption erreicht in kurzer Zeit ihr Maximum; die adsorbierte As_2O_3 -Menge wächst: 1. mit der Konz. der As_2O_3 -Lsg., 2. mit dem Vol. der As_2O_3 -Lsg. bei gleich bleibender Konz., 3. mit der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Menge. Alter u. Temp. üben keinen Einfluß aus. Vff. dehnen ihre Unters. auf die Adsorptionsvrkg. der Hydroxyde von Al, Cr, Cd, Zn, Mn gegenüber As_2O_3 aus u. finden, daß ihre Aktivität abnimmt in der Reihenfolge: Mn, Zn, Cd, Cr, Fe, Al. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 8. 211—21. Dijon, Univ., Chem.-physikal. Labor.) A. MÜLLER.

James W. McBain und W. Bell Lee, *Klebstoffe und Klebvorzug: Reine chemische Stoffe als Klebstoffe*. (Vgl. C. 1928. I. 461. 462.) Vff. untersuchen homologe opt.-akt. Carbinole als Klebstoffe zwischen polierten Metallflächen (*n-Decyl-* bis *n-Pentadecylcarbinol*). Es wird die Beobachtung bestätigt, daß die Klebkraft um so stärker ist, je dünner das Häutchen; Vff. vermuten, daß sich in diesem Falle Ketten orientierter Moll. in das Klebstoff hineinstrecken. Von den verschiedenartigsten chem. Stoffen zeigen sich besonders gut wirksam (Klebkraft bis zu 1t/Quadrat Zoll): *Harnsäure*, *Schwefel*, *Rosolsäure*, *Malachitgrün G* u. *Aurin*, ferner „überhitzte“ *Glykolsäure*. Der Parallelismus zwischen stat. Reibung u. Klebkraft u. der Zusammenhang mit Schmiereigg. wird erneut dargelegt. Reines fl. *Cumarin* stellt einen guten Klebstoff für Holz dar, ähnlich *Azelainsäure* u. *Myricylalkohol*. (Journ. physical Chem. 32. 1178—84. Bristol, Univ. u. STANFORD Univ., Calif.) R. K. MÜLLER.

B. Anorganische Chemie.

J. A. Christiansen, *Über die Konstitution einiger den Polythionsäuren analogen Polythionverbindungen*. Die zurzeit wahrscheinlichsten Formeln der höheren Thionsäuren werden diskutiert. Um Material zur Entscheidung über die richtige Formulierung beizubringen, werden einige physikal. Konstanten der Toluylester der Tri- bis Hexathionsäure untersucht. Bei der Darst. ergaben sich bei der Hexa- u. Tetrathionverb. etwas andere FF. als früher; von der Pentathionverb. wurden 2 Modifikationen gefunden (F. 183 bzw. 160°). Bestimmt wurden 1. K-Absorptionsspektren; 2. Dipolmomente; die Verb. sind durchweg starke Dipole; von der Tri- zur Tetraverb. ist ein starker Sprung; von der Tetraverb. an sind die Werte nicht mehr sehr verschieden; 3. Mol.-Gew. (nach der Kp.-Methode im Benzol). Die gefundenen Werte sind 17—42% größer als die berechneten. Die Ergebnisse sprechen gegen die alte klass. Formulierung. Es scheint sicher, daß alle Thionsäuren von der Triverb. an eine Kette aus 3-S-Atomen besitzen. Ob die übrigen S-Atome polysulfid- oder thiosulfatartig gebunden sind, läßt sich noch nicht entscheiden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 638—40. Kopenhagen.) KLEMM.

H. Braune und S. Knoke, *Die Dissoziation des Salmiakdampfes*. Es werden exakte Dampfdichtebest. an Salmiakdampf ausgeführt. Im Gegensatz zu den Resultaten von A. SMITH u. Mitarbeitern (vgl. SMITH u. LOMBARD, Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 38) wird innerhalb der sehr engen Fehlergrenzen unter weitgehend variierten Bedingungen vollständige Dissoziation gefunden. (Ztschr. physikal. Chem. 135. 49—62. Hannover, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) CREMER.

G. Natta und L. Passerini, *Über die Arsenide des Magnesiums und Zinks*. Vff. haben einige chem. u. physikal.-chem. Eigg. der *Magnesium-* u. *Zinkarsenide* bestimmt. Die Herst. der Präparate erfolgte aus den Elementen durch Synthese. Für Zn_3As_2

ist $d = 5,578$, für Mg_3As_2 $d = 3,165$ u. F. 800° . Das Röntgenbild ergab für beide ein würfelförmiges Netz; der Elementarzelle für Zn_3As_2 besitzt eine Breite von $5,81 \text{ \AA}$ u. eine ungefähre Dicke von $5,854 \text{ \AA}$; für Mg_3As_2 sind die entsprechenden Ziffern $6,10$ u. $3,26$. Die Entfernung Mg—Mg beträgt $3,05$, Zn—Zn $2,90$, As—As $2,52$, As—Mg $2,64$. Die Atomradien betragen für As $1,19$ — $1,02$, für Mg $1,52$ u. Zn $1,45 \text{ \AA}$. Die Struktur der Arsenide ist nicht ionenartig, wofür auch die niedrige Bildungswärme spricht; sie beträgt für Zn_3As_2 $30,3$ kcal. pro Mol. (Gazz. chim. Ital. **58**. 541—50. Mailand, Polytchnikum.)
AMMERLAHN.

Erwin F. Linhorst und Herman Schludt, *Die Reduktion von Bariumcarbonat durch Aluminium*. Die Rk. wurde untersucht, um ein billiges Ba-Aluminat für Wasserreinigungszwecke zu gewinnen. Wurde gefälltes $BaCO_3$ u. äußerst fein verteiltes Al auf 400° erhitzt, so trat eine stark exotherme Rk. unter starker Gasentw. ein. Das Rohprod. (Härte 5,5; D. 3,5) reagierte heftig mit W.; es entwickelten sich Acetylen, Methan u. H_2 . Nach dem Eindampfen erhielt man eine CO_2 -freie u. — abgesehen von sehr wenig Kohle — völlig in HCl lösliche M. Die ungefähren Mengenverhältnisse bei der Umsetzung gehen aus folgender Gleichung hervor: $BaCO_3 + 2 Al \rightarrow 0,12 C + 0,41 CO + 0,428 Al + 0,104 BaC_2 + 0,087 Al_4C_3 + 0,328 Ba(AlO_2)_2 + 0,284 Ba_2Al_2O_5$. Wurde weniger Al verwendet (1:1 Mol.), dann verlief die Rk. unvollständig u. begann erst bei Rotglut. — Bei der Red. von $BaSO_4$ mit Al bleibt soviel S im Reaktionsprod., daß das Verfahren für Trinkwasserreinigungszwecke nicht in Frage kommt. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **54**. 4 Seiten Sep.)
KLEMM.

H. H. Kaveler und C. J. Monroe, *Die Löslichkeit von Aluminiumbromid in Kohlenstoffdisulfid*. Die benötigten großen Mengen von reinem $AlBr_3$ werden in einer ausführlich beschriebenen Apparatur durch Erhitzen von Al-Spänen im H_2 - Br_2 -Strom dargestellt u. im Vskuum umdestilliert. Zur Analyse der CS_2 - $AlBr_3$ -Gemische wird zunächst mit Nitrobenzol versetzt u. erst dann mit H_2O zers.; die Einw. ist so verhältnismäßig milde. Für die Entnahme von Proben aus den auf höhere Temp. temperierten gesätt. Lsgg. wurde ein besonderes Heberrohr konstruiert, das durch elektr. Heizung auf die Temp. der Lsg. gebracht ist. Die Löslichkeit steigt stark mit der Temp. (von 17 Mol.-% bei $0,1^\circ$ auf 87,8 Mol.-% bei 85°). Diese starke Löslichkeit wird auf die geringe Schmelzwärme u. den niedrigen Schmelzpunkt von $AlBr_3$ zurückgeführt. Die gesätt. Lsgg. sind bei niedriger Temp. rot, bei 85° opak schwarz (Komplexe $x AlBr_3 \cdot y CS_2$?). Die Lsgg. leiten mehr als 1000-mal besser als reines CS_2 , obwohl dieses wegen der geringen DE schlecht ionisiert. Die therm. nachgewiesene Polymorphie (KENDALL, CRITTENDEN u. MILLER, C. 1924. I. 279) zeigt sich auch durch einen Knick in der Löslichkeitskurve. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2421—26. Rolla, Missouri, School of Mines and Metallurgy.)
KLEMM.

David Davidson und Lars A. Welo, *Die Natur des Berlinerblaus*. Eine Mischung von Fe-Alaun u. $K_3Fe(CN)_6$ zeigt eine nur wenig geringere elektr. Leitfähigkeit als die Komponenten, woraus Vff. schließen, daß ihre im Anschluß an REIHLEN u. ZIMMERMANN (C. 1927. I. 589) aufgestellte Formel eines nichtelektrolyt. $Fe^{III} [Fe^{III}(CN)_6]$ nicht möglich ist. Dasselbe geht aus magnet. Messungen hervor, die eine Übereinstimmung der CURIE-Konstanten u. Magnetonzahlen des l. u. des unl. Berlinerblaus mit den entsprechenden Daten der Fe^{III} -Salze ergeben. (Journ. physical Chem. **32**. 1191—96. ROCKEFELLER Inst.)
R. K. MÜLLER.

Walter Noddack, *Beiträge zur Chemie des Rheniums*. Nach der früher (vgl. C. 1927. I. 2527) angegebenen Methode hat Vf. 120 mg Re gewonnen. Das aus dem Sulfid durch Red. im H_2 -Strom gewonnene Metallpulver entzündet sich bei 300° ; es entstehen dabei flüchtige Oxide: weißes Re_2O_7 (F. 26 — 30°) u. gelbes ReO_3 (F. 160° , Kp. 450°); das Auftreten grüner, blauer u. violetter Färbungen bei Ggw. von S oder C deutet auf niedere Oxide. Re_2O_7 löst sich nur langsam, ReO_3 zerfließt an feuchter Luft. Von der Lsg. des ReO_3 werden einige Rkk. gegeben: $Ba(OH)_2$ u. $AgNO_3$ geben weiße Ndd. Von Reduktionsmitteln wie $N_2H_4 \cdot HCl$, H_2SO_3 u. H_3PO_2 werden große Mengen durch Vermittlung geringer Mengen von ReO_3 oxydiert. Ein Sulfid fällt nur in saurer Lsg.; Weinsäure, Oxalsäure u. Phosphorsäure verhindern die Fällung nicht. Re kommt fast immer mit Mo gemeinsam vor. Unterscheidungsrrk.: 1. In HNO_3 -haltiger Lsg. fällt Re mit $(NH_4)_2HPO_4$ nicht. 2. Mit xanthogensaurem Kalium gibt angesäuerte MoO_3 -Lsg. tiefviolette Färbung, die mit HCl_3 ausgeschüttelt werden kann. Bei ReO_3 nur S, nach langer Zeit etwas Sulfid. 3. Mit KCN gibt ReO_3 -Lsg. Gelbrotfärbung, die in A. übergeht, aber etwas weniger als Mo. 4. Re-Oxide sublimieren

leichter als MoO_3 . 5. Mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gibt angesäuerte ReO_3 -Lsg. keine Fällung. Die Ähnlichkeit Re u. Ru ist gering. Gegen Os Unterschied mit KJ: saure Os-Lsgg. geben grüne Färbung u. Fällung, Re nicht. Bei Kochen mit HNO_3 verflüchtigt sich nur OsO_4 . — Mit H_2S fällt aus Re-Lsgg. Gemisch von Sulfid u. S. Beim Erhitzen im CO_2 -Strom erhält man zwischen 400 u. 600° vermutlich Re_2S_7 u. ReS_3 , die aber wenig stabil sind; über 600° entsteht ReS_2 . Alle Sulfide sind im trockenen Zustand schwarz. — Beim Erhitzen von Re im Cl_2 -Strom erhält man ReCl_6 (braune Nadeln, sublimiert bei 150°) u. ein grasgrünes, stärker flüchtiges Chlorid (ReCl_4 ?). Mit Br_2 - u. J_2 -Dampf dunkle, flüchtige Verb. — Die stabilsten Verb. entsprechen dem 6- u. 7-wertigen Zustand; eine 5-wertige Verb. ist nicht bekannt, 4-wertig nur ReS_2 . (Ztschr. Elektrochem. 34. 627—29. Berlin.) KLEMM.

Ida Noddack, *Über einige physikalische Konstanten des Rheniums*. Das erhaltene Re war sehr rein; es enthielt sicher keine Verunreinigung im Betrage von $0,2\%$. Die Wellenlängen der vollständigen L-Serie werden nach Messungen von BEUTHE (C. 1928. I. 2051) u. SIEGBAHN u. WENNERLÖF gegeben; auch die 3 L-Kanten u. die M-Serie sind aufgenommen. Vom opt. Spektrum sind mehrere 100 Linien ausgemessen, auch die letzten Linien sind bekannt; namentlich das Triplett bei 3640 \AA gestattet den Nachweis bei Konz. bis 10^{-7} . Die D. des Pulvers ist 10,4. Für im Kohlebogen oder auf der Antikathode geschmolzenes Metall erhielt man $d \sim 20$. F. u. Kp. scheinen höher zu liegen als bei W. Die spezif. Wärme ergab sich in einem Vakuum-Calorimeter zu 0,0346. Daraus berechnet sich ein Atomgewicht von ~ 185 . Für das Atomgewicht ergab sich chem.: Aus ReO_3 : Re 189,8; aus Re_2O_7 : Re 196,0; beide Werte sind wegen geringer Red. der Oxide zu hoch. Aus der Analyse des ReCl_6 ergab sich Re = 189,2, auch dieser Wert ist noch fehlerhaft. Die besten Ergebnisse gab die Red. von ReS_2 zu Metall. Aus 4 Bestimmungen ergab sich Re = $188,71 \pm 0,25$. (Ztschr. Elektrochem. 34. 629—31. Berlin.) KLEMM.

G. A. Barbieri, *Beitrag zur Kenntnis der Kobaltcarbonate*. (Vgl. Rend. Soc. Chim. Roma III [1905]. 68). In W. unl. Alkalikobaltinitrite ($\text{K}_3\text{Co}[\text{NO}_2]_6$ oder $\text{K}_2\text{NaCo}[\text{NO}_2]_6$) lösen sich bei Erwärmen mit gesätt. NaHCO_3 -Lsg. unter Zers. des Kobaltinitritkomplexes mit intensiv smaragdgrüner Farbe auf; bei längerem Erhitzen, so daß das HCO_3' vollständig in CO_3'' übergeht, trübt sich die Lsg., wird braun u. schließlich unter Abscheidung von hydrat. Co_2O_3 farblos. Behandlung des Kobaltinitrits mit Na_2CO_3 -Lsg. führt direkt zur Bldg. von $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{KHCO}_3$ -Lsg. ruft bei l. Kobaltinitriten einen Nd. von $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ hervor, das mit KHCO_3 nicht reagiert. Die Spaltung des Alkalikobaltinitrits in den grünen Lsgg. in Alkalinitrit u. eine Verb. mit 3-wertigem Co wird durch Best. des H_2O_2 - u. KMnO_4 -Verbrauchs in k. saurer Lsg. bestätigt. Colorimetr. Vergleich der aus Kobaltinitrit u. NaHCO_3 erhaltenen Lsgg. ergibt bei gleichem Co-Geh. vollkommene Identität mit den nach der FIELD-DURRANTSchen Rk. gewonnenen, wenn letzteren die entsprechende Menge NaNO_2 zugesetzt wird; auch hinsichtlich des Co u. NO_2' verhalten sich beide chem. ganz gleich. In den grünen Lsgg. wandert Co im elektr. Felde nach der Anode; Vf. nimmt an, daß in der grünen Verb. $\text{Co}(\text{III})$ mit n. Valenzen an CO_3'' oder OH u. durch Nebenvalenzen an Alkalicarbonatmoll. gebunden ist. Gegen die Behauptung von METZL (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 86. [1914] 368), daß bei der Oxydation von $\text{Co}(\text{II})$ -Salzen mit H_2O_2 in Ggw. von Bicarbonat eine Verb. von $\text{Co}(\text{II})$ mit $\text{Co}(\text{IV})$ entsteht, sprechende folgende Tatsachen: 1. Die grünen Lsgg. geben mit KCNS u. Amylalkohol nicht die VOGELSChe Rk. auf $\text{Co}(\text{II})$; 2. Bldg. der grünen Lsgg. aus den $\text{Co}(\text{III})$ -Nitriten; 3. Überführbarkeit in $\text{Co}(\text{III})$ -Acetylacetonat u. $\text{Co}(\text{III})$ - $(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$. $\text{Co}(\text{III})$ -Acetylacetonat entsteht bei Behandlung der mit H_2O_2 erhaltenen Lsgg. mit Acetylacetonat u. Essigsäure, langsam in der Kälte, rascher bei 60 — 70° ; grüne Schuppen, unl. in W., l. in organ. Lösungsm. Zur Herst. von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ wird die grüne Lsg. mit NH_4Cl versetzt u. nach Verdrängung der Luft mit CO_2 zum Sieden erhitzt; violetter krystalliner Nd.; bei Zusatz von anderen NH_4 -Salzen werden andere Kobaltamine erhalten. Bei der Zers. von Alkalikobaltinitriten mit NaHCO_3 tritt vorübergehend eine rotviolette Färbung auf; bei ziemlich konz. $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ -Lsg. u. nicht zu großem NaHCO_3 -Überschuß ist die Färbung beständig. Gegen H_2O_2 u. KMnO_4 verhalten sich die violetten Lsgg. wie die grünen. Auf Zusatz von einem großen Überschuß von NaHCO_3 , Verdünnen u. Erwärmen werden die violetten Lsgg. grün; die grünen Lsgg. werden bei Zusatz von NaNO_2 , auch in der Kälte, violett, bei wenig NaNO_2 geht der Farbton nur in türkis über. In dem gel. $\text{Co}(\text{III})$ -Komplex können danach anscheinend koordinativ gebundene NaHCO_3 -Moll. durch Nitritmoll. ersetzt werden u. umgekehrt. Aus den violetten Lsgg. fällt A. ein

violettes Öl, das allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt, in dem mkr. neben den farblosen Alkalisalzkrystallen, rotviolette, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle zu erkennen sind. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 747—73.) KRÜGER.

L. Wertenstein, *Über die Reinigung von RaEm.* Es galt für die Messung des Volumens von 1 Curie Ra Em, diese möglichst frei von Verunreinigungen darzustellen. Um eine möglichst günstige Methode herauszuarbeiten, wurde die verwendete Vakuumapparat mit den zu erwartenden Verunreinigungen gefüllt (H_2 , CO_2 u. Leuchtgas wegen seines Geh. an KW-stoffen u. CO), u. das Verf. gesucht, das sich für die Befreiung der Apparatur von diesen Gasen als das wirksamste erwies. Das Ergebnis zeigte, daß nur Reste von CO_2 bei der chem. Reinigung mit KOH nicht absorbiert wurden, u. daß sie zusammen mit der Ra Em in dem mit fl. Luft gekühlten Kondensationsgefäß gesammelt wurden. (Philos. Magazine [7] 5. 1017—27. Warschau, Radiolog. Inst. Univ.) H. MÜLLER.

O. Hönigsmid, *Das Atomgewicht des Silbers.* Das Atomgewicht des Ag ist nur mit einer Präzision von 1:10 000 bekannt, während die klass. Methodik erlaubt, die Atomgewichte verschiedener Elemente mit einer Genauigkeit von 1/20 000 bzw. 1/35 000 zu bestimmen. Wegen der großen Bedeutung des Ag als sekundäre Basis wurde daher das Atomgewicht in einer Reihe von Unterss. neu bestimmt. Durch Kombination der Verhältnisse $NaNO_3$ | $NaCl$ | Ag | $AgCl$ erhielten ZINTL u. MEUWSEN (C. 1924. II. 911) 107,880; ZINTL u. GOUBEAU (C. 1927. II. 1425) ermittelten aus KNO_3 | KCl | Ag | $AgCl$ $Ag = 107,879$; HÖNIGSMIDT, ZINTL u. THILO (C. 1922. II. 1116) fanden aus $AgNO_3$ | Ag $Ag = 107,879$. Diese Werte beziehen sich alle noch auf $N = 14,008$. Direkt ergab sich das Verhältnis $Ag : 4 O$ durch Zers. von $Ba(ClO_4)_2$ u. Analyse von $BaCl_2$. HÖNIGSMIDT u. SACHTLEBEN erhielten hier — unabhängig von jedem Bezugselement außer O — $Ag = 107,880$. Eine weitere Unters. der Verhältnisse Ag_2SO_4 | $2 Ag$ | Ag_2S ist im Gange. (Ztschr. Elektrochem. 34. 625—27. München.) KLEMM.

O. A. Nelson, *Einfluß der Alkalität auf basische Kupfersulfate.* Aus $1/2$ -molarer $CuSO_4$ -Lsg. wird mit NaOH-Lsg. verschiedener Menge unter starkem Rühren bas. $CuSO_4$ gefällt. Die Kurve der Abhängigkeit des Verhältnisses $Cu : SO_3$ im Nd. von der zugesetzten NaOH-Menge zeigt keine Knicke. Die Existenz einer Verb. $4 CuO \cdot SO_3 \cdot 4 H_2O$ erscheint fraglich. Aus dem steilen Aufstieg der Kurve läßt sich auf eine Verb. von etwa $7 CuO \cdot 2 SO_3$ schließen, die also zwischen Antlerit u. Brochantit läge. Das Hydratationswasser konnte nicht bestimmt werden, da die Ndd. sehr viel W. zurückhalten. (Journ. physical Chem. 32. 1185—90. Bureau of Chemistry and Soils.) R. K. MÜ.

Samuel J. Kiehl und **David Hart**, *Das Oxydationspotential des Systems: fünfwertiges—dreiwertiges Niob.* II. (I. vgl. C. 1928. II. 639.) Aus den früheren Verss. hatte sich ergeben, daß Nb(III)-Salze starke Reduktionsmittel sind. Die genaue Messung des Nb^{+++}/Nb^{++++} -Potentials erfolgte in geschlossener Apparatur, die völlig mit H_2 gefüllt war. Pt-Elektroden bewährten sich nicht, Hg gab gute Werte. Die Messungen erfolgten gemäß den Angaben bei KIEHL u. HANSEN (C. 1927. I. 682); verwendet wurden 0,024 mol. Lsgg. an Nb (ber. als Nb_2O_5) in 3,14; 5,91 u. 9,87 mol. H_2SO_4 bei 25° . Die log der gemessenen Potentiale ergaben gegen die log von $[Nb^{+++}]/[Nb^{++++}]$ aufgetragen, Geraden von der theoret. Neigung. Die Normalpotentiale gegen die ges. $HgCl/ges.$ KCl-Zelle betragen bei den 3 Säurekonz. —0,3730, —0,3849 u. —0,4261 Volt. Nb(III)-Salze sind demnach sehr starke Reduktionsmittel; die reduzierende Kraft wächst mit der Säurekonz. Die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich zu $2,3 \cdot 10^{-13}$ bzw. $8,9 \cdot 10^{-14}$ bzw. $3,6 \cdot 10^{-15}$. Bei einer geringen Konz. an Nb (0,024 mol.) erzielt man für die verschiedenen Säurekonz. dieselben Werte. — Die Messungen bestätigen gleichzeitig, daß die reduzierten Lsgg. Nb^{+++} enthalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2337—45. New York, Columbia-Univ.) KLEMM.

S. Pastorello, *Über die Stabilität von Rhodiumsesquioxyd und Iridiumdioxyd.* Rh_2O_3 zeigt nach Erhitzen auf 350 u. 450° in reinem SO_2 ein unverändertes Pulverdiagramm, nach dem Erhitzen auf 500° das Diagramm des reinen Rh-Metalls. Beim Erhitzen von JrO_2 in SO_2 werden für Temp. zwischen 350 u. 650° Photogramme des reinen JrO_2 , bei 750° ein Photogramm mit den Linien des IrO_2 u. Ir (das Präparat enthält ca. 68,8% Ir), bei 900° nur die Ir-Linien erhalten. Die Bldg. von Rh_2O_3 u. IrO_2 erklärt die von LEVI u. FALDINI (C. 1927. II. 1606) beobachtete Herabsetzung der katalyt. SO_2 -Oxydation durch Luft in Ggw. von Rh oder Ir. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 754—57. Mailand, Univ.) KRÜGER.

D. Organische Chemie.

Vernancio Deulofeu, *Über die Allylreihe*. Vf. stellt zum ersten Mal den *Ameisensäureester des β,γ -Dibrompropylalkohols* dar u. findet die günstigste Darstellungsmethode für *Allylacetat* u. eine neue für den *Essigester des β,γ -Dibrompropylalkohols*. — *Allylacetat*. Aus Allylalkohol u. Essigsäureanhydrid unter Zusatz weniger Tropfen konz. H_2SO_4 (2 Stdn. kochen). Kp. 103—105°. — *β,γ -Dibrompropylameisensäureester*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot H$. Aus in CS_2 gel. Allylformiat u. 40%ig. Br- CS_2 -Lsg. Kp. 221—223°. — *β,γ -Dibrompropylessigester*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_3$. Aus Allylacetat u. Brom in CS_2 -Lsg. Kp. 226,5—229°. — Die Halogenbest. dieser Verbb. wird nach der Methode von STEPANOV ausgeführt. Da die aliph. dibromierten Verbb. sehr unbeständig sind, empfiehlt Vf., die zu untersuchende Substanz mit Na-Äthylat 1 Stde. lang im Sieden zu erhalten u. dann erst, wie von STEPANOV angegeben, weiter zu verfahren. (Anales^o Asoc. quim. Argentina 15. 418—22.) BENCKISER.

Quintino Mingoa, *Die Konstitution der Organomagnesiumverbindungen*. Vf. stellt noch einmal zur Diskussion, ob den Organomagnesiumverbb. die doppelmolekulare symm. Formel $R_2Mg \cdot MgX_2$ (R = arom. oder aliph. KW-stoffrest, X = Halogen) zukommt, oder die einfache asymm. $RMgX$. Vf. entscheidet sich für letztere. (Gazz. chim. Ital. 58. 532—41.) AMMERLAHN.

R. Feulgen und M. Behrens, *Zur Kenntnis des Stearinaldehyds*. Durch katalyt. Hydrierung von Stearylchlorid in sd. Xylol (ROSENMUND, C. 1918. I. 1009) wurde Stearinaldehyd erhalten, der mit dem von KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 [1880]. 1413) u. ROSENMUND beschriebenen Körper vom F. 63,5° nicht ident. war. Der Aldehyd verwandelt sich zu etwa 50% in ein indifferentes dimeres Prod. vom unscharfen F. 55°, wl. in A., das keine Aldehydrkk. aufweist u. sich bei der Dest. im Hochvakuum wieder in den monomeren Aldehyd zurückverwandelt. Das zur Red. benutzte Pd wurde an frisch gefälltes $BaSO_4$ adsorbiert. — *Thiosemicarbazone des Stearinaldehyds*, $C_{19}H_{39}N_3S$. Bldg. aus dem Destillat des Reduktionsprod. u. Thiosemicarbazon in alkoh. Lsg. Ein Nebenprod. wird durch Auskochen mit Ä. entfernt. Verästelte Nadeln aus A. F. 111°, unl. in Ä. u. in W., wl. in k. A. Reagiert langsam mit fuchsinschwefliger Säure. *Thiosemicarbazone des Palmitinaldehyds*, $C_{17}H_{33}N_3S$. F. 109°. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 221—30. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

Oswald James Walker, *Die Zersetzung von Acetylperoxyd und der Mechanismus von Kolbes Elektrosynthese*. (Vgl. C. 1927. I. 1286.) Entgegen der Ansicht von FICHTER (C. 1926. II. 1119) ist *Acetylperoxyd* nicht als Zwischenprod. der Äthanbildg. bei der Elektrolyse von *Essigsäure* anzunehmen; bei der therm. Zers. von reinem oder gel. *Acetylperoxyd* tritt das bei der Acetatelektrolyse nicht vorkommende *Methan* oft in größeren Mengen auf, während Äthan nur in unbedeutenden Mengen gefunden wird. Die Ansicht, daß die entladene Acetationen als sehr unbeständige Radikale miteinander unter Bldg. von Äthan u. CO_2 reagieren, bietet immer noch die beste Erklärung der KOLBESchen Elektrosynthese. Die Annahme, daß die bei dieser Rk. bis jetzt nicht isolierten Peroxyde, deren Bldg. zwar nicht unmöglich erscheint, als Zwischenprodd. auftreten, ist experimentell unbegründet. — Reines *Acetylperoxyd* (F. 26,5°) zers. sich bei langsamem Erhitzen von 60—70° an langsam, bei 80° heftig; das entwickelte Gas besteht aus CO_2 , Methan, wenig Äthylen, O_2 , CO u. C_2H_2 ; bei einem quantitativen Vers. lieferte 1 Mol. *Acetylperoxyd* 1,0 Mol. CO_2 , 0,65 Mol. Methan u. 0,04 Mol. Äthan. Ähnliche Resultate wurden beim Erhitzen von Lsgg. in verd. Essigsäure oder in A. gefunden. Die Zers. des Peroxyds verläuft nicht über die Persäure; eine wss. Lsg. von *Acetpersäure* gibt bei 75—80° hauptsächlich O_2 mit ca. 10% CO_2 , aber kein Äthan oder Methan. Größere Mengen Äthan (bis 25% des im übrigen hauptsächlich aus CO_2 bestehenden Gases) entstehen aus *Acetylperoxyd* (fest oder in essigsaurer Lsg.) im ultravioletten Licht der Quecksilberlampe; doch liegt auch hier nach Ansicht des Vfs. kein Grund vor, eine einfache Spaltung in CO_2 u. Äthan als Hauptrk. anzunehmen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2040—45. Edinburgh, Univ.) OSTERTAG.

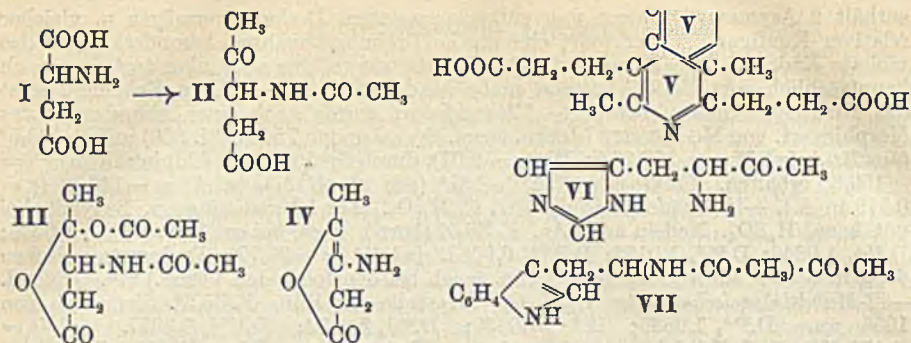
Charles Edmund Wood, Albert Edward Chrisman und Sydney Diggary Nicholas, *Die Rotationsdispersion einiger isomerer Butylester der l-Mandelsäure*. Gegenüber dem n-Butylester zeigt der Isobutylester erhöhte, der tert.-Butylester verminderte Linksdrehung. Die Resultate sind den bei den Milchsäureestern von WOOD, SUCH u. SCARF (C. 1923. III. 117) erhaltenen sinngemäß ähnlich, doch ergibt sich aus dem bloßen Vergleich der Dispersionskurven keine relative Konfigurationsbeziehung, auch wenn andere Reihen zum Vergleich herangezogen werden. Der d-sek.-Butylester

enthält 2 Asymmetriezentren von entgegengesetztem Drehungsvermögen u. gleicher relativer Konfiguration; er weist eine starke Drehungsabnahme, besonders gegen das violette Ende des Spektrums, auf. Das Rotationsvermögen wird aber trotzdem noch hauptsächlich vom Mandelsäurerest maßgebend beeinflusst. — Temp.-Erhöhung setzt das Drehungsvermögen herab. — *l*-Mandelsäure wurde nach einer Abänderung des Morphinverf. von MC KENZIE (Journ. chem. Soc., London 75 [1899]. 966) mit F. 133,5° (aus Bzl.), $[\alpha]_D^{20} = -157,2^{\circ}$ (in W., $c = 2,01$), durch Spaltung mit Chinin mit $[\alpha]_D^{20} = -156,6^{\circ}$ erhalten. *Chininsalz*, F. 180—181° (aus absol. A.), $[\alpha]_D^{21} = -143,3^{\circ}$ ($c = 0,579$ in A.). — *l*-Mandelsäurebutylester, $C_{12}H_{16}O_3$. Aus *l*-Mandelsäure u. Butylalkohol mit konz. H_2SO_4 . Nadeln aus PAe. F. 38,5° (korr.). Zers. bei ca. 110°. D. $^{39,1}_4 1,0536$; D. $^{61,2}_4 1,0344$; D. $^{80,0}_4 1,0182$; D. $^{102,7}_4 0,9983$. $[\alpha]_D^{43,2} = -91,77^{\circ}$. Drehwerte zwischen 6708 u. 4359 Å für verschiedene Temp. (auch bei den folgenden Verbb.) vgl. Original. — *l*-Mandelsäureisobutylester, $C_{12}H_{16}O_3$. Krystalle aus PAe. F. 35,5°. Zers. sich von 105° an. D. $^{38,5}_4 1,0536$; D. $^{61,2}_4 1,0337$; D. $^{80,1}_4 1,0173$; D. $^{102,3}_4 0,9977$. $[\alpha]_D^{42} = -102,65^{\circ}$. — *l*-Mandelsäure-tert.-butylester. Krystalle aus PAe. F. 65°. Die Ester (besonders der tert.-Butylester) verändern sich im Vakuumexsiccator; die Drohung steigt, u. es entsteht eine tiefsehm. Verb., die die Krystallisation erschwert; wahrscheinlich entsteht ein Lactid oder Äther. Der tert.-Butylester zers. sich von 95° an. D. $^{39,0}_4 1,0682$; D. $^{37,5}_4 1,0520$; D. $^{59,6}_4 1,0325$; D. $^{79,0}_4 1,0146$. $[\alpha]_D^{21} = -82,70^{\circ}$. — *l*-Mandelsäure-d-sek.-butylester. Aus d-sek.-Butylalkohol (Kp. $_{75} 99^{\circ}$); $[\alpha]_D^{27} = +13,56^{\circ}$, in PAe. mit H_2SO_4 u. *l*-Mandelsäure. Kp. $_{60,5} 88^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = -77,50^{\circ}$. Zers. bei 105 bis 110°. D. $^{3,0}_4 1,0746$; D. $^{16,0}_4 1,0623$; D. $^{43,5}_4 1,0410$; D. $^{68,5}_4 1,0209$; D. $^{93,0}_4 0,9992$. Bei Hydrolyse mit KOH werden *l*-Mandelsäure u. d-sek.-Butylalkohol fast unverändert wiedergewonnen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2180—90. Birmingham, Univ.)

OSTERTAG.

H. D. Dakin und Randolph West, *Eine allgemeine Reaktion auf Aminosäuren*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 1667.) Es war gezeigt, daß α -Aminosäuren beim Erwärmen mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid *Acetylaminocetonderiv.* geben, daß die Rk. aber nicht eintritt, wenn ein oder beide H-Atome der Aminogruppe oder der H des α -C-Atoms substituiert sind. Von weiteren untersuchten Aminosäuren reagierten in derselben Weise *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Histidin* u. *Tryptophan*, deren Rk.-Prodd. aber nur durch *Derivv.* charakterisiert werden konnten, entsprechend reagierten nicht *Methylasparaginsäure* u. *Phenyl- β -alanin*, das hierbei einfach acetyliert wurde; *Serin* (β -Oxy- α -aminosäure) gab nur eine geringe qualitativ nachgewiesene Menge eines Ketons; *Phenylserin* spaltete nur Spuren von CO_2 ab u. ging in das Anhydrid (Azlacton) der *Acetaminozimtsäure* über. Daß α,β -ungesätt. Azlactone nicht reagieren, wurde ferner am Azlacton der *Benzoylaminozimtsäure* bestätigt. Dagegen werden die nach BERGMANN, STERN u. WITTE (C. 1926. II. 2706) durch Behandlung von Aminosäuren mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Azlactone gesätt. α -Aminosäuren mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid in dieselben Acetylaminoketone unter Abspaltung von CO_2 verwandelt, wie die freien Aminosäuren selbst (untersucht *Leucin*, *Phenylalanin* u. *Asparaginsäure*). Es wird daher angenommen, daß diese Azlactone ein Zwischenprod. (wahrscheinlich neben anderen) bei der Pyridin-Essigsäureanhydrid-Rk. darstellen. Hierdurch kann das negative Verh. der α -Alkylaminosäuren bei dieser Rk. erklärt werden, da diese keine Azlactone zu bilden vermögen. — Bei der Rk. mit *Asparaginsäure* wird bei der üblichen Aufarbeitung eine gummiartige M. erhalten, die mit Phenylhydrazin das *Bishydrazon* des *Diacetyls* gibt. Beim Erhitzen mit verd. Säuren wird ebenfalls *Diacetyl* abgespalten. Beim Ausschütteln der wss. Lsg. mit Ä. wird eine geringe Menge β -Oxylävulinsäure erhalten, beim Behandeln mit NH_3 *Tetramethylpyrazin*, das aus *Diacetyl* oder β -Oxylävulinsäure gebildet werden kann. Es wird angenommen, daß aus der *Asparaginsäure* (Formelbild I) zuerst das *Acetylaminocetonderiv.* (β -Acetylaminolävulinsäure) (II) entsteht, das bei weiterer Einw. des Essigsäureanhydrids in das β -Acetamino- γ -acetoxy- γ -valerolacton (III) übergeht. Durch die Wasserdampfdst. usw. wird dann das Keton II zurückgebildet, das unter bestimmten Bedingungen in das β -Amino- α -angelicalacton (IV) übergeführt wird (die Bldg. eines β -Angelicalactonderiv. kann nicht streng ausgeschlossen werden); die Darst. von IV ist nicht immer reproduzierbar. Das Rk.-prod. der *Glutaminsäure* wurde als *2,5-Dimethylpyrazin-3,6-dipropionsäure* (V) identifiziert, das von *Histidin* als (4)-Imidazol-(3)-aminobutanon-(2) (VI), das mit *Tryptophan* als Hydrazon identifiziert.

Versuche. Das Rk.-Prod. der *Asparaginsäure* bildete nach Extraktion des



Rückstandes von der Wasserdampfdest. einen ambraartigen Gummi; starke CHJ_3 -Rk., tief orangerote Färbung mit Nitroprussid in alkal. Lsg., die mit Essigsäure magentarot wird; Ag-, Hg- u. Cu-Salze werden in alkal. Lsg. reduziert, AgNO_3 gibt keinen Nd. in saurer oder neutraler Lsg. Mit Phenylhydrazin wird beim Erwärmen CO_2 abgespalten unter Bldg. des *Bishydravons des Diacetyls*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$; aus Bzl. F. 241—243°. Beim Einengen der salzsauren Lsg. auf dem Wasserbad Bldg. von Diacetyl neben NH_4Cl , aus dem Rückstand mit Ä. Isolierung von α, β -*Oxylävilinsäure*, bei Behandlung mit NH_3 auf dem Wasserbad Bldg. von *Tetramethylpyrazin*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$, F. 85°, Pikrat F. 191—192°. IV wurde durch Einengen der butylalkoh. Lsg. von β -Acetylaminoilävilinsäure mit einer Spur H_2SO_4 im evakuierten H_2SO_4 -Exsikkator u. Behandeln des gummiartigen Rückstandes mit Na_2CO_3 in der Wärme erhalten. Krystalle von $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ aus kochendem W., wl. in k. u. h. W., ll. in A., weniger in Ä.; ll. in konz. HCl, aus der es nach Verd. u. Einengen teilweise unverändert zurück-erhalten wurde. Keine Zers. mit Na_2CO_3 , leicht mit NaOH, reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., langsam alkal. KMnO_4 -Lsg. Die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus, gibt keine CHJ_3 -Rk. in der Kälte, sondern erst nach Aufspaltung des Lactonringes durch vorheriges Erwärmen in NaOH-Lsg. Mit HNO_3 werden in 5 Min. 8,5—9,5% des N-Äquivalents nachgewiesen. — *Glutaminsäure* spaltet beim mehrstd. Erwärmen mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid nur 15—20% der theoret. Menge CO_2 ab, da der größte Teil der Aminosäure wahrscheinlich sofort durch Einw. des Essigsäureanhydrids in Pyrrolidoncarbonsäure übergeht, die keine freie Aminogruppe mehr besitzt. Das Rk.-Prod. gab starke CHJ_3 - u. Nitroprussidrk., mit Phenylhydrazin einen leicht dlig werdenden Nd.; starke Red. von alkal. Ag-, Hg- u. Cu-Salzen. Nach Extraktion mit Butylalkohol u. Behandlung mit HCl u. NH_3 wurde in 2—3%ig. Ausbeute die 2,5-Dimethylpyrazin-3,6-dipropionsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (V), erhalten (GABRIELS Pyrazinsynthese aus Aminoaceton); Prismen aus CH_3OH , lange Nadeln aus W.; F. 211—213°; wl. in k. W., mäßig l. in kochendem W. Die gesätt. wss. Lsg. rötet soeben blaues Lackmuspapier, gibt mit FeCl_3 nur schwache bräunliche Färbung, mit AgNO_3 u. HgCl_2 unmittelbar keinen Nd., mit AgNO_3 nach längerem Stehen Nadeln. Die Substanz gibt keine Diazork. u. enthält keinen Amino-N. — *Methylasparaginsäure* gab weder CO_2 -Entw. noch ein Keton. — Mit *Serin* wurde viel CO_2 entwickelt, das gebildete Acetylaminoketonderiv. ist anscheinend sehr unbeständig, die Ausbeute war sehr gering. — *Phenylserin* gab *Acetaminozimtsäure*, F. 190°. — *Phenyl- β -alanin* bildete das *Acetylphenyl- β -alanin*, F. 161—162°. — Der Rk.-Rückstand mit *Histidin* gab starke CHJ_3 - u. Nitroprussidrk., reduzierte leicht alkal. Ag-, Hg- u. Cu-Salze; mit Phenylhydrazin sehr wenige Nadeln, mit Semicarbazid u. Amino-guanidin keine Krystalle. Nach Erwärmen mit HCl wurde unter Abspaltung der Acetylgruppe das *Dihydrochlorid des (4)-Imidazol-(3)aminobutanon-(2)* erhalten, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ (VI); Prismen vom F. 205—206°; Ausbeute 60%. Der Rückstand, der daneben noch Aminoacetonderivv. enthält, gab die Diazork. u. mit Alkali ein Pyrazinderiv. — Mit *Tryptophan* wurde ein gelbes, in W. mäßig l. Öl erhalten; mit Br-W. starker gelber Nd., mit Jod u. NaOH tief weinrote Färbung mit nur geringer CHJ_3 -Bldg. FEHLINGSche Lsg. wird reduziert unter Entw. eines indolartigen Geruchs. Mit Glyoxylsäure zuerst rote, dann olivgrüne Färbung. Mit Phenylhydrazin wird das Phenylhydrazon eines Acetylderiv. des zu erwartenden Ketons, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (vgl. VII) gebildet; aus wenig Bzl. Krystalle nach Zusatz von PAe., wl. in W., ll. in den organ.

Lösungsmm. mit Ausnahme von PAc. (Journ. biol. Chemistry 78. 745—56. New York, Scarborough-on-Hudson a. Med. Clin., Presbyt. Hosp., Columbia Univ.) LOHMANN.

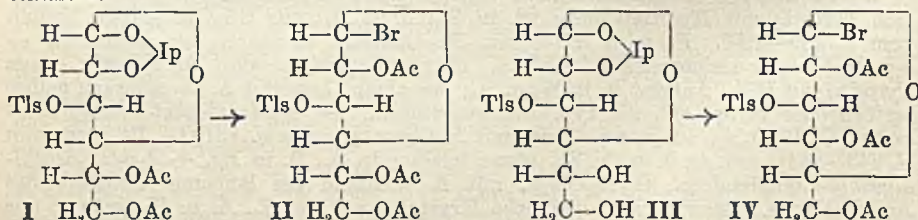
H. D. Dakin und Randolph West, *Einige aromatische Derivate von substituierten Acetylaminoacetonen*. (Vgl. vorst. Ref.) Darst. von aromat. Derivv. von Acetylaminoketonen, die durch Erwärmen von *Phenyl- α -aminoessigsäure*, *Phenylalanin* u. *Tyrosin* mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid hergestellt waren (vgl. C. 1928. II. 1667).

Versuche. *α -Phenyl- α -acetaminoacetoxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus α -Phenyl- α -acetaminoacetone mit Hydroxylaminhydrochlorid u. $NaHCO_3$, perlmutterartige Krystalle, swl. in W., mäßig l. in A.; F. 152°. Nach Red. in alkoh. Lsg. mit Na + Essigsäure wurde eine Base mit stark depressor. Wrkg. erhalten. — *4-Phenyl-5-methylimidazol*, $C_{10}H_{10}ON_2$, aus α -Phenyl- α -aminoacetonehydrochlorid beim Erwärmen mit K-Cyanat; Rosetten vom F. 287—289°; fast unl. in W. u. in Na_2CO_3 . Mit Diazosalzen entsteht in Na_2CO_3 -Lsg. nur schwach gelbe Färbung. — *4-Phenyl-5-methyl-2-thiolimidazol*, $C_{10}H_{10}N_2S$, aus α -Phenyl- α -aminoacetonehydrochlorid beim Erwärmen mit K-Rhodanid; swl. in h. W. u. A., aus letzterem dünne glänzende Platten; geringe Verfarbung bei 250°, F. unscharf bei 290—295°. Mäßig starke orangegelbe Färbung mit alkal. Diazosalz. Diese u. die vorst. Verb. sind wahrscheinlich ident. mit den von BEHR-BREGOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 1515) aus dem isomeren Amidoäthylphenylketonehydrochlorid erhaltenen Verb. — *α -Benzyl- α -aminoacetonehydrochlorid*, $C_{10}H_{13}ON \cdot HCl$, aus dem Acetylderiv. (aus Phenylalanin) durch Erhitzen mit 10%_{ig}. HCl; hexagonale Plättchen vom F. 130°; ll. in W. u. A. — *2,5-Dibenzyl-3,6-dimethylpyrazin*, $C_{20}H_{20}N_2$, aus vorst. Verb. mit konz. NH_3 ; aus sehr wenig A. Platten u. Nadeln vom F. 92—94°; wl. in W., ll. in A. u. Ä., weniger l. in PAc. Die Base ist mit Wasserdampf flüchtig u. hat einen hyazinthenartigen Geruch; der Dampf bläut rotes Lackmuspapier. Das Hydrochlorid ist ll. in W. u. ist in HCl gelb gefärbt. Pikrat u. Hg-Salz krystallisieren in Nadeln. — *4-Benzyl-5-methylimidazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$, aus α -Benzyl- α -aminoacetone mit K-Cyanat; wl. in W.; Schwärzung bei etwa 250°, bildet bei etwa 270° eine schwarze M.; kaum Diazork. — *4-Benzyl-5-methyl-2-thiolimidazol*, $C_{11}H_{12}N_2S$, aus α -Benzyl- α -aminoacetonehydrochlorid mit K-Rhodanid; seidige opake Nadeln vom F. 279—280° mit Schwärzung 1—2° vor dem F.; swl. in W.; geringe Diazork., die aber nach Oxydation der Thiolgruppe mit $FeCl_3$ sehr stark wird. — *α -p-Oxybenzyl- α -acetaminoacetoxim*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, aus p-Oxybenzylacetaminoacetone (aus Tyrosin) mit Hydroxylamin; wl. in W., ll. in A.; aus CH_3OH seidige Nadeln vom F. 189—190°. Es wird leicht mit Na-Amalgam in saurer Lsg. reduziert. — *α -p-Oxybenzyl- α -aminoacetonehydrochlorid*, durch Hydrolyse des Acetylderiv. (aus Tyrosin) mit HCl. Äußerst ll. in W. u. A.; aus alkoh. Lsg. mit Ä. als schwach gelber zerfließender Sirup, gab die typ. Aminoacetone-rrk. — *4-p-Oxybenzyl-5-methylimidazol*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, aus vorst. Verb. mit K-Cyanat; aus wss. CH_3OH Prismen vom F. 243—244°; swl. in k. u. h. W., etwas leichter in A., ll. in Eg. — *4-p-Oxybenzyl-5-methyl-2-thiolimidazol*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, mit K-Rhodanid bei längerem Erhitzen des Aminoacetone. Ganz schwach gelbliche Krystalle, swl. in W., A. u. Essigsäure; aus CH_3OH säulenförmige Prismen; Schwärzung bei etwa 260°, F. unscharf bei 273—275°. Die Verb. kann leicht durch Lösen in $NaOH$ u. Fällen mit Essigsäure gereinigt werden. In alkoh. Lsg. zuerst blutrote Färbung mit Goldchlorid, die in einen schmutzigen grauen Nd. übergeht. Wss. Jodlsg. wird zuerst entfärbt, mit einem Überschuß entsteht dann ein schokoladenbrauner, bald schwarz werdender Nd. Das S-freie Imidazol (wahrscheinlich *4-p-Oxybenzyl-5-methylimidazol*) wird beim Kochen mit $FeCl_3$ in 50%_{ig}. alkoh. Lsg. als sahnige weiße M. erhalten, swl. in W., Na_2CO_3 -Lsg., A. u. Essigsäure; bis 290° nur geringe Schwärzung. — *2,5-p-Dioxybenzyl-3,6-dimethylpyrazin*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$, aus α -p-Oxybenzyl- α -aminoacetonehydrochlorid beim Stehen mit NH_3 über Nacht; leichtes Pulver beim Fällen der Lsg. in $NaOH$ mit CO_2 ; löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, l. in w., nicht zu verd. HCl; gibt mit HNO_3 keinen Amino-N. (Journ. biol. Chemistry 78. 757—64. New York, Scarborough-on-Hudson a. Mod. Clin., Presbyt. Hosp., Columbia Univ.) LOHMANN.

F. Fischler und R. Boettner, *Über Alkalisplaltung von Pentosen*. Läßt man eine 1%_{ig}. Lsg. von *l-Arabinose* oder *Xylose* zu einer sd. Lsg. von $\frac{1}{25}$ -mol. Na_2CO_3 , die einen Zusatz von 4—6% Na_2SO_3 hatte, fließen, so erhält man im Destillat ein Gemisch von *Methylglyoxal* u. *Glykolaldehyd*, dessen Osazon bei 154—160° schm. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. + W. gelingt die Trennung des Osazongemisches. Aus 70—75%_{ig}. A. krystallisiert *Glykolaldehydosazon*. Abgerundete 4-teilige Plättchen,

F. 179—181°. Aus 40—45%₀ig. A. krystallisiert Methylglyoxalaldehydosazon vom F. 145°. Aus 80%₀ig. A. schied sich eine geringe Menge eines nicht identifizierbaren Osazons vom F. 244° ab. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, CH_2CHO u. $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ waren abwesend. Im Mittel ergaben sich auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$ Glykolaldehydosazon $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{6}$ Methylglyoxalosazon. Unter Voraussetzung einer γ -Oxydbindung der Arabinose erklärt sich das Auftreten der Spaltprod. durch die Annahme, daß sich die Anhydridform zunächst zu Natrium-arabinosat, $\text{HOC}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{NaO})\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aufspaltet, welche in Glykolaldehyd u. Glycerinaldehyd zerfällt, wovon letzteres sich in Dioxyaceton umlagert, das bei der Dest. Methylglyoxal liefert. Da Glykolaldehyd weniger flüchtig ist wie Methylglyoxal, findet man im Destillat die beiden Spaltlinge nicht in äquimolekularer Menge. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 264—69. München, Univ.) GUGGENHEIM.

Heinz Ohle und Heinz Erlbach, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte*. XII. Mitt. *Über die Umlagerung der Sauerstoffbrücke bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Acylderivate der Monoacetonglucose*. (XI. vgl. C. 1928. II. 644.) Die Umsetzung der 3-p-Toluolsulfo-5,6-diacetylmonoacetonglucose (I) mit HBr-Eg. führt zu einem 3-p-Toluolsulfotriacetylglucosyl-1-bromid (II) das verschieden ist von derjenigen Verb., die FREUDENBERG u. IVERS (C. 1922. I. 1197) aus der 3-p-Toluolsulfodiacetonglucose (III) nach der gleichen Methode gewonnen haben. Bei der Umsetzung von I ist eine Verlagerung der Sauerstoffbrücke in erheblichem Umfang ausgeschlossen, weil das Hydroxyl 5 nicht mehr als solches vorhanden, sondern durch Acetyl verschlossen ist. Demnach muß das Isomere von FREUDENBERG u. IVERS (IV) pyroide Struktur besitzen. Beim Übergang der 3-p-Toluolsulfomono- bzw. -diacetonglucose in IV tritt also eine Ringerweiterung ein. Weiter geht daraus hervor, daß bei der Umsetzung der 3-p-Toluolsulfomonoacetonglucose mit HBr-Eg. die Acetylierung der freien OH-Gruppen viel langsamer erfolgt, als die Bldg. der neuen Glucoseformen. Da die Abspaltung des Acetons sehr rasch vor sich geht, muß man annehmen, daß als erstes Zwischenprod. die 3-p-Toluolsulfoglucose-(1,4) bzw. das entsprechende Glucosyl-1-bromid auftritt. Dieses wird sich ins Gleichgewicht setzen mit anderen unter den Versuchsbedingungen möglichen Modifikationen der 3-p-Toluolsulfoglucose, die alsdann acetyliert werden, sofern sie nicht anderen Nebenrkk. anheim fallen. Vff. erörtern dann die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Methode die relative Festigkeit der verschiedenen Ringstrukturen eines Zuckers u. seiner Deriv. zu bestimmen.



Versuche. 3-p-Toluolsulfo-5,6-diacetylmonoacetonglucose, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{S}$, aus 3-p-Toluolsulfomonoacetonglucose mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 36°. Aus A. mit Bzn., dann aus A. Krystalle vom F. 85—86°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16,96'$ (Chlf.; $c = 5,60$). Bei der ersten Darst. der Substanz wurden Krystalle vom F. 78,5° erhalten, deren F. durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht werden konnte. Nach längerem Aufbewahren im Exsikkator steigt der F. allmählich an. Bei der alkal. Verseifung wird Monoacetonglucose zurückgewonnen. — 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl-d-glucosyl-1-bromid, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{BrS}$, aus vorst. Verb. mit HBr-Eg.; aus wenig Aceton mit W. Krystalle vom F. ca. 140° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +198,9'$ (Chlf.; $c = 4,056$). — 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl- β -methylglucosid-(1,4), $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{S}$, aus vorst. Verb. mit CH_2OH u. Ag_2CO_3 . Aus A., F. 128° (im Original irrtümlich mit 218° angegeben), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -64,25'$ ($c = 1,323$). — 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetylglucose-(1,4), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{S}$, aus 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetylglucosyl-1-bromid mit viel Aceton u. W. Aus Bzl. Krystalle vom F. 129,5°. Es liegt die α -Form vor; denn die Verb. zeigt abklingende Mutarotation. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +62,97' \rightarrow +40,65'$ (Chlf.); $c = 4,748$. — 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetylglucose-(1,5), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{S}$, aus 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetylglucosyl-1-bromid mit Aceton u. feuchtem Ag_2CO_3 . Aus Bzl. Krystalle vom F. 178,5—179°. Es liegt offenbar die β -Form vor; denn sie zeigt ansteigende Mutarotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} =$

+40,11° → +51,48° (Chlf.; $c = 4,662$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1870 bis 1875.)

OHLE.

Heinz Ohle, Heinz Erlbach und Kurt Vogl, Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte. XIII. Mitt. *Über das Verhalten vollständig acylierter Derivate der Monoacetonglucose gegen Bromwasserstoff-Eisessig.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Wie bereits früher ausgeführt (vgl. VII. Mitt., C. 1926. II. 2556), sind die bei der Umsetzung von Derivv. der Monoacetonglucose mit HBr-Eg. eintretenden Rkk. nicht beschränkt auf die Bldg. von ringisomeren Glucosyl-1-bromiden, sondern es entstehen nebenher noch Substanzen, in denen das Br fester gebunden ist, vermutlich am C-Atom 4, u. die Veranlassung geben zum Auftreten der charakterist. Farbrrk. von gelb über rot nach violett u. blau. In der Hoffnung, derartige Verbb. bei geeigneten Beispielen isolieren zu können, wurden die völlig acetylierten Derivv. der Monoacetonglucose untersucht, weil in diesen Verbb. ein Umspringen der Sauerstoffbrücke ausgeschlossen ist u. dadurch die Vielseitigkeit der Rk.-Möglichkeiten wesentlich eingeschränkt wird. Dies glückte jedoch nicht; dagegen zeigte sich, daß das Eintreten dieser Nebenrk. von der Natur u. Stellung der Acylgruppen abhängig ist. Nach dem Ausfall der HBr-Eg.-Rk. kann man die bisher untersuchten Derivv. der Monoacetonglucose in 2 Gruppen einordnen. Zur ersten Gruppe, deren Vertreter die Farbrrk. zeigen u. Nebenprodd. mit fest gebundenem Br geben, gehören: 3-Benzoylmonoacetonglucose, 3-Benzoyldiacetonglucose, 3-p-Toluolsulfomonoacetonglucose, 3-p-Toluolsulfodiacetonglucose, 6-Benzoylmonoacetonglucose, 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose, 6-p-Toluolsulfodiacetonglucose (vgl. X. Mitt., C. 1928. II. 644), 5-p-Toluolsulfo-6-benzoylmonoacetonglucose, 5,6-Di-p-toluolsulfomonoacetonglucose, Triacetylmonoacetonglucose, Tribenzoylmonoacetonglucose. Zur 2. Gruppe, deren Vertreter weder die Farbrrk. noch Verbb. mit fest gebundenem Br geben, gehören: 3-p-Toluolsulfo-5,6-dibenzoylmonoacetonglucose, 3,5-Di-p-toluolsulfo-6-benzoylmonoacetonglucose, Tri-p-toluolsulfomonoacetonglucose, 5-p-Toluolsulfo-3,5-anhydromonoacetonglucose. Eine Mittelstellung nimmt die 3-p-Toluolsulfo-5,6-diacetylmonoacetonglucose ein, insofern als hier noch Verfärbung der HBr-Eg.-Lsg. nach braunrot eintritt. Bei der Einw. von HBr-Eg. auf die 3 erstgenannten Glieder der 2. Gruppe kristallisieren die entsprechenden Glucosyl-1-bromide direkt aus der Lsg. aus, u. die Umsetzung scheint fast quantitativ zu sein. Daraus geht hervor, daß es gelingt, durch geeignete Veresterung die furoide Struktur von Glucosederivv. derart zu stabilisieren, daß die Nebenrk., die in der Öffnung der Sauerstoffbrücke u. Bindung von Br am C-Atom 4 besteht, vollkommen ausbleibt.

Da diese Unterss. einige zusammengehörige Derivv. der furoiden Glucose geliefert hatten, wurde die Frage geprüft, ob das Gesetz der opt. Superposition auf diese Verbb. angewendet werden kann. Für die α - u. β -Formen der völlig acetylierten Methylactolide der Monosaccharide hat HUDSON (C. 1926. II. 1012) die Beziehung nachgewiesen: $M_\alpha - M_\beta = 2 A_{Me}$ (M_α u. M_β = Molekulardrehungen der α - u. β -Form, A_{Me} = Drehung des C-Atoms 1 der acetylierten Methylactolide). Analog gilt nach HUDSON für ein zusammengehöriges Paar von völlig acyliertem α -Glucosyl-1-bromid u. β -Methylglucosid die Beziehung: $M_{Br} - M_{Me} = +A_{Br} + A_{Me}$ (M_{Br} = Molekulardrehung des Bromkörpers, M_{Me} = Molekulardrehung des Glucosids, A_{Br} = Drehung des C-Atoms 1 im Bromkörper). Die Differenz der Molekulardrehungen für ein zusammengehöriges Paar von α -Bromkörper u. β -Methylglucosid muß also eine konstante Größe sein. Diese Gleichung wird jedoch nur dann erfüllt sein, wenn A_{Br} u. A_{Me} unabhängig sind von der Konst. des anderen Glucoseteils, das die C-Atome 2—6 umfaßt. Ferner hat diese Formel zur Voraussetzung, daß auch die Molekulardrehungen dieses 2. Glucoseteiles unabhängig davon sind, welche Gruppen am C-Atom 1 stehen. Aus der folgenden Tabelle, in der das bisher vorhandene Material zusammengestellt ist, geht nun deutlich hervor, daß die Beziehung $M_{Br} - M_{Me} = \text{const.}$ nicht erfüllt ist, u. daß die von HUDSON stillschweigend gemachten Voraussetzungen nicht zutreffen. *Die Gültigkeit des Gesetzes der opt. Superposition ist also beschränkt auf Verbb. gleicher Konst.,* also auf Isomere, die sich lediglich ster. unterscheiden. Aus der unzulässigen Anwendung des Gesetzes der opt. Superposition erklären sich auch die in letzter Zeit verschiedentlich beobachteten Unstimmigkeiten zwischen berechneter u. gefundener Drehung von Zuckerderivv. (vgl. z. B. SCHLUBACH, STADLER u. WOLF, C. 1928. I. 1949). Schließlich ist eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit hervorzuheben, welche die *tetraacylierten Derivv. der Glucose mit freier 1-ständiger Hydroxylgruppe* betrifft. Während bei den pyroiden Formen dieser Verbb. die Abkömmlinge der

β-Reihe die größere Krystallisationsfähigkeit u. geringste Löslichkeit aufzuweisen scheinen, kommen bei den Verbb. vom furoiden Typus diese Eigg. den *α*-Modifikationen zu (Tabelle im Original).

Differenz der Mol.-Drehungen der zusammengehörigen Paare von *α*-Glucosyl-1-bromid u. *β*-Methylglucosid.

Stammkörper	$M_{Br} - M_{Me}$
1) 2,3,4,6-Tetracetyl-glucose	+ 88 500
2) 2,3,4-Triacetyl-6-bromglucose	+ 88 600
3) 2,3,4,6-Tetrabenzoyl-glucose	+ 45 000
4) 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-glucose	+ 95 200
5) 3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl-glucose	+ 134 500
6) 2-Acetyl-3,5-di-p-toluolsulfo-6-benzoyl-glucose	+ 112 000
7) 2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo-glucose	+ 100 709

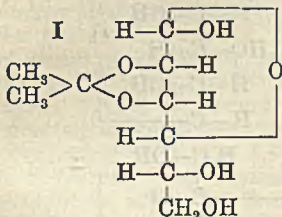
Versuche. *Tri-p-toluolsulfomonoaceton-d-glucose*, $C_{30}H_{34}O_{12}S_3$, aus Monoaceton-glucose mit p-Toluolsulfochlorid (3 Moll.) in Pyridin bei 36°. Neben großen Mengen *Di-p-toluolsulfomonoaceton-glucose*. Trennung der beiden Verbb. durch Ä. Die Triverb. krystallisiert aus A., der etwas Ä. enthält, in Nadeln vom F. 95—96°, $[\alpha]_D^{19} = -5,15^{\circ}$ (Chlf.; $c = 12,12$). — *2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo-d-glucosyl-1-bromid-⟨1,4⟩*, $C_{29}H_{31}O_{12}BrS_3$, aus vorst. Verb. mit HBr-Eg. Aus Bzl. Krystalle mit 1 Mol. Bzl. vom F. 106,5—108° (Zers.). Ausbeute ca. 70% der Theorie. Die benzolfreie Verb. erhält man durch Fällen der Bzl.-Lsg. mit viel Ä. F. 124—125°. Für das benzolhaltige Präparat $[\alpha]_D^{20} = +114,5^{\circ}$ ($c = 4,928$), für die benzolfreie Verb. $[\alpha]_D^{19} = +124,5^{\circ}$ ($c = 3,02$). Beide Drehungen in Chlf. — *2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo-β-methylglucosid-⟨1,4⟩*, $C_{30}H_{34}O_{13}S_3$, aus absol. A., F. 129,5°, $[\alpha]_D^{20} = -8,9^{\circ}$ (Chlf.; $c = 6,21$). — *2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfoglucose-⟨1,4⟩*, $C_{29}H_{32}O_{13}S_3$, aus Bzl., F. 117—118°, $[\alpha]_D^{20} = +51,09^{\circ} \rightarrow 37,2^{\circ}$ (Chlf.; $c = 4,972$). — *2-Acetyl-3,5-di-p-toluolsulfo-6-benzoyl-d-glucosyl-1-bromid-⟨1,4⟩*, $C_{29}H_{29}O_{11}BrS_2$, aus Bzl. F. 159 bis 160°, $[\alpha]_D^{20} = +156,6^{\circ}$ (Chlf.; $c = 3,996$). — *2-Acetyl-3,5-di-p-toluolsulfo-6-benzoyl-β-methylglucosid-⟨1,4⟩*, $C_{30}H_{32}O_{12}S_2$, aus A. kleine Täfelchen vom F. 105°, $[\alpha]_D^{20} = -4,16^{\circ}$ (Chlf.; $c = 3,85$). — *2-Acetyl-3,5-di-p-toluolsulfo-6-benzoyl-d-glucose-⟨1,4⟩*, $C_{29}H_{30}O_{12}S_2$, aus Bzl. F. 139°, $[\alpha]_D^{20} = +69,2^{\circ} \rightarrow +46,33^{\circ}$ (Chlf.; $c = 4,986$). — *2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-d-glucosyl-1-bromid-⟨1,4⟩*, konnte nicht rein erhalten werden, da außerordentlich empfindlich. — *2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-β-methyl-d-glucosid-⟨1,4⟩*, $C_{30}H_{30}O_{11}S$, aus A. Nadelchen vom F. 132,5°, $[\alpha]_D^{20} = -74,3^{\circ}$ (Chlf.; $c = 4,266$). — *2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-d-glucose-⟨1,4⟩*, $C_{29}H_{28}O_{11}S$, aus Toluol Krystalle vom F. 122°, $[\alpha]_D^{20} = +3,55^{\circ} \rightarrow -20,52^{\circ}$ (Chlf.; $c = 3,118$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1875—85. Berlin, Univ.) OHLE.

Karl Freudenberg, Walter Dürr und Heinrich von Hochstetter, *Zur Kenntnis der Acetonzucker*. XIII. Die Hydrolyse einiger Disaccharide, Glucoside und Acetonzucker. (XII. vgl. C. 1927. II. 1017.) Vff. werfen die Frage auf, inwieweit die Aceton-derivv. der Monosaccharide zur Synthese von Disacchariden geeignet sind. Da bei dieser Aufbaumethode zuerst die Acetonverbb. der Disaccharide erhalten worden, kommt es bei der Darst. der freien Disaccharide darauf an, ob zwischen der Ablösgeschwindigkeit des Acetons u. der Hydrolysegeschwindigkeit der Disaccharidbindung genügend große Unterschiede bestehen. Da bisher einheitliche Messungen über die Hydrolysegeschwindigkeit von Disacchariden u. einfachen Glucosiden fehlen, werden dieselben nachgeholt.

I. Inversionskonstanten von Disacchariden und Glucosiden. Die Messungen wurden mit 0,2-n. Zuckerlsgg. (auf W.-freie Disaccharide bezogen) u. n. H_2SO_4 ausgeführt, die im Verhältnis 1:1 gemischt sind. Versuchstemp. 70°. Die Drehung wird bei 18° gemessen. Schwierigkeiten bestanden nur bei der Turanose (Glucosido-*α*-fructose). Die Melizitose (Glucosido-6-glucosido-1-fructose) wurde erst bei 18° zur Abspaltung der in Rohrzuckerbindung vorliegenden Glucose, dann wie üblich bei 70° hydrolysiert. Bei den untersuchten Disacchariden u. Glucosiden wurden folgende Werte von $k \cdot 10^4$ gefunden: *Glucosido-β-6-galaktose* 2,2, *Cellulose* (Glucosido-*β*-4-glucose) 3,4, *Turanose* (Glucosido-*α*-6-fructose) 4,2, *Maltose* (Glucosido-*α*-4-glucose) 6,0, *Milchzucker* (Galaktosido-*β*-4-glucose) 7,2, *Galaktosido-β-6-galaktose* 10,2, *Melibiose* (Galaktosido-*α*-6-glucose) 5,6, *β-Methylglucosid* 1,7, *α-Methylglucosid* 0,7, *β-Benzylglucosid* 1,9, *β-Phenylglucosid* 13,7, *α-Phenylglucosid*

37,0, β -Methylgalaktosid 7,5, α -Methylgalaktosid 4,6, 1,2-Monoaceton-glucose 3100; $k = 1/t \ln(a-b)/(a-c)$ (a = Enddrehung, b = Anfangsdrehung, gegebenenfalls nach beendeter Mutarotation, c = Drehung nach der Zeit t). Merkwürdig ist, daß die α -Glucoside, Maltose u. Turanose rascher gespalten werden als die β -Glucoside, Cellobiose u. Glucosido- β -6-galaktose, während bei α - u. β -Methylglucosid die Reihenfolge umgekehrt ist. Beim α - u. β -Phenolglucosid entspricht sie wieder den Disacchariden.

II. Spaltung der Acetonzucker. (Mit W. Jacobi u. E. Gärtner.) Die *Monoaceton-glucose* wird viel leichter gespalten als die Disaccharide u. Glucoside. Die Spaltung der übrigen Acetonzucker verläuft so rasch, daß sie auf andere Weise bestimmt werden mußte: $\frac{1}{1000}$ Mol. des Acetonzuckers wurde in 100 ccm einer Pufferlsg. gekocht, das Aceton abdest. u. im Destillat nach MESSINGER-KOLTHOFF bestimmt. Die Pufferlsgg. wurden mit Biphthalat bereitete u. auf $pH = 3,6-4,4$ bei 20° eingestellt. Von den untersuchten Acetonzuckern zeigt die *Monoaceton-glucose* die geringste Hydrolysegeschwindigkeit. Die der *Diacetongalaktose* ist ungefähr von gleicher Größe. Der Unterschied in der Rk.-Geschwindigkeit der beiden Acetongruppen ist nicht erheblich, so daß es nicht gelingt, durch partielle Hydrolyse zu einer *Monoaceton-galaktose* zu gelangen. Reine *Diacetongalaktose* ist unbegrenzt haltbar. *Monoaceton-galaktose* bildet sich bei ihrer Aufbewahrung nicht (vgl. dazu P. A. LEVENE, G. M. MEYER, C. 1926. I. 349). Dagegen bildet sie sich in unreinen Präparaten, besonders bei der Dest. vermutlich durch Anwesenheit einer Spur von Mineralsäuren. Auch bei der Darst. der *Diacetongalaktose* entsteht nebenher die *Monoacetonrhamnose*



wird ca. 10-mal so schnell gespalten wie *Monoaceton-glucose*. Auch die Hydrolysegeschwindigkeit der *Diacetonmannose* ist von gleicher Größenordnung. Ihre Konstante zeigt aber einen weitaus stärkeren Gang als bei der *Diacetongalaktose*. Es ließ sich daher eine *Monoacetonmannose* (I) als Acetylderiv. abfangen. I reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Aus der *Diaceton-glucose* wird die 5,6-Isopropylidengruppe ca. 40-mal schneller abgelöst als die in 1,2-Stellung befindliche. — Bei $pH = 3,0$ (k. gemessen) u. 100° werden die Aceton-

verb. der Glucose u. Galaktose in 2 Stdn. völlig zerlegt, während die untersuchten Disaccharide und Glucoside unter diesen Bedingungen beständig sind.

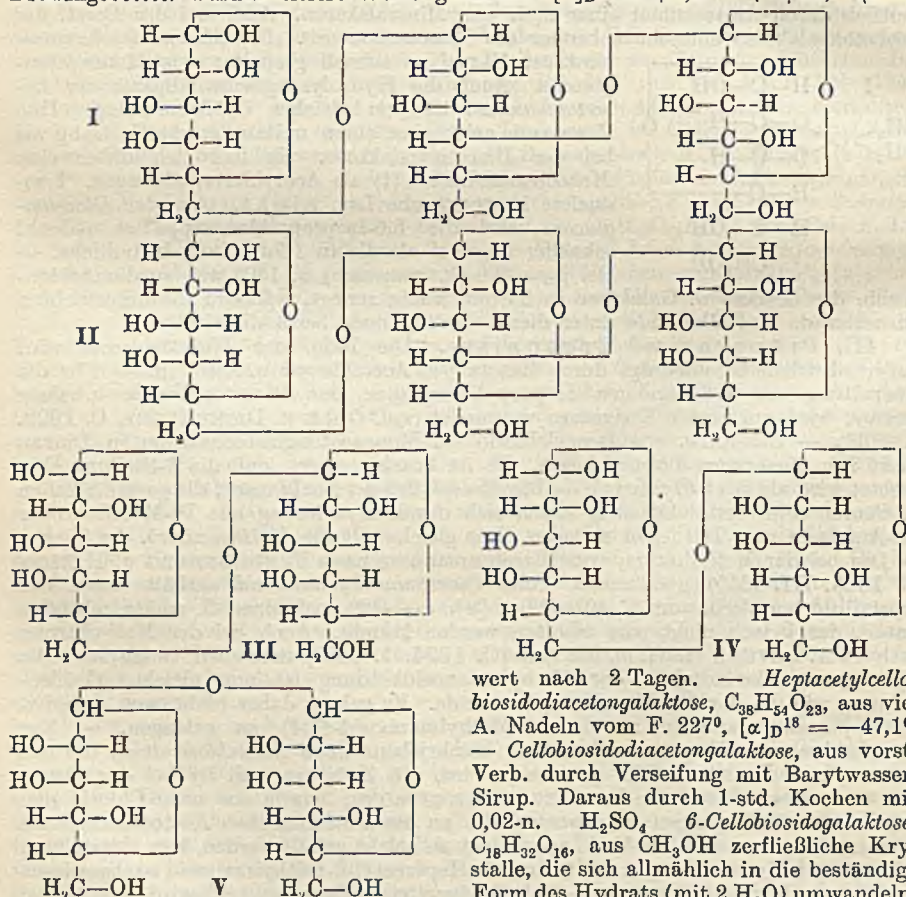
III. Präparative Ergebnisse. Die Bldg. der *Diacetonglucose* wird außerordentlich beschleunigt durch Zusatz von Acetaldehyd u. Acetalen. — Für die Abspaltung der 5,6-ständigen Isopropylidengruppe der *Diacetonglucose* u. ihrer Deriv. wird am besten Essigsäure verwendet (vgl. OHLE u. DICKHÄUSER, C. 1926. I. 2188). — Die Einw. von Benzylchlorid auf *Monoaceton-glucosenatrium* in Dioxan führt zur *Monoaceton-3-benzylglucose*. Es ist beachtenswert, daß die 3-Stellung eher besetzt wird als das 6-Hydroxyl. — Die *Benzyläther der Zuckerarten*, die gegen Alkalien u. Säuren sehr beständig sind, lassen sich durch Hydrierung mit Pt-Metallen oder Na-Amalgam zum Teil leicht zerlegen. Das gleiche gilt für die *Benzalverb. der Zucker*. — Das bei der Methylierung von *Diacetonmannose* nach FREUDENBERG u. HIXSON (C. 1923. III. 1555) entstehende rohe *Diacetonmethylmannosid* enthält neben der kristallisierten Verb. vom F. $40-41^\circ$ u. $[\alpha]_D = -42^\circ$ noch einen fl. rechtsdrehenden Anteil, der jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Auch bei der Methylierung nach P. A. LEVENE u. G. M. MEYER (C. 1924. I. 2508) entstehen Gemische. Die Hydrolysegeschwindigkeit der *Methylmannosid*-bindung ist von gleicher Größenordnung wie die der furoiden *Methylglucoside*. Es gelang daher nicht, von dem *Diaceton- β -methylmannosid* zu dem β -*Methylmannosid*-(1,4) zu gelangen. — Zur Entscheidung der Frage, ob die früher beschriebene neue *Acetochlormaltose*, die aus *Octacetylmaltose* mit A.-HCl gewonnen wird, ein Zwischenprod. ist bei der Darst. der *Acetochlormaltose* von FISCHER u. ARMSTRONG, wurde das neue Chlorid den gleichen Rk.-Bedingungen unterworfen, die zu der FISCHERSchen *Acetochlormaltose* führen. Dabei konnte diese Verb. zwar nicht als solche gefaßt werden, ihre Entstehung jedoch durch Umwandlung u. Isolierung als *Heptacetyl- β -methylmaltosid* nachgewiesen werden. — Das aus dem neuen Chlorid bereitete *Methylmaltosid* wird bereits bei $pH = 4,8$ u. 20° in 20 Stdn. zu 74% gespalten, ist also außerordentlich unbeständig.

IV. Präparate. *Diacetat der Monoaceton-3-benzylglucose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$. 1. (Mit H. vom Hove.) Aus *Benzyl-diacetonglucose* mit W.-haltigem Eg. 2 Stdn. bei 100° , Abdestillieren der Lösungsm. im Vakuum u. Acetylierung des Rückstandes in

Pyridin. 2. (Mit A. Noë.) Aus Monoacetonglucosenatrium in Dioxan mit Benzylchlorid 6 Stdn. bei 70° u. Acetylierung des Rk.-Prod. in Pyridin. Aus CH₃OH, F. 119 bis 119,5°, $[\alpha]_D = -53^\circ$ (C₂H₅Cl₄). Die Monoaceton-3-benzylglucose krystallisiert nicht. — *Monoaceton-3-methylglucose*, C₁₀H₁₈O₆, aus der Diacetonverb. nach dem Eisessigverf., Sirup vom Kp. 173—175°. *Dibenzoat*, C₂₄H₂₆O₈, nach der Pyridinmethode; aus A. Krystalle vom F. 81—82°. — *Triacetylmonoacetonmannose* (mit E. Gärtner), C₁₅H₂₂O₈, aus CH₃OH mit W., F. 59°, $[\alpha]_D = +49,9^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1735—43.) OHLE.

Karl Freudenberg, Anton Wolf, Erich Knopf und Syed H. Zaheer, Zur Kenntnis der Acetonzucker. XIV. *Synthesen weiterer Di- und Trisaccharide aus Galaktose, Glucose und Mannose.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Acetonverb. der Galaktose u. Mannose sowie der geeigneten Acetohalogenzucker als zweiter Komponente stellen Vff. folgende Disaccharide dar: *Cellobiosido-β-6-galaktose-α* (I), *Lactosido-β-6-galaktose* (II), *Galaktosido-β-6-galaktose-β* (III), *Mannosido-6-galaktose-α* (IV) u. *Mannosido-1-mannose* (V). II u. V sind amorph. Bis auf V geben alle Zucker krystallisierende Osazone. Die Berechnung der opt. Drehung nach dem Prinzip der opt. Superposition führt hier zu widersprechenden Ergebnissen.

Präparate. *Glucosido-β-6-galaktose-β.* Bei Wiederholung der früheren Drehungsbest. wurden tiefere Werte gefunden. $[\alpha]_D^{18} = +1,6^\circ \rightarrow +13,9^\circ$ (End-



wert nach 2 Tagen. — *Heptacetylcellobiosidodiacetongalaktose*, C₃₈H₅₄O₂₃, aus viel A. Nadeln vom F. 227°, $[\alpha]_D^{18} = -47,1^\circ$.

— *Cellobiosidodiacetongalaktose*, aus vorst. Verb. durch Verseifung mit Barytwasser. Sirup. Daraus durch 1-std. Kochen mit 0,02-n. H₂SO₄ *6-Cellobiosidogalaktose*, C₁₈H₃₂O₁₆, aus CH₃OH zerfließliche Krystalle, die sich allmählich in die beständige Form des Hydrats (mit 2 H₂O) umwandeln.

$[\alpha]_D^{19} = +22,9^\circ$ (für das Hydrat in W.), +24,6° (umgerechnet auf Anhydrid), $\rightarrow +9,25^\circ$ (Endwert nach 3 Stdn.; bezogen auf das Hydrat). — *Osazon*, C₃₀H₁₂O₁₄N₄, aus Aceton Krystalle vom F. 207° (Zers.). — *Heptacetylactosidodiacetongalaktose*, amorphes Pulver. — Daraus durch Verseifung mit Baryt *Lactosidodiacetongalaktose*,

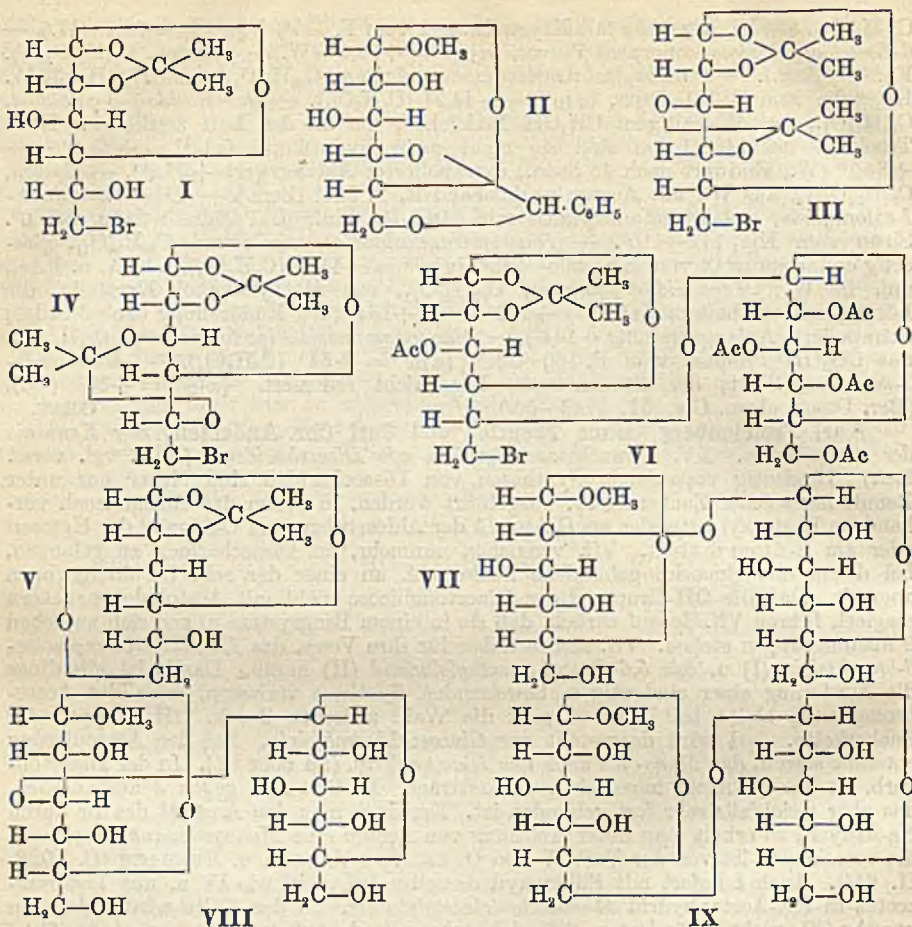
$C_{24}H_{40}O_{16}$, aus W. Krystalle mit Krystallwasser vom F. 117° , $[\alpha]_D^{18} = -39,8^{\circ}$ (W.). — *6-Lactosidogalaktose*, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{18} = +22,2^{\circ}$ (W.). — *Osazon*, $C_{30}H_{42}O_{14}N_4$, F. 211° (Zers.). — *Tetracetylgalaktosidodiacetongalaktose*, $C_{26}H_{38}O_{15}$, aus CH_3OH mit W. Krystalle vom F. $101-102^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = -44,7^{\circ}$ ($C_2H_5Cl_4$). — *Galaktosido- β -6-galaktose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus W.-haltigem CH_3OH Nadelchen, die an der Luft zerfließen. Nach Trocknen bei $115^{\circ}/1$ mm sind sie nicht mehr hygroskop. $[\alpha]_D^{17} = +25,1^{\circ} \rightarrow +34,1^{\circ}$ (W., Endwert nach 48 Stdn.; extrapoliertes Anfangswert $+23,2^{\circ}$). — *Osazon*, $C_{24}H_{32}O_9N_4$, aus W., mit Aceton nachbehandelt, F. 207° (Zers.). — *Diacetonnannose-1-chlorhydrin*, aus Diacetonmannose mit $SOCl_2$ in $CHCl_3$ u. Pyridin 6 Stdn. bei 0° . Sirup vom Kp. $112-115^{\circ}$. — *Diacetonnannosidodiacetongalaktose*, $C_{24}H_{38}O_{11}$, glasartig erstarrendes Öl vom Kp. $205-210^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = -44,6^{\circ}$ ($C_2H_5Cl_4$), l. in Ä. u. PAc., unl. in W. *Mannosido-6-galaktose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus Methylalkohol Krystalle, die Lösungsm. enthalten. $[\alpha]_D^{20} = +142^{\circ} \rightarrow +134^{\circ}$ (W., Enddrehung nach 3 Stdn.; extrapoliertes Anfangsdrehung $+144^{\circ}$). — *Diacetonnannosidodiacetonnannose*, $C_{24}H_{38}O_{13}$, aus CH_3OH Prismen vom F. $180-181^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = +84^{\circ}$ ($C_2H_5Cl_4$). — *Mannosido-1-mannose*, Sirup, der FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. $[\alpha]_D^{17} = +53^{\circ}$ (W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1743-50.)

OHLE.

Karl Freudenberg, Hans Toepffer und Carl Chr. Andersen, *Zur Kenntnis der Acetonzucker*. XV. *Versuche zur Synthese von Disacchariden*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Eindeutig verlaufende Synthesen von Disacchariden sind bisher nur unter Benutzung solcher Zuckerderiv. ausgeführt worden, in denen das einzige noch vorhandene Hydroxyl entweder am C-Atom 1 der Aldosen bzw. am C-Atom 2 der Ketosen oder am C-Atom 6 steht. Vff. versuchen nunmehr, zu Disacchariden zu gelangen, bei denen das glucosid. gebundene Zuckermol. an einer der sek. Carbinolgruppen angreift. Daß die OH-Gruppe 3 der Diacetonglucose nicht mit Acetohalogenzuckern reagiert, führen Vff. darauf zurück, daß sie in einem Ringsystem u. zugleich zwischen 2 Acetongruppen stehen. Vff. ziehen daher für ihre Verss. das *1,2-Monoacetonglucose-6-bromhydrin* (I) u. das *5,6-Benzal- α -methylglucosid* (II) heran. Damit ist allerdings die Forderung einer eindeutigen, beweisenden Synthese verlassen, denn der Acetobromglucose bleibt bei ihrem Angriff die Wahl zwischen 2 sek. OH-Gruppen der Zuckerkette. — I wird dargestellt aus *Glucose-6-bromhydrin*. Bei der Acetonierung entsteht sowohl das *Mono-* als auch das *Diacetonderiv.* (III oder IV). In der Diacetonverb. ist das Br-Atom ungem. reaktionsträge. Es läßt sich gegen J austauschen, das aber gleichfalls sehr fest gebunden ist. Erzwingt man den Austritt des Br durch Na-Äthylat, so erhält man unter Ablösung von Aceton eine *Monoacetanhydroglucose*, die verschieden ist von der Verb. V von OHLE, VON VARGHA u. ERLBACH (C. 1928. II. 644). Auch I liefert mit Silberoxyd dasselbe Anhydrid wie IV u. mit Thalliumacetat in Eg.-Acetanhydrid *Monoacetontriacetylglucose*. In der Kälte wird I dagegen von Ag_2CO_3 nicht verändert u. läßt sich daher mit Acetobromglucose zu einem *Tetracetylglucosidomonoacetonglucose-6-bromhydrin* kondensieren, das zwar nicht kristallisiert, aber ein kristallisiertes *Tetracetylglucosidomonoacetylglucose-6-bromhydrin* (vermutlich VI) liefert. Hier läßt sich das Br nicht mit Thalliumacetat gegen Acetoxy austauschen. Auch mit der entsprechenden Jodverb. gelingt diese Rk. nicht, vielmehr entsteht dabei das *acetylierte Glucosid einer Monoacetanhydroglucose*.

Was die Konst. der *Benzalmethylglucoside* anbelangt, so haben IRVINE u. SCOTT (Journ. ehem. Soc., London 103 [1913]. 575) wahrscheinlich gemacht, daß in ihnen das OH in Stellung 2 frei ist. Um zu sehen, ob auch die in Stellung 3 befindliche OH-Gruppe unbesetzt ist, haben Vff. die *3-Methylglucose* in ein sirupöses Gemisch ihres α - u. β -*Methylglucosides* verwandelt. Dieses liefert mit Benzaldehyd 2 Benzalderiv., die bei der Methylierung Verb. lieferten, die mit dem *Dimethylbenzal- α - bzw. - β -methylglucosid* ident. waren. In den nichtmethylierten Muttersubstanzen muß also auch das Hydroxyl 3 frei sein. Aus dem Benzal- α -methylglucosid wurde nun mittels Acetobromglucose das *Tetracetylglucosidobenzal- α -methylglucosid* erhalten u. dieses in Etappen zunächst zum *Glucosidobenzal- α -methylglucosid* u. zum *Glucosido- α -methylglucosid* (VII oder VIII) gespalten. Es ist verschieden von dem von HELFERICH u. BECKER (C. 1924. II. 2831) synthet. bereiteten α -Methylgentiobiosid (IX). Die Abspaltung des Methyls ist nicht gelungen. Zur Darst. des zugrunde liegenden Disaccharides eignet sich das Phenyl- oder Benzylglucosid.

Versuche. Die Acetodibromglucose wurde größtenteils nach dem Verf. von FISCHER u. ARMSTRONG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 833) dargestellt. Es liefert bessere Ausbeute als das Verf. von KARRER u. SMIRNOFF. Das daraus



bereitete Triacetylglucose-6-bromhydrin wird mit 5%ig. HBr bei Zimmertemp. zum *Glucose-6-bromhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$, verseift. Aus absol. A. Krystalle vom F. 134° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +86,9^\circ \rightarrow +48,95^\circ$ (W.); Enddrehung nach 18 Stdn.). Der kristallisierte Zucker liegt also in der α -Form vor u. liefert daher bei der Acetylierung in Pyridin das α -Tetracetylglucose-6-bromhydrin vom F. 171° . — *Diacetonglucose-6-bromhydrin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$, schwach gelbes Öl vom Kp.₁₋₂ 146° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +42,0^\circ$ (A.), swl. in W. — *Monoacetonglucose-6-bromhydrin*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Br}$, aus Bzl. Krystalle vom F. 87° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,1^\circ$ (W.), l. in Ä., ll. in W., swl. in PAc. — *Monoacetondiacetylglucose-6-bromhydrin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{Br}$, aus absol. A. Krystalle vom F. 115° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,11^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$). — Daraus mit Thalliumacetat u. Eg.-Acetanhydrid 8 Stdn. bei 155° *Monoacetontriacetylglucose* vom F. 72° . — *Monoacetonanhydroglucose*, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus Ä. Krystalle vom F. 126° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -27,1^\circ$ (W.). — *Tetracetylglucosidomonoacetomonoacetylglucose-6-bromhydrin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_{15}\text{Br}$, aus absol. A. Krystalle vom F. 161° , $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -63,6^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$). — *Diacetonglucose-6-jodhydrin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{J}$, aus der entsprechenden Br-Verb. mit NaJ in Aceton 5 Stdn. bei 100° . Öl vom Kp._{0,5} 110 bis 120° , das bald kristallisiert. Aus absol. A. F. 58° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +30,9^\circ$ (A.). — *Tetracetylglucosidomonoacetomonoacetylglucose-6-jodhydrin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_{15}\text{J}$, aus CH_3OH , F. 186° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -80,8^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$). — *Tetracetylglucosidomonoacetonanhydroglucose*, aus vorst. Verb. mit Thalliumacetat in CH_3OH 72 Stdn. bei 126° . Der anfallende Sirup wird in Pyridin reacetiliert. Aus absol. A., F. 106° .

Die Darst. der Benzalmethylglucoside wurde mit ZnCl_2 als Katalysator bei Zimmertemp. ausgeführt. Dabei entsteht fast ausschließlich das *Benzal- α -methyl-*

glucosid vom F. 162—163°. Benzal- β -methylglucosid, $C_{14}H_{18}O_6$, aus W., F. 205°. — Dimethylbenzal- α -methylglucosid, F. 122—123°. — Dimethylbenzal- β -methylglucosid, $C_{16}H_{22}O_6$, F. 134°, $[\alpha]_D^{23} = -61,0^\circ$ (A.). Benzal-3-methyl- α -methylglucosid, $C_{14}H_{20}O_6$, aus W. F. 133°, $[\alpha]_D^{22} = +49,1^\circ$ ($C_2H_5Cl_4$). — Benzal-3-methyl- β -methylglucosid, F. 164°, $[\alpha]_D^{22} = -39,1^\circ$ ($C_2H_5Cl_4$), unl. in sd. W. — Tetracetylglucosidobenzal- α -methylglucosid, $C_{28}H_{36}O_{15}$, aus CH_3OH feine Nadeln vom F. 232°, $[\alpha]_D^{21} = +47^\circ$ (Chlf.). — Glucosidobenzal- α -methylglucosid, $C_{20}H_{26}O_{11}$, aus vorst. Verb. nach ZEMPLEN (C. 1926. II. 556). Aus W. oder 50%ig. CH_3OH feine biegsame Nadeln vom F. 245°. — Glucosido- β -2- oder -3- α -methylglucosid, $C_{12}H_{14}O_{11}$, aus vorst. Verb. mit 1%ig. HCl 1 Stde. auf 100° unter CO_2 . Aus CH_3OH lange verfilzte Nadeln vom F. 252° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = +62,1^\circ$ (W.). Von Hefe wird das Glucosid nicht gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1750—60. Heidelberg, Univ.)

OHLE.

Friz Wrede und Otto Hetteche, Über Diglucosyltetrasulfid. Die bei der Einw. von K_2S_3 , K_2S_4 u. K_2S_5 auf Acetobromglucose entstehenden krystallin. Polysulfide erwiesen sich unbeständig. Das reine Octaacetat des Diglucosyltetrasulfids, $C_{32}H_{38}O_{18}S_4$, entsteht durch Umsetzung von Tetracetylthiogluco mit S_2Cl_2 in äth. Lsg., lange Nadeln aus Chlf. + Ä. oder Chlf. + CH_3OH . F. 208°, wl. in k. A., Ä., Bzl. oder W. Beim längeren Kochen mit Lösungsm. entsteht daraus unter Abspaltung von S das Octaacetat des Diglucosyldisulfids. Auch bei der Abspaltung der Acetylgruppen mit methylalkoh. NH_3 erfolgte Loslösung des S u. Bldg. des Disulfids. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 298—300. Greifswald, Univ.)

GUGGENHEIM.

T. Martin Lowry und G. Glyn Owen, Der Mechanismus chemischer Umagerungen. I. Einleitung und Aufhebung der Mutarotation von Tetracetylglucose in Äthylacetat. (Vgl. C. 1925. II. 1951.) Die Aufhebung der Mutarotation von Tetracetylglucose in Lsgg. von Äthylacetat gelingt, wenn man in sorgfältig gereinigten Quarzgefäßen u. Polarisationsröhren aus Quarz, die zuvor ausgeglüht worden sind, arbeitet. Auch der Essigester muß einer sorgfältigen Reinigung u. Trocknung unterworfen werden. Er wurde mit verd. Sodalsg. gewaschen u. dann nacheinander getrocknet mit Pottasche, $CaCl_2$ u. schließlich mit P_2O_5 , das vorher zur Entfernung anderer Phosphorverb. mit Ozon behandelt u. sublimiert worden war. — Trotz sorgfältiger Vorbereitung u. Reinigung scheinen die Quarzgefäße anfangs noch Spuren von Substanzen abzugeben, die die Mutarotation einleiten. Je öfter jedoch dasselbe Quarzgefäß benutzt wird, desto länger läßt sich das Eintreten der Mutarotation unterdrücken. Schließlich gelang es, die Mutarotation so stark herabzusetzen, daß die aus der anfänglichen Drehungsänderung berechnete Halbwertzeit 220 Tage beträgt, während sie bei dem ersten Vers. 0,25 Tage betrug. Eine noch wirksamere Unterbindung der Mutarotation gelingt durch Zusatz einer geringen Menge von Keten. — Der Zusatz eines Tropfens W. zu derartig zubereiteten Lsgg. von Tetracetylglucose in Essigester genügt nicht, um die Mutarotation einzuleiten, dagegen setzt sie sofort mit erheblicher Geschwindigkeit ein, sobald ein Tropfen verd. Säure oder verd. Alkalis zugefügt wird. Die Mutarotationskurven gehorchen indessen nicht dem monomolekularen Gesetz. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß hier eine Oberflächenkatalyse vorliegt. Denn die Alkaliwrkg. war noch dieselbe, wenn die Versuchslsg. ausgegossen, das Polarimeterrohr mit Essigester ausgespült u. mit einer frischen Lsg. von Tetracetylglucose gefüllt wurde, ohne daß von neuem Alkali zugesetzt wurde. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. 505—22.)

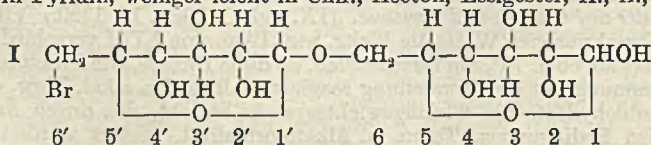
OHLE.

William Lloyd Evans und David Charles O'Donnell, Der Mechanismus der Kohlehydratoxydation. X. a) Die Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Mannose. b) Ein Vergleich mit der auf Glucose und Fructose. (IX. vgl. C. 1928. II. 1760.) Vff. studierten in der früher beschriebenen Weise die Wrkg. wss. Lsgg. von KOH verschiedener Konz. auf Mannose bei 25, 50 u. 75°, um festzustellen, ob diese Hexose, wie Fructose u. Glucose, in Übereinstimmung mit der Vorstellung reagiert, daß in den alkal. Lsgg. dieser wohlbekannteren Kohlehydrate ein Gleichgewichtssystem besteht, das durch Änderung der experimentellen Bedingungen, Temp. u. Alkalinität, gestört werden kann. Die Rk.-Gemische wurden quantitativ auf Brenztraubenaldehyd, Milchsäure, Essigsäure u. Ameisensäure geprüft. Änderungen in der Temp. u. der Alkalikonz. bewirkten Veränderung in der Ausbeute dieser Verb., welche von demselben allgemeinen Charakter waren, wie er unter genau den gleichen Bedingungen bei Fructose u. Glucose festgestellt worden war. Die gegenseitige Abhängigkeit der Rkk., die Brenztraubenaldehyd, Milch-, Essig- u. Ameisensäure in alkal. Lsgg. von Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton bilden, wurde auch zwischen Rkk. gefunden, die die gleichen Prodd. hervorbringen, wenn sie

aus alkal. Lsgg. von Mannose, *Glucose* u. *Fructose* unter denselben experimentellen Bedingungen erhalten werden. Diese Tatsache betrachten die Vff. als Stütze für die Annahme, daß die Bldg. von Glycerinaldehyd, einem Spaltungsprod. des 3,4-Hexoseendiols, eine Zwischenstufe bei der Bldg. dieser Prodd. aus Hexosezuckern ist. Sie sagen voraus, daß die gegenseitige Abhängigkeit auch bei den Prodd. der Einw. wss. Lsgg. von KOH auf alle die Hexosen zu finden sein wird, die zurzeit dem Laboratoriumsvers. noch nicht zugänglich sind. Bei niederen Tempp. u. niederen Alkalinormalitäten sind die Mengen der aus Mannose, *Glucose* u. *Fructose* erhaltenen Rk.-Prodd. nicht dieselben. Dies ist verständlich, da die in jedem einzelnen Fall mit der Hexose u. dem Alkali gebildeten Gleichgewichte nicht quantitativ ident. sind. Bei 75° sind die aus Mannose, *Glucose* u. *Fructose* erhaltenen Mengen an Milch-, Essig- u. Ameisensäure prakt. dieselben in jedem Falle. Diese Tatsache scheint die Ansicht zu bestätigen, daß die Gleichgewichtssysteme in alkal. Lsgg. dieser Hexosezucker bei dieser Temp. ident. sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2543—56. Columbus, Ohio, Univ.) KINDSCH.

H. H. Schlubach und H. Elsner, *Ein neues h-Fructoseanhydrid*. Aus dem von J. C. IRVINE u. CH. G. GARETT (vgl. Journ. chem. Soc., London 97 [1910]. 1282) durch Einw. von Aceton auf *Fructose* erhaltenen Sirup, der bisher als 2,3-Monoaceton-*fructose* angesprochen wurde, wurden in beträchtlicher Menge zwei acetonfreie Verb. isoliert; die eine wurde als ein Anhydrid der *h-Fructose* identifiziert, die zweite als eine *Di-h-fructose*, die leicht in ein *Difructoseanhydrid* übergeht. Die Konst. des *Fructoseanhydrids* wurde durch die Methylierungsmethode bestimmt. Es ist ein *Fructoseanhydrid-(1,2)(2,5)*, da sein Trimethylderiv. sich mit der von W. N. HAWORTH u. A. LEARNER (vgl. C. 1928. I. 2934) aus Inulin erhaltenen 3,4,6-Trimethylfructose-(2,5) ident. erwies. Die beiden dargestellten Anhydride sind also die Grundkörper des *Inulins*. (Naturwiss. 16. 772. Hamburg.) POETSCH.

Burckhardt Helferich und Herbert Collatz, *Halohydrine der Gentiobiose und Glucose*. (Vgl. C. 1928. II. 1549.) Da die Halohydrine der Disaccharide für die Laboratoriumssynthese von Disaccharidanhydriden Bedeutung haben, stellten Vff. das 6'-*Bromhydrin der Gentiobiose* (I) durch Kupplung der 1,2,3,4-β-Tetracetyl-*D-glucose* mit Acetodibromglucose u. folgender Verseifung dar. Ferner werden noch einige Derivv. dieses Zuckers sowie einige Glucosehalohydrine dargestellt. — *Heptacetylgentiobiose-6'-bromhydrin*, C₂₆H₃₀O₁₇Br, aus 1 Mol. Acetodibromglucose u. ca. 4 Moll. Tetracetylglucose in Chlf. mit Ag₂O bei Zimmertemp., 6 Stdn. Aus A. Krystalle vom F. 240° (korr.). [α]_D¹⁷ = +2,38° (Chlf.), ll. in Chlf., weniger in Aceton u. Essigester, wl. in A. u. Ä., swl. in PAe. Wegen der Schwerlöslichkeit in W. wird FEHLING'sche Lsg. prakt. nicht red. — *Gentiobiose-6'-bromhydrin*, C₁₂H₂₁O₁₀Br, aus vorst. Verb. nach ZEMPLEN (C. 1926. II. 556), Abtrennung vom Na-Acetat durch Überführung ins Sulfat. Aus CH₃OH zu Drusen vereinigte Prismen, die nach Sintern bei ca. 100° bei 125—130° unter Zers. schm. Sie enthalten wahrscheinlich Krystallfl., Die wss. Lsg. zeigt keine merkliche Drehung, in Ggw. von Borax dagegen schwache Linksdrehung ([α]_D¹⁸ = -12°). Die Substanz ist hygroskop. u. reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Hitze. — *Acetodibromgentiobiose*, C₂₄H₃₂O₁₅Br₂, aus I in Chlf. mit HBr-Eg. (2 Stdn.). Aus Chlf. mit PAe. feine Nadeln vom F. ca. 193° (Zers.); [α]_D¹⁸ = +108,1° (Chlf.). — *Hexacetylgentiobiose-6'-bromhydrin*, C₂₄H₃₀O₁₆Br, aus vorst. Verb. mit W.-haltigem Aceton u. Ag₂CO₃. Aus Aceton mit PAe. Nadeln vom F. 264° (korr.), [α]_D¹⁸ = +9,9° → +41,45° (Pyridin; Anfangswert 20 Min. nach Auflösung; der durch Extrapolation berechnete absol. Anfangswert liegt im negativen Gebiet). Die Verb. ist ll. in Pyridin, weniger leicht in Chlf., Aceton, Essigester, A., Ä., unl. in PAe.

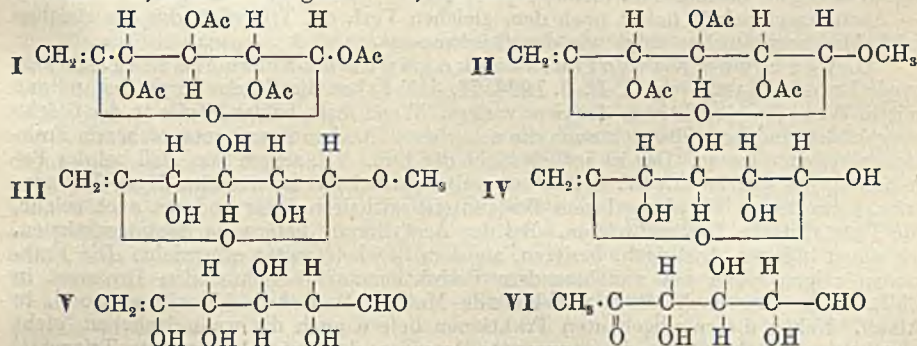


— *β-Tetracetylglucose-6-jodhydrin*, C₁₄H₁₉O₉J. Aus dem entsprechenden 6-Bromhydrin mit NaJ in Aceton 6 Stdn. bei 100°. Aus A. Krystalle vom F. 152° (korr.); [α]_D²³ = +9,12°. — *Triacetylglucose-1-brom-6-jodhydrin*, C₁₂H₁₆O₇BrJ, aus vorst. Verb. in Chlf. mit HBr-Eg. 2 Stdn. bei Zimmertemp. Aus Eg. Nadelchen vom F. 168 bis 177° (Zers.); [α]_D²³ = +178,9° (Chlf.). — *β-Triacetylglucose-6-jodhydrin*, C₁₂H₁₇O₈J, aus vorst. Verb. mit W.-haltigem Aceton u. Ag₂CO₃. Aus Chlf. mit PAe. F. 159 bis 160° (korr.), [α]_D²¹ = +31,25° → +81,25° (Chlf.; die Drehungskonstanz war

nach 6 Tagen noch nicht erreicht). — *Aceto-1,6-dijodglucose*, $C_{12}H_{16}O_7J_2$, aus Tetracetylglucose-6-jodhydrin in Chlf. mit KJ-Eg. Aus Essigester Nadeln, die sich bei ca. 150° unter Entw. von J-Dämpfen zers. $[\alpha]_D^{21} = +205,9^\circ$ (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1640—46. Greifswald, Univ.)

OHLE.

B. Heiferich und E. Himmen, *Eine neue ungesättigte Anhydroglucose*. (Vgl. vorst. Ref.) Die 6-Jodhydrine der acetylierten Glucose u. Methylglucoside, sowie die entsprechenden Bromverb. setzen sich mit Ag_2SO_4 oder AgF in CH_3OH , Acetonitril oder Pyridin unter Abspaltung von Halogenwasserstoff um. Am besten gelingt diese Rk. mit den Jodderiv. bei Verwendung von Pyridin u. einem AgF -Präparat, das noch Subfluorid u. Ag_2O enthält. Da W. diese Rk. erheblich stört, ist anzunehmen, daß bei dieser Ausführungsform der Rk. Pyridinkomplexverb. eine wesentliche Rolle als Zwischenstufen spielen. Die dabei entstehenden Substanzen enthalten eine Doppelbindung zwischen den C-Atomen 5 u. 6, sind also als Deriv. eines ungesätt. Zuckers vom Typus der Glucoenen aufzufassen. Vf. schlagen für die Grundsubstanz die Bezeichnung *Glucoseen* vor u. bezeichnen die Lage der Doppelbindung durch Anhängen der Zahlen derjenigen C-Atome, zwischen denen die Doppelbindung liegt. Die hier vorliegende Substanz wäre daher als *Glucoseen-(5,6)* zu bezeichnen. Die Doppelbindung läßt sich durch Addition von Cl_2 , O_3 u. H_2 nachweisen. Die Verseifung der *Triacetyl-methylglucoseenide* (II) gelang nach der abgeänderten Methode nach ZEMPLÉN, wobei die freien *Methylglucoseenide* (III) kristallisiert erhalten wurden. Diese Verb. reduzieren FEHLINGSche Lsg. nicht, ein Umstand, der aufs neue das Vorliegen einer 1,5-Sauerstoffbrücke im α - u. β -Methylglucosid beweist. Als cycl. Enolacetal ist diese Verb. naturgemäß gegen Säure außerordentlich empfindlich. Das dabei entstehende freie *Glucoseen* (IV), das schon bei Zimmertemp. FEHLINGSche Lsg. red., kann durch Öffnen des O-Ringes in einen Oxenolaldehyd (V) u. weiterhin in eine Methylketoaldopentose (VI) übergehen. Das *Glucoseen* gibt mit Phenylhydrazin wl. Verb. u. färbt sich mit $NaOH$ gelb. Es ist anzunehmen, daß auch andere, in Stellung 6 veresterte Deriv. der Glucose, z. B. der Phosphorsäureester, analoge Umwandlungen erleiden wie die 6-Halohydrine, u. daß diese *Glucoseene* auch in der Natur eine Rolle spielen. Darauf weisen die Rkk. des *Glucoseens* mit Phloroglucin-HCl, Orcin, Pyrogallol, sowie mit Anilin u. m-Nitroanilin in saurer Lsg. hin. Die dabei auftretenden Färbungen erinnern sehr an die Farbkk., die man gewissen Holzbestandteilen, z. T. dem Lignin selbst, zuschreibt.



Versuche. α -Tetracetyl-d-glucose-6-bromhydrin, aus Acetodibromglucose mit Acetanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 . Aus CH_3OH , F. $172-173^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{25} = +108,5^\circ$ (Essigester), $[\alpha]_D^{21} = +110,6^\circ$ (Chlf.). — α -Tetracetyl-d-glucose-6-jodhydrin, $C_{14}H_{19}O_9J$, aus vorst. Verb. mit NaJ in Aceton 7 Stdn. bei 100° . Aus CH_3OH Krystalle vom F. 182° (korr.), $[\alpha]_D^{24} = +102,0^\circ$ (Chlf.). — α -Tetracetyl-d-glucoseen, $C_{14}H_{18}O_8$ (I) aus A. Krystalle vom F. $115-116^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{23} = +110,9^\circ$ (Chlf.). — β -Tetracetyl-d-glucoseen, F. 119° (korr.), $[\alpha]_D^{22} = -35,0^\circ$ (Chlf.). — Triacetyl- α -methyl-d-glucosid-6-p-toluolsulfoester, $C_{20}H_{26}O_{11}S$, aus 2,3,4-Triacetyl- α -methyl-d-glucosid mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin bei Zimmertemp. Aus A. F. $77-78,5^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{23} = +127,1^\circ$ (Chlf.). Bei vorsichtiger Verseifung nach ZEMPLÉN entsteht ein kristallisiertes p-Toluolsulfo- α -methylglucosid. — Triacetyl- α -methyl-d-glucosid-6-jodhydrin, $C_{13}H_{19}O_9J$, aus vorst. Verb. mit NaJ in Aceton 25 Stdn. bei 130° . Aus CH_3OH , F. $150-151^\circ$ (korr.), $[\alpha]_D^{24} = +160,1^\circ$ (Chlf.). — Triacetyl- α -methyl-d-glucoseenid, $C_{13}H_{18}O_8$ (II),

aus CH_3OH Krystalle, die noch CH_3OH enthalten, vom F. 100—101° (korr.) unter Gasentw., $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +116,9^{\circ}$ ($[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +123,8^{\circ}$ für die getrocknete Substanz). Beide Drehungen in Chlf. — *Triacetyl- α -methyl-d-xylozylonsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$, aus vorst. Verb. in Eg. mit O_3 bei 0° u. nach Verd. mit Ä. Red. des Ozonids u. der Peroxyde mit Zn-Staub auf dem W.-Bad. Aus Ä. mit PAe. Nadelchen vom F. 83—84°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +92^{\circ}$ (Chlf.). Die Verb. löst sich in konz. NaOH langsam auf, wobei offenbar eine tiefgreifende Veränderung vor sich geht, da die Lsg. FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. Mit verd. NaOH färbt sich die Substanz zunächst rot u. löst sich zu einer intensiv gelben Fl., die FEHLINGSche Lsg. beim Kochen stark reduziert. Auch in W. löst sie sich schwach u. scheinbar unter Veränderung. — *Triacetyl- β -methyl-d-glucoseid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus CH_3OH mit W. Krystalle vom F. 92—93° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34,8^{\circ}$ (Chlf.). *Dichloradditionsprod.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_2$, aus vorst. Verb. mit Cl_2 in CCl_4 ; aus CH_3OH Krystalle vom F. 129,5—132° (korr.), die FEHLINGSche Lsg. in der Hitze reduzieren u. mit sd. W. HCl abspalten. Ob die Substanz ster. einheitlich ist, bleibt zu prüfen. — *β -Methyl-d-glucoseinid*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus Essigester dünne Plättchen vom F. 109—110° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -115,5^{\circ}$ (W.), ll. in W., Aceton, A., wl. in Essigester, sonst swl. Schmeckt fade, ganz schwach süßlich mit etwas bitterem Nachgeschmack. Die Reacetylierung gelingt leicht mit Acetanhydrid in Pyridin bei 0°, schließlich bei Zimmertemp. — Das freie *Glucosein* konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Gärverss. damit hatten bisher keinen Erfolg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1825—35. Greifswald, Univ.)

OHLE.

Hermann Friese und Franklin Artell Smith, Zur Kenntnis der Kartoffelstärke. I. Mitt. über Stärke von K. Hess und Mitarbeitern. I. Acetylierung. Natürliche *Kartoffelstärke* (mit 18% H_2O) läßt sich mit Pyridin u. Acetanhydrid leicht acetylieren, wenn man sie vorher mit Pyridin durch Schütteln bei Zimmertemp. oder Erwärmen auf 40—50° anquillt. Der W.-Geh. der Stärke ist für die Rk. maßgebend, da völlig entwässerte Stärke nicht oder nur oberflächlich reagiert. Das Gleiche gilt für die Acetylierung vom Amylopektin u. Amylose. Man erhält ein *Triacetat*, dessen Phosphorsäuregeh. dem der ursprünglichen Stärke entspricht. Das aus dem Acetat durch Verseifung mit methylalkoh. NH_3 oder NaOH regenerierte Kohlehydrat zeigt kein Red.-Vermögen gegen FEHLING. Vff. nehmen daher an, daß bei dieser Acetylierungsmethode kein chem. Abbau der Stärke eingetreten ist. Das Acetat ist in Chlf., Aceton, Eg. u. a. organ. Lösungsm. nicht l., quillt aber mit den beiden ersten sehr stark auf. — Auch Amylopektin liefert nach dem gleichen Verf. ein Triacetat, das die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Stärkeacetat.

II. Verh. von Kartoffelstärke gegen warmes Wasser. SAMEC sowie LING u. NANJI (vgl. z. B. C. 1924. II. 313) haben die Stärke durch Behandlung mit h. W. in Amylopektin u. Amylose zerlegt. Wenn diese beiden Stoffe in der Stärke vorgebildet sind, so sollte sich auch die acetylierte Stärke in zwei entsprechende Fraktionen zerlegen lassen. Das ist jedoch nicht der Fall. Vff. zeigen nun, daß bei der Behandlung der Stärke mit W. bei 55° u. weiterhin bei 80° bereits eine Hydrolyse eintritt, denn die an W. abgegebenen Bestandteile enthalten unter anderen auch solche, die FEHLINGSche Lsg. reduzieren. Bei der Acetylierung liefern sie Acetatfraktionen, die einen höheren Acetylgeh. besitzen, als dem Stärketriacetat entspricht. Die Fraktionen zeigen einen mit zunehmendem Reduktionswert abnehmenden Drehwert in Chlf., sowie eine nach Minus zunehmende Mutarotation ihrer Verseifungsprodd. in Alkali. Neben diesen abgebauten Fraktionen liefern auch die wasserlöslichen, nicht abgebauten Stärkeanteile, die sogenannte Amylose, das unter I. genannte Triacetat, ebenso wie der als Amylopektin bezeichnete, in W. von 80° unl. Stärkeanteil. Vff. vertreten daher die Auffassung, daß *Amylose*, *Amylopektin* u. *natürliche Stärke* chem. nicht verschieden sind.

Versuche. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. Natürliche Stärke, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +149,40^{\circ}$ (n. NaOH; $c = 0,3012$). Zeigt keine Mutarotation. Die aus den bei 55° gemachten wss. Extrakten ausgefallene Stärke (Amylose) zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +148,92^{\circ}$ in n. NaOH, keine Mutarotation. Der in W. von 55° unl. Stärkeanteil zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +148,92^{\circ}$, u. nach Behandlung mit W. bei 80° $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +153,37^{\circ}$ (n. NaOH), keine Mutarotation. Der Phosphorsäuregeh. des in W. unl. Anteils (ca. 20% der natürlichen Stärke) ist nicht wesentlich höher als der des Ausgangsmaterials. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1975—82. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

OHLE.

Erik Hägglund, F. W. Klingstedt, Truls Rosenqvist und Helmut Urban, Über die Kohlenhydratbestandteile der leicht hydrolysierbaren Hemicellulose von Fichte.

Bei der Hydrolyse von Fichtenholz mit verd. Mineralsäure unter Druck wird nicht nur die Hemicellulose, sondern auch die Cellulose angegriffen. Hydrolysiert man durch Kochen mit NaHSO_3 in H_2SO_3 , so beschränkt sich die Spaltung auf die *Hemicellulose*. Aus der Sulfitablage entfernt man den größten Teil der *Lignosulfonsäure* mit α -Naphthylamin, den nach der Fällung mit $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ in Lsg. verbliebenen Anteil mit A. + Kohle. Die α -Naphthylaminfällung vermindert die Reduktionskraft der Lsg. um etwa 25%. Es wird daher angenommen, daß der Lignosulfonsäure reduzierende Eigg. zukommen. Im lignosulfonsäurefreien Filtrat wird die Mannose als Hydrazon abgetrennt. In dem dann mit Benzaldehyd regenerierten restlichen Zucker wurde *Glucose* festgestellt, wodurch Glucan als Bestandteil der Fichtenholzhemicellulose nachgewiesen erscheint; Glucuronsäure war nicht anwesend, wohl aber *Mannose*, *Galaktose* u. *Fructose*, wahrscheinlich auch *Xylose* u. *Arabinose*. In der in A. unl. Fraktion wurde *Galakturonsäure* gefunden. Die Zus. der leicht hydrolysierbaren Hemicellulose von Fichte, welche 18% vom Holzgewicht ausmacht, ist in hydrolysiertem Zustand wie folgt: 17,0% Pentosen, 42,7% Mannose, 4,2% Galaktose, 3,2% Galakturonsäure, 4,0% Fructose, 28,9% Glucose. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 248—63. Åbo, Finnland. Inst. f. Holzchem. d. Akad.)

GUGGENHEIM.

Kenneth Norman Welch und **George Roger Clemo**, *Die Darstellung von Acetoncyanhydrin*. Man setzt 29 g Aceton zu einer Lsg. von 31 g KCN in 100 ccm W., fügt unter Kühlung mit eingeworfenem Eis 167 g 30%ig. H_2SO_4 zu (Temp. unter 20° halten), extrahiert mit Ä., verdampft den Ä. im Vakuum u. fraktioniert. Kp.₁₅ 87°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2629. Newcastle on Tyne, ARMSTRONG Coll.) OSTERTAG.

Christopher Kelk Ingold und **Edith Hilda Ingold**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketen*. XXVII. *Die Darstellung und einige Eigenschaften des Benzylfluorids*. (XXVII. vgl. C. 1928. II. 547.) Benzylfluorid läßt sich sehr bequem durch Zers. von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ gewinnen; es ist eine farblose, benzolartig riechende Fl., F. —35°, Kp.₇₆₀ 139,9°. Der Kp. ist in seiner Beziehung zu Toluol (Kp. 110,8°), Benzalfluorid (133,5°) u. Benzotrifluorid (103,5°) bemerkenswert; das Kp.-Maximum liegt bei $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{F}$. Aus dieser Beziehung zwischen F-Geh. u. Kp., aus den Refraktionen von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{F}$ u. Toluol u. aus der Ultraviolettabsorption (Extinktionskoeffizienten von alkoh. Lsgg. s. im Original) läßt sich voraussagen, daß die Gruppe CH_2F bei der Substitution schwach m-orientierend wirkt. Bei Nitrierung in Acetanhydridlsg. entstehen 28,1% o-, 17,5% m- u. 54,4% p-Verb.; die m-Substitution ist etwas stärker als bei Benzylchlorid.

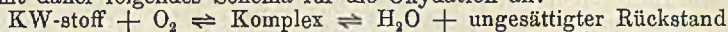
Die weiteren theoret. Erörterungen über die verschiedenen Verhältnisse, in denen die 4 Halogene bei ihren einzelnen Wrkkg. auf den Substitutionsvorgang stehen, lassen sich nicht in Kürze wiedergeben. — *Benzylfluorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. Das aus Benzylchlorid u. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in A. entstehende $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ wird mit Ag_2O in die Base übergeführt, diese mit HF neutralisiert u. das Prod. auf freier Flamme dest.; die Dämpfe gehen durch einen Eiswasserkühler in auf <0° abgekühlte 10%ig. HCl. Als Nebenprodd. entstehen Trimethylamin u. Benzyl dimethylamin; ersteres wird ohne weiteres, letzteres nach Überführung in $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (durch Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Br}$) u. das entsprechende Hydroxyd u. Fluorid in den Prozeß zurückgegeben. Bei der 2. Dest. erhält man $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ u. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$, die wiederum in gleicher Weise in quarternäres Fluorid übergeführt u. dest. werden; endlich wird das hierbei erhaltene Tribenzylamin mit CH_3J behandelt usw. — Benzylfluorid ist eine farblose, bewegliche Fl., die an der Luft nicht raucht u. nicht zu Tränen reizt. Erstarrt bei starkem Abkühlen zu Nadeln, F. —35° (korr.). Kp.₁₄ 40—40,5°; Kp.₆₆ 70—71°; Kp.₉₄₋₉₄₈ 100 bis 100,5°; Kp.₇₅₃ 139,8° (korr.). D._{25,3} 1,022 78. n._D^{25,3} für $\lambda = 6563, 5893, 5461, 4861, 4358$ u. 4340: 1,484 81, 1,489 19, 1,492 94, 1,500 14, 1,509 27, 1,509 67. *Toluol* hat D._{23,9} 0,861 40; n._D^{23,9} für dieselben λ : 1,488 76, 1,493 31, 1,497 20, 1,504 54, 1,514 02, 1,514 36. — Benzylfluorid gibt leicht HF ab u. geht in einen *KW-stoff* $(\text{C}_7\text{H}_6)_x$ über (opak, glasartig, wl. in A., zll. in Bzl., weder destillier-, noch kristallisierbar); dies geschieht bei Berührung mit einem mit konz. H_2SO_4 befeuchteten Glasstab, oder mit HF in einem Pt-Gefäß. HCl u. HNO_3 scheinen die HF-Abspaltung nicht einzuleiten; ein ähnliches (ident.?) Prod. entsteht bei der spontanen Zers. in Glasgefäßen, die mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufen kann. Diese Rk. ist anscheinend autokatalyt., eine Spur der in Zers. befindlichen Fl. bewirkt völlige Zers. reiner, beständiger Präparate, selbst in Pt-Gefäßen. In Jenaer Glas sind solche Zers. bisher nicht beobachtet worden. — Beim Kochen mit 10%ig. K_2CO_3 -Lsg. entsteht wenig Benzylalkohol; der Rest des Fluorids bleibt unverändert, im Gegensatz zum vollständig hydrolysierbaren C_6H_5 .

CH_2Cl . — *Benzylchlorid* liefert mit Zinkstaub u. A. (TOMMASI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 [1874]. 826) Toluol u. *Benzyläthyläther*; Benzylfluorid liefert keines dieser Prodd. u. wird zu über 90% unverändert wiedergewonnen. — Benzylchlorid reagiert glatt mit 33%ig. alkoh. Trimethylamin; äquimolekulare Mengen verbinden sich bei 45° innerhalb 3 Stdn. vollständig. Benzylfluorid wird nach 20-std. Einw. von 1 Mol. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ bei 44° zu 80% wiedergewonnen, aus dem Rk.-Prod. lassen sich 5% an quaternärer Base als Pikrat isolieren. — Benzylchlorid reagiert quantitativ u. momentan mit NaOC_2H_5 in sd. A., aus 11 g Benzylfluorid werden nach 1 Stde. 3,1 g wiedergewonnen, daneben erhält man 2,2 g Benzyläthyläther u. eine Zwischenfraktion, die erhebliche Mengen Fluorid enthält. — Aus dem Prod. der Nitrierung von Benzylfluorid mit absol. HNO_3 in Acetanhydrid bei 25–30° läßt sich *p-Nitrobenzylfluorid*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NF}$, isolieren; Nadeln aus Ä.-Lg., F. 38,5°. Die Best. der drei Isomeren im Nitrierungsprod. erfolgte durch Oxydation zu den Nitrobenzoesäuren u. Best. derselben nach der Löslichkeitsmethode. — *p-Nitrobenzyltrimethylammoniumfluorid* (aus *p-Nitrobenzylchlorid* u. Trimethylamin über Chlorid u. Hydroxyd) gibt bei der Dest. im Wasserstrahlvakuum ein krystallin., neutrales Destillat (*p-Nitrobenzaldehyd*), im Hochvakuum außerdem ein fluorhaltiges Öl. Die quaternären o- u. m-Nitrofluoride gaben im Hochvakuum ölige Destillate, aus denen die Semicarbazone des o- u. m-Nitrobenzaldehyds erhältlich waren. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2249–62.) OSTERTAG.

Christopher Kelk Ingold und Charles Cyril Norrey Vass, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten. XXIX. Weitere Versuche über das Problem des ortho-para-Verhältnisses in der aromatischen Substitution. (XXVIII. vgl. vorst. Ref.)* Die Resultate, die VAN HOVE (C. 1927. I. 885) bei der Nitrierung von 4-Fluor-1-brombenzol erhalten hat, stehen in Widerspruch mit den Erfahrungen der Vff. bei o- u. p-Fluorchlorbenzol (C. 1928. I. 2603). Es wird gezeigt, daß diese Abweichungen sich auf den Einfluß der von VAN HOVE benutzten Lösungsm. (konz. oder rauchende H_2SO_4) zurückführen lassen. — *p-Fluorchlorbenzol*. Aus diazotiertem p-Fluoranilin mit HF u. Cu. Kp. 129–130°. Die Nitrierung mit reiner HNO_3 lieferte etwas andere Resultate, als SWARTS (C. 1916. I. 206) angibt, dessen Verss. anscheinend der Nachprüfung bedürfen. Ausbeuten an 2-Fluor-5-chlornitrobenzol bei der Nitrierung mit wechselnden Mengen HNO_3 u. Zusätzen von H_2SO_4 u. SO_3 , sowie Gefrierpunktskurve des Systems *2-Fluor-5-chlornitrobenzol* (F. 35,90°) — *5-Fluor-2-chlornitrobenzol* (F. 8,00°) s. Original. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2262–67. Leeds, Univ.) OSTERTAG.

H. N. Stephens, *Oxydation in der Benzolreihe durch gasförmigen Sauerstoff. IV. Mechanismus der langsamen Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe. (III. vgl. C. 1928. I. 1396.)* Früher war gezeigt worden, daß Alkylbenzole langsam durch gasförmigen Sauerstoff bei ca. 100° oxydiert werden. So liefern Methylbenzole die Aldehyde u. die entsprechenden Säuren, während KW-stoffe mit 2 oder mehr C-Atomen in der Seitenkette nur am α -C-Atom angegriffen werden u. Ketone ergeben. Ersetzen Alkylsubstituenten alle H-Atome am α -C-Atom, so tritt keine Oxydation ein. Auch wurde festgestellt, daß das während der Rk. gebildete W. verzögernd wirkt. Wird ein Überschuß an W. mit dem KW-stoff angewendet, so tritt keine Oxydation ein. Dies trifft aber nicht bei KW-stoffen zu, die nur 1 H-Atom am α -C-Atom enthalten. Von verschiedenen Autoren ist nun angenommen worden, daß die Oxydation der gesätt. KW-stoffe über die Alkohole verläuft. Auf Grund seiner Verss. glaubt Vf. dies nicht. Hierfür führt er folgende Gründe an: Die Hauptprodd. der Alkohole bei 100° waren hochsiedende Fll., die vermutlich Äther sind. Auch Benzoesäure wurde bei der Oxydation sek. Alkohole gefunden. Bei der Oxydation der KW-stoffe wurde aber keines dieser Prodd. gefunden. Es wurden Oxydationen von *Xylol* u. *Äthylbenzol* in Ggw. von Essigsäureanhydrid durchgeführt, um Ester der alkoh. Zwischenprodd. zu erhalten; es konnte aber in keinem Falle ein Ester gefaßt werden. Der Ester kann auch nicht oxydiert worden sein, denn *Xylolacetat* gibt mit Sauerstoff unter den gewöhnlichen Bedingungen keinen Toluylaldehyd. Die einzige Wrkg. des Essigsäureanhydrids war eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit, wegen der Entfernung des Wassers. W. verhindert die Oxydation aller studierten Alkohole. Bei KW-stoffen mit n. Alkylgruppe, deren Oxydation durch W. vollständig verhindert wird, müssen wir daher annehmen, daß die Oxydation des KW-stoffs zum Alkohol verhindert wird. Bei der Oxydation des *Cumols* verhindert aber W. nicht die Rk., obgleich die Oxydation des *Dimethylphenylcarbinols* vollständig verhindert wird. In diesem Falle müßte man erwarten, daß der Alkohol, sofern er Zwischenprod. ist, angehäuft u. kein Acetophenon gebildet wird. *Cumol* wird aber direkt in Ggw. von W. zu *Acetophenon*

oxydiert, ohne Bldg. von Dimethylphenylcarbinol. Werden äquimol. Mengen von Äthylbenzol u. *Phenylmethylcarbinol* angewendet, so wird eine größere Ausbeute an Acetophenon in einer gegebenen Zeit aus dem KW-stoff als aus dem Alkohol erhalten. Vf. nimmt daher folgendes Schema für die Oxydation an:



↓
Aldehyd oder Keton

Bei der Oxydation der Alkylbenzole wird angenommen, daß die Rk. hauptsächlich in der Dampfphase stattfindet; daher kann die erste Stufe als homogene Gasrk. angesehen werden, bei der sich 1 Mol. KW-stoff mit 1 Mol. Sauerstoff verbindet. Bzgl. der Langsamkeit der Oxydationen muß angenommen werden, daß die Mehrzahl dieser temporären Assoziationen in die ursprünglichen Moll. dissoziieren; die erste Stufe ist also streng reversibel. Eine kleine Menge der bimol. Aggregate wird, entsprechend der 2. Stufe, W. abspalten u. den „ungesätt. Rückstand“ bilden. Ist diese Rk. reversibel, so kann die hemmende Wrkg. des W. leicht erklärt werden. Die letzte Stufe umfaßt die Umlagerung oder Oxydation des „ungesätt. Rückstands“ zur stabilen Form des Aldehyds oder Ketons, die irreversibel ist. Bei der Oxydation der Isopropylgruppe im Cumol oder *Cymol* würde die Reihe der Rkk. dieselbe sein, aber an Stelle von W. wird Methylalkohol abgespalten. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß Oxydation folgt u. daß nicht Methylalkohol, sondern Ameisensäure erhalten wird. Die Ggw. eines Überschusses an *Methylalkohol* verhindert nicht die Oxydation des Cumols, wie festgestellt wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2523—29. Minneapolis, Minnesota, Univ.)

KINDSCHER.

J. A. Reilly und J. A. Nieuwland, *Die Wirkung von Acetylen auf Arylkohlenwasserstoffe in Gegenwart eines Quecksilberkatalysators*. II. (I. vgl. C. 1924. I. 1530.) Früher war über die Darst. asymm. Diphenyläthane u. anderer KW-stoffe des Typus $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2$ aus Acetylen u. Aryl-KW-stoffen berichtet worden. Die Kondensation erfolgt beim Einleiten von Acetylen in den KW-stoff in Ggw. von H_2SO_4 u. Hg-Oxyd oder Hg-Sulfat: $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{R} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2$. Vf. wendeten die Rk. auf Bzl.-Homologe u. andere Aryl-KW-stoffe an. Acetylen gibt Äthyliden-KW-stoffe mit *n*-Propyl- u. Isopropylbenzol, *n*-Butyl- u. *tert.* Butylbenzol, Methyläthyl- u. Diäthylphenylmethan, Methylisopropylphenylmethan u. Tetrahydronaphthalin. Äthyliden-*bis-tert.*-butylbenzol ist ein weißer, kristalliner Körper; die anderen Äthylidenverb. sind zähfl., bernsteinfarbige, hochsd. Fl. Sie sind mit Dampf nicht flüchtig. Mit Triphenylmethan, Diphenyl, Diphenylmethan u. Dibenzyl reagiert Acetylen nicht. *Toluol* gab eine Ausbeute von über 40%, *Bzl.* etwas weniger. Die *Xylole* gaben viel höhere Ausbeuten als Äthylbenzol; *Mesitylen* lieferte 18—20% Ausbeute u. *Propylbenzole* weniger als 10%. Von KW-stoffen mit ca. demselben Mol.-Gew. reagierten di- u. trisubstituierte schneller. Die Bldg. von ringgeschlossenen Diäthylidenverb. trat in geringem Umfange bei *Diphenyläthan* u. *Ditolyläthan* ein, u. es ergaben sich *Dimethylanthracenhydrid* u. *Tetramethylanthracenhydrid*. Naphthalin reagiert nicht mit Acetylen, ist aber einer der Ringe, wie im Tetrahydronaphthalin, gesätt., so bildet sich *Äthyliden-bis-tetrahydronaphthalin*.

Versuche. *Äthyliden-bis-n-propylbenzol*. Darst. durch Einleiten von Acetylen in ein Gemisch von 130 g *n*-Propylbenzol, 25 g konz. H_2SO_4 u. 5 g Hg-Oxyd unterhalb 10°. Wenn $\frac{3}{4}$ der theoret. Menge Acetylen absorbiert war, wurde mit NaOH neutralisiert u. unverändertes *n*-Propylbenzol mit W.-Dampf abgetrieben. Dann wurde ausgeäthert. Kp.₄₂ 192—194°. Fester Körper, der sich ohne F. zersetzt. Die folgenden KW-stoffe wurden in ähnlicher Weise erhalten. — *Äthylidenbis-isopropylbenzol*. Kp.₁₅ 240—245°. — *Äthyliden-bis-n-butylbenzol*. Kp.₃₇ 244—248°. — *Äthyliden-bis- α -methyl-n-propylbenzol*. Kp.₁₁ 250—252°. — *Äthyliden-bis-tert.-butylbenzol*. F. 94°; Kp.₁₆ 212—214°. — *Äthyliden-bis-(diäthylmethyl)-benzol*. Kp.₂₉ 234—236°. — *Äthyliden-bis-(methylisopropylmethyl)-benzol*. Kp.₁₃ 225—228°. — *Äthyliden-bis-tetrahydronaphthalin*. Kp.₁₆ 261—263°; Kp. 384°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2564—66. Notre Dame, Indiana.)

KINDSCHER.

George Roger Clemo und James Muir Smith, *Studien über die Nitrierung von substituierten tertiären aromatischen Aminen*. Vf. untersuchten den Einfluß der Konz. der Schwefelsäure bei der Nitrierung von bestimmten Anilinderivv. auf die Bldg. der entstehenden Nitroverb. u. die Wrkg. des Zusatzes gewisser Salze zum Rk.-Gemisch. So wurde *p*-Chlor- u. *p*-Bromdimethylanilin einer Reihe von Nitrierungen in H_2SO_4 verschiedener Konz. unterworfen u. gefunden, daß das Verhältnis der bei zu-

nehmender Konz. gebildeten o- u. m-Nitroverb. sich nicht allmählich änderte. Die Ausbeuten an o- u. m-Nitroderivv. wurden in Kurven zusammengestellt. Im Gegensatz zu den halogensubstituierten Anilinen ergab das *p*-Methyl-dimethylanilin in verd. H_2SO_4 in Ggw. von Harnstoff in guter Ausbeute das o-Nitroprod., während die Nitrierung in konz. Säure das n. m-Nitroderiv. lieferte. An weiteren Beispielen wurde dann der Einfluß der Natur des *p*-Substituenten auf die Nitrierung erläutert u. eine Erklärung über den Verlauf des Rk.-Mechanismus bei der o- u. m-Substitution gegeben. Bei weiterer Behandlung der Mononitroverb. mit HNO_3 wurde gefunden, daß allgemein bei den m-Derivv. durch Nitrierung in H_2SO_4 bei 60° eine zweite Nitrogruppe eintrat, die aller Wahrscheinlichkeit nach die 6-Stellung besetzte, ebenso lieferten die o-Nitroderivv. Rk.-Prodd. mit Substitution in der 6-Stellung.

Versuche. *4-Chlor-2-nitrodimehtylanilin.* Aus 4-Chlor-dimethylanilin mit 66%₁₀ HNO_3 u. 75%₁₀ ig. H_2SO_4 . Aus CH_3OH Prismen vom F. 56° (korr.) — *4-Chlor-2-aminodimehtylanilin*, $C_8H_{11}N_2Cl$. Öl, Kp.₂₂ 158°. *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{13}ON_2Cl$. F. 90°. — *4-Chlor-3-nitrodimehtylanilin.* Nadeln, F. 79°. — *4-Chlor-3-aminodimehtylanilin*, $C_8H_{11}N_2Cl$. Plättchen, F. 54°. *Acetylderiv.* F. 97°. — *4-Brom-2-nitrodimehtylanilin*, $C_8H_9O_2N_2Br$. Aus der 4-Bromverb. Prismen aus CH_3OH , F. 64°. — *4-Brom-2-aminodimehtylanilin*, $C_8H_{11}N_2Br$. Öl, Kp.₂₃ 165°. *Acetylverb.* Prismen, F. 111°. — *4-Brom-3-nitrodimehtylanilin.* Nadeln, F. 93,5°. — *3,3'-Dinitro-4,4'-tetramethyl-diaminodiphenylmethan.* Aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan. Prismen, F. 121°. — *3,3'-Dinitrotetramethylbenzidin.* Nadeln, F. 188°. — *4-Brom-2,6-dinitrodimehtylanilin*, $C_8H_8O_4N_3Br$. Aus A. Plättchen, F. 118°. — *4-Brom-2,6-dinitrophenylmethylnitrosamin*, $C_8H_8O_2N_4Br$. Aus 4-Bromdimethylanilin. Kleine Nadeln aus A. vom F. 124°. — *4-Brom-2,6-dinitromonomethylamin*, $C_7H_6O_4N_3Br$. Nadeln, F. 104—105°. — *4-Brom-2,6-dinitrophenylmethylnitroamin*, $C_7H_5O_6N_4Br$. Aus vorwiegend mit rauchender HNO_2 . Aus A. Nadeln, F. 113—114°. — *2,4,6-Trinitrophenylmethylnitroamin (Tetryl).* Plättchen, F. 127°. Mit NH_3 Bldg. von 2,4,6-Trinitroanilin (F. 186°). — *4-Brom-3,6-dinitrodimehtylanilin.* Aus 4-Bromdimethylanilin. Plättchen, F. 107°. — *4-Brom-2,3,6-trinitrophenylmethylnitroamin*, $C_7H_4O_8N_5Br$. Aus 4-Brom-3-nitrodimehtylanilin mit rauchender HNO_3 . Aus A. Nadeln vom F. 158°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2414—22. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong College.)

POETSCH.

Arthur Key und Pavitra Kumar Dutt, *Die Einwirkung von Diazosalzen auf aromatische Sulfonamide.* II. *Der Mechanismus der Reaktion und die Konstitution der Diazosulfonamide.* (I. vgl. DUTT, WHITEHEAD u. WORMALL, C. 1922. I. 952.) Die Einw. von Diazosalzen $R' \cdot N_2 \cdot X$ auf Sulfonamide $R \cdot SO_2 \cdot NH_2$, bei der zunächst Diazosulfonamide $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N \cdot N \cdot R'$, in zweiter Linie Sulfinsäuren $R \cdot SO_2 \cdot H$ u. Azidoverbb. $R' \cdot N_3$ entstehen, die Hydrolyse der Diazosulfonamide zu $R \cdot SO_2 \cdot NH_2$ u. $HO \cdot R'$, sowie die Methylierung der Diazosulfonamide zu $R \cdot SO_2 \cdot N \cdot N \cdot N(CH_3) \cdot R'$ lassen sich ohne Schwierigkeit elektronentheoret. erklären. Die Zers. der Diazosulfonamide in Sulfinsäuren u. Azidoverbb. findet in nichtionisierenden Mitteln (z. B. Pyridin) nicht statt; ihre Erklärung durch einfache H-Wanderung ist somit nicht möglich. — *Benzol-azo-p-toluolsulfonamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ (im Versuchsteil des Originals falsch benannt u. formuliert. D. Ref.), liefert im Vakuum bei ca. 80° viel Teer u. sehr wenig Azidobenzol, wohl infolge Wrkg. von Alkali- oder Feuchtigkeitsspuren. Verarbeitung größerer Mengen oder Anwendung höherer Temp. ist wegen Explosionsgefahr zu vermeiden. Beim Erhitzen der Pyridinlsg. auf dem Wasserbad entsteht kein Azidobenzol. Bei schwachem Erwärmen mit Eg. entstehen *p*-Toluolsulfonamid u. Phenol. — *Methylderivat*, $C_{14}H_{15}O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N \cdot N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Die durch Kupplung von *p*-Toluolsulfonamid u. $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ in alkal. Lsg. erhaltene Lsg. wird mit Dimethylsulfat behandelt. Prismat. Nadeln aus Methanol, F. 124—125° (Zers.). Gibt bei der Red. mit Na-Amalgam in Methanol *p*-Toluolsulfonamid, *Diphenyldimethyltetrazen*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N \cdot N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, *Methylanilin* u. *as. Phenylmethylhydrazin*; Methylanilin u. *p*-Toluolsulfonmethylanilin waren nicht nachzuweisen. Das bei der Einw. von $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ auf *p*-Toluolsulfonmethylanilin erhaltene Prod. gibt bei der Red. ein Gemisch von Anilin u. Phenylhydrazin. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2035—40. Leeds, Univ.)

OSTERTAG.

Tadae Shono, *Über die Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden.* VII. *Einige Eigenschaften des löslichen Anfangskondensationsprodukts, das bei Anwendung von Ammoniak als Katalysator entsteht.* Die Lsgg. des Prod. in organ. Mitteln (Methanol, A., Aceton, Methanol + Aceton + Bzl.) entfärben sich mit der Zeit. Die Beziehung zwischen der Konz. u. der Viscosität der Lsg. in A. läßt sich durch die Formel $\log \eta/\eta_0 =$

0,0163 *C* ausdrücken, worin y/y_0 = relative Viscosität, *C* = Konz. ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 139B—140B.) OSTERTAG.

Tadae Shono, *Über die Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden. VIII. Zersetzungsprodukte des Zwischenprodukts $C_{14}H_{15}O_2N$.* (Erster Teil.) (VII. vgl. vorst. Ref.) Das aus Phenol u. Formaldehyd bei Anwendung von NH_3 als Katalysator auftretende Zwischenprod. $C_{14}H_{15}O_2N$ liefert bei der Bromierung in wss. Lsg. 2,4,6-Tribromphenol, $C_6H_3OBr_3$ (Nadeln aus Bzl., F. 93—94°), u. Tribromsalicylalkohol (?), $C_7H_5O_2Br_3$ (hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 91°). (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 140B—42B.) OSTERTAG.

Tadae Shono, *Über die Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden. IX. Zersetzungsprodukte der intermediär auftretenden Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N$.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Verb. $C_{14}H_{15}O_2N$ liefert mit Br außer Tribromphenol u. Tribromsalicylalkohol eine Verb. $C_7H_5ONBr_3$ (Prismen aus A., F. 242—243°, ll. in W., A., fast unl. in Bzl., Ä., gibt gelblichbraune $FeCl_3$ -Rk.), die bei Umsetzung mit $AgNO_3$ die der Formel $C_7H_5ONBr_2 + HBr$ entsprechende AgBr-Menge liefert. Mit verd. Alkali entsteht $C_7H_5ONBr_2$ mit Bromwasser 2,4,6-Tribromphenol (F. 93—94°); der N wird durch HNO_3 quantitativ abgespalten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 196B—97B.) OSTERTAG.

Tadae Shono, *Über die Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden. X. Bestimmung der Konstitutionsformel von $C_7H_5ONBr_3$ und eine Vermutung über die Formel von $C_{14}H_{15}O_2N$.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Verb. $C_7H_5ONBr_3$ ist das Hydrobromid des 3,5-Dibrom-2-oxybenzylamins, es wurde synthet. durch Bromieren von 2-Oxybenzylamin erhalten. Die Verb. $C_{14}H_{15}O_2N$ wird vom Vf. als 2-Oxybenzyl-[2-aminomethylphenyl]-äther, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, formuliert. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 207B—09B.) OSTERTAG.

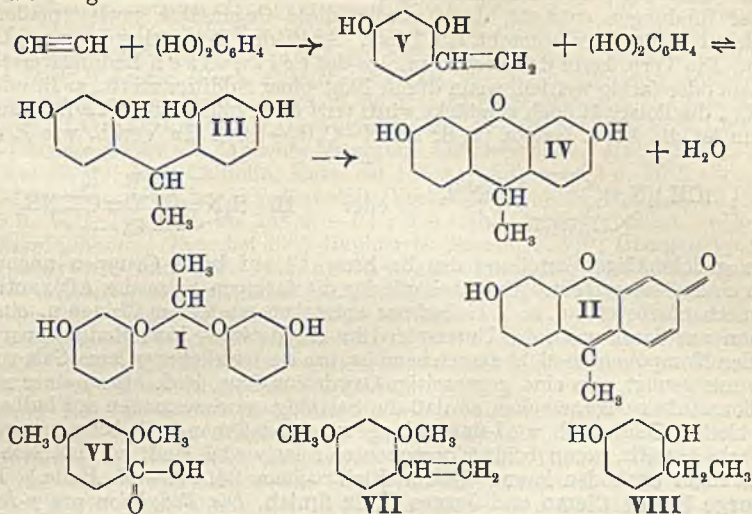
Ragnar Lydén, *Untersuchungen über die Sauerstoffaffinität der Kohlenwasserstoffradikale. II.* (I. vgl. C. 1927. I. 1813.) Sowohl aus früheren wie aus einigen der vorliegenden Verss. geht hervor, daß die in einem Rk.-System vorhandenen Ätherkomponenten aufeinander einen gegenseitigen Einfluß ausüben, der sich in einem ausgeprägt verminderten Rk.-Vermögen bei einer der Komponenten zeigen kann. Ein Einfluß in dieser Richtung tritt besonders deutlich in den Fällen zutage, in denen das Rk.-System einen einfachen aliph. Äther u. einen aromat.-aliph. Äther, dessen Alkylgruppe nicht mit den Alkylgruppen des einfachen aliph. Äthers ident. ist, enthält. — Enthält aber das System einen einfachen aliph. Äther u. einen aromat.-aliph. Äther in einer solchen Kombination, daß die Alkylgruppe des letzteren mit den Alkylgruppen des ersteren ident. ist, dann kann ein deutlich vermindertes Rk.-Vermögen bei der einen Komponente nicht beobachtet werden, u. in einem Fall (beim System Äthyläther-Phenetol-Acetylbromid) zeigt es sich überhaupt nicht. In gleichem Maße wie der C-Geh. der Alkyle erhöht wird, kann eine gradweise abnehmende Aktivität bei der aromat.-aliph. Ätherkomponente beobachtet werden. — Bestehen die Komponenten des Systems aus einem gemischten aliph. Äther u. einem aromat.-aliph. Äther in einer solchen Kombination, daß jeder Äther eine gleiche Alkylgruppe enthält, so bekommt die Reaktivität des aromat.-aliph. Äthers einen Wert, der zwischen den Werten der in den beiden vorher geschilderten Fällen liegt.

Versuche. System Äthyläther-Isoamylphenyläther-Acetylbromid. Die Komponenten (Mol.-Verhältnis 1:1:1) werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 175° erhitzt u. das Rk.-Prod. fraktioniert dest.; aus dem Analyseergebnis der einzelnen Fraktionen läßt sich für die molare Reaktivität der beiden Ätherkomponenten in dieser Kombination das Verhältnis 1:0,0113 berechnen, d. h. auf 1 Mol. gespaltenen Ä. kommen nur 0,0113 Mol. gespaltenen Isoamylphenyläther. — System Isoamyläther-Isoamylphenyläther-Acetylbromid. Auf 1 Mol. gespaltenen Isoamyläther kommen 0,528 Mol. gespaltenen Isoamylphenyläther; die O-Affinität der Isoamylgruppe im Isoamyläther verhält sich zu der im Isoamylphenyläther wie 1:1,90. — System Phenetol-Isoamylphenyläther-Acetylbromid. Molare Reaktivität: 1:0,335. O-Affinität der Äthyl- u. Isoamylgruppe verhalten sich wie 1:2,98. — System Äthylisoamyläther-Isoamylphenyläther-Acetylbromid. Molare Reaktivität: 1:1,58 (auf andere Weise berechnet: 1:2,05). — System Äthylisoamyläther-Phenetol-Acetylbromid. Molare Reaktivität: 1:0,852. — *n*-Propyläther-*n*-Propylphenyläther-Acetylbromid. Molare Reaktivität: 1:0,753. — *n*-Butyläther-*n*-Butylphenyläther-Acetylbromid. Molare Reaktivität: 1:0,528. (Finska Kemistsamfundets Medd. 37. 53—75. Helsingfors, Univ.) W. WOLFF.

Leonard Eric Hinkel, Ernest Edward Ayling und Lillian Collier Bevan, *Chlor-o-xylenole*. II. *3-Chlor-o-4-xylenol*, die *Dichlor-o-4-xylenole* und *4,5-Dichlor-o-3-xylenol*. (I. vgl. C. 1924. I. 1360.) *3-Amino-o-4-xylenol*, $C_8H_{11}ON$. Durch Red. von 3-Benzolazo-o-4-xylenol (F. 70°) mit Na-Hydrosulfit. Aus Bzl. in kleinen Krystallen, F. 126°. — *3-Chlor-o-4-xylenol*, C_8H_9OCl . Durch Diazotierung des vorigen u. Behandeln mit Kupferchlorür. Aus PAe. Krystalle vom F. 27°. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{13}O_2Cl$, aus verd. A. Prismen vom F. 87°. — *5-Chlor-3-nitro-o-4-xylenol*, $C_8H_8O_3NCl$. Durch Nitrier. des vorigen. Aus Bzl. Plättchen vom F. 127,5°. — *5-Chlor-3-amino-o-4-xylenol*, C_8H_9ONCl . Aus A. sehr feine Nadelchen, F. 175°. — *3,5-Dichlor-o-4-xylenol*, $C_8H_8OCl_2$. Durch Diazotierung vorstehender Verb. (+ Cu_2Cl_2). Ebenso durch Diazotieren u. folgende Dampfdest. von 3,5-Dichlor-o-4-xylidin. Aus PAe., F. 52°. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$. Krystalle vom F. 89°. — *6-Chlor-5-benzolazo-o-4-xylenol*, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$. Durch Kuppelung von Benzoldiazoniumchlorid mit 6-Chlor-o-4-xylenol. Aus A. in roten Nadeln, F. 143°. — *6-Chlor-5-amino-o-4-xylenol*, $C_8H_{10}ONCl$. Durch Red. vorstehender Azoverb. mit Na-Hydrosulfit. Aus verd. A. flockige Nadeln, F. 144,5°. Liefert bei Diazotierung u. Behandlung mit Cu_2Cl_2 *6-Chlor-o-4-xylenol*, feine Nadeln aus PAe., F. 98°. — *5,6-Dichlor-o-4-xylenol*, $C_8H_8OCl_2$. Aus 5,6-Dichlor-o-4-xylidin. Aus PAe. Rosetten, F. 102,5°. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$, F. 97,5°. — *3,6-Dichlor-o-4-xylenol*, $C_8H_8OCl_2$. Aus 3,6-Dichlor-o-4-xylidin durch Diazotieren u. W.-Dampfdest. Lange, flache Nadeln, F. 84°. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$. Nadeln, F. 124°. — *4,5-Dichlor-o-3-xylenol*, $C_8H_8OCl_2$. Aus 4,5-Dichlor-o-3-xylidin. Aus PAe. F. 90°. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$. Aus verd. A. Prismen, F. 133°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2529—33. Swansea, Univ.) POE.

S. Aquinas Flood und J. A. Nieuwland, *Die katalytische Kondensation von Acetylen mit Phenolen*. II. *Resorcin*. (I. vgl. C. 1924. I. 1031.) Früher war über die Kondensation von Acetylen mit Resorcin in Ggw. von H_2SO_4 u. Hg-Salz berichtet worden. Das Prod. war aus dem alkoh. Rk.-Gemisch nicht isoliert worden, beim Verd. mit W. wurde aber ein gelber Nd. gebildet, der bei der Oxydation mit $SnCl_4$ Oxy-methylfluoron (II) gab, so daß die gelbe Verb. IV sein mußte. Es erschien wünschenswert, das prim. Prod. in reinem Zustande zu fassen u. festzustellen, ob diese Rk. anderen Acetylenrkk. ähnelt u. dieselben Prodd. wie Acetaldehyd gibt. CAUSSE (Ann. Chim. I [1894]. 96) sprach das Prod. aus Acetaldehyd u. Resorcin als I an. MÖHLAU u. KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2891) stellten fest, daß Resorcin u. Acetaldehyd gleichzeitig in verschiedenen Verhältnissen miteinander reagieren, nämlich 2:1 u. 2:2 oder 1:1. Die Oxydation des I. Prod. gab II. FOSSE u. ETTLINGER (Bull. Soc. chim. France 23 [1900]. 518) erhielten aus Äthylidenchlorid u. dem K-Salz des Resorcins ein Prod., das mit dem von CAUSSE beschriebenen ident. zu sein schien, aber nicht wie andere Acetale mit H_2SO_4 verseift werden konnte. Sie sprachen es als IV an. Ein Vergleich der beschriebenen Prodd. u. der Methoden zeigt, daß, während MÖHLAU u. KOCH ein weißes, mikrokrystallines Prod. aus Acetaldehyd u. Resorcin in wss. mit HCl angesäuerter Lsg. feststellten, CAUSSE, FOSSE u. ETTLINGER ihr Prod. als gelb beschrieben, obgleich ersterer die Kondensation in verd. H_2SO_4 vornahm u. der letztere Äthylidenchlorid, wss. KOH u. Resorcin im geschlossenen Rohr erhitzte. NIEUWLAND benutzte A., der mit H_2SO_4 angesäuert war, als Lösungsmittel für das Aldehyd-Resorcingemisch, das beim Verd. mit W. langsam eine gelbe Verb. ausschied, die mit dem bei Acetylenrkk. erhaltenen ident. war. Jetzt wurden 55 g Resorcin in 400 cm Methylalkohol gel., dem der Hg-Katalysator zugefügt war. Dann wurde Acetylen eingeleitet, bis 13 g absorbiert waren. Die ursprüngliche farblose Lsg. wurde rotbraun. Es schieden sich nach Einengen weiße nadelähnliche Krystalle ab. Beim Verd. des Filtrats mit W. wurden gelbe Krystalle erhalten. Das weiße Prod. zers. sich ohne Schmelzen oberhalb 250°. Beim Erhitzen in CO_2 oder unter vermindertem Druck verlor es 18,3—18,8% seines Gewichtes. Es entweicht Methylalkohol, der als Krystallalkohol zugegen ist. L. in NaOH mit tieferer Farbe. Nach Stehen während einiger Tage sinkt die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln u. das Mol.-Gew. steigt. Es tritt Polymerisation ein, selbst wenn die Verb. im geschlossenen Rohre aufgehoben wird, u. sie verläuft im Lichte schneller. Die Krystalle zerfallen zu Pulver u. werden langsam an der Luft gelbbraun. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich um *Vinylresorcin* (V) handelt, das ähnlich Zimtsäure polymerisiert. Die Hauptschwierigkeit der Unters. bestand darin, daß das Rk.-Gemisch aus Resorcin, Methylalkohol u. Acetylen sich leicht in eine gelatineartige, in den gewöhnlichen Lösungsm. unl. M. verwandelte. Da angenommen wurde, daß die Bldg. dieser bakolitartigen M. einer Acetalk. zuzuschreiben war,

wurde Acetal zu alkoh. Lsgg. des Resorcins gefügt. Rk. trat erst bei Zugabe einer kleinen Menge Säure ein, unter Bldg. einer bakelitartigen M. Das gelbe Prod. ist in W. unl. u. wird bei der Oxydation in II verwandelt. Dies zeigt, daß IV zum mindesten in beträchtlichen Mengen zugegen ist. Die Acetylen-Resorcin-Kondensation scheint also folgendermaßen zu verlaufen:



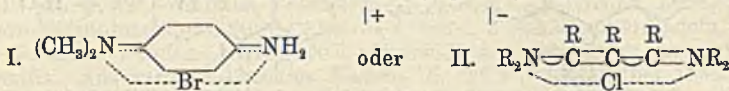
Wurden 110 g Resorcin in 500 cem Methylalkohol u. 46 g Na mit 252 g Dimethylsulfat versetzt, so bildete sich *Resorcindimethyläther* (Kp. 210°), der mit Acetylen + Katalysator im Methylalkohol ein blaßgelbes Öl vom Kp. 235° unter Zers. lieferte. Dieses Öl gab bei der Oxydation mit verd. HNO₃ monokline Krystalle des β -*Resorcylsäuredimethyläthers* (VI) vom F. 108°. Daher muß das gelbe Öl *Vinylresorcindimethyläther* sein. Wurde *Vinylresorcin* (V) mit Sn + HCl red., so entstanden prismat. Krystalle (F. 98,5—99°) des *Äthylresorcins* (VIII). Wird V mit Acetanhydrid versetzt, so bilden sich rhomb. Krystalle (F. 285—286°), die mit dem von CAUSSE sowie von FOSSE u. ETLINGER beschriebenen Prod. ident. waren. Freie Hydroxylye waren nicht zugegen, doch kann die Synthese aus Vinylresorcin nicht für eine Acetalbindung der Seitenkette herangezogen werden, wie dies CAUSSE tut. Die empir. Formel, C₁₈H₁₈O₆, die er dem Diacetat des Acetals: CH₃COOC₆H₄—O—CH(CH₃)—O—C₆H₄OCOCH₃ gibt, ist dieselbe für das Vinylresorcindiacetat. Wurden 12 g HCl in 400 cem Methylalkohol mit 110 g Resorcin u. 44 g *Paraldehyd* versetzt, so bildeten sich weiße, nadelartige Krystalle wie bei der Acetylenrk., u. Mol.-Gew.-Bestst. u. die anderen Rkk. u. Eig. schienen mit V ident. zu sein. Das Filtrat von der weißen Verb. gab beim Verd. mit W. die gelbe Verb., die beim Erhitzen mit SnCl₄ das hochfluoreszierende Oxymethylfluoron (II) lieferte. Die Kondensation von Acetylen mit Resorcin u. die Kondensation von Resorcin mit Acetaldehyd geben also dieselben Prodd. Ob aber die beiden Rkk. gleich verlaufen, erscheint fraglich. Wiederholung der Verss. von FOSSE u. ETLINGER mit Äthylidenchlorid verlief nicht zufriedenstellend. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2566—73. Notre Dame, Indiana, Univ.) KIND.

Ernst Weitz, Zur Theorie der Chinhydrone. Die Farbe in halochromen Verb. ungesätt. Ketone, in farbigen Dipolen, merichinoiden Salzen, Triphenylmethan-Farbsalzen, Chinhydrone u. farbigen Jodiden anorgan. u. organ. farblosere Kationen wird auf die gleiche Ursache zurückgeführt, nämlich auf das Vorhandensein unvollständig heteropolarer Stellen im Molekül salzartiger oder salzähnlicher Stoffe. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, der Grundgedanke ist folgender: Während H₂C=CH₂ keine Polarität besitzt, ist (CH₃)H·C=CH₂ bereits

$$\begin{array}{c} + \\ | \\ - \end{array}$$

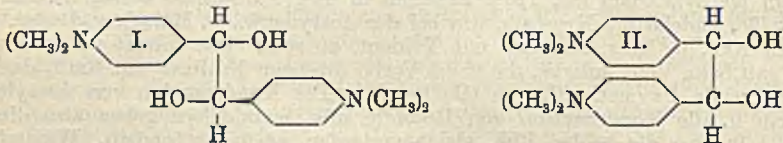
etwas polar; das sekundäre C-Atom hat einen mehr kation., das primäre anion. Charakter; so addiert bei der Anlagerung von HJ das erstere J, das zweite H. Gruppen, die den kation. Charakter verstärken (wie CH₃—) werden als funktionelle Gruppen 1. Art bezeichnet (—NH₂, —NR₂, —OH, —SR), solche, die den anion. Charakter verstärken

($>C=O$, $-C=N-$, $>S=O$, $-N=O$) als funktionelle Gruppen zweiter Art; die ersteren machen die Stoffe kation. unedler, d. h. leichter oxydierbar, die zweiten dagegen leichter reduzierbar. Wenn eine derartige Gruppe 1. Art u. eine 2. Art mit Vinylgruppen $-CH=CH-$ so verknüpft sind, daß eine ununterbrochene Kette konjugierter doppelter Bindungen entsteht, dann werden diese Gegensätze gewissermaßen durch das Molekül geleitet; es entsteht ein Dipol. Auch der Benzolring ist zur „Leitung“ befähigt. Die Verb. kann dann schon infolge der teilweisen Ladungsverschiebung farbig sein oder farbig werden, wenn durch Bldg. einer Additionsverb., z. B. mit $HClO_4$ oder $AlCl_3$, die Polarität noch verstärkt wird; tritt aber vollständiger Ladungsaustausch ein, dann ist die Verb. farblos (z. B. $N\equiv N-C_6H_4-SO_3$). In Verbb. wie I. oder II.



ist eine gleichmäßige Verteilung des Br bzw. Cl auf beide Gruppen anzunehmen, deshalb sind diese gefärbt. Ähnliches gilt für die farbigen Salze des Alloxantins, Triphenylmethanfarbstoffe u. a. *Chinhydrone* entstehen aus einem Chinon u. einem Hydrochinon nur dann, wenn der Unterschied im Oxydations- bzw. Reduktionspotential der beiden Komponenten nicht ausreichend ist, um ein wirkliches polares Salz zu bilden, sondern nur genügt, um eine gegenseitige Oxydation bzw. Red. bis zu einer mittleren Oxydationsstufe zu verursachen, so daß die Salzbdg. gewissermaßen auf halbem Wege stehen bleibt. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß man auch bei anorgan. Salzen dann Farbe antrifft, wenn beide Komponenten relativ edel sind, so daß sich völlige Polarität nicht ausbilden kann. (Ztschr. Elektrochem. 34. 538—46. Halle.) KLEMM.

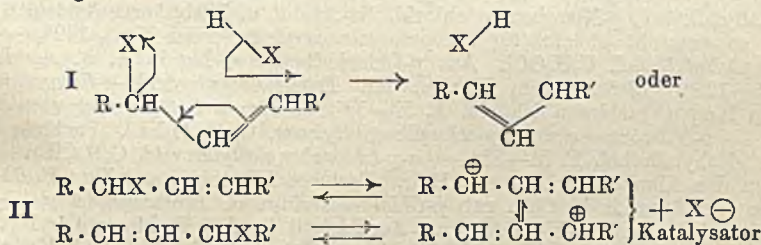
George Roger Clemo und James Muir Smith, Die Reduktion von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und die Herstellung von *p*-Dimethylaminobenzylalkohol. Bei der Red. von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Na-Amalgam erhielten Vff. neben *p*-Dimethylaminobenzylalkohol (I) den von ROUSSET (vgl. Bull. Soc. chim. France 11 [1894]. 318) isolierten Körper vom F. 155°, der sich bei der Unters. als ein Gemisch von 2 stereoisomeren *symm.* Bis-[*p*-dimethylaminophenyl]-äthylenglykolen (I. u. II.) erwies. Es konnte jedoch nicht entschieden werden, welches der beiden isomeren Glykole die *racem.* u. welches die *Mesostruktur* hatte. Die Derivv. des in 20%ig. Ausbeute erhaltenen I entsprachen in ihren Eigg. nicht den von BRAUN u. KRUBER (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. [1912] 2978) dargestellten Verbb. So schmolz das *Benzoylderiv.* bei 91°, die *m*-Nitrobenzoylverb. bei 76°. Bei der elektrolyt. Red. von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd erhielten Vff. ein Gemisch der Verbb. *Dimethyl-p-toluidin* (15% Ausbeute), *p*-Dimethylaminobenzylalkohol (20%), 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan u. das Glykol vom F. 178°. Wahrscheinlich wurde das *isomere Glykol* vom F. 113° ebenso gebildet, konnte aber nicht aus dem Rk.-Gemisch isoliert werden.



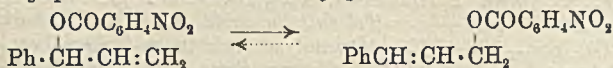
Versuche. *p*-Dimethylaminobenzylalkohol, $C_9H_{13}ON$ (I). Durch Red. von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Na-Amalgam. Farbloses Öl, $Kp. 123^\circ$. *Benzoat*, $C_{16}H_{17}O_2N$. Prismen aus Lg., F. 91° . *m*-Nitrobenzoat, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Plättchen aus Lg., F. 76° . *Jodmethylat*. Aus A. Plättchen vom F. 232° (Zers.). *Chlorplatinat*, $C_{18}H_{28}O_2N_2 \cdot Cl_2Pt \cdot 2C_2H_5OH$. Aus A. Blättchen vom F. 100° (Zers.). — *Glykol* $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Aus dem Rk.-Gemisch von I. Aus A. in Prismen vom F. 178° . Mit Essigsäure blaue Fluorescenz, in H_2SO_4 blutrote Färbung. *Monojodmethylat*, $C_{19}H_{27}O_2N_2J$. Aus wss. A. Prismen, F. 232° (Zers.). — *Isomeres Glykol* $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Aus A.-Lg. Nadeln, F. 113° . Ll. in den meisten organ. Lösungsm. *Dijodmethylat*, $C_{20}H_{30}O_2N_2J_2 \cdot C_2H_5OH$. Aus A. Plättchen F. 97° (Zers.). — Bei der elektrolyt. Red. von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd entstanden das Glykol vom F. 178° , *Dimethyl-p-toluidin*, $Kp. 70^\circ$ (Pikrat, Nadeln aus A., F. 130° , Jodmethylat, Prismen, F. 222°), I, $Kp. 123^\circ$ u. 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, aus Lg. Plättchen vom F. 88° . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2423—26. Newcastle-upon-Tyne, Durham Univ., Armstrong College.) POETSCH.

Nikolai Antonovitch Pushin und Ljudevit Sladović, Gleichgewichte in den binären Systemen aus Kresolen und Aminen. *o*-Kresol-Dimethylanilin. 1 Max. [= Maximum] (F. -6°) bei äquimolekularer Zus. (Verb. $C_9H_{11}N + C_7H_8O$), Eutt. [= Eutektika] bei -9° u. -14° mit 40 u. 70% [$\%$ -Angaben bedeuten Mol.- $\%$] Dimethylanilin. — *p*-Kresol-Dimethylanilin bildet nur Mischkrystalle, F. -35° bei 50%. — *o*-Kresol-*p*-Toluidin. Max. (F. 38°) bei 50% (Verb. $C_7H_9N + C_7H_8O$). Eut. 14° bei 22% u. $25,6^{\circ}$ bei 72% *p*-Toluidin. — *p*-Kresol-*p*-Toluidin. Max. F. $20,5^{\circ}$ bei 50% (Verb. $C_7H_9N + C_7H_8O$), Eut. F. $12,1^{\circ}$ bei 32%, $16,4^{\circ}$ bei 65% *p*-Toluidin. — *m*-Kresol-*p*-Toluidin. Max. bei 50% Toluidin (Verb. $C_7H_9N + C_7H_8O$), die Eutt. sind nur annähernd zu ermitteln. — *o*-Kresol-Chinolin. Maxx. F. $34,5^{\circ}$ u. $34,2^{\circ}$ bei 33,3 u. 50% Chinolin (Verb. $C_9H_7N + 2 C_7H_8O$ u. $C_9H_7N + C_7H_8O$), Eutt. F. $+20^{\circ}$ u. -24° bei 15 u. 88% Chinolin. — *p*-Kresol-Chinolin liefert ein ähnliches Diagramm mit denselben Verbb., Maxx. F. $31,8^{\circ}$ u. $24,5^{\circ}$ bei 66,7 u. 50% Chinolin, Eutt. bei 16° u. -23° mit 20 u. 90% Chinolin. — *p*-Kresol-Piperidin. Max. bei 33% Piperidin (Verb. $C_5H_{11}N + 2 C_7H_8O$), F. $42,1^{\circ}$. Eutt. mit 15,5 u. 72% Piperidin bei 14° u. -34° ; das erstere ist interpoliert. — *p*-Kresol-1,5-Naphthylendiamin. Eut. bei 10% Naphthylendiamin, F. 29° , Übergangspunkt bei 33% Naphthylendiamin, 118° . Max. der Krystallisationsdauer bei 33,3% Naphthylendiamin. — *o*-Kresol-Harnstoff. Abkühlungskurven bestätigen die Ergebnisse von KREMANN (Monatsh. Chem. 28 [1907]. 1125), wonach 1 Eut. bei 8° Harnstoff u. 26° u. ein Übergangspunkt bei 28% Harnstoff u. 59° vorliegt, der der Dissoziation der Verb. $C_7H_8O + CH_4ON_2$ in ihre Komponenten entspricht. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2474—83. Agram [Jugoslavien], Univ.) OSTERTAG.

Harold Burton, Durch bewegliche Anionen bedingte Tautomerie. II. Eine ergänzende Studie über den Mechanismus der anionotropen Veränderung unter Bezug auf das Schicksal des beweglichen Anions. (I. vgl. C. 1928. II. 41.) Früher war gezeigt worden, daß die Beweglichkeit der Gruppe X im System $R \cdot CHX \cdot CH : CHR' \rightleftharpoons RCH : CH \cdot CHXR'$ dem Grade der Anionenstabilität von X ($Br > OAc > OH$) u. der Kraft von R u. R', Elektronen zu liefern, folgt. Für das Schicksal von X war folgendes angenommen worden:



Ein geeignetes Beispiel zum näheren Studium der Verhältnisse ist die Umwandlung von α -Phenylallyl-*p*-nitrobenzoat in Cinnamyl-*p*-nitrobenzoat:



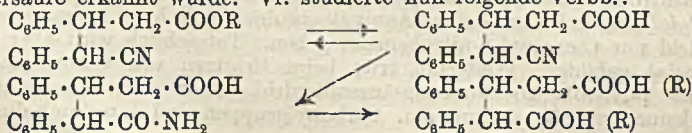
da 1. beide Isomere krystallin sind u. leicht identifiziert werden können, 2. in 3-C-Systemen mit einer Phenylgruppe die Rk. der Hauptsache nach in einer Richtung verläuft u. 3. die Beweglichkeit von geeigneter Größenordnung für ein eingehendes Studium ist. Da die Rk. bei Zimmertemp. nicht in nennenswertem Umfange vor sich geht, kann sie durch rasches Kühlen abgestoppt werden. Die Unters. ergab folgendes: α -Phenylallyl-*p*-nitrobenzoat bleibt einige Monate in Eg.-Lsg., der einige Tropfen 30%ig. HBr zugesetzt waren, u. in alkoh. HCl unverändert. In kochendem Essigsäureanhydrid geht α -Phenylallyl-*p*-nitrobenzoat langsam in sein Isomeres über. Es entstehen nicht Cinnamylacetat u. *p*-Nitrobenzoesäureessigsäureanhydrid. Immerhin konnte aber das Cinnamylacetat mit dem gemischten Anhydrid unter Bldg. von Cinnamyl-*p*-nitrobenzoat u. Acetanhydrid reagiert haben. Wäre dem so, so mußte α -Phenylallylalkohol bei Einw. eines Äquivalents des gemischten Anhydrids in Essigsäureanhydrid nur Cinnamyl-*p*-nitrobenzoat geben. Tatsächlich wird aber außerdem Cinnamylacetat gebildet. Weiterhin tritt beim Erhitzen von Cinnamylacetat mit 1 Äquivalent *p*-Nitrobenzoesäureessigsäureanhydrid unter den angewendeten Bedingungen keine Doppelumsetzung ein. Carbonylgruppen sind nun durch die Leichtig-

keit bekannt, mit der sie Kovalenz-Additionsprodd. mit Anionen bilden, z. B. bei der alkal. Hydrolyse der Ester, u. die katalyt. Aktivität der Essigsäure könnte daher auf dieser Ursache beruhen. Die DE. des Essigsäureanhydrids ist 20,5 u. das äußere elektrostat. Feld, wie es durch das mol. Dipolmoment gemessen wird, muß beträchtlich sein, u. könnte ebenfalls die Ursache der katalyt. Aktivität darstellen. *Benzonitril* hat nahezu dieselbe DE. (26), aber die Fähigkeit der Cyangruppe zur Bldg. von Additionsverbb. mit Anionen muß, wenn sie nicht 0 ist, so doch im Vergleich zur Carbonylgruppe zu vernachlässigen sein. Verwendung von *Benzonitril* für Essigsäureanhydrid als Lösungsm. für die Isomerisation zeigte, daß die Umwandlung gleich langsam u. vollständig verlief. Verss., ein inertes Lösungsm. mit einer DE. von 20 oder mehr zu finden, bei welchem kovalente Vereinigung mit einem Anion strukturell unmöglich ist, waren erfolglos. *Chlorbenzol* erfüllt die strukturellen Erfordernisse, doch ist seine DE. nur 11. Die isomere Veränderung verlief in diesem Lösungsm. langsam u. vollständig, doch deutlich langsamer als in Lösungsmm. mit einer DE. von ca. 20. Hiernach müßte die Veränderung in *p-Xylol* (DE. 2) schwierig oder nicht voranschreiten, da keine präformierten Dipole in dieser Verb. vorhanden sind, doch könnte das Anion selbst einige Polarisation verursachen. Unter gleichen Bedingungen wie beim *Chlorbenzol* war eine langsame u. teilweise Isomerisation zu beobachten, zugleich mit einer Zers., deren Prodd., eher als das *Xylol*, für die katalyt. Beeinflussung verantwortlich gemacht werden können. Durch Erhitzen von α -Phenylallyl-*p*-nitrobenzoat in Essigsäureanhydrid u. in Ggw. eines Äquivalents von Acetationen in Form von Tetramethylammoniumacetat entstand ein Gemisch von Cinnamylacetat u. Cinnamyl-*p*-nitrobenzoat, von denen das erstere vorherrschte. Es ergibt sich also, daß die bewegliche Gruppe Ionendissoziation erfährt, die durch bestimmte mol. Eigg. des Lösungsm. befördert wird, die in enger Beziehung zur DE. stehen. Das Anion verbindet sich elektrostat. mit dem Katalysator mittels des bereits vorhandenen u. des induzierten dipolaren Feldes des letzteren.

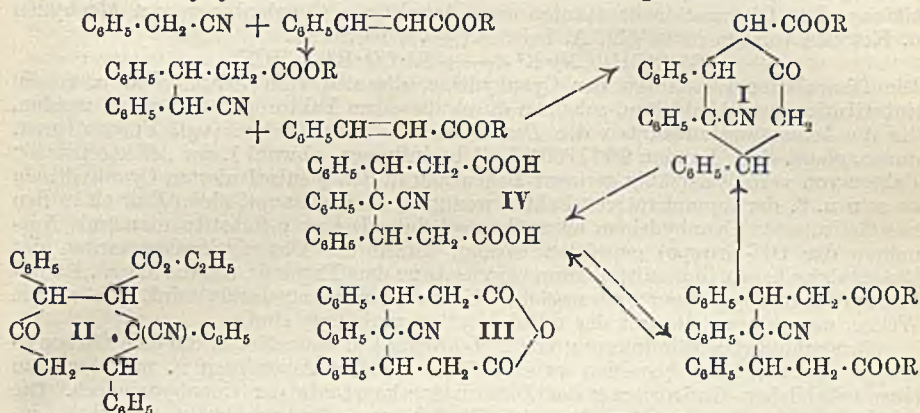
Versuche. *p*-Nitrobenzoesäurecinnamylester. Durch Kochen von *p*-Nitrobenzoesäure- α -phenylallylester mit Essigsäureanhydrid. F. 77—78° aus A. Wird α -Phenylallylalkohol, *p*-Nitrobenzoylchlorid, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid 6 Stdn. gekocht, so entsteht gleichzeitig *Essigsäurecinnamylester* vom Kp.₁₆ 140°. — α -*p*-Chlorphenylallylalkohol, C₈H₉OCl. Aus *p*-Chlorjodbenzol + Mg in Ä. u. *Acraldehyd*. Kp.₁₂ 125—128°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *p*-Chlorcinnamylalkohol in langen, farblosen Nadeln, F. 57—58°, u. dem *p*-Nitrobenzoat vom F. 130 bis 131°. — *p*-Nitrobenzoesäure- α -*p*-chlorphenylallylester, C₁₆H₁₂O₄NCl. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 81—82°. — α -*p*-Chlorphenylallylbromid, C₈H₉ClBr. Durch Bromieren des Alkohols in Eg. mit HBr. Farblose Blättchen aus Eg., F. 62—63°. Ozonolyse des Bromids in Chlf. gab *p*-Chlorbenzoesäure u. *Bromacetaldehyd*. — α -*m*-Tolylallylalkohol. Aus *m*-Tolyl-MgJ u. *Acraldehyd* in Ä. Farbloses Öl, Kp.₁₁ 115 bis 117°. *p*-Nitrobenzoat, C₁₇H₁₅O₄N. Farblose Blättchen, F. 53°. — 3-Methylcinnamylalkohol. Durch Kochen vorst. Alkohols mit Essigsäureanhydrid u. Hydrolyse des *Acetats* (Kp.₁₃ ca. 145°). Farbloses Öl, Kp.₁₁ 137—140°. *p*-Nitrobenzoat, C₁₇H₁₅O₄N Prisma. Nadeln, F. 63—64°. — α -*m*-Tolylallylbromid. Aus dem Alkohol u. HBr in Eg. Strohhafenes Öl, Kp.₁₁ 138—140°. Ozonolyse lieferte *m*-Tolylsäure u. *Bromacetaldehyd*, auch etwas *Formaldehyd* (?). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1650—57. Leeds, Univ.)

KINDSCHER.

S. Avery, Die Einwirkung von *Na-Benzylcyanid* auf *Zimtsäureester*. II. (I. vgl. C. 1908. I. 1777.) WALTHER u. SCHICKLER (Journ. prakt. Chem. [2] 55 [1897]. 347) konnten aus gleichen Moll. Na-Äthylat, Benzylcyanid u. Zimtsäureester in Ggw. von Ä. ein Prod. vom F. 162—163° erhalten, das sie als Cinnamylbenzylcyanid ansprachen, das aber bei der Analyse 1 Mol. mehr W. ergab als der Theorie entsprach. ERLÉNMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2006) zeigte, daß trockenes Na-Äthylat, Zimtsäureäthylester u. Benzylcyanid eine Verb. vom F. 99—100° lieferten, die bei der Verseifung das Prod. vom F. 162—163° ergab, das später von AVERY u. MC. DOLE (Journ. Amer. chem. Soc. 30 [1908]. 596. 1423) als β , γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäure erkannt wurde. Vf. studierte nun folgende Verbb.:

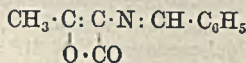


Aus 1 Mol. Benzyleyanid u. 2 Moll. Zimtsäureester erhielt ERLÉNMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2009) bei Wasserbadtemp. ein Prod. vom F. 206—207°, dem er Formel I oder II zuschrieb. Wie der Vf. fand, kann diese Verb. auch durch die Rk. von Na- β,γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäureester mit Zimtsäure erhalten werden. Nach Ansicht des Vf. ist Formel II ausgeschlossen. Auf ähnlichem Wege wie ERLÉNMEYER erhielten AVERY u. MC. DOLE eine Verb. (F. 231—232°), der sie III zuerkennen, was unrichtig ist; sie gaben aber der durch Hydrolyse erhaltenen Säure aus dieser Verb. die richtige Formel IV. Das Prod. vom F. 231—232° ist nach dem Vf. 2-Keto-4,5,6-triphenyl-5-cyanhexahydrobenzoesäuremethylester. Der Verlauf der Rkk. bei Einw. von 1 Mol. Benzylecyanid auf 2 Moll. Zimtsäureester ist folgender:



Versuche. β,γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäure. 5 g Na wurden in kleinem Überschuß Methylalkohol gel., 25,5 g Benzylecyanid u. 35,7 g Zimtsäuremethylester zugefügt. Es entsteht der *Methylester*, lange, transparente Nadeln, F. 106,5° korr., der auch aus Benzylecyanid u. Zimtsäureäthylester in Ggw. von Na-Methylat, oder aus der Säure durch Verestern erhalten werden kann. Der *Äthylester* $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ wurde analog erhalten (F. 101,5° korr.). Beide Ester liefern beim Verseifen die freie Säure vom F. 163,5—165° korr. unter Zers. — β,γ -Diphenylglutarsäure- γ -monamid, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Aus vorst. Verb. beim Kochen mit konz. alk. KOH. Schuppen aus Eg., F. 200 bis 205° unter Zers. — α,β -Diphenylglutarsäure. Durch Hydrolyse des vorst. Amids oder der Cyanverb., F. 225—228° korr. *Methylester*, F. 143° korr. *Äthylester*, F. 93,3° korr. — 2-Keto-4,5,6-triphenyl-5-cyanhexahydrobenzoesäure. Aus 3 g Na als Na-Äthylat, 7,5 g Benzylecyanid u. 22,5 g Zimtsäureäthylester entsteht der *Äthylester* der Säure, F. 208—209° korr. Der Ester kann auch aus gleichen Moll. β,γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäureäthylester, Zimtsäureäthylester u. Na-Äthylat oder aus β,γ,δ -Triphenyl- γ -cyanpimelinsäureestern erhalten werden. *Methylester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$. Darst. analog dem Äthylester. Blättchen, F. 242—244° korr. — β,γ,δ -Triphenyl- γ -cyanpimelinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$. Durch Verseifen vorst. Verb. F. 218—219° korr. *Methylester*. Nadeln aus Methylalkohol, F. 108,2° korr. *Äthylester*. F. 102,5° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2512—19. Lincoln, Nebraska, Univ.) KINDSCHER.

Gaetano Minunni und Salvatore d'Urso, *Neue Synthesen in der Gruppe der Aminosäuren*. I. Die Kondensation von Aldoximen mit β -Ketonsäureestern. Bei der Einw. von Acetessigestern auf Benzaldoxim entsteht nicht, wie Vf. zunächst vermuteten, ein Isochinolinderiv.; vielmehr bildet sich zunächst intermediär unter W.-Abspaltung der α -Benzalaminooacetessigestern, der unter Abspaltung von Alkohol in das β -Lacton der β -Oxy- α -benzalaminoacrotinsäure (nebenst.) übergeht.

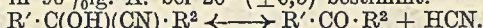


Experimenteller Teil. *Lacton der β -Oxy- α -benzalaminoacrotinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Bldg. aus Benzaldoxim u. Acetessigestern entweder in Ggw. von ZnCl_2 bei 100°, oder besser in Ggw. von Phosphorsäure bei 110—115°. Glänzende, gelbe Schuppen (aus A. oder Aceton). F. 146,5—147,5°. Unl. in W., auch in w. L. in w. Bzl. u. w. A., unl. in Lg. u. Ä., sl. in Chlf. u. w. Aceton. Bei der Einw. von HCl (D. 1,19) oder von verd. KOH spaltet sich Benzaldehyd ab; daneben konnten Vf. eine Verb. vom F. 150—151°, deren Konst. noch unbekannt ist, isolieren; letztere ent-

steht auch bei Einw. von Hydroxylamin. — *Lacton der β -Oxy- α -benzalaminozimtsäure*. Bldg. Aus Benzaldoxim u. Benzoylessigester, bei 100—105° in Ggw. von Phosphorsäure. Gelbe Blättchen (aus Aceton oder Eg.). Unl. in W., wl. in A., zl. in Bzl., Aceton u. Eg., ll. in Chlf. Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verb. $C_{22}H_{19}O_2N_3$ vom Zers.-Punkt 140°. Verwendet man bei der Darst. des Lactons anstatt Phosphorsäure Zinkchlorid, so erhält man eine Verb. C_7H_7ON vom F. 132,5—133,5°. (Gazz. chim. Ital. 58. 485—504.)

AMMERLAHN.

Arthur Lapworth und Richard Helmuth Fred Manske, *Die Bedingungen, die die thermodynamische Stabilität der Cyanhydrine von Carbonylverbindungen bestimmen*. I. *Einige Einflüsse (a) der Substitution in aromatischen Aldehyden und (b) der Ringbildung*. Die Dissoziationskonstanten einer Anzahl von Cyanhydrinen von Aldehyden u. Ketonen wurden in 96%ig. A. bei 20° ($\pm 0,5$) bestimmt.



Die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine, die sich vom Benzaldehyd u. seinen Substitutionsprodd. ableiten, scheinen durch dieselben Faktoren bestimmt zu werden, die die Ionisationskonstanten der Benzoesäure u. ihrer Derivv. (vgl. FLÜRSCHHEIM, Journ. chem. Soc., London 95 [1909]. 726) beeinflussen, obwohl 1. der „elektropolare“ Faktor von verhältnismäßig geringer Bedeutung in den p-substituierten Cyanhydrinen zu sein u. 2. der „quantitative“ Faktor wenig, wenn überhaupt, einen Einfluß in den m-substituierten Cyanhydrinen auszuüben scheint. Die an o-Substituenten (mit Ausnahme der OH-Gruppe) geprüften Wrkgg. setzen die Dissoziationskonstanten des Cyanhydrins herab, in unmittelbarem Gegensatz zu dem Ergebnis, das die klass. „Raumbeanspruchungshypothese“ voraussieht, die so häufig angewandt wird, um andere Wrkgg. zu erklären, die mit der o-Substitution verknüpft sind.

Ringschluß (bei Eliminierung von 2 H-Atomen) in einer Kette, die eine Carbonylgruppe enthält, führt biswoilen zu einem bedeutenden Anwachsen u. manchmal zu einer erheblichen Erniedrigung der Dissoziationskonstante der Cyanhydrinverb. Die erhaltenen Resultate werden dann ausführlich vom Standpunkte der Elektronentheorie u. der Entropie besprochen. Nach einer Übersicht über die Herst. u. Reinigung der angewandten Aldehyde u. Ketone führen Vff. eine Methode zur Best. der Gleichgewichtskonstante an. Eine gewogene Menge des Aldehyds oder Ketons wird in alkoh. Lsg. mit alkoh. HCN-Lsg. versetzt u. zur Beschleunigung der Rk. ein Tropfen von *n-Tripropylamin* zugesetzt; in den meisten Fällen ist das Gleichgewicht in einer halben Stunde erreicht. Von allen Verb. ist der *o-Nitrobenzaldehyd* die einzige, die keine befriedigenden Ergebnisse gibt, wahrscheinlich wegen der Neigung des Cyanhydrins zur Komplexbldg. Die Menge des ungebundenen HCN wird mit $AgNO_3$ bestimmt u. aus der Differenz das gebundene HCN berechnet. Fehlerquellen, die bei ungenauen Messungen, Temp.-Veränderungen u. Verunreinigungen des Ausgangsmaterials entstehen, werden besprochen, u. am Beispiel des p-Chlorbenzaldehyds das Verf. u. die Berechnung erläutert.

Es werden die Gleichgewichtskonstanten folgender *Cyanhydrine* gemessen. Die Werte von K geben die Gleichgewichtskonstanten, die in den gewöhnlichen Einheiten ausgedrückt sind, die Werte von ΔF in Grammkalorien werden aus der Beziehung $\Delta F = 1,99 \cdot 293 \log n K$ (für K bei 293° absol.) erhalten. — Konstanten der Cyanhydrine einiger arom. Aldehyde: *Benzaldehyd*, $K \times 10^2 = 0,472$, $\Delta F \times 10^{-2} = -31$, *o-Nitrobenzaldehyd* (F. 46°), ca. 0,070, —42; *m-Nitroverb.* (F. 58°), 0,274, —34; *p-Nitroverb.* (F. 107°), 1,81, —23; *o-Chlorbenzaldehyd*, 0,0962, —40; *m-Chlorverb.* (F. 17°), 0,250, —35; *p-Chlorverb.* (F. 47°), 0,494, —31; *o-Methoxybenzaldehyd* (F. 35°), 0,259, —35; *m-Methoxyverb.*, 0,428, —32; *p-Methoxyverb.*, 3,12, —20; *o-Oxybenzaldehyd*, 1,67, —24; *m-Oxyverb.* (F. 104°), 0,476, —31; *p-Oxyverb.* (F. 116°), 7,66, —15; *m-Methylbenzaldehyd*, 0,604, —30; *p-Methylverb.*, 1,03, —27; *2-Methyl-4-methoxybenzaldehyd*, 2,00, —23. *3-Methyl-4-methoxyverb.*, 3,82, —19; *p-Dimethylaminobenzaldehyd* 39,0, —5,5. Konstanten der Cyanhydrine einiger cycl. Ketone: *Cyclopentanon* $K \times 10^2 = 1,49$, $\Delta F \times 10^{-2} = -24$; *Methyl-n-propylketon*, 3,54, —19; *Cyclohexanon*, 0,092, —41; *Methyl-n-butylketon* 3,22, —20; *2-Methylcyclohexanon*, 0,059, —43; *3-Methylverb.*, 0,30, —34; *4-Methylverb.* 0,127, —39; *Menihon*, 6,54, —16; *Cycloheptanon* 7,96, —15; *Campher* (keine schätzbare Cyanhydrinbldg.); α -*Hydrindon*, 610,0, +11; *Phenyl- α thylketon*, 59,4, —3; α -*Ketotetrahydronaphthalin*, 806,0, +10,2; *Phenyl-n-propylketon*, 89,4, —0,65; *Fluorenol*, 146,0, +2,3; *Benzophenon*, *Anthron* u. *Xanthon* (keine schätzbare Cyanhydrinbldg.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 2533—49. Manchester, Univ.)

POETSCH.

B. Sanjiva Rao und John Lionel Simonsen, *Die Bestandteile einiger indischer ätherischer Öle*. XXV. *l-α- und l-β-Curcumen*. (XXIV. vgl. C. 1928. II. 499.) Zur Aufklärung der Konst. wurde das aus den Rhizomen von *Curcuma aromatica* isolierte Sesquiterpen *l-Curcumen* (I) von Vff. näher untersucht u. als Gemisch von 2 isomeren KW-stoffen erkannt, die als *l-α-Curcumen* (II) u. *l-β-Curcumen* (III) bezeichnet wurden. Von den beiden Sesquiterpenen lieferte II eine Nitrosoverb. u. ein fl. Hydrochlorid; erstere ging bei der Behandlung mit alkoh. KOH in *l-Oximino-α-curcumen* über, das mit HCl ein Monohydrochlorid bildete, das durch Alkali nicht zers. wurde. Durch Red. mit Na wurde es in *l-Dihydro-α-curcumenylamin* (IV) übergeführt. Letzteres bildete bei der Methylierung in Ggw. von Alkali eine quarternäre Ammoniumbase, *l-Dihydro-α-curcumenyltrimethylammoniumjodid*. Bei der Dest. der freien, äußerst hygroskop. Base unter vermindertem Druck wurde ein Gemisch von *l-Dimethyldihydro-α-curcumenylamin* (V) u. als Hauptprod. sehr reines II isoliert, das sich sehr beständig erwies, von verd. H₂SO₄ nicht angegriffen wurde u. bei der Titration mit Br nur eine Doppelbindung zeigte. Nach seinem physikal. Verh. muß es jedoch drei Doppelbindungen enthalten, von denen zwei sehr träge reagieren. Bei der katalyt. Red. addierte II 6 H-Atome unter Bldg. des inaktiven *Hexahydro-α-curcumen*. III wurde aus seinem Trihydrochlorid rein dargestellt u. erwies sich ebenso wie das Isomere als monocycl. Terpen mit 3 Doppelbindungen. Bei der Hydrierung wurde jedoch ein opt. akt. *l-Hexahydro-β-curcumen* erhalten. Im Gegensatz zu der isomeren α-Verb. zeigte sich III sehr unbeständig u. wurde leicht isomerisiert. Durch verd. H₂SO₄ wurde es in ein dicycl. Terpen übergeführt. Bei Prüfung der physiolog. Eigg. von IV ergab sich keine charakterist. physiolog. Wrkg. außer einer allgemeinen Giftigkeit auf den Organismus.

Versuche. Das zur Unters. verwendete *l-Curcumen* (I) wurde sorgfältig gereinigt. Eine Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Dest. führte nicht zum Ziel. — *l-α-Curcumennitrosat*. Aus I u. Amylnitrit. Nach Umkrystallisieren aus CH₃OH, F. 100—101°. Nach 3 Wochen zeigte eine umkrystallisierte Probe F. 110°. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsm., swl. in CH₃OH, Ä. u. PAe. $[\alpha]_D^{30} = -20,4^\circ$. Entfärbt kein Br-W. — *l-α-Curcumennitrobenzylamin*, C₂₂H₃₂ON₂. Aus vorigem u. Benzylamin. Blättchen, F. 102—104°. $[\alpha]_D^{30} = -19,5^\circ$. — *l-α-Curcumenmonohydrochlorid*, C₁₅H₂₅Cl. Aus I durch Anlagerung von HCl nach Trennung von festem β-Curcumen-trihydrochlorid. Kp.₈ 150—155°. Farbloses Öl. — *l-Oximino-α-curcumen*, C₁₅H₂₂:NOH. Durch Red. des Nitrosats mit alkoh. KOH. Öl vom Kp.₇ 182—185°. D.₃₀³⁰ 0,9817. $[\alpha]_D^{30} = -27,2^\circ$. Bei Titration mit Br Absättigung einer Doppelbindung. *Benzoylderiv.*, C₂₂H₂₇O₂N, F. 84—85°. *Monohydrochlorid*, C₁₅H₂₄ONCl. Aus A. Blättchen, F. 135—136°. — *l-Dihydro-α-curcumenylamin*, C₁₅H₂₇N. Durch Red. einer kochenden Lsg. der Oximinoverb. mit Na. Reinigung über das *Oxalat* (F. 143—144°). Dickes Öl mit stark bas. Geruch, Kp.₁₇ 151—152°. D.₃₀³⁰ 0,9026. *Acetylverb.* F. 109—110°. — *l-Dihydro-α-curcumenyltrimethylammoniumjodid*, C₁₈H₃₄NJ. Aus vorigem mit CH₃J in alkal. Lsg. Nadeln, F. 163—164°. Mit Silberoxyd die äußerst hygroskop. freie Base. — *l-α-Curcumen* (II). Neben V (Kp.₁₅ 130—140°) durch Dest. der vorstehenden Base unter vermindertem Druck. Öl vom Kp.₇ 128—130°. D.₃₀³⁰ 0,8633. $[\alpha]_D^{30} = -22,9^\circ$. Wird durch KMnO₄ nur langsam angegriffen. Br-Anlagerung. — *Hexahydro-α-curcumen*, C₁₅H₃₀. Durch Hydrierung von II. Farbloses Öl. Kp.₇ 128°. D.₃₀³⁰ 0,8283. — *l-β-Curcumen* (III). Aus dem Trihydrochlorid (F. 84—85°). Dickes Öl. Kp.₆ 128—130°. D.₃₀³⁰ 0,8810. $[\alpha]_D^{30} = -27,9^\circ$. Gibt kein Nitrosat. Beim Behandeln mit verd. H₂SO₄ Bldg. eines dicycl. Terpens vom Kp.₇ 115—117°. $[\alpha]_D^{30} = -11,9^\circ$. — *l-β-Hexahydrocurcumen*, C₁₅H₃₀. Kp.₇ 128°. $[\alpha]_D^{30} = +6,3^\circ$. — Zur Feststellung der Doppelbindungen wurde II u. III mit Benzoylhydroperoxyd oxydiert u. die Anwesenheit von 3 ungesätt. Bindungen bestätigt. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2496—2505. Bangalore, Ind. Inst. d. Wissensch.)

POETSCH.

Lindsay Heathcote Briggs und Wallace Frank Short, *Die Chemie des Aromadendrens*. I. Zur Aufklärung der Konst. wurde das aus einer Reihe von Eucalyptusölen isolierte *Aromadendren* (I), das bisher nur durch seine physikal. Konstanten u. gewisse Farbbrk. identifiziert werden konnte, untersucht. Vff. erhielten durch häufige fraktionierte Dest. des Öles von *Eucalyptus nova-angelica* zwei Fraktionen, die aus einem einzigen Sesquiterpen bestanden, das nach seinem physikal. Konstanten reines I darstellte. Durch erschöpfende Hydrierung nach SKITA u. PAAL erhielten Vff. ein *Dihydroaromadendren* u. bei der Ozonisierung von I eine Verb. C₁₄H₂₂O, die als *Aromadendron* bezeichnet wurde. Nach seinem opt. Verh. ist I wahrscheinlich ein tricycl.

Sesquiterpen, das einen Cyclohexanring mit zwei Brücken enthält u. in seiner Struktur dem *α-Santalol* u. *Longifolol* verwandt ist.

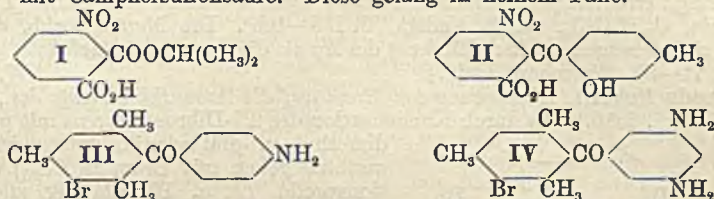
Versuche. *Aromadendron* (I), $C_{16}H_{24}$. Kp. $10\ 121^{\circ}$. $[\alpha]_D^{20} = -6,1^{\circ}$. D. 20_4 , 0,9116. — *Dihydroaromadendron*, $C_{16}H_{26}$. Durch Hydrierung von I (+ Pt). Farbloses Öl, Kp. $9-115-116^{\circ}$. — Dehydrierung von I ergab ein tiefblaues Öl, aus dem kein Naphthalin-KW-stoff isoliert werden konnte. — *Aromadendron*, $C_{14}H_{22}O$. Durch Ozonisierung von I. Nadeln vom F. $80-81^{\circ}$. *Oxim*, $C_{14}H_{23}ON$. Nadeln aus CH_3OH , F. 103° . *Semicarbazol*, $C_{16}H_{26}ON_3$. Mikrokristallines Pulver. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2524—29. Auckland, Neuseeland, Univ.) POETSCH.

William Blakey und Harold Archibald Scarborough, *Die Nitrierung und Bromierung von 4-Methylbenzophenon*. Zum Vergleich mit dem Verh. des 4-Methoxybenzophenons (vgl. C. 1928. I. 688) bei der Substitution wurde der dirigierende Einfluß der Methylgruppe in 4-Methylbenzophenon (I) bei der Nitrierung u. Bromierung untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß der erste Substituent in die o-Stellung zur Methylgruppe eintrat u. auch die Anwesenheit von ein oder zwei Nitrogruppen oder eines Cl-Atoms im Phenylkern von I keinen Einfluß auf die Substitution auszuüben schien. Bei weiterer Substitution wurde die 3'-Stellung besetzt, da die Ggw. eines Substituenten in der 3-Stellung des Tolylkerns einen weiteren Eintritt zu verhindern schien. Der dritte eingeführte Substituent ging in die 5-Stellung, ohne daß vorhandene Gruppen oder Atome die Rk. beeinflussten. Ein Vergleich zwischen dem Verh. der Methoxy- u. Methylgruppe zeigte dieselbe Reihenfolge des Eintretens von Substituenten; ebenso glichen sich die Methoden, durch die die Substituenten eingeführt wurden. Nur bei der Di- u. Trisubstitution konnte bei I nur ein Isomeres isoliert werden, während beim 4-Methoxybenzophenon mindestens 2 Isomere erhalten wurden.

Versuche. 4-Methylbenzophenon (I). Aus Benzoylchlorid u. Toluol nach MEYER (vgl. Monatsch. Chem. 28 [1907]. 1223). Plättchen vom F. 56° . — 3-Nitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{11}O_3N$. Aus I durch Nitrierung mit HNO_3 oder durch Kondensation von 3-Nitro-p-toluylsäure u. Bzl. (+ $AlCl_3$). Plättchen, F. 129° . — 3-Amino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{13}ON$. Durch Red. des vorigen mit Sn u. HCl. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 109° . *Hydrobromid*, F. 130° . *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{15}O_2N$, F. 108° . — 3-Brom-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{11}OBr$. Aus der Aminoverb. durch Diazotieren (+ Cu_2Br_2), durch Bromierung von I im Sonnenlicht oder durch Kondensation von 3-Brom-p-toluylsäure mit Bzl. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 107° . — 3,3'-Dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_9O_5N_2$. Aus der 3- oder 3'-Mononitroverb. mit HNO_3 . Dünne Blättchen, F. 135° . — 3,5-Dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_9O_5N_2$. Aus 3,5-Dinitro-p-toluylsäure u. Bzl., F. 109° . — 5-Nitro-3-amino-4-methylbenzophenon. Durch Red. des vorigen mit H_2S in alkohol. NH_3 . Nadeln, F. 157° . — 3,3',5-Trinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_7O_7N_3$. Aus der entsprechenden Mono- oder Dinitroverb. Nadeln, F. 173° . — 3,4'-Dinitro-4-methylbenzophenon. Aus 4'-Nitro-4-methylbenzophenon. Plättchen, F. 130° . — 3-Nitro-4'-amino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Durch Red. des vorigen. F. 164° . — 3,4',5-Trinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_7O_7N_3$. Aus 4'-Nitro-4-methylbenzophenon. Aus Essigsäure Nadeln vom F. 160° . — 3-Nitro-4,5-diamino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{13}O_3N_3$. Aus Aceton Plättchen vom F. 202° . — 3,3',4',5-Tetranitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_5O_9N_4$. Prismen, F. 187° . — 3-Brom-3'-nitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_9O_3NBr$. Aus 3'-Nitro-4-methylbenzophenon u. Br. Aus A. Blättchen, F. 124° . — 3-Brom-3'-amino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{12}ONBr$. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 94° . — 3,5'-Dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_9O_5N_2$. Durch Kondensation von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid u. Toluol (+ $AlCl_3$). Aus CH_3OH Blättchen vom F. 134° . — 3-Brom-3',5'-dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_7O_5N_2Br$. Nadeln, F. 173° . — 3-Brom-4'-nitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{10}O_3NBr$. Aus der Nitroverb. Blättchen, F. 119° . — 3-Brom-4'-amino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{12}ONBr$. Aus CH_3OH Nadeln vom F. 162° . — 4'-Chlor-3-nitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{10}O_3NCl$. Aus p-Chlorbenzoylchlorid u. Bzl. u. folgender Nitrierung oder durch Diazotieren von 3-Nitro-4'-amino-4-methylbenzophenon (+ Cu_2Cl_2). Lange Nadeln, F. 98° . — 4'-Chlor-3-amino-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{12}ONCl$. Prismen, F. 142° . — 4'-Chlor-3'-nitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{10}O_3NCl$. Aus 4-Chlor-3-nitrobenzoylchlorid u. Toluol. Prismen, F. 121° . — 4'-Chlor-3,3'-dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_7O_5N_2Cl$. Aus vorsteh. Verb. oder 4'-Chlor-3-nitro-4-methylbenzophenon. Prismen, F. 131° . — 4'-Chlor-3,5-dinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_7O_5N_2Cl$. Aus 3,5-Dinitro-4-toluylsäurechlorid u. Chlorbenzol. Plättchen, F. 118° . — 4'-Chlor-3,3',5-trinitro-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_5O_7N_3Cl$. Aus 3'-Nitro-, 3,3'- oder 3,5-Dinitro-4'-chlor-4-methylbenzophenon. Dicke Nadeln, F. 182° . —

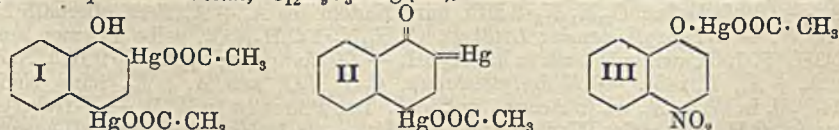
4'-Chlor-3-brom-4-methylbenzophenon, $C_{14}H_{10}OClBr$. Aus 4'-Chlor-4-methylbenzophenon oder durch Behandeln von diazotiertem 4'-Chlor-3-amino-4-methylbenzophenon mit CuBr. Nadeln, F. 122°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2489—96. Cambridge, Univ.)
POETSCH.

J. F. Hyde und Roger Adams, *Untersuchung über die mögliche Isomerie gewisser Analoger der optisch spaltbaren Diphenylverbindungen*. Vff. stellten Verb. I u. II durch Kondensation von 3-Nitrophthalsäureanhydrid mit Isopropylalkohol bzw. *m*-Kresol, Verb. III u. IV durch Kondensation von Nitro- u. Dinitrobenzoylchlorid mit Brommesitylen her u. versuchten die opt. Spaltung von I u. II mit Brucin, diejenige von III u. IV mit Camphersulfonsäure. Diese gelang in keinem Falle.



Versuche. Benzoylbrommesitylen, $C_{16}H_{15}OBr$. Aus 0,33 Mol. Brommesitylen, 0,3 Mol. Benzoylchlorid u. 0,47 Mol. $AlCl_3$ in CS_2 . Hellgelbes, viscoses Öl, Kp_{1-2} 173 bis 175°, das sich zu weißer, krystalliner M. verfestigt. F. 48—49°. Vers. zur Kondensation mit Bromessigsäureäthylester in Ggw. von Zn u. Phenyl-MgBr mißlang. Ebenso ließ sich die Verb. nicht zur Benzoylbromdimethylbenzoesäure oxydieren. Es entstand eine neutrale Fl. unter CO_2 -Entw. Auch die Red. zum KW-stoff schlug fehl. — *p*-Nitrobenzoylbrommesitylen, $C_{16}H_{14}O_3NBr$. Darst. analog vorst. Verb. Hellgelbe Blättchen aus Aceton + A., F. 154—155°. — 3,5-Dinitrobenzoylbrommesitylen. Hellgelbe Blättchen aus Aceton, F. 160—161,5°. — *p*-Aminobenzoylbrommesitylen, $C_{16}H_{16}ONBr$. Durch katalyt. Red. der Nitroverb. Weiße Nadeln aus CS_2 + Bzl., F. 138°. Hydrochlorid. Weiße, nadelähnliche Krystalle. *d*-Camphersulfonat. Weiße Blättchen, F. 175—200° unter Zers. — 3,5-Diaminobenzoylbrommesitylen, $C_{16}H_{17}ON_2Br$. Darst. durch Red. der Nitroverb. Gelbbraune Krystalle aus A., F. 168—169°. *d*-Camphersulfonat. Weiße Nadeln, F. 216—218°. — Brucinsalz der 2-Carboisopropoxy-3-nitrobenzoesäure, $C_{31}H_{37}O_5N_3$. Gelbe Nadeln, F. 90—95° unter Zers. — Brucinsalz der 2-(2-Oxy-4-methylbenzoyl)-3-nitrobenzoesäure, $C_{38}H_{37}O_5N_3$. Gelbe, nadelähnliche Krystalle, F. 160—165° unter Zers. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2499 bis 2506. Urbana [Ill.], Univ.)
KINDSCHER.

Jerzy Kryński, *Mercurierung der Naphtholderivate*. Zur direkten Mercurierung von Naphthol wurden drei Methoden verwendet. Saure Methode: Der KW-stoff u. Hg-Acetat werden getrennt in Essigsäure gel., gekocht, zusammengegossen, weiter erwärmt, h. filtriert u. nach Abkühlen umkrystallisiert. Alkal. Methode: Die Lsg. des KW-stoffs in NaOH wird h. mit $Hg(OH)_2$ versetzt, filtriert u. mit Essigsäure das Acetat der Hg-Verb. gefällt. Schmelzmethode: Durch Schmelzen des KW-stoffs mit Hg-Acetat, Lösen der Schmelzmasse u. Krystallisieren. — α -Naphthol wurde nach dem sauren Verf. zu 2,4-Dihydroxymercuri-1-oxynaphthalindiacetat-2,4, $C_{14}H_{12}O_5Hg_2$ = I, mercuriert, weiße Nadeln, F. 140°. Durch Bromieren entsteht 2,4-Dibromnaphthol-1. I ist l. in W. mit gelber Farbe als 2-Mercuro-1,2-naphthochinon-4-mercuriacetat, $C_{12}H_8O_5Hg_2$ (II). Nach dem sauren u. alkal. Verf. entstand aus β -Naphthol 2-Oxynaphthalin-1-mercuriacetat, F. 168—170°, liefert mit J 1-Jodnaphthol-2, in NaOH-Lsg. nach Sättigung mit CO_2 1-Mercuro-1,2-naphthochinon, $C_{10}H_6O_4Hg$. — Durch Zusammen gießen molarer wss. Lsgg. von Hg-Acetat u. *p*-Nitronaphthol entstand das amorphe rote 4-Nitro-1-naphthol-O-quecksilberacetat, $C_{12}H_9O_5NHg$ (III), während nach dem sauren Verf. aus

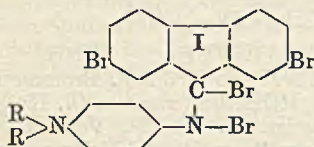


p-Nitronaphthol 1-Oxy-4-nitronaphthalin-2-mercuriacetat, $C_{12}H_9O_5NHg$, erhalten wurde, gelbe Nadeln, F. 216—218°, das durch Bromieren 2-Brom-4-nitronaphthol-1, durch Jodieren 2-Jod-4-nitronaphthol-1, $C_{10}H_6O_3NJ$, hellgelbe Nadeln, F. 115° (Zers.), liefert. — 2-Nitronaphthol-1 liefert nach dem Schmelzverf. 1-Oxy-2-nitronaphthalin-4-mercuriacetat,

$C_{12}H_9O_5NHg$, gelbe Nadeln, F. 85° (Zers.), das in 4-Jod-2-nitronaphthol-1 übergeführt wurde. — Nach dem Schmelzverf. entstand aus 2-Äthoxynaphthalin 2-Äthoxynaphthalin-1-mercuriacetat, $C_{14}H_{14}O_3Hg$, F. 103—104°, liefert mit Br 1-Brom-2-äthoxynaphthalin, F. 66°, mit H_2S in äth. Lsg. Bis-[2-äthoxynaphthyl-1-mercuri]-sulfid, $C_{21}H_{22}O_2SHg_2$, weiße Nadeln. — β -Bromnaphthalin ergab nach dem Schmelzverf. 2-Bromnaphthalin-1-mercuriacetat, $C_{12}H_9O_3BrHg$, hellgelbes Pulver, F. 128—130°; gibt beim Bromieren 1,2-Dibromnaphthalin, F. 68°. — α -Naphthylamin lieferte nach dem sauren Verf. N-Mercurinaphthylamin-1, $C_{10}H_7NHg$, weiße Nadeln, F. 203° (Zers.). Nach dem sauren Verf. wurde aus β, β -Dinaphthylamin Bis-[1-(acetoxymerciur)-naphthyl-2]-amin, $C_{24}H_{19}O_4NHg_2$, erhalten, weiße Nadeln, F. 198°. Daraus durch Jodieren Bis-[1-jodnaphthyl-2]-amin, $C_{20}H_{13}NJ_2$, weiße Nadeln, F. 165—166°. Die Mercuriverbb. der o- u. p-Nitronaphthole zeigen stärkere Bindung des Hg als die des α - u. β -Naphthols. (Roczniki Chemji 8. 71—87. Warschau, Univ.)

WAJZER.

Armando Novelli, Einwirkung von Brom auf die Azomethinderivate des Fluorens. (Vgl. C. 1928. I. 1410.) Die durch Kondensation des 2,7-Dibromfluorens mit p-Nitrosodimethyl- u. -diäthylanilin entstandenen Azomethine geben mit Brom in CS_2 -Lsg. Additionsprodd. (A u. B), die der allgemeinen Formel I entsprechen. Das dibromierte Dibromazomethin A ist eine braune Verb., die sich in Berührung mit W. zers. Nachweis von 2,7-Dibromfluorenon als Spaltprod. — Tetra-



bromazomethin B. Hellgelbe Verb. vom F. 210°, l. in Aceton u. Bzl. Bei eintägigem Stehen im offenen Kolben Spaltung in 2,7-Dibromfluorenon u. ein bromiertes Amin, vermutlich p-Diäthylphenyldiamin. Die Zers. der Additionsprodd. A u. B verläuft also unter Bldg. des entsprechenden Ketons. — Silber u. Gold werden in einem wasserfreien Lösungsm. bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit vom Br der Azomethindibromide angegriffen, weshalb die Vermutung naheliegt, daß die beiden Br-Atome in diesen Verb. an die Azomethingruppe angelagert, also labiler gebunden sind, wie wenn sie in den Kern eingetreten wären. (Anales Assoc. quim. Argentina 15. 423—29. Buenos Aires, Univ.)

BENCKISER.

P. van der Merwe, Über einige neue Derivate des Histamins. Durch Erhitzen des Tri-(benzoylamino)-1,2,4-butens, $CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$; $C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$ (WINDAUS u. LANGENBECK, C. 1923. I. 327), mit Säureanhydriden entstehen Monobenzoylderivv. des Histamins, welche in der 2-Stellung des Imidazolringes alkyliert sind u. mit h. konz. HCl in die entsprechenden 2-Alkylimidazoläthylamine übergehen. Mit $(CH_3CO)_2O$ entsteht so 2-Methyl-, mit $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ 2-Äthyl-, mit $(C_6H_5CO)_2O$ 2-Phenyl- u. mit $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ 2-Benzylhistamin. Durch Substitution der primären Aminogruppe des Histamins wurden erhalten: Acetyl- u. Isobutyrylhistamin, β -Imidazolyl-4(5)-äthylharnstoff, β -Imidazolyl-4(5)-äthylphenylharnstoff, β -Imidazolyl-4(5)-äthyl- α -naphthylharnstoff, β -Imidazolyl-4(5)-äthylguanidin, p-Methoxybenzylhistamin, p-Methoxybenzylhistamin, Methylendioxybenzyl-, Methylendioxybenzylhistamin, ε -Benzamidoamyl- u. ε -Aminoamylhistamin. Alle diese Verb. zeigten gegenüber dem Histamin keine bemerkenswerten pharmakolog. Eig. — 2-Methylhistamin: Dichlorhydrat, $C_8H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, zll. in W. Rhomb. Blättchen aus h. A. F. 217°. — Dipikrat, $C_8H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$. Rhomb. Blättchen aus h. W. F. 137°, wl. in h. A. Aus der Mutterlauge kristallisiert ein Dipikrat, $C_8H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7 + 2H_2O$ vom F. 208°. — 2-Äthylhistamin: Dipikrat, $C_7H_{13}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$. Aus absol. A. Nadeln vom F. 219°, wl. in k. W. u. A. Aus h. W. verschiedene Krystallformen. Dichlorhydrat, $C_7H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Rhomb. Blättchen. F. 209°. — 2-Phenylhistamin: Dipikrat, $C_{11}H_{13}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$, lange Nadeln aus h. W. F. 230°, swl. in k. W., wl. in h. A. — Dichlorhydrat, $C_{11}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$, feine Nadeln aus A. + Ä. Zers. oberhalb 240°, sll. in W. — 2-Benzylhistamin: Dipikrat, $C_{12}H_{15}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$, gelbe Prismen aus h. CH_3OH . F. 195°, swl. in W., zll. in h. CH_3OH . — Dichlorhydrat, $C_{12}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$, Nadeln aus A. + Ä., F. 245°. — N-Acetylhistamin, $C_7H_{11}N_3O$, aus A. + Ä., feine Nadeln, F. 143°, ll. in W. u. A., wl. in Aceton, unl. in Ä. Das Pikrat ist in W. ll. — N-Isobutyrylhistamin, $C_8H_{15}N_3O$, feine Nadeln vom F. 123°. — [β -Imidazolyl-4(5)-äthyl]-harnstoff. Bldg. aus Histaminchlorhydrat u. KOCN in wss. Lsg. Pikrat, $C_8H_{10}N_4O \cdot C_6H_5N_3O_7$, lange Nadeln aus A. F. 150°, zll. in h. A. Die freie Base, $C_6H_{10}ON_4$, kristallisiert aus A. + Ä. in Nadeln vom F. 148°, zll. in W. u. A., zwl. in Ä. — Oxalat, F. 153°, ll. in W., swl. in A. — [β -Imidazolyl-4(5)-äthyl]-phenylharnstoff, $C_{12}H_{14}ON_4$, rhomb. Krystalle.

F. 178°, fast unl. in W. u. Ä., ll. in A. — [β -Imidazolyl-4(5)-äthyl]- α -naphthylharnstoff, $C_{16}H_{16}ON_2$, lange Nadeln aus 60%ig. A. F. 193°. — [β -Imidazolyl-4(5)-äthyl]-guanidin, $C_8H_{11}N_5$. Bldg. aus Histaminmonochlorhydrat u. Cyanamid in A. bei 100°. — *Dipikrat*, $C_8H_{11}N_5 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, lange Nadeln. F. 245° (unter Zers.), wl. in k. A., swl. in W. — *Dihydrochlorid*, $C_8H_{11}N_5 \cdot 2 HCl$. Nadeln aus A. F. 208° (unter Zers.), ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. — *N-p-Methoxybenzylhistamin*, $C_{13}H_{15}ON_3$. Bldg. aus freiem Histamin u. Anisaldehyd bei 100°, aus A. + Ä. derbe Nadeln, aus h. W. dicke Prismen. F. 186°, ll. in A., mit h. W. allmähliche Zers. — *Dipikrat*, $C_{13}H_{15}ON_3 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, rechteckige Blättchen. F. 222°, swl. in k. W. u. A. — *N-p-Methoxybenzylhistamin*. Bldg. durch Red. des Anils mit Na in Amylalkohol. — *Dipikrat*, $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, Blättchen aus A. F. 213°, wl. in W. u. A. — *Dichlorhydrat*, feine hygroskop. Blättchen. Mit C_6H_5COCl entsteht unter Öffnung des Imidazolringes: $C_6H_5CONH \cdot CH : C(NHCO_6H_5)CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COC_6H_5)CH_2 \cdot C_6H_5OCH_3 = C_{23}H_{31}O_4N_3$, Nadeln aus verd. A. F. 205°, ll. in A. u. Ä., unl. in W. — *Methylendioxybenzylhistamin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$. Prismen vom F. 180° in W. ziemlich unbeständig. — *Dipikrat*, $C_{13}H_{13}O_2N_3 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$, Tafeln, F. 217°, wl. in W. u. A. — *Methylendioxybenzylhistamin*. — *Dipikrat*, $C_{13}H_{15}O_2N_3 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$, lange Nadeln vom F. 195°, wl. in A. — *Dihydrochlorid*, feine hygroskop. Nadeln, F. 245° (unter Zers.). — *N-Aminoamylhistamin*, Bldg. aus Histamin u. ϵ -Chloramylbenzamid u. Spaltung des Rk.-Prod. mit konz. HCl bei 160°. — *Tetrapikrat*, $C_{10}H_{20}N_4 \cdot 4 C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus W. bei Ggw. von überschüssiger Pikrinsäure. F. 215°. — *Tripikrat*, $C_{10}H_{20}N_4 \cdot 3 C_6H_3O_7N_3$, aus W., F. 169°, Nadeln, ll. in h. W. u. A. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 301—14. Göttingen, Allg. Chem. Univ.-Lab.) GUGGENHEIM.

Leslie Marshall Clark, *Die Methylenbasen aus 1-Methylbenzthiazol- und 1-Methylbenzselenzazoljodmethylaten, mit einer Bemerkung über die Darstellung von 1-substituierten Benzthiazolen*. 1-Methylbenzthiazoljodmethylat liefert mit verd. NH_3 das Ammoniumsalz des o-Acetmethylaminothiophenols bzw. das daraus durch Oxydation hervorgehende 2,2'-Diacetmethylaminodisulfid (vgl. C. 1925. II. 722), mit konz. NaOH in Aceton 2-Methyl-1-methylenbenzthiazolin (KÖNIG, MEIER, C. 1925. I. 2695). Es wurde nun gefunden, daß die Methylenbase auch bei Anwendung von NH_3 oder verd. NaOH entsteht; bei Anwendung von NaOH wird das Verhältnis Methylenbase:Thiophenol durch Erhöhung der Alkalikonz. vergrößert. Beide unter der Einw. von Alkali verlaufenden Rkk. lassen sich in Ggw. von Säuren umkehren. Einw. von verd. NaOH auf 1-Methylbenzselenzazoljodmethylat bewirkt ebenfalls Spaltung in 2-Methyl-1-methylenbenzselenzazolin u. das Na-Salz des o-Acetmethylaminoselenophenols. — Methylmethylbenzthiazolin kondensiert sich glatt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die Methylbenzselenzazoljodalkylate geben mit Orthoameisensäureester Selenocarboyaninjodide, die die photograph. Platte kräftig sensibilisieren. — 1-substituierte Benzthiazole lassen sich besser als nach HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13 [1880]. 21) durch Acylieren von 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid u. Red. des Acylderivats mit $Na_2S_2O_4$ darstellen.

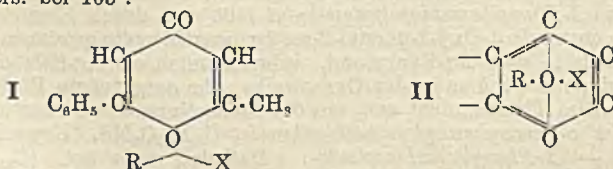
Versuche. [Bezifferung des Benzthiazolkerns: S; C = 1; N = 2.] 2-Methyl-1-methylenbenzthiazolin (I). Aus 1-Methylbenzthiazoljodmethylat in W. mit NH_3 , Ag_2O oder NaOH, am besten in Aceton durch Schütteln mit 50%ig. I $C_6H_4 \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \text{C} : CH_2 \\ \diagdown \text{N} \cdot CH_3 \end{matrix}$ NaOH. Ausbeute 0,8 g aus 4 g Jodmethylat. Tafeln aus Toluol. F. 170°. Beim Erhitzen eines Gemisches mit Diacetmethylaminodiphenyldisulfid entsteht eine leuchtend rote Färbung. Als Nebenprod. eine dunkelrote kristalline u. eine farblose (Nadeln, F. 164°) Substanz. — *Benzat des o-Acetmethylaminothiophenols*, $C_{16}H_{15}O_2NS$. Nadeln aus PAe., F. 87°. — *1-Methylbenzthiazolsalze*: *Methylpikrat*, $C_{15}H_{12}O_2N_4S$. Aus dem Jodmethylat u. Pikrinsäure. Gelbe Nadeln aus W. Zerfällt über H_2SO_4 zuerst u. wird dann wieder fest. F. 94°. *Sulfat*, $C_6H_7NS + H_2SO_4$. Nadeln aus A. + Ä., F. 177—178°. *Methylchloroplatinat*, $(C_6H_{10}NS)_2PtCl_6$. Tiefgelbe Krystalle, F. 224° (Zers.). *Perchlorat*, Nadeln aus A. + Ä., F. 149°. — Aus 1-Phenylbenzthiazoljodmethylat läßt sich durch Einw. von feuchtem Ag_2O in wss. Aceton kein 1-Oxy-1-phenyl-2-methylbenzthiazolin gewinnen. Das Thiazol bleibt größtenteils in dem Ag-Rückstand, wahrscheinlich als Ag-Salz des o-Benzoylmethylaminothiophenols. Der in der Oxazolreihe sehr ausgeprägte Einfluß der C_6H_5 -Gruppe reicht beim Thiazol nicht aus, um die Thiazolinbase isolierbar zu machen. — *Benzoylverb. des o-Benzoylmethylaminothiophenols*, $C_{21}H_{17}O_2NS$. Krystalle aus PAe., F. 130—131°. — *1-Phenylbenzthiazolsalze*: *Methylchloroplatinat*, $(C_{14}H_{12}NS)_2PtCl_6$, F. 243° (Zers.). *Methylpikrat*, $C_{20}H_{14}O_7N_4S$, orangegelbe Tafeln, F. 125—126° (Zers.). *Methylperchlorat*, $C_{14}H_{12}NS \cdot ClO_4$, Nadeln, F. 220°. — *1-Methylbenzselenzazol*, C_8H_7NSe .

Aus dem Zn-Salz des o-Aminoselenophenols in Bzl.-Suspensionen u. überschüssigem Acetylchlorid (Eg. lieferte nur Se u. Acetanilid). Fast farblose Fl., Kp.₅₁ 140°. Als Nebenprod. entsteht 2,2'-Diacetaminodiphenyldiselenid (?) (gelblich, amorph). $2 C_6H_7NSe + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln aus A. *Jodmethylat*, $C_6H_7N_2JSe$. Nadeln aus A., F. 221° (Zers.). *Jodäthylat*, $C_{10}H_{12}N_2JSe$. Nadeln aus A., F. 212° (Zers.). *Methylchloroplatinat*, $(C_6H_7NSe)_2PtCl_6$, F. 214° (Zers.). — *2-Methyl-1-methylenbenzelenazolol* (analog I), C_9H_9NSe . Aus Methylbenzelenazoljodmethylat mit wss. NaOH. Gelbe Tafeln aus A., F. 157—158°. Wl. in A., geht beim Erwärmen damit leicht in eine braune M. über. — Die alkal. Mutterlauge gibt mit $K_3Fe(CN)_6$ 2,2'-*Diacetmethylaminodiphenyldiselenid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2$, Nadeln aus PAe., F. 141°. — *Methylmethylbenzthiazolol* u. -*selenazolol* gehen durch Einw. von alkoh. HCl wieder in Methylbenzthiazol- bzw. Methylbenzelenazolchloromethylat über; Methylchloroplatinate F. 224° (Zers.) bzw. 214° (Zers.). — *p-Dimethylaminostyrylbenzthiazoljodmethylat*. Aus I durch Erhitzen mit Dimethylaminobenzaldehyd in A. u. Zusatz von HJ (D. 1,7) zum Rk.-Prod., F. 244—245°. — 2,2'-*Dimethylselenocarbocyaninjodid*, $C_{19}H_{17}N_2JSe_2$. Aus Methylbenzelenazoljodmethylat u. Orthoameisensäureester in Pyridin. Bronzefarbige Nadeln aus A., F. 267—268° (Zers.). Absorptionsmaxima in A. λ 4500 u. 6400; sensibilisiert bis λ 7020. — 2,2'-*Diäthylselenocarbocyaninjodid*, $C_{21}H_{21}N_2JSe_2$. Aus dem Jodäthylat. Dunkelgrüne, glänzende Nadeln aus A., F. 270—271° (Zers.). Absorptionsmaxima in A. λ 4500 u. 6420; sensibilisiert mit schwachem Maximum bei λ 6200 mit steilem Abfall nach Rot bei λ 6940.

2,2'-*Diacetaminodiphenyldisulfid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$. Aus Diaminodiphenyldisulfid, Eg. u. Acetanhydrid. Nadeln aus Äthylacetat, F. 165—166°, ll. in A. — *1-Methylbenzthiazol*. Aus Diacetaminodiphenyldisulfid in sd. A. u. festem $Na_2S_2O_6$. — 2,2'-*Dipropionylaminodiphenyldisulfid*, $C_{18}H_{20}O_6N_2S_2$. Aus Diaminodiphenyldisulfid u. Propionsäure. Flocken aus PAe., F. 138°. Mit $Na_2S_2O_4$ entsteht *1-Äthylbenzthiazol* (Pikrat $C_{15}H_{12}O_7N_4S$, F. 138°). — 2,2'-*Dibenzoylamino-diphenyldisulfid*, $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2$ (schwach gelbe Tafeln aus A., F. 143—144,5°) gibt *1-Phenylbenzthiazol* (F. 113°). — 2,2'-*Diaminodiphenyldisulfid* entsteht beim Erhitzen von Anilin mit S nur in geringer Menge; aus 120 g Anilin u. 35 g S werden 67% des Anilins unverändert wiedergewonnen; neben 4,4'-erhält man 5 g 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2313 bis 2320. Weavecham [Northwich].)

OSTERTAG.

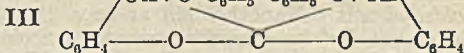
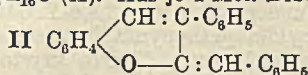
Charles Stanley Gibson und John Lionel Simonsen, *Derivate des 2-Phenyl-6-methyl-4-pyrone*. Die Unspaltbarkeit des 2-Phenyl-6-methyl-4-pyrone-d- α -bromcamphersulfonats. Da die Konst. der Pyronsalze umstritten ist, schien es von Interesse, die opt. Spaltung des 2-Phenyl-6-methyl-4-pyrone zu versuchen. Wenn die Salze dieser Verb. wahre Oxoniumsalze (I) oder Verbb. mit Brückenstruktur (II) vorstellen, liegt eine opt. Spaltung im Bereich der Möglichkeit; mit der Annahme einer Koordinationsformel wäre dagegen eine Asymmetrie des Moleküls schwer zu vereinbaren. Eine Spaltung ist nicht gelungen; damit gewinnt die Koordinationsformel eine gewisse Stütze, soweit man berechtigt ist, aus negativen Vers. Schlüsse zu ziehen. Ein Vers., methylierte Verb. zur Spaltung heranzuziehen, war infolge ihrer leichten Hydrolysierbarkeit vergeblich. — 2-Phenyl-6-methylpyron. Bei der Darst. nach RUHEMANN (Journ. chem. Soc., London 93 [1908]. 431) wird statt $NaOC_2H_5$ Natriumamid verwendet. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$. Prismen aus Aceton. Erweicht bei 105°, F. 165°. Sll. in W., A., wl. in Aceton, unl. in Ä., Bzl., PAe. *Perchlorat*, $C_{24}H_{21}O_8Cl$. Nadeln aus verd. A. Erweicht bei 135—137°, F. 145—147°. *Sulfat*, $C_{12}H_{12}O_6S_2$. Prismen aus Aceton. F. 168 bis 169°. Sll. in W. u. Methanol, unl. in Bzl., A. *Dimethylsulfatverb.*, $C_{14}H_{16}O_6S$. Krystalle. F. 140—143°. Nicht umkrystallisierbar. Sll. in W., A., unl. in Bzl., Essigester, PAe.; l. in h. Aceton unter Zers. Reagiert nicht mit bromcamphersulfonsaurem Ag. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{13}O_2J$. Aus der Dimethylsulfatverb. mit KJ. Unbeständige Krystalle. Zers. bei 105°.



Bromcamphersulfonat. Prismen aus Aceton. Erweicht bei 153°. F. 157—158°. $[\alpha]_{5461}^{20} = +83,05^{\circ}$ bis $82,20^{\circ}$; häufiges Umkrystallisieren bewirkt keine wesentliche

Drehungsänderung. — *d*- α -Bromcamphersulfonsaures Ag, $\text{AgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{SBr} + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus A. — 2-Phenyl-6-piperonylidenmethyl-4-pyron, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus Phenylmethylpyron u. Piperonal in A. mit 1 Tropfen konz. KOH. Nadeln aus Aceton. F. 194°. L. in konz. HCl tiefrot. Perchlorat, terrakottafarbige Nadeln aus Aceton. Zers. bei 143° (Explosion). Dissoziiert leicht. Bromcamphersulfonat, $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{BrS}$. Orange-farbene Prismen aus Aceton. F. 205—206°. Unters. auf Drehvermögen u. Spaltbarkeit infolge der tiefen Färbung unmöglich. — *x*-Brom-2-phenyl-6-piperonylidenmethylpyron, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$. Phenylpiperonylidenmethylpyron gibt in Chlf. mit 1 Mol. Br ein hellrotes, festes Prod., das sich rasch wieder auflöst; beim Rühren scheiden sich gelbe Krystalle (F. 157—158°) aus, die beim Umkrystallisieren aus Aceton unter HBr-Abspaltung infolge der tiefen Färbung unmöglich. — *x*-Brom-2-phenyl-6-piperonylidenmethylpyron, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$. Phenylpiperonylidenmethylpyron gibt in Chlf. mit 1 Mol. Br ein hellrotes, festes Prod., das sich rasch wieder auflöst; beim Rühren scheiden sich gelbe Krystalle (F. 157—158°) aus, die beim Umkrystallisieren aus Aceton unter HBr-Abspaltung infolge der tiefen Färbung unmöglich. — *x*-Brom-2-phenyl-6-piperonylidenmethylpyron, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ übergehen. Ockerfarbige Tafeln. Zers. bei 222°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2307—12. London, S. E. 1. GUY's Hospital Medical School.) Ost.

Robert Dickinson, Isidor Morris Heilbron und Florence O'Brien, *Styrylpyryliumsalze. X. Anhydroxyryliumbasen und Spiropyrane, die sich vom Dibenzylketon ableiten.* (IX. vgl. C. 1927. II. 2058.) Dibenzylketon kondensiert sich in Ggw. von Piperidin leicht mit Salicylaldehyd zu 2-Oxy- α -phenylstyrylbenzylketon, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (I). Die Kondensation in Ggw. von HCl (vgl. HERTZKA, Monatsh. Chem. 26 [1905]. 227) verläuft abnorm; Pyryliumsalze entstehen nur schwierig; die Chloride sind nicht isolierbar. Aus dem Rk.-Gemisch läßt sich 2-Benzal-3-phenyl- Δ^3 -benzopyran (II) u. wenig 3,3'-Diphenyldibenzospiropyran (III) isolieren. II entsteht wahrscheinlich durch Hydrolyse des unbeständigen Pyryliumchlorids u. Abspaltung von W. aus der Carbinolbase; es bildet sich leicht durch Einw. von HCl auf I. III entsteht glatt unter der Einw. von HCl aus 2 Moll. Salicylaldehyd u. 1 Mol. Dibenzylketon, aus je 1 Mol. Salicylaldehyd u. I oder aus II u. Salicylaldehyd. — Aus Dibenzylketon u. 2-Naphthol-1-aldehyd erhält man das I entsprechende Keton, leicht dagegen das II entsprechende Pyran u. das III entsprechende Spiran. — 3'-Methylbenzo- β -naphthospiropyran gibt beim Erhitzen in Diphenyläther keine Farberscheinungen, das isomere 3-Methylbenzo- β -naphthospiran erzeugt eine weinrote Färbung. Beide l. in Eg. hellrot bzw. rötlichblau (purplish-blue); demnach ist Salzbdg. nicht streng mit der Bldg. einer ionisierten Anhydrobase vergleichbar (vgl. dazu DILTHEY u. WÜBKEN, C. 1928. I. 3073). 2-Oxy- α -phenylstyrylbenzylketon, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (I). Aus Dibenzylketon u. Salicylaldehyd in A. mit Piperidin. Schwach gelbliche Krystalle aus Methanol, F. 177°. Wird mit verd. NaOH orangerot u. geht teilweise mit oranger Farbe in Lsg. L. in konz. H_2SO_4 orangerot. Entfärbt Br, es ist aber kein Dibromid isolierbar. Semicarbazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Schwach gelbe Tafeln aus A., F. 196°. — 2-Methoxy- α -phenylstyrylbenzylketon, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus I in wss. Aceton mit NaOH u. Dimethylsulfat. Schwach gelbe Nadeln aus Aceton durch W., F. 140—141°. — 2-Benzal-3-phenyl- Δ^3 -benzopyran, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ (II). Aus je 1 Mol. Dibenzylketon u. Salicylaldehyd oder aus I in A. mit HCl-

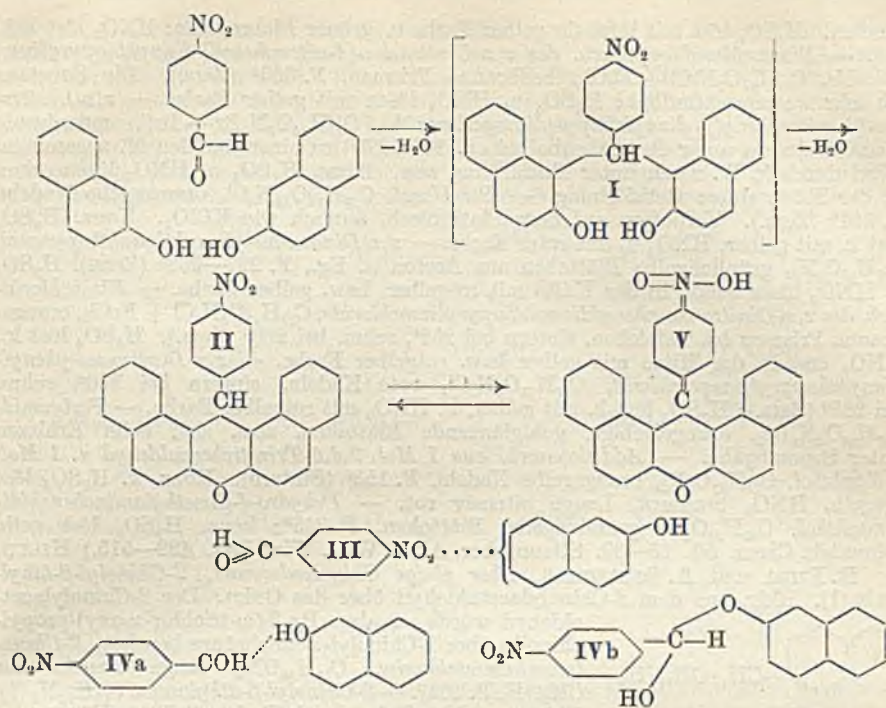


Gas. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 115°. Unl. in W. u. Alkali, wl. in k., ll. in h. A., l. in konz. H_2SO_4 citronengelb. Entfärbt Br, gibt aber kein isolierbares Prod. Bleibt beim 30-std. Kochen mit NaOC_2H_5 in A. unverändert. — 3,3'-Diphenyldibenzospiropyran, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (III). Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von II, weitere Bldg. s. oben. Farblose Nadeln aus Aceton, F. 197°. Unl. in W. u. Alkali, wl. in A. Gibt in A. mit HCl-Gas langsam eine schwachrote Pyryliumfarbe. L. in konz. H_2SO_4 tiefrot. Beim Erhitzen in Diphenyläther wird keine Farbe entwickelt. — 2-Benzal-3-phenyl- Δ^3 - β -naphthospiran, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus 2-Naphthol-1-aldehyd u. Dibenzylketon in A. mit Piperidin, besser mit HCl. Rötlichorange Nadeln, F. 145°. Unl. in A., l. in konz. H_2SO_4 citronengelb mit grüner Fluorescenz. Bei mehrtägigem Aufbewahren der Lsg. in Aceton verschwindet die orange Farbe, es scheidet sich eine schwach gelbe, amorphe M. (F. oberhalb 200°) aus; diese Umwandlung scheint in anderen Medien als in Aceton nicht zu erfolgen. — 3,3'-Diphenyldi- β -naphthospiropyran, $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Aus Dibenzylketon u. 2-Naphthol-1-aldehyd in A. mit HCl. Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O aus Aceton, F. 248°; wasserfrei mit gleichem F. aus Bzl. durch PAe. Unl. in A., wl. in Aceton, zll. in Bzl. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt nach einigen Stdn. dunkelgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen in Diphenyläther tritt keine Farbe auf. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2077—82. Liverpool, Univ.) OSTERTAG.

Otto Dischendorfer und Egon Nesitka, *Über nitrierte ms-Phenyldinaphthopyrane.* III. Mitt. über Kondensation von Aldehyden und Phenolen. (II. vgl. C. 1928.

II. 1092.) Bei der Kondensation von 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd mit 2 Moll. β -Naphthol entsteht durch Austritt von 2 Moll. H_2O sogleich das *ms*-[*p*-Nitrophenyl]-dinaphthopyran (II). Das erwartete Zwischenprod. vom Typus I konnte nicht gefaßt werden (vgl. ZENONI, Gazz. chim. Ital. 23 [2]. 218). Hingegen wurde aus je 1 Mol. β -Naphthol u. *p*-Nitrobenzaldehyd eine in gelben Nadeln kristallisierende Verb. vom F. 76,5° erhalten, die auf Grund ihrer leichten Spaltbarkeit als lockere Additionsverb. anzusehen ist. Schmelzkurve des Systems *p*-Nitrobenzaldehyd— β -Naphthol s. Original. Das eine Eutektikum der Verb. mit *p*-Nitrobenzaldehyd liegt bei 74,5° (41% β -Naphthol, 59% *p*-Nitrobenzaldehyd), das zweite mit β -Naphthol bei 75,5° (55% β -Naphthol, 45% *p*-Nitrobenzaldehyd). Die gelben Nadeln verwandeln sich nach Wochen in schneeweiße Prismen; in Lösungsm., besonders in verd. Säuren, geht die Umwandlung in einigen Stdn. vor sich. Oberhalb von ca. 50° tritt der umgekehrte Vorgang ein, der rascher verläuft. Voraussetzung für das Auftreten von isom. Additionsverb. ist das Vorhandensein von Additionszentren. Der gelben Verb. erteilen Vff. Formel III, während für die weiße Form IVa oder IVb in Frage kommt (vgl. LEY u. GRAU, C. 1923. I. 61, ferner PREIFFER, Organ. Molekülverb., Stuttgart 1927, S. 347). — *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyran wird mit konz. H_2SO_4 auf dem W.-Bad zum *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyranol oxydiert. Reiner erhält man das Pyranol durch Einw. von naszierendem Chlor auf die Eg.-Lsg. des Pyrans, Versetzen mit $FeCl_3$ u. Zerlegen des erhaltenen Eisenchloriddoppelsalzes mit wss. Aceton. Leicht bewerkstelligen läßt sich die Oxydation des Pyrans mit PbO_2 in wenig Eg.; dem so erhaltenen Prod. kommt die Formel $C_{27}H_{17}O_4N$ zu. Die Annahme WERNERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 3305), daß bei der analogen Oxydation des *ms*-Phenyldinaphthopyrans, $C_{17}H_{18}O$, statt des Pyranols dessen Anhydrid von der Formel $C_{54}H_{31}O_3$ entstände, ist nicht zutreffend. Der von WERNER erhaltene Körper wurde als *ms*-Phenyldinaphthopyranol erkannt. Der Farbunterschied zwischen dem reinweißen *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyranol u. dem gelben Pyran dürfte bei letzterem durch Bldg. einer stark gefärbten chinoiden Aciform V zu erklären sein; beim Pyranol ist eine derartige chinoide Formulierung nicht möglich, daher die weiße Farbe. — Bei der Red. von II oder des Pyranols mit Zn in Eg. wurde statt des entsprechenden Amins das *ms*-[4-Acetaminophenyl]-dinaphthopyran erhalten; der so gewonnene Körper kristallisiert gut, hält aber Lösungsm. sehr fest. Verseifung zum *ms*-[4-Aminophenyl]-dinaphthopyran erfordert 10-std. Kochen mit alkoh. Lauge. — Durch 1-std. Erwärmen mit konz. HNO_3 auf dem W.-Bad u. Ausfällen mit W. wurde ein orangeroter Körper erhalten (Nitrat eines Carbinols). Beim Erwärmen desselben mit Eg. entwickeln sich nitrose Gase u. aus der dunkelroten Lsg. fällt ein gelber, wl. Körper, der als dinitriertes *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyranol erkannt wurde. Die Stellung der NO_2 -Gruppen ist noch unsicher, erwiesen ist nur, daß die Nitrierung nicht im Phenylkern vor sich geht. Verss., durch Kondensation von 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd mit β -Naphthol ein anderes Trinitrophenyldinaphthopyran herzustellen, blieben ohne Erfolg. Erhalten wurde nur ein in orangefarbenen Nadeln kristallisierendes Additionsprod. vom F. 153°. — Nitrierung des *ms*-Phenyldinaphthopyrans ergab ein Dinitro-*ms*-phenyldinaphthopyranol von grünlich gelber Farbe. — Analog dem *p*-Nitrobenzaldehyd kondensiert sich auch Anisaldehyd mit β -Naphthol; *p*-Methoxybenzaldehyd ließ sich auch hier nicht fassen. — Das bekannte *p*-Dimethylaminobenzaldehyd- β -naphthol (HEWITT, TURNER, BRADLEY, Journ. chem. Soc., London 81 [1902]. 1207) konnte durch Dehydrierung mit NaBrO in ein um 2 H-Atome ärmeres Dehydroprod. vom F. 245° übergeführt werden.

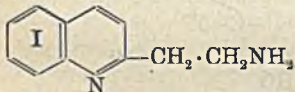
Versuche. Verb. von 1 Mol. β -Naphthol und 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd, $C_{17}H_{13}O_4N$, aus äquimol. Mengen der Komponenten in Lösungsm., oder durch Zusammenschmelzen, gelbe Nadeln, F. 76,5°; lösen sich in den meisten organ. Lösungsmitteln mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit dunkelvioletter Farbe. Wird leicht durch Lauge oder Essigsäureanhydrid gespalten. — Verb. von 1 Mol. 1-Brom-2-oxynaphthalin u. 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd, $C_{17}H_{19}O_4NBr$, grünlichgelbe Nadeln (aus viel W.), F. 61°. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit bläuvioletter Farbe. Die Existenz einer zweiten Form wurde hier nicht beobachtet. — *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyran, $C_{27}H_{17}O_2N$ (II), grünlichgelbe Nadeln, aus Aceton oder Pyridin, F. 318°; färbt sich bei längerem Stehen im Licht schwach rötlich, löst sich in konz. H_2SO_4 u. in konz. HNO_3 beim Erwärmen mit roter Farbe. — *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyranol, $C_{27}H_{17}O_4N$, Nadeln oder Blätter, aus Aceton, F. 297° (Zers.). Die Lsg. in Eg. ist rotgelb u. fluoresciert grün. Löst sich in k. konz. H_2SO_4 u. in w. konz. HCl u. konz. HNO_3 mit rot-



gelber Farbe. — *ms*-Phenyldinaphthopyranol, $C_{27}H_{18}O_2$. Der von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 3304) beschriebene Ather des *ms*-Phenyldinaphthopyranols ist aus der Literatur zu streichen. — *Salze des ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyryliumchlorids: *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{16}O_3NCl + HCl$, hellrote Nadeln, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, spaltet leicht HCl ab. — *Mercurichlorid*, $C_{27}H_{16}O_3NCl + HgCl_2$, rote, goldglänzende Nadeln, sintern bei 250° , schm. bei 253° (Zers.). Wird durch k. W. langsam, durch h. W. rasch zers. — *Ferrichlorid*, $C_{27}H_{16}O_3NCl + FeCl_3$, leuchtend rote Nadeln, aus viel Eg., F. 290° (Zers.) ab 265° Sinterung; unl. in W., wird bei ca. 100° rasch unter Entfärbung zerlegt. — *ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyrylium-perbromid, $C_{27}H_{16}O_3NBr + Br_2$, rote, goldglänzende Nadeln, spaltet beim Erhitzen Brom ab. — *Perchlorat*, $C_{27}H_{16}O_7NCl$, rote Kryställchen, sintern bei 260° , Zers. bei 299 – 301° . Löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Äthyläther des ms*-[4-Nitrophenyl]-dinaphthopyranols, $C_{29}H_{21}O_4N$, Blätter, aus Aceton, A. + W., F. ca. 243 bis 244° (Zers.). Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelbroter, weniger in HNO_3 mit gelber Farbe. *Methyläther*, $C_{28}H_{19}O_4N$, schwach gelbliche Stäbchen, aus wss. CH_3OH oder wss. Aceton F. 263° (Dunkelfärbung). — *ms*-[4-Acetaminophenyl]-dinaphthopyran, $C_{26}H_{21}O_2N$, Nadeln, aus A. u. Bzl., F. ca. 170° ; die Schmelze erstarrt wieder u. bei 246° schm. die Substanz endgültig unter Bräunung. Der reine Körper ist unl. in konz. H_2SO_4 . — *ms*-[4-Aminophenyl]-dinaphthopyran, $C_{27}H_{19}ON$, Krystalle, F. 253 – 254° (Zers.). Konz. H_2SO_4 löst beim Erwärmen mit hellroter Farbe. — *ms*-[4-Acetaminophenyl]-dinaphthopyranol, $C_{29}H_{21}O_3N$, Blättchen, aus wss. Aceton, F. 270° (Zers.); k. konz. H_2SO_4 löst mit intensiv roter Farbe. — *Salze des ms*-[4-Acetaminophenyl]-dinaphthopyryliumchlorids: *Ferrichlorid*, $C_{26}H_{20}O_2NCl + FeCl_3$, dunkelrote Nadeln bis Blättchen aus Eg., sintern bei ca. 230° , schm. bei 243 – 245° . Wird beim längeren Kochen unter Abscheidung des Pyranols zerlegt. — *Mercurichlorid*, $C_{26}H_{20}O_2NCl + HgCl_2$, rote Nadeln, sintern bei 180° , schm. bei ca. 200 – 205° . Der Körper wird durch sd. W. rasch zum Pyranol zerlegt; konz. HCl , HNO_3 u. H_2SO_4 lösen mit gelbroter bis roter Farbe. — *ms*-[4-Acetaminophenyl]-dinaphthopyryliumperchlorat, $C_{26}H_{20}O_6NCl$, rote, goldglänzende Blättchen, sintern bei 180° , schm. bei 260° (Zers.). Konz. HCl löst schon in der Kälte goldgelb, HNO_3 u. H_2SO_4 lösen rot. — *x,x*-Dinitro-*ms*-[4-nitrophenyl]-dinaphthopyranol, $C_{27}H_{15}O_5N_3$, gelbe Krystalle, bei 380° noch nicht

geschm. H_2SO_4 löst mit intensiv gelber Farbe u. grüner Fluorescenz; HNO_3 löst heiß rot. — *Eisenschloriddoppelverb. des α, α -Dinitro- m -[4-nitrophenyl]-dinaphthopyryliumchlorids*, $C_{27}H_{14}O_4N_3Cl + FeCl_3$, hellbraune Prismen, F. 325° (Zers.). Die Substanz ist sehr wasserempfindlich; H_2SO_4 u. HNO_3 lösen mit gelber Farbe. — *α, α -Dinitro- m -[4-nitrophenyl]-dinaphthopyryliumperbromid*, $C_{27}H_{14}O_4N_3Br + Br_2$, mennigrote Nadeln, sintern unter Bromabgabe bei ca. 260—270° zu einer dunklen M. zusammen. Wird durch k. W. rasch unter Entfärbung zers. Konz. H_2SO_4 u. HNO_3 lösen schon in der Kälte unter Gelbfärbung. — *Perchlorat*, $C_{27}H_{14}O_{11}N_3Cl$, orangegelbe Nadeln, F. 301° (Zers.). Verpuffen auf dem Platinblech, ähnlich wie $KClO_4$. Konz. H_2SO_4 löst k. mit gelber, HNO_3 h. mit roter Farbe. — *α, α -Dinitro- m -phenyldinaphthopyryliumperchlorat*, $C_{27}H_{16}O_8N_2$, grünlichgelbe Blättchen aus Aceton u. Eg., F. 297—298° (Zers.). H_2SO_4 u. HNO_3 lösen schon in der Kälte mit rotgelber, bzw. gelber Farbe. — *Eisenschloridverb. des α, α -Dinitro- m -phenyldinaphthopyryliumchlorids*, $C_{27}H_{15}O_5N_2Cl + FeCl_3$, orangebraune Prismen bis Tafelchen, sintern bei 252°, schm. bei 260° (Zers.). H_2SO_4 löst k., HNO_3 erst in der Hitze mit gelber bzw. rotgelber Farbe. — *α, α -Dinitro- m -phenyldinaphthopyryliumperchlorat*, $C_{27}H_{16}O_9N_2Cl$, rote Nadeln, sintern bei 286°, schm. bei 288° (Zers.); H_2SO_4 löst k. mit gelber, h. HNO_3 mit rotgelber Farbe. — *Perbromid*, $C_{27}H_{16}O_6N_2Br_3$, orangefarbige, goldglänzende Blättchen, zers. sich beim Erhitzen unter Bromabgabe. — *Additionsverb. aus 1 Mol. 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd u. 1 Mol. β -Naphthol*, $C_{11}H_{11}O_8N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 153° (Sintern). Konz. k. H_2SO_4 löst rotgelb, HNO_3 braunrot, Lauge intensiv rot. — *Dehydro-4-dimethylaminobenzaldehyd-naphthol*, $C_{23}H_{23}O_2N$, grünlichgelbe Blättchen, F. 245°; konz. H_2SO_4 löst gelb. (Monatsh. Chem. 50. 16—39. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 137. 492—515.) HILLG.

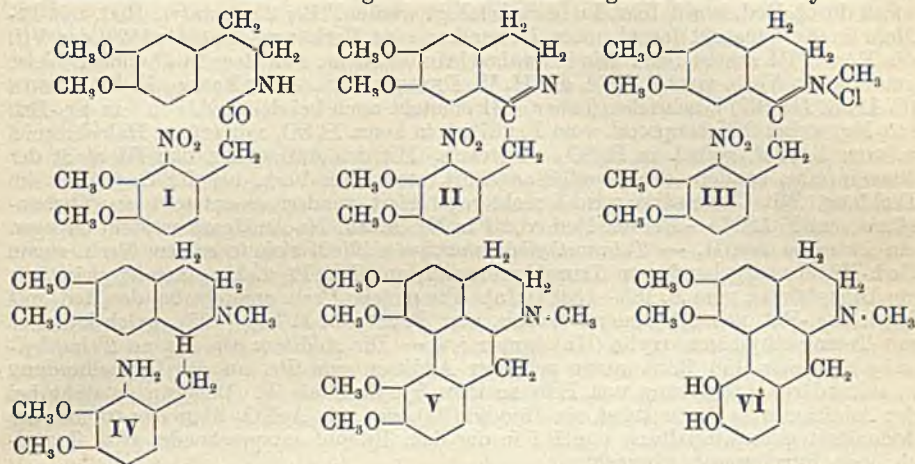
R. Rupe und A. Schramme, *Über einige Chinolinderivate. 2-Chinolyl- β -äthylamin (I)*. Bldg. aus dem 2-Chinolylacetaldehyd über das Oxim. Der 2-Chinolylacetaldehyd wurde aus dem Py-2-(ω -trichlor- α -oxy)-propylchinolin über 2-Chinolyl- α -milchsäure bereitet. *2-Chinolylaminoacetaldoxim*, $C_{11}H_{10}ON_2$, lange Nadeln aus CH_3OH , F. 201°. — *2-Chinolyl- β -äthylamin*, $C_{11}H_{12}N_2$ (I). Bldg. aus dem Oxim durch Red. mit Pt + H in essig-



saurer Lsg. Farblose Blättchen aus wss. NaOH u. aus wss. NH_3 . F. 174°. Zieht aus der Luft CO_2 an. — *Hydrochlorid*, aus konz. HCl, gelbe Nadeln. F. 212°. — *Pikrat*, $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelgelbe Nadeln. F. 209° nach vorherigem Sintern. — *Py-Tetrahydro-2-chinolyl- β -äthylamin*, $C_{11}H_{16}N_2$. Bldg. durch Red. des Oxims mit Na in A. Kp. 155—160°. Kp. 16 188°, Öl, fast unl. in W., ll. in A. u. Ä., zieht aus der Luft CO_2 an. — *Dihydrochlorid*, $C_{11}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen, F. 230°, fast unl. in absol. A. — *4-Aminopyrogalloltrimethyläther*. Bldg. durch Red. von 4-Nitropyrogalloltrimethyläther mit $SnCl_2$ in HCl. Das aus der alkalisierten Lsg. mit Ä. extrahierte Red.-Prod. siedet bei 2 mm bei 150°, farbloses Öl. Flüchtigt mit W.-Dämpfen. — *Hydrochlorid*, $C_9H_{13}O_3N \cdot HCl$. Säulen aus A. + Ä. F. 200° unter Verfärbung, ll. in W. u. A., wl. in Aceton, unl. in Ä. u. PAe. — *N-Chloroacetyl-4-aminopyrogalloltrimethyläther*, $C_{11}H_{14}O_4NCl$, glänzende Nadeln aus verd. A., F. 85°, ll. in A., Aceton, Ä., Chlf., wl. in W. u. PAe. — *6,7,8-Trimethoxychinolin*, $C_{12}H_{13}O_3N$. Bldg. beim Erhitzen des vorstehenden Amins mit Nitrobenzol u. Glycerin. Die mit W.-Dämpfen bei saurer u. alkal. Rk. flüchtigen Verb. werden abdest. u. das Trimethoxychinolin in Ä. aufgenommen. Aus Ä. erstarrendes Öl, aus PAe. Nadeln, F. 180°. — *Pikrat*, $C_{12}H_{13}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$, feine Nadeln, F. 181°. — *6,7,8-Trimethoxychinaldin*, $C_{13}H_{15}O_3N$. Bldg. aus Aminopyrogalloltrimethyläther u. Acetaldehyd. Säulen aus PAe. F. 73°. — *Pikrat*, $C_{13}H_{15}O_3N \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus W. Nadeln, F. 142°. — *Oxalat*, rechteckige Krystalle, F. 148°, ll. in W., unl. in Ä. — *Chloraladditionsprod.*, $C_{16}H_{16}O_4NCl_3$, Würfel aus A., F. 114°, ll. in A. u. Aceton, wl. in W. — *Trimethoxyatphan*, $C_{16}H_{17}O_3N$. Bldg. aus Aminopyrogalloltrimethyläther + CH_3COCO_2H + C_6H_5CHO , gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 174 bis 175°, unl. in W., l. in verd. Säuren, Alkalien, Aceton, A. u. Ä., swl. in PAe. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 315—20. Göttingen, Univ.-Lab.) GUGGENHEIM.

Ernst Späth und Otto Hromatka, *Über Alkaloide von Corydalis cava*. XIII. Die *Synthese des d-Corytuberindimethyläthers*. (XII. vgl. C. 1928. II. 569.) Für das *Corytuberin* hat GADAMER (Arch. Pharmac. og Chem. 249 [1911]. 503. 641) die Konst. VI vorgeschlagen. Um diese Formel synthet. zu beweisen, haben Vf. zunächst den *Corytuberindimethyläther* nach dem schon früher bewährten Prinzip, Kombination des Isochinolinringschlusses nach BISCHLER u. NAPIERALSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 1903) mit der PSCHORRSchen Phenanthrensynthese (Ber. Dtsch. chem. Ges.

29 [1896]. 496) dargestellt. Die Synthese führt somit über die Zwischenstufen I—V. Bzgl. des Isochinolinringschlusses ist zu bemerken, daß die Nitrogruppe denselben meistens nicht verhindert. Von weit größerem Einfluß auf den günstigen Verlauf dieser Rk. scheint die Ggw. von Methoxylgruppen im Benzolkern des Isochinolincomplexes zu sein. Die Spaltung des zunächst erhaltenen *d,l*-Corytuberindimethyläthers (V) gelang mit *l*-Weinsäure. Das *l*-Bitartrat des *d*-Corytuberindimethyläthers erwies sich als ident. mit der aus natürlichem Corytuberin hergestellten Verb. Der Identitätsbeweis wird weiter gestützt durch den Vergleich der Jodmethylate.



Versuche. *2-Nitrohomoveratrylchlorid*, aus *2-Nitrohomoveratrylsäure* mit SOCl_2 2 Stdn. bei 60°. F. 56°. *2-Nitrohomoveratrylhomoveratrylamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ (I), aus den Komponenten in Bzl. unter Kühlung mit fließendem W. Aus CH_3OH mit W., dann aus CH_3OH allein Krystalle vom F. 72°, ll. in A., Bzl., Toluol, Ä., fast unl. in PAc. — Der Ringschluß zum *Dihydroisochinolin*deriv. II, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, erfolgte in der Weise, daß I in Portionen von 1,5—3 g in der 60-fachen Menge sd. Toluols gel. u. portionsweise mit P_2O_5 behandelt wurde. Aus CH_3OH Krystalle vom F. 165—166° (Vakuum), ll. in Chlf., wl. in Ä., ll. in stark verd. HCl. Ausbeute 72—93% der Theorie. *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}$ + 1,5 H_2O , aus II mit CH_3J 20 Min. bei 100°; aus h. W. Krystalle vom F. 100—104°. *Chlormethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ + 3 H_2O (III), aus dem Jodmethylat mit frisch gefälltem AgCl in W. bei 100°. Aus W. Krystalle vom F. 100 bis 103°. Die Red. von III zum Amin IV wurde mit Sn u. sd. wss. alkoh. HCl ausgeführt. Das in k. W. wenig l. ölige Zinndoppelsalz wird mit H_2S zerlegt. Das Amin IV stellt ein braunes Öl dar, das nicht weiter charakterisiert wurde. Zur Überführung in *d,l*-Corytuberindimethyläther (V) wird die schwefelsaure Lsg. der Base diazotiert, mit Naturkupfer C zers. u. die resultierende Lsg. mit Zn-Staub u. HCl 1 Stde. bei 100° reduziert. Die Abtrennung der gleichzeitig entstandenen Phenolbase erfolgte durch Behandlung mit Alkali u. Ä., u. die Abtrennung der Basen vom Dilaudanosintypus durch Hochvakuumdest. Die Fraktion vom Kp._{0,06} 200—240° enthält den Corytuberindimethyläther. Reinigung durch Umfällen mit verd. HCl. *l*-Bitartrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6$, aus absol. A. Nadeln vom F. 212—214°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +147^\circ$ (W.). — *Jodmethylat des d*-Corytuberindimethyläthers, aus der freien Base mit CH_3J 20 Min. bei 100°. Aus W. Krystalle vom F. 238° (Zers.) (F. abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1692—98. Wien, Univ.)

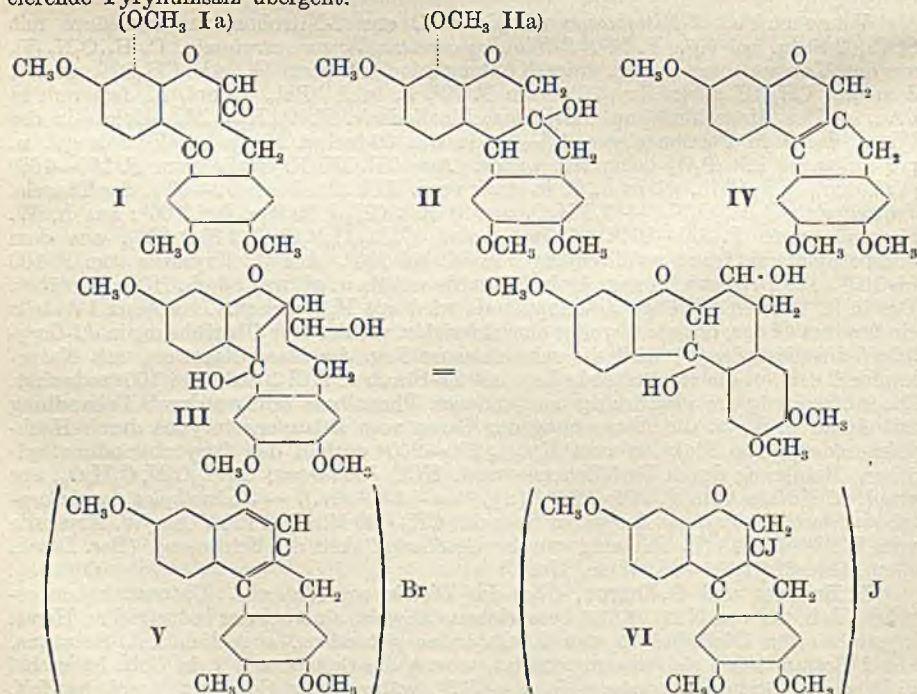
OHLE.

P. Bourcet und G. Dugue, *Über das Digitin von Nativelle*. Unterss. haben ergeben, daß das von NATIVELLE beschriebene *Digitin*, eine bei der industriellen Herst. kristallisierten Digitalins in den Rückständen gefundene, angeblich unl. Substanz, aus 2 Bestandteilen sich zusammensetzt, wovon die Substanz A l. in Chlf. ist u. bei 273° schm., Drehungsvermögen $\alpha_{\text{D}} = -66,5^\circ$, während die Substanz B unl. in Chlf. ist u. bei 315° schm. B besitzt alle Eigg. des *Digitonins*. A entspricht dem von TAMBACH (C. 1912. I. 1841) als *Digin* u. von WINDAUS u. SCHNECKENBURGER (C. 1913. II. 1401) als *Gilogenin* beschriebenen Körper. Es ist kein Glucosid, sondern ein Aglucon. Demnach existieren in den Digitalisblättern nicht nur die Glucoside Digitonin u.

Gitonin, sondern auch noch Gitogenin. Die Namen Digitin u. Digin sind aus der Nomenklatur der Digitalisprodd. zu streichen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 395 bis 397.)

JUNG.

P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems, *Über die Reduktion des Trimethylbrasilonis und des Tetramethylhämatoxylois*. VIII. Mitt. zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage. (VII. vgl. C. 1928. I. 2506.) In früheren Mitteilungen ist die Synthese des Trimethylbrasilonis (I) u. des Tetramethylhämatoxylois (Ia) beschrieben. Der letzte Schritt zur Synthese des Trimethylbrasilonis (II) u. Tetramethylhämatoxylois sollte durch Red. von I bzw. Ia bewerkstelligt werden. Bei der katalyt. Red. mit Pt-Mohr in Eg. entsteht jedoch nicht II, sondern eine Verb. vom F. 151—152°, der Vff. die Konst. III zuschreiben. Sie ist wahrscheinlich ident. mit einer in ähnlicher Weise gewonnenen Verb. vom F. 129°, die H. W. PERKIN JUN., J. N. RAY u. R. ROBINSON (C. 1928. II. 897) beschrieben haben. III entsteht auch bei der Red. von I in Eg.-Bzl. mit Mg, wobei 2 Nebenprodd. vom F. 267°, l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Halochromie, u. vom F. 285°, gelb l. in H₂SO₄ entstehen. Mit der Auffassung, daß III nicht der Brasilinreihe, sondern der Isoreihe angehört, steht sein Verh. bei der Oxydation im Einklang. Mit Chromsäure wird I nicht regeneriert, sondern es entsteht eine Carbon säure vom F. 120°. — Bei der Red. von I in Eg.-A. mit Na-Amalgam entsteht dagegen ein Isomeres von II. — Tetramethylhämatoxylois schließt sich in seinem Verh. gegen Red.-Mittel weitgehend dem Trimethylbrasilon an. Mit Pt u. H₂ entsteht gleichfalls ein Dioxykörper vom F. 185—188° (IIIa). Die gleiche Verb. entsteht bei der Red. mit Mg in Eg.-Bzl. neben 2 anderen Verb. vom F. 283° u. F. 188—192°, wclch letzteres mit Tetramethylhämatoxylin (IIa) isomer ist. — Die Addition von Br₂ an Trimethyl-anhydrobrasilin (IV) führt unter primärer Addition von Br₂ an die Doppelbindung u. sekundärer Abspaltung von HBr zu dem Pyryliumsalz V. Dagegen entsteht bei der Addition von J₂ zunächst ein Dijodid (VI), das mit AgNO₃ über das rotgefärbte Jodonitrat uner Abspaltung von HJ in das dem Bromid entsprechende, grün fluorescierende Pyryliumsalz übergeht.



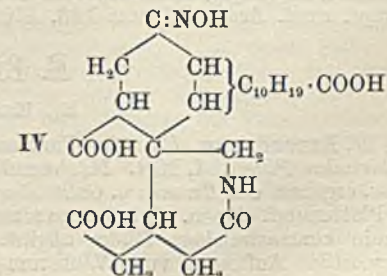
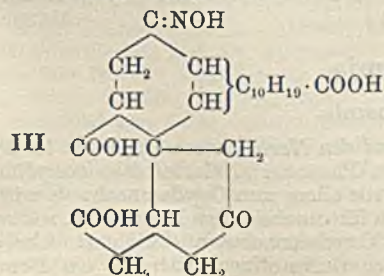
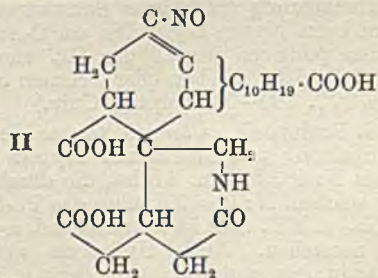
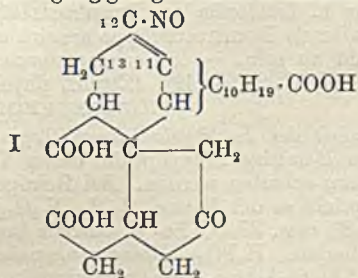
Versuche. Pyryliumbromid V, C₁₉H₁₇O₄Br, aus Trimethylanhydrobrasilin u. Br in Bzl. Aus HBr-haltigem Eg. mit W. orangefarbene mkr. Nadelchen, l. in W. mit grüner Fluorescenz. Verkohlt oberhalb 170°, ohne zu schm. — Dijodid VI, C₁₉H₁₈O₄J₂, gleichfalls in Bzl.-Lsg. dargestellt, rotbraune mkr. Nadelchen vom F. 175° (Zers.),

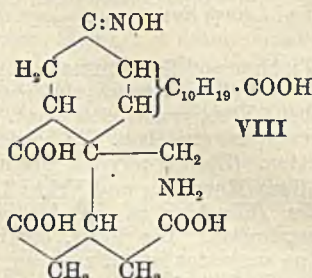
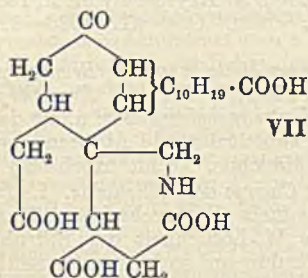
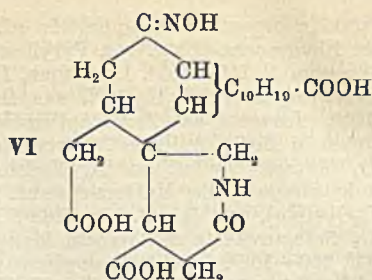
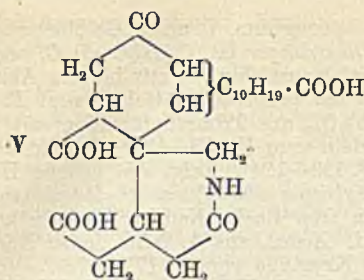
fast unl. in organ. Lösungsmm. In sd. organ. Lösungsmm. l. unter Gelbfärbung u. grüner Fluorescenz-(Bldg. von Pyryliumsalz). *Dioxykörper III*, $C_{16}H_{20}O_6 \cdot H_2O$, aus A. Nadeln vom F. 150—151°, l. in konz. H_2SO_4 , tief blautiebig rot mit blauem Ablauf. *p-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{26}H_{23}O_9N$, aus Bzl. mit PAe. hellgelbe Plättchen vom F. 103 bis 105°. *Isomeres des Trimethylbrasilins*, $C_{19}H_{20}O_5$, aus Trimethylbrasilin mit Na-Amalgam in Eg. + A. Aus A. asbestartige Nadeln vom F. 133—134°; Lsg. in konz. H_2SO_4 blutrot. *Acetat*, aus A. Nadeln vom F. 123—124°. Zeigt die gleiche Halochromiefarbe wie die Muttersubstanz. — *Dioxykörper aus Tetramethylhämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_7$ (IIIa), aus A., F. 185—188°, Blättchen oder flache Nadeln. Lsg. in konz. H_2SO_4 tiefblauviolett mit reinem blauen Ablauf. *Acetat*, aus A. feine, lange Nadeln vom F. 150—152°. *p-Nitrobenzoylderiv.*, aus A. Krystalle vom F. 177—178°. — *Isomeres des Tetramethylhämatoxylin*, $C_{20}H_{22}O_6 \cdot H_2O$, aus A. Krystalle vom F. 188—192°. Lsg. in konz. H_2SO_4 purpurrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1923—32. Bonn, Univ.) OHLE.

H. Fischer und G. Hummel, Nachtrag zu unserer Mitteilung über *Bromporphyrin I* und *Tetramethylhämatorphyrineisensalz*. Die C. 1928. I. 2621 als *Bromporphyrin I* beschriebene Verb. erwies sich ident. mit *Dibromdeuteroporphyrinester* u. ist daher aus der Literatur zu streichen. Br bewirkt also eine substituierende Abspaltung beider Seitenketten. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 321. München, Techn. Hochsch.) GU.

William Kerppola und Erkki Leikola, Zur Chemie des Bilirubins. I. Das Verhalten des Bilirubins zu verschiedenen Lösungsmitteln bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration. Die Verss. ergaben, daß die W.-Löslichkeit des Bilirubins eng mit der pH verketet ist, u. zwar so, daß das Bilirubin um so leichter wasserl. ist, je alkalischer die Fl. ist, um so schwerer, je saurer die Fl. ist. Als Lösungsmm. wurden Chlf., Ä., CS_2 , Bzl., u. Toluol verwendet. Ferner wurde noch die Abhängigkeit der Farbe des gel. Bilirubins vom pH studiert; dabei zeigte sich, daß das Bilirubin sich wie ein Indicator mit großem Umschlagsgebiet verhält. (Skand. Arch. Physiol. 54. 120—26. Helsingfors, med.-chem. Labor. u. pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Martin Schenck und Henry Kirchof, Zur Kenntnis der Gallensäuren. XXI. Mitt. (XX. Mitt. vgl. C. 1928. II. 1100.) Für die früher (l. c.) beschriebenen Nitroverbind. $C_{24}H_{33}NO_8$ u. $C_{24}H_{34}N_2O_8$ werden auf Grund ihres Verh. gegen Zn u. Eg. die Formeln I u. II vorgeschlagen. Aus I entsteht mit Zn u. Eg. eine Verb. $C_{24}H_{35}NO_8$, welche wie Biliansäuremonoxim mit HCl in Biliansäure u. NH_4OH zerfällt u. mit HNO_3 I zurückbildet. Es wird angenommen, daß sich die Isonitrosogruppe im Ring III findet, u. daß das Monoxim der Formel III entspricht. II liefert mit Zn + Eg. eine mit dem Umlagerungsprod. des *Biliansäuredioxims* ident. Substanz, für welche die Formel IV in Erwägung gezogen wird. Beim Kochen mit HCl entsteht aus IV Verb. V in den beiden





isomeren Formen, in welchen V auch aus II bei der Einw. von NaOH hervorgeht. Der aus Isobiliansäuredioxim unter der Einw. von H_2SO_4 erhaltenen Verb. wird nunmehr Formel VI zugeschrieben, welche mit HCl die Aminosäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_9$ (VII), liefert. Aus der Unters. ergibt sich also die Tatsache, daß bei der Umlagerung des Biliansäuredioxims u. des Isobiliansäuredioxims nur der Ketoximring (II) umgelagert wird, u. nicht, wie bisher angenommen wurde, Ring II u. III. Im Lichte dieser Auffassung muß die von SCHENCK (C. 1919. III. 268) durch Einw. von HCl auf IV erhaltene Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$ dadurch erklärt werden, daß zunächst 1 Mol. $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ abgespalten u. Lactamring II teilweise aufgespalten wird. Beim Einengen im Vakuum erfolgte dann durch saure Oximierung Wiedereintritt von NH_2OH in Ring III u. Bldg. von *Biliansäureoximaminocarbonsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$ (VIII). *Isobiliansäuredioxim* liefert mit HNO_3 ebenfalls eine blaue Lsg., die mit W. eine hellblaue Substanz abscheidet. *Dioxim der Reduktodehydrocholsäure* u. *Trioxim der Dehydrocholsäure* geben Blaufärbung u. mit W. Abscheidung mattgrüner Substanzen. *Dioxim* u. *Isodioxim der Dehydrocholsäure* liefern keine blauen Lsgg. Die am C-Atom 12 haftende Isonitrosogruppe scheint also für den positiven Ausfall der Rk. verantwortlich zu sein. — *Biliansäuremonoxim*, $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_8$ (III). Nadeln oder Prismen aus Eg. + W. F. 240—242°. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 280—94. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

S. Posternak, *Über die Grenze der Spaltbarkeit der Lactotyryne durch Trypsin*. Bei Spaltung von *Casein* mit Trypsin entstehen P-haltige Polypeptide, deren Verhältnis N : P 3,5, 4 u. 4,5 ist, die durch A.-Fällung erhalten werden. Bei Reinigung eines solchen, N : P = 3,5, über das Pb-Salz entspricht es der Formel $\text{C}_{58}\text{H}_{100}\text{N}_{14}\text{O}_{42}\text{P}_4$, das Na- u. NH_4 -Salz ist linksdrehend, $\alpha_D^{15,5} = 58,8^\circ$ bzw. $88,4^\circ$. Ba- u. Cu-Salz lassen sich darstellen. Nach Hydrolyse werden gefunden: H_3PO_4 , Brenztraubensäure, Glutamin, Asparagin, Isoleucin, Serin u. NH_3 , sonst keine Amino- oder Oxyaminsäuren. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1762—65.) MEIER.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

W. Bavendamm, *Über das Vorkommen und den Nachweis von Oxydasen bei holzzerstörenden Pilzen*. I. Mitt. Mit verschiedenen Phenolen u. Gerbstoffen ausgeführte Verss. ergaben, daß *Tannin* u. *Gallussäure* sich vor allem zum Oxydasenachweis mittels des Plattenverf. eignen. Gallussäure nimmt man für durchsichtige Nährböden, während *Tannin* kontrastreichere Bilder abgibt. Der Oxydasenachweis erleichtert sehr die Diagnostik. Auftreten von Wachstum auf der Gerbstoffagarplatte ist ein Beweis,

daß Xylophagen, wie z. B. Hausschwamm, nicht vorliegen. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 38. 257—76. Tharandt.) GRIMME.

H. Ucko, *Über die Peroxydasenatur des „aktiven“ Eisens*. Es wurde der Einfluß von pflanzlicher u. tier. Peroxydase (Leukocyten, Oxyhämoglobin) u. der wichtigsten Fe-Verbb. auf verschiedene Peroxydsysteme ($H_2O_2 + \text{Acceptor}$) untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob die akt. Fe-Verb. im Sinne BAUDISCH's tatsächlich als spezif. Katalysator imstande ist, Peroxydsauerstoff auf einen leicht oxydablen Körper zu übertragen. Als Oxydationsobjekte wurden *Benzidin*, *Pyrogallol* u. *KJ* benutzt. Es ergab sich, daß die Art der Modifikation für den Ausfall der Rk. wesentlich ist. Die alkoh. u. wss. Benzidinlsg. gibt mit fast allen Fe-Verbb. wie mit anderen Schwermetallen auch ein blaugrünes Rk.-Prod., in saurer Lsg. dagegen hebt sich tatsächlich eine Gruppe von Fe-Verbb. heraus, die ebenso wie echte Peroxydase u. Oxyhämoglobin eine positive Rk. ergeben. Es handelt sich dabei um komplexe Fe-Salze. Die Katalyse der Pyrogalloxydation durch H_2O_2 zu Purpurogallin wird durch Peroxydase, Oxyhämoglobin, komplexe Fe-Salze, aber auch durch Cu-Ionen hervorgerufen, während durch ionisiertes Fe (2- u. 3-wertig) eine Verb. von violetter Farbe entsteht, die schnell in Braun übergeht. Auch diese Rk. ist also als Peroxydasenachweis nicht zu verwenden. Dagegen wird die *KJ-H₂O₂*-Rk. weder durch die untersuchten akt. Fe-Verbb., noch durch andere komplexe Fe-Salze katalysiert, während 2- u. 3-wertige Fe-Ionen einen gewissen Einfluß ausüben. Sie sind aber keine echten Katalysatoren, sondern reagieren stöchiometrisch. Es ist demnach notwendig, zur Prüfung einer peroxydat. Wrkg. den Einfluß auf die *KJ-H₂O₂*-Lsg. u. n d auf die Benzidinrk. in saurer Lsg. auszuführen. Nur bei einer Einw. auf b e i d e Rk. kann von einer Peroxydase bzw. von einem peroxydaseartigen Körper gesprochen werden. Die untersuchten, von BAUDISCH als akt. bezeichneten Salze, wirken zwar auf Benzidin, nicht aber auf *KJ*. Die Unters.-Resultate werden in einer Tabelle ausführlich u. übersichtlich angeführt. (Klin. Wchschr. 7. 1515—17. Berlin, Charité.) FRANK.

Alfred Roseno, *Aktivierung der Pankreaslipasen im Serum mit Leucylglycylglycin. Eine Modifikation der Ronaschen Probe*. Das Vorhandensein von wirksamer Lipase im Serum nach Zusatz von Atoxyl ist ein Beweis für Übertritt von Pankreaslipase ins Blut, da die Serumlipasen durch Atoxyl vergiftet werden. Durch Zusatz von Leucylglycylglycin werden die Pankreaslipasen so stark aktiviert, daß ein Vorhandensein von solchen Lipasen als Zeichen einer Pankreasaffektion schon nach 5 Min. möglich ist, was ohne deren Zusatz erst nach 1—2 Stdn. der Fall ist. (Klin. Wchschr. 7. 1693—1994. Köln, Chirurg. Klinik [Augustahospital] d. Univ.) MEIER.

H. C. Sherman, M. L. Caldwell und M. Adams, *Die Wechselbeziehungen der Wasserstoffionenaktivität und der Salzkonzentration bei der Aktivierung der Pankreasamylase*. (Vgl. a. C. 1928. I. 79.) Schon lange ist bekannt, daß die Ggw. von Elektrolyten für die Aktivität der Pankreasamylase wesentlich ist. Quantitative Daten fehlten aber noch. Vff. untersuchten daher die optimale H-Ionenaktivität für Pankreasamylase in Ggw. verschiedener Konz. von *NaCl*, *KCl*, *NaBr*, *NaF*, *NaNO₃*, *NaClO₃*, *NaCNS* u. *Na₂SO₄* quantitativ. Es ergab sich, daß sie sowohl von der Art als der Konz. des anwesenden Salzes abhängig ist. In Ggw. jedes der untersuchten Salze fällt die optimale $[H^+]$ mit anwachsender Salzkonz. bis zu einer bestimmten Konz., über welcher ein merkbarer Einfluß aufhört. Die Konz. des Salzes, bei welcher die optimale H-Ionenaktivität für die enzymat. Aktivität aufhört, nennenswert wirksam zu sein, hängt vom Salze ab. In Ggw. mehr als eines dieser Salze hängt die optimale H-Ionenaktivität von der Konz. der anwesenden Salze ab. *Na₂SO₄* u. *Na-Phosphat* sind ohne Einfluß auf die Aktivität der Pankreasamylase. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2529—35. New York City, Univ.) KINDSCHER.

H. C. Sherman, M. L. Caldwell und M. Adams, *Der Einfluß der Konzentration eines Neutralsalzes auf die Aktivierung der Pankreasamylase*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die für die Aktivierung der Pankreasamylase günstigste Konz. von *NaCl*, *KCl*, *NaBr*, *NaNO₃*, *NaClO₃*, *NaCNS* oder *NaF* quantitativ festgestellt. Sie ist für die verschiedenen Salze verschieden (in Moll.). Die Aktivität der Pankreasamylase wird durch saurere Lsgg. in Ggw. solcher Salze begünstigt, von denen höhere Konz. für die vollständige Aktivierung erforderlich sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2535—37. New York City, Univ.) KINDSCHER.

H. C. Sherman, M. L. Caldwell und M. Adams, *Ein quantitativer Vergleich des Einflusses von Neutralsalzen auf die Aktivität der Pankreasamylase*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten quantitativ den Einfluß von *NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *NaBr*, *NaF*, *NaNO₃*,

NaClO_3 , NaCNS u. Na_2SO_4 auf die Aktivität der Pankreasamylase. Er ergab sich als gleich für gereinigte Präparate des Enzyms u. für Handelspankreatin; er scheint daher von der Eig. des Enzyms u. nicht von Verunreinigungen abzuhängen. Salze, die für die Aktivität der Pankreasamylase weniger günstig sind, sind in höheren Konz. erforderlich u. zeigen ihren günstigsten Einfluß in Lsgg. höherer H-Ionenaktivität als Salze, die wirksamere Aktivatoren sind. Die Aktivität von Pankreasamylase liegt in Ggw. zweier Anionen, die eine spezif. Wrkg. auf ihre Aktivität haben, wie das Nitrat- u. Chloridion, zwischen der Aktivität des Enzyms in Ggw. jedes einzelnen dieser Ionen. Die Aktivität des Enzyms in Ggw. eines solchen Salzgemisches ist von den relativen Konz. der Ionen abhängig. Anionen, die allein die Aktivität des Enzyms nicht beeinflussen, scheinen einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Aktivität des Enzyms in Ggw. von Anionen zu haben, die eine entschiedene Wrkg. ausüben. Red. der Konz. des Enzyms um $\frac{1}{2}$ oder Gebrauch von 4% an Stelle von 2% Stärke beeinflusst die Konz. des NaCl nicht nennenswert, welche nötig ist, um die vollkommene Aktivierung des Enzyms oder die optimale H-Ionenaktivität zu bewirken. Die Ggw. von Neutralsalz ist für die Aktivität der Pankreasamylase wesentlich. Der Einfluß verschiedener Salze scheint sehr spezif. zu sein. Das Anion ist einflußreicher als das Kation, obgleich auch letzteres eine leichte Wrkg. auf die Aktivität des Enzyms auszuüben scheint. Von den untersuchten Ionen ist das Chloridion das wirksamste, u. die Salze können in folgende Reihenfolge ihres Einflusses auf die Hydrolyse der Stärke durch Pankreasamylase eingeordnet werden: NaCl, KCl, LiCl, NaBr, NaNO_3 , NaClO_3 , NaCNS, NaF. Na-Sulfat u. -Phosphat sind ohne Einfluß. Eine Betrachtung des Einflusses der verschiedenen Anionen lehrt, daß sie spezif. Wrkgg. auf das Enzym oder Substrat haben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2538—43. New York City, Univ.) KINDSCHER.

I. Neschtschadimenko, *Biochinol und Blutfermente*. Vf. führte Biochinol in therapeut. Dosen gesunden Kaninchen intramuskular ein. Die nach der Einspritzung erfolgte Blutunters. ergab: 1. Verringerung der Katalase, 2. Verringerung der Protease, 3. Vermehrung der Erythrocytenzahl u. des Hämoglobins, 4. Verringerung des Katalaseindex, u. 5. ungesetzmäßige Schwankungen des Lipasegeh. Das Gewicht der Tiere nahm ab. (Medizin. Journ. v. Kasan [Russ.] 1928. 569—72. Sep. Kiewer Med. Inst.) STERN.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. Zaleski und W. Mordkin, *Beiträge zur Biochemie und Physiologie der Phosphorverbindungen in der Pflanze*. I. Mitt. *Über die Exosmose der Phosphorverbindungen aus der Pflanze*. Es wird die Exosmose des anorgan. u. organ. P aus verschiedenen lebenden pflanzlichen Objekten untersucht. Unreife enthülste Erbsensamen geben frisch an dest. W. fast nur anorgan. Phosphate ab, nach dem Austrocknen (Nachreifung) diffundieren eine weit größere Menge von Phosphaten u. organ. P-Verbb. nach außen, was teils auf eine funktionelle Permeabilitätssteigerung, teils auf Vermehrung der organ. P-Verbb. während der Nachreife zurückzuführen ist. Die völlig ausgereiften ruhenden Samen verschiedener Pflanzen geben je nach der Herkunft nur organ. P-Verbb. oder auch Phosphate ab, die Größe der Exosmose der ersteren scheint mit der Keimfähigkeit u. dem Geh. der Samen an diesen Stoffen in Beziehung zu stehen. Die Exosmose von P-Verbb. aus den ungekeimten Samen ist größer als aus den gekeimten. Schnitte von Rübenwurzeln u. Zwiebeln lassen Phosphate u. organ. P-Verbb. fast in gleicher Menge nach außen diffundieren. Es ist unwahrscheinlich, daß die exosmierenden Phosphatide nur den Zellgrenzschichten entstammen. Die Samenhülle verzögert, Sterilisation mit HgCl_2 oder 1%ig. Br-Lsg., Anaerobiose oder Ggw. von capillarakt. Stoffen (*Saponin*, *Digitonin*, *Capryllalkohol*) begünstigt den Austritt der Phosphatide u. anderer P-Verbb. aus den ruhenden Samen. (Biochem. Ztschr. 195. 415—20. Charkow, Pflanzenphysiolog. Lab.) KRÜGER.

Mihovil Gračanin, *Orthophosphorsäure als Stimulator der Keimungsenergie und Aktivator der Keimfähigkeit der Samen*. Bei Behandlung von Samen verschiedener Pflanzen mit H_2PO_4 -Lsg. wurde eine bedeutende Stimulierung der Keimungsgeschwindigkeit festgestellt; optimale Konz. 0,05—1% P_2O_5 bei 15-std. Behandlung. Die optimale Konz. für die Beschleunigung der Keimungsgeschwindigkeit ist nicht gleichzeitig die optimale für die Entw. der Keimpflanzen. Da mit HCl u. H_2SO_4 keine Aktivierung der Keimfähigkeit stattfand, schreibt Vf. diese Eig. den H_2PO_4 -Ionen zu. Auch Samen, die nach den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden als nichtkeim-

fähig bezeichnet werden müssen, konnten durch H_3PO_4 aktiviert werden. (Biochem. Ztschr. 195. 457—68. Zagreb, Univ.) KRÜGER.

Iwan Tutew, *Ein Versuch zur Bekämpfung der Fleckenkrankheit des Reises*. Die Mainzer Naßbeize „*Kalimat B*“ hat sich bewährt gegen die Fleckenkrankheit des Reises. Sie wirkt außerdem stimulierend u. somit quantitativ u. qualitativ ertragsfördernd. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 38. 279—84. Sadovo.) GRIMME.

W. E. Tottingham und Henry Lowmsa, *Wirkungen von Licht auf die Nitratassimilation bei Weizen*. Untersucht wird die Abhängigkeit der Nitratassimilation von Unterschieden in der spektralen Verteilung u. der Totalintensität von Licht. Die Absorption von Nitrat u. die Synthese von Proteinen wird begünstigt durch die Teile der Sonnenstrahlung, die das Gewächshausglas absorbiert. Steigert man bei künstlicher Belichtung die Intensität des kürzeren sichtbaren Anteils, so ergibt sich erhöhte Nitrataufnahme u. Zuwachs an Aminoformen des N. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei Intensitätserhöhung im langwelligen Ultraviolett. (Journ. Amer. ehem. Soc. 50. 2436—45.) NOETHLING.

C. H. Boissevain und Eric Webb, *Der Einfluß von Anionen und Kationen auf das Überleben von Bacillus coli*. Die optimale Konz. für die Lebensfähigkeit von Colibazillen ist $\frac{1}{3}$ -n. Kationen haben keinen Einfluß, Anionen dagegen sind giftig. $NO_3^- < Cl^-, SO_4^{2-}$, J^-, HPO_4^{2-} ist ungiftig u. verhindert die giftige Wrkg. der anderen Anionen, PO_4^{3-} ist lebenswichtig. In Phosphatlg. ist das Leben ziemlich unabhängig vom pH , $pH = 5-8$ werden gleich gut vertragen. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1027 bis 1035. Colorado Springs [Col.]) MEIER.

E. Nicolas und J. Lebduska, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung des Harnstoffs und des Thioharnstoffs auf die Entwicklung und Lebensfähigkeit von Bakterien*. Harnstoff wirkt auf Bac. coli, Bac. Paratyphi, Bac. pyocyaneus entwicklungs-hemmend, wesentlich stärker hemmt besonders das Bact. Coli Thioharnstoff. Entw. von H_2S wurde nicht beobachtet. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1767—69.) MEIER.

W. D. Stovall, M. Starr Nichols und Vera Vincent, *Die relative Giftigkeit von Gentianaviolett für gewisse Glieder der Colombakteriengruppe*. Die Bakterien der Coligruppe, die eine Methylrot- oder eine VOGES-PROSKAUER-Rk. geben, verhalten sich in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Gentianaviolett verschieden. Die erste Gruppe wird bereits in Konz. von 1:75—100 000 gehemmt, während die letzte Gruppe erst in Konz. 1:20—30 000 gehemmt wird. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1036—40. Madison, Wis. Wisconsin State Lab. of Hygiene.) MEIER.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Phosphorylierung und alkoholische Zuckerspaltung*. Verss. mit frischer u. trockener Hefe u. Mazerationssäften ergaben, daß es für keinen Phosphorsäureester bisher bewiesen ist, daß er rascher oder wenigstens ebenso schnell wie freier Zucker vergoren wird. Es fehlt somit noch der klare Beweis, daß das Hexosemonophosphat das zwangsläufige Zwischenprod. der alkoh. Zuckerspaltung ist. (LIEBIGS Ann. 465. 272—82. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

E. G. Carter und J. Dudley Greaves, *Stickstoffsammelnde Mikroorganismen eines ariden Bodens*. Vff. isolieren aus einem unfruchtbaren Boden des Trockenbeckens von Utah 27 neue Arten von Mikroorganismen durch Ashby-Mannit-Agar-Kulturen; sie beschreiben 10 Actinomyces, 8 Bacilli, 8 Mikrococci u. 1 Penicillium. Mit Ausnahme eines Actinomyces legten alle Arten N fest. Azotobacter war in diesem Boden nicht anwesend. (Soil science 26. 179—91. Utah Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Begr. von Wilhelm Kolle u. August v. Wassermann. 3. Aufl. Mit Einschluß d. Immunitätslehre u. Epidemiologie sowie d. mikrobiolog. Diagnostik u. Technik. Von Fachgelehrten neu bearb. u. hrsg. von W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Bd. 4. [2 Tle.] Tl. 1. 2. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4^o. 4. 1. (VIII, 584 S.) M. 46.70; Hldr. M. 53.70. — 4. 2. (VIII S., S. 585—1364.) M. 59.—; Hldr. M. 66.—.

E_g. Tierchemie.

Seigo Funaoka, *Untersuchungen über transmikroskopische Struktur des Lebewesenkörpers*. I. *Untersuchung über die Anordnung der anorganischen Substanz im Knochen- und Zahnbeingewebe mittels Röntgenstrahlen*. LAUE-Aufnahmen von Knochen-schliffen oder Splintern aus dem macerierten Femur eines erwachsenen Mannes u. von Zahnbeinschliffen von menschlichen Schneidezähnen u. Rindermahlzähnen bei

verschiedener Orientierung der Schiffe gegen das Röntgenstrahlenbündel zeigt, daß die Mikrokrystalle der Ca-Salze im Knochen u. im Zahnbein gegen das durchgehende Strahlenbündel nach allen Seiten regellos angeordnet sind. (Acta Scholae medicinalis Universitatis imperialis in Kioto 9. 37—39. Sep.) KRÜGER.

Seigo Funaoka, *Untersuchungen über transmikroskopische Struktur des Lebewesenkörpers*. II. *Die Anordnung der Mikrokrystalle im Zahnschmelz*. (I. vgl. vorst. Ref.) Von menschlichen Schneidezähnen u. Rindermahlzähnen werden nach Wegschleifen des Zahnbeingewebes in Quer-, Längs- u. Tangentialrichtung Schiffe hergestellt u. bei verschiedener Richtung des Röntgenstrahlenbündels zur Längsachse des Schmelzprismas nach LAUE untersucht. Die Schmelzprismen stellen ein Aggregat von Mikrokrystallen dar, die sich um die Längsachse des Schmelzprismas anordnen, indem sie alle in bezug auf eine ihrer kristallograph. Achsen parallel zueinander u. bzgl. derselben Achse auch parallel zur Längsachse des Prismas gerichtet sind. (Acta Scholae medicinalis Universitatis imperialis in Kioto 9. 41—43. Sep.) KRÜ.

Seigo Funaoka und Sosaku Toyota, *Untersuchungen über die transmikroskopische Struktur des Lebewesenkörpers*. III. *Über die chemische Natur und die Entstehung der Otolithen der Rana esculenta*. (II. vgl. vorst. Ref.) Röntgenograph. Unters. der Otolithen u. der Kalkkonkreme in Kalksäckchen von *Rana esculenta* u. von Aragonitpulver nach der Pulvermethode ergibt, daß die Otolithen u. die Kalksalze im Kalksäckchen Aragonit sind. Die Otolithen werden wahrscheinlich anfänglich aus Eiweißkörpern gebildet, die noch keine Ca-Salze enthalten; in diesen Eiweißotolithen kristallisiert Aragonit aus, u. später werden die Kalkotolithen ausgebildet. (Folia anatomica Japonica 6. 323—25. Sep. Kyoto, Univ.) KRÜGER.

Ragnar Berg, *Das allgemeine Vorkommen von Gold in Nahrungsmitteln und Organen*. Bis 1 mg Gold pro die wurde im Kot eines Patienten, der eine rein vegetar. Kost erhielt, nachgewiesen. Ebenso fanden sich in den verschiedensten Nahrungsmitteln (Haferflocken von Dr. KLOPFER, Naturhonig, Trauben- u. Apfelsinensaft, feinstes Weizenmehl, Biosbrot, Dr. KLOPFERS Vollkornbrot, Haselnuß, Ochsenleber, Rinderhirn usw.) Gold in kleinsten Mengen. Der Menschenharn enthält nur Spuren von Gold (0,1 mg in der Gesamttagesmenge), das Blut des Menschen ist etwas reicher an Gold. (Biochem. Ztschr. 198. 424—27. Dresden, Phys.-chem. Lab. d. I. Inn. Abtlg. Stadtkrankenh. Friedrichstadt.) HIRSCH-KAUFFMANN.

C. G. Santesson, *Zwei Herzpfeilgifte aus dem inneren Ostafrika*. Beschreibung der Gewinnung u. Zubereitung zweier Pfeilgifte, die von dem Akamba- bzw. Ndorobostamm verwendet werden. Vers. mit beiden Giften an Fröschen (*Rana temporaria*) zeigten, daß die Pfeilgifte die Wrkg. eines typ. Herztonicums der Digitalisgruppe hatten. Ferner wurde noch Ipohgift, Upas Antiar aus Borneo, auf seine Wrkg. auf das Herz (*Rana temporaria*) untersucht. Auch hier lag ein typ. Herztonicum vor. Es wurde bei diesem Präparat keine Spur von einer Strychnin- oder Brucinwrkg. beobachtet. (Skand. Arch. Physiol. 54. 175—88. Stockholm, Pharmakol. Abt. d. Carolin. med.-chirurg. Inst.) MAHN.

Rudolf Schönheimer, *Zur Chemie der gesunden und der atherosklerotischen Aorta*. II. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die quantitativ-chemischen Veränderungen in der atherosklerotischen Aorta*. III. Mitt. *Versuch einer Aufarbeitung des atherosklerotischen Lipoidgemisches*. (I. Mitt. vgl. C. 1927. I. 133.) Zur Sicherung der früher (l. c.) geäußerten Ansicht über die Entstehung der atherosklerot. Ablagerung wurden bei zwei schwer atherosklerot. Aorten die stark verkalkten u. die nicht verkalkten Partien gesondert auf ihren Geh. an freiem u. gebundenem Cholesterin untersucht. Wenn sich der Kalk über die aus den Cholesterinestern frei gewordenen Fettsäuren gebildet hätte, so müßte sich in den verkalkten Partien mehr freies Cholesterin auf Kosten der Cholesterinester vorfinden. Das ist nicht der Fall. In verkalkter u. nichtverkalkter Partie war das gleiche Verhältnis zwischen Cholesterin u. Cholesterinestern vorhanden. Die Cholesterin-, Cholesterinester- u. Phosphatidwerte der Ablagerungen entsprechen der Einschwemmung u. Ablagerung eines schon vorgebildeten Gemisches. Der Kalk der atherosklerot. Aorta entspricht in seiner Zus. dem Knochenkalk. Aus dem Aortenlipoid konnten isoliert werden: Freies Cholesterin, Cholesterin-Oleat, -Stearat, -Palmitat. Ferner ein dem „Protagon“ nahestehendes Galaktosidgemenge. Die Anwesenheit von mindestens 2-fach ungesätt. Cholesterinestern sowie von unverseifbaren, mit Digitonin nicht fällbaren Substanzen wurde sichergestellt. Neutralfette scheinen nicht enthalten zu sein. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 143—57. Freiburg i. Br., Univ.) GUG.

E₅. Tierphysiologie.

Kuranosuke Kumagai, *Beiträge zur Kenntnis der Indophenoloxidasereaktion des Nervensystems*. Vf. untersucht durch Anfärbung mit einem Gemisch von α -Naphthol u. Dimethylparaphenylendiamin-NaCl-Lsg. das Vork. von *Oxydasen* in verschiedenen Zellen frisch getöteter Tiere. (Okayama-Igakkai-Zasshi 1927. 446—54. Sep. Univ. Okayama [Japan].) KRÜGER.

W. B. Payne, H. van Peenan und G. F. Cartland, *Die Verteilung des Östrus-hervorbringenden und des Östrus-hindernden Hormons im Ovar der Kuh*. Die cholesterinfreien unverseifbaren Fraktionen von Lipoidauszügen des Corpus luteum u. des Ovar-Restgewebes wurden an der Ratte auf Östrus-erzeugende Wrkg. geprüft. 180 mg des Corpus luteum-Extraktes u. 40 mg des Ovar-Extraktes enthielten 1 RE. In 1 kg Corpus luteum-Trockenpulver sind 35 RE. u. in 1 kg Ovar-Pulver 66 RE. vorhanden. Dieselben Extrakte wurden am Meerschweinchen auf Östrus-hemmende Fähigkeit geprüft. 150 mg der Corpus luteum-Fraktion enthielten 1 Einheit nach PAPANICOLAOU, d. h. 42 Meerschweinchen-Einheiten in 1 kg Trockenpulver. 600 mg des Ovarial-extraktes — eine eben noch verträgliche Dosis — war nicht imstande, den Östrus zu verzögern. (Amer. Journ. Physiol. 86. 243—47. Kalamazoo, Res. Lab. Upjohn Comp.) WADEHN.

Otfried O. Fellner, *Über das Hypophysenvorderlappenhormon und die Spezifität des Feminin*. Feminin kommt auch im Hypophysenvorderlappen vor u. ist nach Ansicht von Vf. mit dem von ZONDEK entdeckten Hormon des Vorderlappens ident. Mit unspezif. Stoffen sind nicht dieselben Wrkgg. zu erzielen wie mit dem Lipoid. (Ztrbl. Gynäkologie 1927. 3230—35. Sep.) WADEHN.

Carl R. Moore, *Ein qualitativer Test für das Hodenhormon*. Wird einem Meerschweinchen ein Hoden entfernt, so bleibt im zugehörigen Nebenhoden die Beweglichkeit der darin befindlichen Spermatozoen länger als 60 Tage erhalten. Dies ist aber nur der Fall, wenn der andere Hoden intakt ist. Wird auch dieser entfernt, so hört die Bewegung der Spermatozoen in weniger als 30 Tagen auf. Die Beweglichkeit der Spermatozoen im Nebenhoden ist unter diesen Umständen als ein Test auf Hodenhormon mit Erfolg zu verwenden. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 847—48. Sep. Chicago, Hull Labor. of Zoology, Univ.) WADEHN.

S. H. Gray und Leo Loeb, *Die Wirkung von oraler Zuführung von Kaliumjodid und Schilddrüsensubstanz auf die mitotische Proliferation und die Gestalt der Azini in der Schilddrüse von Meerschweinchen*. Fütterung von 0,05 mg KJ pro Tag bewirkt in den ersten 4 Wochen eine sehr starke Steigerung der Zahl der Mitosen in den Azinizellen. Später werden Veränderungen im Bau der Azini sichtbar, das Epithel wird flacher, das Kolloid zäh, die Azini vergrößern sich u. häufig tritt eine Durchbrechung der Zellwände ein, so daß sich aus mehreren kleinen Azini ein großes Follikel bildet. Diese Veränderungen sind z. T. dem vermehrten Druck zuzuschreiben, den das reichlich abgeschiedene, aber nicht genügend schnell resorbierte Kolloid auf die Zellwände ausübt. Bei Schilddrüsenfütterung wird die Phase der Verstärkung der Mitosen nicht beobachtet, im Gegenteil ist die Zahl der Mitosen im Vergleich zum Normalen herabgesetzt. Es treten bei Schilddrüsenverfütterung schon nach kurzer Zeit jene Veränderungen in den Azini auf, die bei KJ-Gaben erst in der zweiten Phase zu beobachten sind. Diese Veränderungen dürften in beiden Fällen die Folge des erhöhten Thyroxinspiegels im Blut sein, der nach KJ-Fütterung durch die vermehrte Sekretion der Schilddrüse, im 2. Fall durch die künstliche Zuführung des Thyroxins im Schilddrüsenpräparat selbst bewirkt wird. (Amer. Journ. of Pathology 4. 257—70. Sep. St. Louis, Washington Univ. School of Med.) WADEHN.

S. H. Gray, F. L. Haven und Leo Loeb, *Einfluß von Kaliumjodid und Schilddrüsenextrakt auf die Schilddrüse von Meerschweinchen*. Kurze Wiedergabe der vorst. ref. Unterss. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 503—05. Sep.) WADEHN.

S. W. Britton, *Neurale und hormonale Faktoren bei körperlicher Tätigkeit*. Der vorherrschende medulliadrenale Einfluß bei Erregungshyperglykämie. Der Blutzucker n. Katzen, denen lebhaftere Bewegung im engen Käfig unmöglich ist, steigt um 30—90% an, wenn die Tiere durch den Angriff eines Hundes gereizt werden. Durchtrennung der Splanchnicus-Nerven der Leber ändert hieran nichts. Die Entfernung des Nebennierenmarkes hat zur Folge, daß bei Reizung derart operierter Katzen der Blutzucker nicht

mehr steigt, sondern um ein geringes absinkt. (Journ. Amer. Physiol. 86. 340—52. Johns Hopkins Univ., School. of Med.) WADEHN.

Frederick F. Yonkman, *Säurevergiftung bei Nebenniereninsuffizienz bei Hunden*. Die CO₂-Kapazität des Blutes nebennierenloser Hunde sinkt bei Beginn des Schwächezustandes ab. Die p_H bleibt solange unverändert, bis die CO₂-Kapazität auf etwa 30 Vol.-% gesunken ist, um dann ebenfalls von durchschnittlich 7,37 auf etwa 7.17 zu sinken. Diese Acidosis ist z. T. verursacht durch vermehrte Retention von Phosphaten u. Sulfaten; der anorgan. P steigt bei zunehmender Verschlechterung des Zustandes bis auf 16 mg.-%, der Blutzucker sinkt. (Amer. Journ. Physiol. 86. 471—82. Jowa, Zoological Lab., Univ.) WADEHN.

F. A. Hartman, K. A. Brownell, W. E. Hartman, G. A. Dean und C. G. Mac Arthur, *Das Hormon der Nebennierenrinde*. Die fein zerriebenen Nebennieren von Rindern, denen das Mark möglichst entfernt ist, wurden mit dem 3-fachen Vol. H₂O 15—30 Min. geschüttelt u. nach Zusatz von Essigsäure oder von HCl filtriert. Der Zusatz der Säure betrug zwischen 1 $\frac{1}{4}$ u. 9 ccm n. HCl auf 100 ccm Auszug, ohne daß die Wirksamkeit durch diese Änderung wesentlich beeinflusst wurde. Das Adrenalin im Auszug, das beim Tierexperiment sehr stört, wurde durch vorsichtige Oxydation mit KMnO₄ oder durch Adsorption an Kohle oder am besten durch Dialyse entfernt. Das Hormon der Nebennierenrinde — das *Cortin* — dialysiert ebenfalls, aber langsamer als Adrenalin. Es ist fällbar mit Trichloressigsäure u. aussalzbar durch NaCl. Besonders günstige Resultate hat eine Aussalzung bei p_H = 5,4. Der entstehende Nd. muß sehr schnell abgeschleudert u. danach sogleich in H₂O aufgelöst werden, da nach längerem Stehen das Cortin sich nicht mehr löst. Das Ausfällen mit NaCl kann mehrfach ohne Schädigung des Hormons vorgenommen werden. Durch Injektion des besten Extraktes konnten nebennierenlose Katzen etwa 27 Tage am Leben gehalten werden, während die Lebensdauer nach Entfernung beider Nebennieren normalerweise nur 5—6 Tage beträgt. (Amer. Journ. Physiol. 86. 353—59. Buffalo, Lab. of Physiol. of the Univ.) WADEHN.

F. A. Hartman, F. R. Griffith jr. und W. E. Hartman, *Beobachtungen an nebennierenlosen mit dem Hormon der Nebennierenrinde behandelten Katzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Katzen wurden bei 27° gehalten. Die Injektionen wurden subcutan gegeben u. zwar 10 ccm = 10 g Nebennierenrinde am Tag. Im allgemeinen waren alle bekannten Anzeichen der Nebenniereninsuffizienz zu beobachten, doch bildeten sich die Symptome langsamer aus als ohne Behandlung. Meist blieb der Stoffwechsel bis dicht vor dem Tode normal. Die Tiere nahmen aber niemals an Gewicht zu. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber Kälte, Ermüdung u. Infektionen blieb vermindert. Überfütterung pflegte mit einer starken Erhöhung des Harnstoffspiegels im Blut begleitet zu sein u. die Symptome der Insuffizienz zu verstärken. (Amer. Journ. Physiol. 86. 360—70. Buffalo, Lab of Physiol. of the Med.) WADEHN.

Ray M. Balyeat, *Klinische Anwendung von Adrenalin bei allergischen Krankheiten. Mit besonderer Berücksichtigung einer Methode seiner Wirkungsverlängerung und der Wichtigkeit seines Gebrauches in durch Hypertension komplizierten Fällen von Asthma*. Bei allen allerg. Krankheiten, Asthma, Heuschnupfen, Urticaria, ist Adrenalin von guter Wrkg. Bei subcutaner Injektion kann die Wrkg. durch Massage der Injektionsstelle erneut hervorgerufen werden, dadurch, daß das durch die Gefäßkontraktion am Ort zurückgehaltene Adrenalin in die Blutbahn gebracht wird. Bei Asthmafällen mit Hypertension wird der Blutdruck meist durch Adrenalin nur wenig erhöht. Jedenfalls ist die geringe, kurzdauernde Erhöhung durch kleine Adrenalinmenge weniger gefährlich als die meist starke Blutdruckerhöhung durch den Asthmaanfall. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1019—26. Oklahoma City [Okl.]) MEIER.

William W. Duke, *Chronische Anwendung von Adrenalin in der Behandlung des Asthmas*. Nach Ansicht des Vf. liegt eine Gefahr des chron. Gebrauches von Adrenalin darin, daß sich die Patienten an das Medikament gewöhnen u. zu sehr hohen Dosen gelangen, die bisweilen ähnliche Erscheinungen hervorrufen wie die ADDISONsche Erkrankung. Auch sieht er eine Gefahr in der chron. Blutdruckwrkg. für das Gefäßsystem. Die anschließend abgedruckten Ansichten anderer Ärzte über diesen Gegenstand sind geteilt. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1012—19. Kansas City [Mo.]) MEIER.

Thomas G. Orr und Russell L. Haden, *Chemische Veränderungen im Hundeblood bei experimenteller Peritonitis*. Bei experimentell erzeugter Bauchfellentzündung von Hunden durch Abklemmung des Blinddarms wurden im Blut Cl, Harnstoff, Nicht-

eiweiß-N u. Alkalireserve bestimmt. Die Änderungen waren ähnlich wie bei Verschluss des Pylorus u. bei Darmabklemmung, dagegen fehlt bei der allgemeinen Bauchfellentzündung die Alkalose. Es ist möglich, daß die gleichen chem. Veränderungen im Blut in beiden Fällen die Todesursache bilden. (Journ. exp. Med. 48. 339—42. Kansas, City, Univ. School of Med.) F. MÜLLER.

Adolf Bolliger und Fritz Breh, *Über die Mineralstoffveränderungen des Blutes bei experimenteller Nephritis, mit spezieller Berücksichtigung des Kalium-Calciumspiegels im Serum.* (Vgl. auch C. 1927. II. 710.) Bei n. oder leicht nierengeschädigtem Hund ist keine Veränderung des Blutgeh. an K u. Ca vorhanden. Bei starker interstitieller Nephritis durch Röntgenbestrahlung der Niere zeigen sich im Blut Veränderungen, die sich mit der Schwere des Zustands, besonders in der Uraemie verstärken. K ist stark erhöht, ebenso anorgan. PO₄, Alkalireserve ist häufig stark vermindert, Ca kann erniedrigt, n. oder erhöht sein. (Ztrbl. inn. Med. 49. 825—31. Detroit, Michigan, U. S. A., Labor. Henry Ford Hospital.) MEIER.

Maria Maxim und C. Vasiliu, *Über den Kalium-, Calcium- und Cholingehalt des Blutes und seine Veränderungen nach der Exstirpation der Schilddrüse beim Hunde.* Nach Schilddrüsenexstirpation ist bei Hunden Ca u. Cholin im Blut erhöht, K ist in den ersten Tagen vermindert, während der eintretenden Krämpfe ebenfalls erhöht. (Biochem. Ztschr. 197. 237—40. Budapest, Labor. für med. Analyse u. Biochemie.) MEI.

Max Hochrein und Rolf Meier, *Über den Milchsäuregehalt des Blutes.* Der Milchsäuregeh. des kreislaufgesunden Menschen ist ca. 6—10 mg %. Höhere Werte werden bei anscheinend gesunden nach einer überstandenen fieberhaften Erkrankung gefunden. Bei kompensierten Herzfehlern u. bei Erkrankungen der Leber, die mit Schwund des Lebergewebes einhergehen, ist der Milchsäurewert meist beträchtlich erhöht. Wovon im einzelnen die Erhöhung des Milchsäuregeh. bei Herzkranken abhängt, ist nicht ohne weiteres durchsichtig. (Dtsch. Arch. klin. Med. 161. 59—83. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

Hertha Schumacher, *Das Verhalten der Blutmilchsäure bei Leberkranken.* Der Milchsäurespiegel des Blutes liegt bei schweren Lebererkrankungen über dem n.; nach intravenösen Gaben von Na-Lactat sinkt der Milchsäurespiegel bei diesen Fällen wesentlich langsamer als bei Gesunden. (Klin. Wchschr. 7. 1733—37. Frankfurt a. M., Med. Univ. Klin. u. Inst. f. vegetative Physiol.) WADEHN.

Eaton M. Mac Kay und Lois Lockard Mac Kay, *Die Beziehung zwischen Blutharnstoffkonzentration und Ausdehnung des funktionstüchtigen Nierengewebes.* Bei Nierenkranken im Stadium der hämorrhag. Nephritis wurde gefunden, daß der Harnstoffgeh. im Blut erst deutlich anstieg, wenn das noch funktionierende Nierengewebe ungefähr auf die Hälfte der Norm herabgegangen ist. Mit zunehmender Erkrankung u. Verkleinerung der funktionierenden Oberfläche steigt die Blutharnstoffkonz. 'steil' höher u. höher. (Journ. of clinical Investigation 4 [1927]. 127—33. Sep. San Francisco, STANFORD Univ. Med. School. Med. Dept.) F. MÜLLER.

Ernst Wiechmann, *Hypertension und Blutzucker.* Die Hypertension findet sich häufiger bei Diabetikern als bei gleichaltrigen Stoffwechselgesunden. Beim Hypertoniker können Veränderungen des Blutzuckers ähnlich dem des Diabetikers vorkommen, der Blutzucker kann erhöht sein, besonders aber findet sich Erhöhung des Blutzuckers nach Glucosezufuhr oder wiederholter Darreichung von Brot. Es wird ein ätiologischer Zusammenhang zwischen Hypertonie u. Diabetes vermutet. (Dtsch. Arch. klin. Med. 61. 92—109. Köln, Med. Klinik der Univ. Lindenburg.) MEIER.

Oesten Holsti, *Untersuchungen über die Schwankungen im Blutzuckerstand bei Krankheiten und Untersuchungen über den Einfluß von Jodkalium und Schilddrüsenpräparaten auf die Blutzuckerkurve.* Bei den meisten akuten Krankheiten liegt das Blutzuckerniveau höher als n., u. nach Einnahme von 10 g Glucose sinkt die Kurve langsamer als n., ab. Bei chron. Krankheiten ist das Verh. nicht einheitlich. — KJ hat keinen Einfluß auf den Blutzuckerstand. *Schilddrüsenpräparate* bewirken regelmäßig Anstieg des Blutzuckers. Die Wrkg. besteht noch mindestens 1 Monat nach Aufhören der Schilddrüsenbehandlung fort. (Acta medica Scandinavica 66 [1927]. 443—66. Sep. Helsingfors, I. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

Harry Blotner und Reginald Fitz, *Die Wirkung von Insulin, Pituitrin und Adrenalin auf den Blutzuckergehalt.* Bei Kaninchen erzeugt bekanntlich *Insulin* vorübergehend Blutzuckerabfall u. *Pituitrin* oder *Adrenalin* eine entsprechende Blutzuckersteigerung. Die Kurven von Insulin u. Pituitrin sind gleichsam Gegenbilder. Die

Adrenalin-Blutzuckerkurve ist nicht genau gleich wie bei Pituitrin, da die Steigerung bei Adrenalin länger anhält u. langsamer abfällt. — Wenn nach Pituitrin-Blutzuckersteigerung sekundär Sinken stattfindet, so ist das nach Ansicht der Vff. die Folge von Insulinzunahme in der Zirkulation. Das Gleiche kann man nicht für die auf Adrenalin-Blutzuckersteigerung folgende vorübergehende Senkung annehmen. Bei Durchströmungsverss. erfolgt bei Durchströmung mit insulin- oder pituitrinhaltigem Blut Blutzuckerabsinken, dagegen bei adrenalinhaltigem Blut oder hyperglykäm. Blut nach Traubenzuckerzufuhr geringe Zunahme des Blutzuckers. — Die Resultate sprechen für einen Antagonismus von Hinterlappen der Hypophyse u. Pankreas, u. erklären die Tatsache, daß gleichzeitige Gabe von Hinterlappenextrakt u. Adrenalin die Entstehung der Adrenalinhyperglykämie hemmt. (Journ. of clinical Investigation 5 [1927]. 51—61. Sep. Boston, PETER BENT Brigham Hosp. Med. Clinic.) F. MÜLLER.

Emile Géraudel und Aldo Luisada, *Über einige bemerkenswerte Wirkungen der Injektion von Adrenalin-Trinitrin (Adrenalin-Nitroglycerin) auf die Blutzirkulation.* (Arch. du Coeur 1927. 14 Seiten Sep.) WADEHN.

Eric Newmarch Allott, *Das Verschwinden von intravenös injizierter α -, β - und α,β -Glucose.* Zwischen α -, β -, α,β -Glucose besteht kein Unterschied in ihrer Wrkg. auf die Blutzuckerkurve bei intravenöser Injektion. (Biochemical Journ. 22. 773—76. Cambridge, Biochem. Labor.) MEIER.

G. B. Zanda, *Einwirkung des Kaffeins auf die Beständigkeit roter Blutkörperchen außerhalb des Organismus.* (Vgl. C. 1928. II. 676.) Kaffein wirkte bei den Verss. verlängern auf die Beständigkeit roter Blutkörperchen. (Arch. Pharmacol. spirim. 45. 81—91. Cagliari.) GRIMME.

K. W. Merz, *Über den Wirkungsantagonismus von Blutkörperchen und Serum bei chemisch faßbaren biologischen Vorgängen.* In den Blutkörperchen des Menschen u. gewisser Tiere findet sich eine Arginase, im Serum ein hemmender Körper. Die Hemmung ist stärker bei artgleichem als artfremdem Serum. Bei gealterten Arginasepräparaten tritt keine Hemmung mehr ein, woraus auf einen vermittelnden Körper geschlossen wird, der mit der Arginase gekuppelt ist, aber mit der Zeit verschwindet. In Ggw. von Adrenalin wird Glykokoll oxydativ desamidiert. Diese Rk. wird durch Plasma u. Serum erheblich gefördert, durch Blutkörperchen, Muskel-Leber-Milzbrei gehemmt. Der Hemmungskörper ist dialysierbar, thermostabil. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1928. Nr. 10. 3—14. Heidelberg.) MEIER.

Wilhelm Stepp, *Vitamine.* Zusammenfassende Darst. der bisherigen Forschungsergebnisse aus dem Gebiet der Vitaminlehre unter besonderer Berücksichtigung des *Ergosterins*. (Ztschr. angew. Chem. 41. 788—92.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E. C. van Leersum, *Über die Vitamine.* Zusammenfassende Darst. der neuen Forschungsergebnisse. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 72. II. 3409—23. Amsterdam.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. C. P. Jansen und W. F. Donath, *Vitamin A-Gehalt indischer Früchte.* Durch Fütterungsverss. an Ratten prüften Vff. eine Reihe von Früchten auf ihren Vitamin A-Geh. (Näheres siehe Original.) (Mededeelingen van den Dienst der Volksgezondheid in Ned.-Indië 17. 13 Seiten Sep. Medical Lab. Weltevreden.) HIRSCH-KAUFFMANN.

B. C. P. Jansen und W. F. Donath, *Vitamin A-Gehalt in verschiedenen Batataarten.* Alle *Batata*arten zeigten einen geringen Eiweißgeh., die gelben u. orangefarbenen einen größeren Vitamin A-Reichtum als die weißen. (Mededeelingen van den Dienst der Volksgezondheid in Ned.-Indië 17. 6 Seiten Sep. Medical Lab. Weltevreden.) HIRSCH-K.

B. C. P. Jansen und W. F. Donath, *Der Nährwert von Mais und Maispräparaten in Java.* Die chem. Zus. u. der Geh. an *Beriberi* verhütendem Vitamin war in den untersuchten Maisarten ungefähr gleich, während der Vitamin A-Geh. im gelben Mais den des weißen bedeutend übertraf. Im Nährwert ergaben sich weitgehende Unterschiede. (Mededeelingen van den Dienst der Volksgezondheid in Ned.-Indië 17. 29 Seiten Sep. Java. Medical Lab. of Weltevreden.) HIRSCH-KAUFFMANN.

R. Adams Dutcher, Emma Francis und W. B. Combs, *Vitaminstudien. XIII. Vitamin B in Milch, die im Vakuum oder unter Luftzufuhr eingedampft wurde.* (XIV. vgl. C. 1927. I. 1697.) Bei Fütterungsverss. an Ratten zeigte sich nur eine minimale Verstärkung von Vitamin B in der sterilisierten Milch. (Journ. of Dairy Science 9 [1916]. 379—87. Sep.) HIRSCH-KAUFFMANN.

R. Adams Dutcher, Hannah E. Honeywell und Chester D. Dahle, *Vitaminuntersuchungen. XVI. Vitamin A in kondensierter Milch, welche nach dem Vakuum- und Belüftungsverfahren hergestellt ist.* (XV. vgl. Journ. of Dairy Science 9. 379.) Es

werden Vers. beschrieben, bei welchen Ratten mit einer von Vitamin A freien, mit einer Cooper Hewitt-Quecksilberlampe bestrahlten Grundnahrung gefüttert wurden. Dann wurde kondensierte Milch, nach dem Vakuum- u. Belüftungsverf. hergestellt, in verschiedenen Mengen an die Ratten verfüttert u. ihre Wrkg. auf das Wachstum der Tiere mit den Ergebnissen der Fütterung mit Rohmilch, aus welcher die kondensierte Milch hergestellt wurde, verglichen. Aus den Versuchsergebnissen schließen die Vff., daß die nach dem Vakuumverf. hergestellte kondensierte Milch während des Kondensierens etwas von ihrem Nährwert eingebüßt hat. Dieser Nährwertverlust, welcher anscheinend nicht sehr groß ist, ist wahrscheinlich auf Zerstörung von Vitamin A zurückzuführen. Auch scheint es, als ob Belüftung u. Sterilisierung der Milch die Vitamin A zerstörende Wrkg. in gewissem Umfange steigern. Der Verlust an Vitamin A kann zwischen 10 u. 30% schwanken. (Journ. of biological Chemistry 75 [1927]. 85 bis 94. Pennsylvania State College, Dep. of Agricultural and Biological Chemistry and Dep. of Dairy Husbandry.)

BARZ.

L. Randoin und R. Lecog, Über die wasserlöslichen Vitamine der Gruppe B. Wahrscheinliches Vorhandensein eines lebensnotwendigen thermostabilen und alkalistabilen Faktors. Auf Grund von Fütterungsvers. an Tauben nehmen Vff. an, daß im autoklavierten Hefeextrakt ein für die Taube notwendiger wasserl. thermo- u. alkalistabiler Faktor enthalten ist. Ein Extrakt von Bierhefe, dem der antineurit. Faktor fehlt, enthält neben dem für die Nahrungsverwertung wichtigen thermolabilen Faktor auch noch einen thermostabilen. Tiere, die mit einem Gemisch aus beiden Faktoren gefüttert wurden, zeigten eine erheblich verlängerte Lebensdauer. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 60—62.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

E. Remy, Über das Verhalten des antiskorbutischen Vitamins bei der Sterilisation. In Ergänzung der früheren Vers. (C. 1927. II. 1213) wurde an Vers. mit Meer-schweinchen gefunden, daß in nach dem WECK-Verf. sterilisierten Erbsen, Spinat u. Tomaten genügende Mengen C-Vitamin erhalten blieben, um die Tiere vor Skorbut zu schützen, nicht bei Blumenkohl, Bohnen u. Karotten. Die BEZSSONOFFsche Rk. kann zwar den Geh. an Vitamin C bestätigen, ist aber als ausschlaggebendes Kriterium an Stelle des Tiervers. ungeeignet. Ferner ist nach den Vers. das Vitamin C in seiner physiolog. Wrkg. scheinbar nicht bei allen Gemüsearten gleichwertig u. die Beständigkeit des Vitamin C in Tomaten, Spinat u. Erbsen gegen Sterilisation viel größer als in Blumenkohl, Bohnen u. Karotten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 385—93. Freiburg i. B., Univ.)

GROSZFELD.

Stanislaw-Kazimierz Kon, Farrington Daniels und Harry Steenbock, Quantitative Studien über photochemische Aktivierung von Sterinen zur Rachitisbehandlung. II. (I. vgl. C. 1928. I. 2420.) Cholesterin kann völlig rein von Provitamin erhalten werden durch wiederholtes Kochen in Acetonlsg. mit Permanganat. Auch in großen Dosen zeigt es dann nach der Bestrahlung keine antirachit. Wirksamkeit. — Die Menge strahlender Energie, die aufgewandt werden muß, um bei Ergosterin soviel Vitamin D zu bilden, daß in den Knochen rachit. Ratten ein deutlicher Ca-Ausschlag resultiert, wird zu 700—1000 Erg gefunden, unabhängig von der Wellenlänge (untersucht: 256, 265, 280 u. 293 m μ). Diese Menge ist nötig, gleich ob die Bestrahlung des Ergosterins im festen Zustande oder in alkoh. Lsg. verschiedener Konz. erfolgte. Ebenso zeigte sich kein Unterschied bei Anwendung von Ergosterinacetat. Die —OH-Gruppe spielt keine Rolle für den Aktivierungsprozeß. (Journ. amer. chem. Soc. 50. 2573 bis 2581.)

NOETHLING.

A. Hottinger, Über die Wirkungsweise des bestrahlten Ergosterins bei Rachitis. Bei Überdosierung wirkt der D-Faktor nicht nur kalkmobilisierend, sondern als starkes Stoffwechselgift für den ganzen Körper. Bei Rachitikern hingegen zeigt sich unter Vigantol eine Verbesserung der Ca-Bilanzen. Die Wrkg. des D-Faktors tritt sofort ein: zunächst sinkt die Ca-Ausscheidung im Urin, später verschwinden die acidot. Symptome. Vf. vermutet daher, daß der Angriffspunkt des D-Faktors im Knochen selbst zu suchen sei. Dafür spricht auch die völlig n. Strukturierung der Knochen beim mit bestrahltem Ergosterin behandelten Hund. (Naturwiss. 16. 484—91. Basel, Univ.-Kinderklinik.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

A. Hottinger, Untersuchungen über bestrahltes Ergosterin. Beiträge zur indirekten Lichttherapie der rachitischen Knochenkrankheiten am Tier, beim Kind und am Erwachsenen. IV. Mitt. (Vgl. C. 1927. II. 2510.) Im Tiervers. an Hunden erwies sich das bestrahlte Ergosterin als äußerst aktiv. Hunderachitis zeigt auffallende Ähnlichkeit mit der menschlichen Rachitis. Als Dosis bei Säuglingen wird 1 mg, bei älteren

Fällen 2—3 mg pro die empfohlen. Bericht über günstige Resultate bei Anwendung von bestrahltem Ergosterin bei florider Rachitis, Spätrachitis u. Osteomalacie. (Ztschr. für Kinderheilkunde 44 [1927]. 282—321. Sep. Basel, Univ.-Kinderklinik.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Eigil Rekling, *Untersuchungen über die Wirkungsart des Lichts bei experimenteller Rattenrachitis*. Rattenjunge, die gehindert wurden, ihre eigenen Sekrete per os aufzunehmen, wurden bei Ultraviolettbestrahlung rachitisch. Vf. nimmt deshalb an, daß die cholesterinhaltigen Hautsekrete (Talg usw.) durch die ultravioletten Strahlen aktiviert werden u. ihre Aufnahme per os die Tiere vor der Rachitis bewahrt. (Strahlentherapie 25 [1927]. 568—79. Sep. Kopenhagen, Finseninst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Eigil Rekling, *Zwei verschiedene Wirkungsarten des Lichtbades bei experimenteller Rachitis*. Verss. an rasierten u. unrasierten Rattenjungen, die gehindert wurden, ihre Hautsekrete zu fressen, ergeben bei Bestrahlung der rasierten Tiere ein Ausbleiben der Rachitis u. hohe Phosphorzahlen im Gegensatz zu den unrasierten Ratten. Eine teilweise Wrkg. der ultravioletten Strahlen durch die Epidermis erscheint damit erwiesen. (Strahlentherapie 28. 381—85. Sep. Kopenhagen, Finseninst.) HIRSCH-K.

Otto Stiner, *Die Veränderungen der Knochen beim chronischen Skorbut der Meerschweinchen*. Bei chron. Verlauf der Avitaminose kommt es zu krankhaften Veränderungen des Knochengerüsts der Meerschweinchen, so z. B. wurde eine Verbiegung der erweichten Kiefer beobachtet, so daß die Zähne „aneinander vorbeibeißen“. Relativ häufig wurden Brüche der Oberschenkelknochen gesehen, meist in der Diaphyse, gelegentlich auch an den Epiphysenlinien. Selten traten Frakturen an den vorderen Gliedmaßen auf. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 75—79. Hyg. bakteriol. Labor. d. Eidgenöss. Gesundheitsamtes.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Otto Stiner, *Die endemische Zahnkaries als Folge des Vitaminmangels*. Meerschweinchen wurden entweder mit gekochter Milch u. Zwieback aus feinstem Weißmehl oder mit im Autoklaven sterilisiertem Heu, sterilisierten Karotten, Hafer u. W. ernährt. Die Kontrollen erhielten die Nahrung der 2. Reihe ohne Sterilisation. 60—70% der Tiere starben an Skorbut, während die überlebenden Tiere Veränderungen der Zahnschubstanz zeigten, die der menschlichen Zahnkaries ähnelten. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 69—74. Hyg. bakteriol. Labor. d. Eidgenöss. Gesundheitsamtes.) HIRSCH-KAUFFMANN.

I. Smorodinzew, *Über den Einfluß verschiedener Präparate der Chiningruppe auf die fermentativen Funktionen des Organismus*. IX. *Der Einfluß des Chinins auf die Dynamik des Umsatzes der Kohlehydrate und Fette*. (VIII. vgl. C. 1928. II. 1350.) Die Wrkg. der Amylase wird durch Chinin in Konz. von 0,01—0,5% beschleunigt; die Triacetinhydrolyse durch Pankreaslipase wird durch Chininhydrochlorid u. -sulfat gefördert, u. zwar durch Sulfat in kleineren Konz. als durch Chlorid; bei den Lipasen des Darms tritt bei saurer Rk. eine Beschleunigung auf, bei Rk. > pH = 8 wird die Wrkg. gehemmt. (Biochem. Ztschr. 197. 160—69. Moskau, Tropeninstitut, Volkskommissariat für Gesundheitswesen.) MEIER.

A. Bickel, C. van Eweyk und F. Fleischer, *Beeinflußt der Genuß von Kaffeeinfus die Verweildauer der Speisen im menschlichen Magen?* (Vgl. BICKEL u. VAN EWYK, C. 1927. I. 2096.) Bei mehreren Versuchspersonen wurde die Verweildauer einer Ba-Grießmahlzeit vor dem Röntgenschirm verfolgt. Weder kaffeinhaltiger noch koffeinfreier Kaffee beeinflusste, in der üblichen Menge genommen, die Entleerungsgeschwindigkeit. (Arch. f. Verdauungskrankheiten 40 [1927]. 5 Seiten Sep. Berlin, Patholog. Inst.) F. MÜLLER.

Ernst Schmitz und Tatsuji Hiraoka, *Über den Phosphatidstoffwechsel bei der B-Avitaminose der Tauben*. Vf. stellten sich die Frage, ob durch täglich wiederholte Zufuhr von Phosphatid (Eilecithin KAHLBAUM) eine Änderung im Krankheitsbild der Taubenberiberi zu erzielen sei. Zu den Unterss. wurden fünf Serien von Tauben verwandt: normale gefütterte Tauben, ebensolche, die außerdem täglich eine subcutane Injektion von 1 cem einer 10%ig. Emulsion von Eilecithin = 100 g Lecithin erhielten, von den 3 mit Reis gefütterten Reihen blieb die erste unbehandelt, die zweite bekam täglich 1 cem Emulsion subcutan, die dritte 1 cem durch Schlundsonde. Ein Einfluß auf die bei der Beriberi übliche Hypercholesterinämie konnte durch die Lecithininjektionen nicht festgestellt werden, hingegen wurde die Phosphatidverminderung im Blut fast ganz hintangehalten; bei oraler Zufuhr des Phosphatids blieb dieser Erfolg aus. (Biochem. Ztschr. 193. 1—17. Breslau, Univ., Physiol. Inst., chem. Abtlg.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E. Lauda und E. Haam, *Zur Frage des Einflusses der Milz auf den Eisenstoffwechsel*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1928. I. 1059.) Der Fe-Geh. der Leber der n. Taube ist in den ersten 8 Tagen der Fe-Geh. 0,52 mg, um dann auf n. Werte zu sinken. Der hohe Wert der ersten 8 Tage wird auf eine Resorption des Hämoglobins aus der stets bei der Operation in die Bauchhöhle erfolgenden Blutung bezogen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 137—40. Wien, II. Med. Klinik.) MEIER.

F. Pellegrino und G. Caizzone, *Wirkung von Selen, Tellur und Kobalt auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Die mit Kaninchen angestellten Verss. zeigten, daß Selen u. Tellur bei intramuskulärer Darreichung als Säure eine Erhöhung des Blutzuckers bewirken, welche nicht als Säurewrkg. anzusprechen ist. Gleichzeitige Gabe mit Insulin vermag die Wrkg. des letzteren nicht zu neutralisieren. Kobaltnitrat löste ähnliche Wrkg. aus, welche bei gleichzeitiger Gabe von Insulin neutralisiert wird. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 75—80. Messina.) GRIMME.

Walter H. Eddy und Minerva Kelvagg, *Die Bedeutung der Banane bei der Diät*. Zusammenstellung von Literaturangaben u. eigene Verss. Beim Kochen oder Backen ganzreifer oder halbreifer Bananen in der Schale bleibt der Vitamingeh. weitgehend erhalten. Die Vitamine A u. C sind reichlich vorhanden. Ein Fall von Kinderskorbut wurde mit Bananen u. Milch völlig geheilt. Der Geh. der Banane an Vitamin B entspricht ungefähr dem des Tomatensaftes; ihr fehlt das Vitamin D; E ist nach EVANS u. BURR in geringen Mengen enthalten. Die Zus. der Banane (aus der Literatur) ist folgende: W. 75,3%, Kohlenhydrate 22,0%, Fett (Ätherextrakt) 0,6%, Protein (N × 6,25) 1,3%, Cellulose 0,81%, Asche 0,8—0,85%, Ca 0,009%, Mg 0,028%, K 0,401%, Na 0,034%, P 0,031%, Cl 0,125%, S 0,010%, Fe 0,0006%. In richtiger Zusammenstellung mit anderen Nahrungsmitteln ist der Bananengenuß für jede Altersstufe erlaubt. (Wien. med. Wchschr. 78. 1148—50. Lab. d. physiol. Chem., Lehrerbildungsanst. Columbia, Univ. New York.) LOHMANN.

Otto Riesser, *Fortgesetzte vergleichend pharmakologische und physiologische Untersuchungen an den Muskeln von Meerestieren*. Unter Mitarbeit von **Anneliese Hansen**. (Vgl. RIESSER, C. 1927. I. 2664.) *Milchsäure* u. H_3PO_4 -Bestst. in Muskeln von Cephalopoden, Sipunculus, Pinna, Psammodia, Pecten, Elasmobranchiern u. in den Fußmuskeln verschiedener Schnecken, Knochenfischen vor (A) u. nach (B) 2-std. Erwärmen mit 2%/ig. $NaHCO_3$ -Lsg. Der Tonusanteil des Schließmuskels von Pinna ist an H_3PO_4 u. vor allem an Milchsäure ärmer als der graue Bewegungsmuskel. Bei den Schnecken ergibt die Ordnung nach dem H_3PO_4 -Geh. der Muskeln dieselbe Reihenfolge wie die Ordnung nach dem phylogenet. Alter; die Milchsäurewerte liegen dagegen regellos u. zeigen auch für Vertreter derselben Art erhebliche Abweichungen; die Zahlen für die A-Milchsäure sind im allgemeinen recht niedrig; zwischen dem Zuwachs an neu gebildeter Milchsäure u. an neu gebildeter H_3PO_4 besteht keine Beziehung. Auch bei den Fischmuskeln sind die Milchsäurewerte sehr ungleichmäßig; Knochenfische u. Selachier (Haifische) scheinen sich grundsätzlich nicht zu unterscheiden. Die B-Werte der H_3PO_4 -Bestst. stimmen dagegen bei den Knochenfischen annähernd überein (0,635%), gegenüber 0,47% beim Hai. Auf gewisse Eigentümlichkeiten der Fußmuskulatur von Schnecken, wie die außerordentlichen Härteveränderungen beim Fußmuskel von Haliotis u. die starke Vol.-Verkleinerung unter Auspressung von W., die der Fuß von Natica beim Herausnehmen aus dem W. zeigt, wird hingewiesen u. das Verh. des Pectenschließmuskels gegen Kontrakturgifte u. tetan. Reizung beschrieben. Normalzuckungskurven eines Muskelpräparats der Qualle Cotylorhiza u. von Knochenfisch- u. Selachiermuskeln im Original. *Veratrin* u. NH_3 ist bei allen Fischmuskeln wirksam, auf *Acetylcholin* u. *HCl* reagieren nur die Muskeln der Knochenfische; bei NH_3 bestehen graduelle Unterschiede zwischen den Knochenfischen u. dem Hai. Bei den Selachiermuskeln u. Veratrin ist das Vergiftungsbild sehr stark von der Reizstärke abhängig. In den späteren Stadien der Veratrinvergiftung bei Knochenfischen werden mitunter ganz ungewöhnliche Kurven erhalten. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 1—16. Neapel, Zoolog. Station.) KRÜGER.

O. Meyerhof und O. Nachmansohn, *Neue Beobachtungen über den Umsatz des „Phosphagens“ im Muskel*. (Vgl. NACHMANSON, C. 1928. II. 1101.) Die Einschränkung des Phosphagenzerfalles bei Aufhebung der indirekten Erregbarkeit ist besonders groß bei Lähmung des Nerven durch *Tetramethylammoniumchlorid*; dabei setzt die schützende Wrkg. des Salzes genau dann ein, wenn die indirekte Erregbarkeit erlischt. Bei dem mit dem Salz behandelten Muskel ist auf der Höhe der Kontraktion

ein Teil des Phosphagens vorübergehend zerfallen, dieses wird aber nach der Erschlaffung nahezu total restituiert; der zerfallene u. dann wieder synthetisierte Teil ist etwa ebenso groß wie derjenige, der auch sonst anaerob zurückgebildet wird. Der diesen Betrag überschreitende Zerfall, der erst unter Mitwirkung der Oxydation rückgängig gemacht wird, ist demnach durch die Erregung seitens des Nerven hervorgerufen. Bei Suspension des Muskels in einer PO_4 -Konz., die höher ist als das anorgan. Phosphat im Muskelinnern, nimmt nicht nur der Geh. an anorgan. Phosphat, sondern auch der Geh. an *Kreatinphosphorsäure* zu; auf diese Weise kann ihre Menge über die sonst gefundene bedeutend steigen u. nahezu das ganze im Muskel vorhandene Kreatinin (95%) zur Synthese verbraucht werden, statt eines sonst gebundenen Anteils von 75—80%. Infolge der nur indirekten Beteiligung des Phosphagenzerfalls an der Kontraktion sowie aus anderen Gründen müssen die früheren Betrachtungen über die energet. Rolle des Phosphagens modifiziert werden. (Naturwiss. 16. 726—27. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.)

KRÜGER.

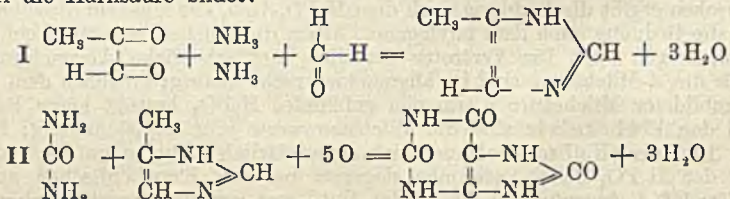
Rudolf Mond und Klaus Amson, *Über die Ionenpermeabilität des quergestreiften Muskels*. Durchströmungsverss. am Froschschenkelpräparat. Die ruhende Muskelfaser erwies sich als undurchlässig für alle Anionen (z. T. Bezugnahme auf Literaturangaben) u. für die Kationen Ca, Li, Na, dagegen durchlässig für K, Cs u. wahrscheinlich auch Rb. Die Muskelfaser steht in bezug auf K mit der durchströmenden Fl. in Gleichgewicht bei einem K-Geh. von etwa 13 mg-%. Bei Steigerung dieser Konz. wird K vom Muskel gegen das Konzentrationsgefälle aufgenommen, bei Verringerung abgegeben. Die elektive Ionenpermeabilität der Muskelzellmembran wird mit den Ergebnissen von MICHAELIS über die Durchlässigkeit der sehr feinporigen getrockneten Kolloidmembran zu erklären versucht. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 69—81. Kiel, Physiol. Inst. d. Univ.)

LOHMANN.

A. Cucchia, *Untersuchungen über die Reduktionsvorgänge in der Hornhaut von Albinos und gefärbten Tieren*. Bei den Verss. zeigte sich bei Albinos sowohl ein etwas erhöhtes Reduktionsvermögen gegenüber m-Dinitrobenzol, als auch ein gleiches oder geringeres als bei gefärbten Tieren, so daß sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen lassen. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 67—74. Perugia.)

GRIMME.

Lucien Bernard, *Über einen möglichen Ursprung der Harnsäure*. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß nach folgendem Schema II aus Methylimidazol, das sich seinerseits wieder im Organismus nach Schema I bilden kann, in Ggw. von O u. H Harnstoff die Harnsäure bildet:



(Compt. rend. Soc. Biologie 99. 314—15.)

REWALD.

Wendell H. Griffith, *Methode zum Studium der Bildung von Aminosäuren im tierischen Organismus*. Werden junge Ratten mit einer Nahrung gefüttert, die 2% Na-Benzat u. 12% Casein enthält, so ist das Wachstum nicht behindert; bei einem Geh. der Nahrung von 3% Na-Benzat wachsen die Ratten nicht mehr, auch wenn nun 35 u. 50% Casein verabfolgt werden. Dagegen bringt die Zulage von 1,56 g Glycin wieder normales Wachstum. 38 g Casein können 1,56 g Glycin in diesem Zusammenhang nicht ersetzen. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 717. Sep. St. Louis, Univ. School of Med.)

WADEHN.

H. C. A. Lassen, *Über die Lichtsensibilisation im Ultraviolett*. Als Beitrag zu den Arbeiten von W. HAUSMANN u. C. SONNE (vgl. HAUSMANN u. KRUMPEL, C. 1927. II. 2534) werden Unterss. an *Paramecium caudatum* angestellt: 1. Über die Lage der Maxima der biolog. Wrkg. im Ultraviolett. Ein Maximum liegt bei 280 μ (Sonne), ein zweites bei 227—220 μ . 2. Bei Zusatz von *Hämatoporphyrin* 1/10 000 zeigen sich als Maxima für die Sensibilisationswrkg. desselben die Bereiche von 366—313 μ u. 253—240—227—220 μ . 3. Das *Absorptionsspektrum* eines salzsauren *Hämatoporphyrins* wird untersucht u. zeigt ausgesprochene Absorption der Linie 405—344 (Hg-Lampe), etwas Absorption der Linien 313 u. 253 sowie völlige

Absorption außerhalb 248. Die Gebiete der wesentlichen ultravioletten Absorption entsprechen den Maxima der Sensibilisationswrkg. (Strahlentherapie 27. 757—68. Sep. Finsensches med. Lichtinstitut, Kopenhagen.) NOETHLING.

Charles Packard, *Ein biologisches Dosimeter für Röntgenstrahlen*. Da innerhalb bestimmter Grenzen (vgl. C. 1928. II. 1460) die prozentuale Mortalität der Eier von *Drosophila* unabhängig von der Wellenlänge ist, benutzt Vf. dieselbe umgekehrt als annäherndes Maß für die Dosis. Nach 130 R entwickeln sich noch 75%, nach 180 R 50% u. nach 300 R nur 25% Eier zu Larven. Das Material erweist sich als sehr gleichförmig. Die Korrelation zwischen Dosis u. biolog. Effekt kompliziert sich bei schwacher Intensität u. langer Bestrahlungsdauer, da mit dem Wachsen des Zeitfaktors die Veränderlichkeit der Strahlenempfindlichkeit während der Versuchsdauer durch Weiterentw. des Materials u. a. eingeht; daher ist erforderlich, daß die letale Dosis für 100% nicht mehr als 1 Stde. Bestrahlung erfordert. Für Tumorzellen (Vf. zieht die Daten von F. C. WOOD, Radiology [1925] 5. 199 u. unveröffentlichte heran) mit gleicher Veränderlichkeit der Strahlenempfindlichkeit wie die der *Drosophila*eier bestehen dieselben Verhältnisse. (Journ. of Cancer research 11 [1927]. 282—92. Sep.) NOETHLING.

Erich Schneider, *Die Aussichten der intravenösen Puffertherapie*. Die Injektion von sauren oder alkal. Pufferlsgg. in die Blutbahn ist nicht imstande, das pH der n oder entzündeten Gewebe zu ändern. Nach Entnahme einer größeren Menge Blut u. Ersatz desselben mit 0,9% NaCl-Lsg. wird die Injektion von sauren oder alkal. Pufferlsgg. wesentlich schlechter vertragen. (Mitt. aus den Grenzgebieten der Medizin u. Chirurgie 40 [1927]. 564—82. Sep. Düsseldorf, Chirurg. Klinik d. Med. Akad.) MEIER.

K. Scharrer, *Biochemische Studien über Jod*. Exakte Verss. über Beifütterung von anorgan. Jod als NaJ bei Ziegen u. Kühen ergaben, daß unter der Wrkg. erhöhter Jodgaben eine Vervielfachung des Jodgehaltes der Körperfl., vor allem Milch u. Blut eintritt. Schädliche Wrkg. auf den Gesundheitszustand der Tiere trat auch bei lange fortgeführter Jodgabe nicht auf. Mit Aufhören der Jodfütterung fällt der Jodspiegel schnell ab. In den Organen findet ebenfalls eine Jodsteigerung statt, jedoch in geringen Grenzen. Hefe speichert Jod, wird hierdurch in der Entw. gefördert, ohne jedoch zu vergrößerter Ernte gebracht zu werden. Das Jod ist in der Hefe nur sehr locker gebunden. Der Milchjodspiegel von Tieren der Nordseeküste, welche auf Marschweiden weideten, bzw. mit Marschweidenheu gefüttert wurden, war um ca. 50% höher als bei Tieren auf süddeutschen Weiden. (Ztschr. angew. Chem. 41. 980—82. Weihenstephan.) GRI.

Grumme, *Zur Kropfprophylaxe*. LUNDE (vgl. C. 1928. I. 1062) hat den Genuß von Seefischen, die einen relativ großen Geh. an organ. gebundenem Jod enthalten, empfohlen. Vf. weist darauf hin, daß er dies bereits vor 12 Jahren getan hat. Als Kropfprophylaxe ist organ. gebundenes Jod, z. B. Jodeiweiß, dem anorgan. Jod vorzuziehen, da nie oder erst bei hohen Dosen schädliche Jodwrkg. geschehen wird. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1291—92. Fohrde.) MEIER.

A. Lisgunowa, *Über noch unbekannte Funktion des retikulo-endothelialen Systems*. IV. *Die Beziehungen der Chemotherapie und der Chemoprophylaxis zum retikulo-endothelialen System der Ratten*. Chemotherapeut. Verss. an Ratten mit *Trypanosoma equiperdum* bzw. *Trypanosoma suauru*. Bei entmilzten Tieren ist die Prophylaxe mit *Germanin*, *Neosalvarsan*, *Trypanosan* oder *Trypanrot* schlechter, als bei n. Tieren. Das Reticuloendothel hat wohl die Eig., die Aktivität des Chemotherapeutikums in noch ungeklärter Weise zu beeinflussen. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 57. 292—300. Moskau, Mikrobiolog. Inst.) SCHNITZER.

E. Keeser, *Untersuchungen über die Ursachen der pharmakologischen Wirkungsunterschiede von optischen Isomeren*. Um einen Einblick zu erhalten in die Ursachen, die die Unterschiede in der pharmakolog. Wrkg. von opt. Antipoden bedingen, untersucht Vf. die Abhängigkeit einiger physikal. Prozesse von dem Drehungssinn opt.-akt. Verb. Zunächst wird der Einfluß auf die Capillaraktivität geprüft. Zur Verwendung gelangen wss. Lsgg. von *d*- u. *l*-Weinsäure, *d*-Cinchoninhydrochlorid, *l*-Cinchonidinhydrochlorid, *d*- u. *l*-Suprareninhydrochlorid, *l*-Chininulfat u. *d*-Chinidinulfat. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von BERZELLER (Biochem. Ztschr. 82 [1917]. 1) stellt Vf. fest, daß die opt. Antipoden in wss. Lsg. keine Unterschiede in der Capillaraktivität zeigen. Ferner geht Vf. der Frage nach, ob sich theoret. mögliche Unterschiede in der Beeinflussung der Oberflächenspannung nachweisen lassen, wenn man opt.-akt. Substanzen in einem opt.-akt. Lösungsm. zur Lsg. bringt. Als Lösungsmm. dienten rechtsdrehendes Terpentingöl, linksdrehendes Serumalbumin, l-Gelatine, l-Ovolecithin u. l-Amylalkohol. Aber auch

in diesem Falle konnten keine Unterschiede in der Wrkg. von opt. Isomeren auf die Capillaraktivität nachgewiesen werden. — Anders liegen dagegen die Verhältnisse, wenn man die Beeinflussung der *Viscosität* durch opt. Isomere untersucht. Die Versuche wurden teils mit dem OSTWALDSchen, teils mit dem HESSSchen Viscosimeter ausgeführt. Es ergab sich, daß alle Spiegelbildformen die Viscosität der l-amylalkoh. Lecithinlg. erhöhen, u. zwar die d-Verbb. stärker als die l-Verbb. Eine derartige Beeinflussung der Viscosität muß als Folge von Einww. auf das Lösungsm. u. seine Eigg. gedeutet werden, d. h. als Einfluß auf die Solvatation der gel. Stoffe.

Bei den Kolloiden sind insofern besondere Verhältnisse zu berücksichtigen, als hier der verschiedene Einfluß von Ionen auf die physikal. Eigg. der Kolloide von einer unterschiedlichen Beeinflussung der $[H^+]$ abhängig ist. An Gelatinelsgg. zeigt nun Vf., daß auch bei gleicher $[H^+]$ eine verschiedene Änderung der Viscosität durch die opt. Antipoden bewirkt wird, u. zwar in der Weise, daß die d-Verbb. (Weinsäure, Cinchonin, Supraronin) die Viscosität der Gelatinelsgg. stärker erhöhen als die l-Verbb. Aus diesen Vers. ergibt sich, daß die $[H^+]$ nicht allein die physikal. Eigg. der Kolloide bestimmt, sondern daß für diese auch noch andere Faktoren maßgebend sind. — Auch auf die *Quellung* der *Gelatine* üben die opt. Antipoden nicht den gleichen Einfluß aus. Auch hier erhöhen die d-Verbb. den Quellungszustand der Gelatine stärker als die l-Verbb. — Ferner wurde die *Adsorption an Kaninchenerythrocysten* untersucht, wobei als Testobjekt Suprareninhydrochlorid diente. Auch hier traten bei genügend langer Ausdehnung der Verss. (15—20 Stdn.) Unterschiede auf, u. zwar wurde die l-Verb. stärker aufgenommen als die d-Verb. Die Best. des Suprarenins erfolgt nach der Jodsäuremethode. Dagegen ließen sich bei der Adsorption von d- u. l-Suprarenin an 0,1%ig. Serumalbuminlg., die im Innern einer Dialysierhülle untergebracht war, keine Unterschiede im Verh. der beiden Verbb. nachweisen. Die Ergebnisse der Blutkörperchenverss. sind daher nicht in dem Sinne zu deuten, daß die unspezif. Oberflächenadsorption durch die opt. Antipoden verschieden beeinflusst wird, sondern daß die Unterschiede auf andere Faktoren zurückgeführt werden müssen, z. B. auf eine bevorzugte Oxydation der einen Spiegebildform, oder auf Unterschiede in der Permeabilität der Zellrinde. Um diesen letzten Fall experimentell zu prüfen, ließ Vf. Suprareninlgg., sowie Lsgg. von l-Cinchonidinhydrochlorid u. d-Cinchoninhydrochlorid in 2%ig. Gelatinegele hineindiffundieren. In beiden Fällen drangen die l-Verbb. schneller in die linksdrehende Gelatinegallerte ein als die d-Verbb. — Diese Ergebnisse stehen sämtlich im Einklang mit der Annahme, daß die gefundenen Unterschiede im Verh. der opt. Antipoden auf eine Verschiedenheit des Lösungszustandes zurückzuführen sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 129. 236—55. Berlin, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) OHLE.

Adriano Valenti, *Experimentelle Untersuchungen über das Tetramethylammoniumoxalat* — („*Albiogen Dr. M. Draghi*“). Verss. mit Warmblütern ergaben, daß die Rk. des Tetramethylammoniumhydroxyds mit Oxalsäure nicht die fundamentalen pharmakolog. Eigg. der quaternären Ammoniumbase ändert. Tox. Gaben führen zur Paralyse, mittlere Gaben erhöhen den Blutdruck unter gleichzeitiger Verlangsamung des Herzschlags. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 49—66. Mailand.) GRIMME.

Torai Shimamura, *Eine chemische und pharmakologische Untersuchung des giftigen Bestandteils der Ascariden*. Durch Alkoholfällung u. Phosphorwolframsäurefällung geht die tox. Substanz fast vollkommen in Aceton über. Diese Substanz ruft bei Meer-schweinchen u. Pferden schockähnliche Symptome, mit Hyperaemie des Darms hervor, die sehr der Wrkg. von Histamin ähneln. Pferde können gegen die 300-fach tödliche Dosis immunisiert werden, doch läßt sich im Blut kein Immunkörper nachweisen. (Trans. of the 6th. Congress of the far Eastern Association of tropical Medicine 1925. 337—39. Sep. Tokyo, Imp. Univ. Veterin. Inst. Agric. College.) MEIER.

Fritz Tiemann, *Herz- und Chloroformnarkose*. I. *Versuche an Normaltieren*. Bei der $CHCl_3$ -Narkose gibt es zwei durch die Narkose bedingte Herztode, der eine durch Überdosierung, der andere durch Reizung von Herzzentren bedingt. In Verss. an der Katze wird gezeigt, daß die letzte Todesart, die als Extrasystolie auftritt u. zum Kammerflimmern führt, dann eintritt, wenn beim Übergang von einer tiefen zu leichter Narkose der re. Nerv. accelerans gereizt wird. Reizung des li. Nerv. accelerans hat diesen Effekt nicht. In tiefer Narkose tritt bei Reizung beider Nerven nur Extrasystolie auf. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 1—16. Wien, Institut für allgemeine u. experiment. Pathol.) MEIER.

Fritz Tiemann, *Herz- und Chloroformnarkose*. II. *Über den Einfluß der Parathyreoidea*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Entfernung der Nebenschilddrüsen ist im Stadium

der Tetanic eine Änderung der Wrkg. von CHCl_3 auf das Herznervensystem nicht nachweisbar, ca. 2 Tage nach Entfernung der Drüsen ist das Herz für die zum Kammerflimmern führende Wrkg. von CHCl_3 -Narkose mit Reizung des re. Nerv. accelerans unempfindlich geworden. Injektion mit Nebenschilddrüsenextrakt führt zu keiner Änderung der Herzwrg. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 17—26.) MEIER.

B. Eldering und **M. Samuel**, *Über Avertinnarkose in Klinik und Praxis*. Die einmalige rektale Darreichung von 0,125 g Avertin pro kg Körpergewicht, bei größeren Operationen vorher 0,02 g Morphium, erweist sich als gute Narkose, wenn auch bei einzelnen Stadien der Operation Ä.-Tropfnarkose zugegeben werden muß. (Münch. med. Wchschr. 75. 1414—15. Köln.) MEIER.

Paul Honekamp, *Das Hypnotikum Pernocton bei der Morphiumentziehungskur*. Pernocton kann insofern bei der Morphiumentziehungskur von Nutzen sein, als bei intravenöser Injektion durch seine intensive narkot. Wrkg. die Entziehungsbeschwerden gemildert werden können. (Münch. med. Wchschr. 75. 1415—16.) MEIER.

R. Hummel und **F. Salzmann**, *Versuche mit Strontiumverbindungen bei Ulcera cruris, granulierenden Wunden und Fisteln*. Durch lokale Anwendung von SrCl_2 -haltiger Salzlsg. u. durch intravenöse u. intramuskuläre Injektion von Sr-Verbb. lassen sich chron. entzündliche Prozesse, Ulcus cruris, Fisteln, günstig beeinflussen. (Münch. med. Wchschr. 75. 1553—55. Würzburg, Chirurg. Univ.-Klinik im LUITPOLD-Krankenhaus.) MEIER.

René Hazard, *Herz- und Gefäßwirkung des Tropinons*. Tropinol hat eine blutdrucksenkende Wrkg., während Tropinon eine Blutdrucksteigerung am Hunde hervorruft, die durch periphere Gefäßkontraktion bedingt ist. N-Methylgranatolin u. Pseudopelletierin haben beide eine vorübergehende Blutdruckerhöhung u. eine Depression des Herzens zur Folge. Es wird also bei den beiden letzten durch die Änderung der Alkoholgruppe in eine Ketogruppe keine Wirkungsänderung erzielt, während sie im ersten Falle ausgesprochen vorhanden ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1752—53.) MEIER.

A. Kréma, *Zur Therapie der Arteriosklerose und des Hochdruckes mit Theominal*. Symptomat. gute Erfolge mit Theominal, 0,3 g Theobromin u. 0,03 g Luminal, bei anginösen Beschwerden u. bei Hypertension. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1288—89. Wien, I. Med. Abt. d. Krankenhauses d. Wien. Kaufmannschaft.) MEIER.

Hans Winterstein, *Bewirkt Atropin eine Ausschaltung der zentripetalen Vagusfasern der Lunge?* Durch Ableitung des Aktionsstroms, der bei Inspiration centripetal im Vagus läuft, wird gezeigt, daß Atropin auf diese centripetale Steuerung der Atmung keinen Einfluß ausübt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 264—68. Breslau, Physiolog. Institut.) MEIER.

Philip Manson-Bahr, *Die therapeutische Wirkung von Plasmochin und Plasmochin compositum bei Malaria*. Plasmochin u. Plasmochin mit Chinin kombiniert, hat gute Heilwrkg. bei allen Formen der Malaria, sowohl in klin., wie in bakteriolog. Hinsicht. Es ist in seiner Wrkg. dem Chinin überlegen. Nebenwrkgg. treten selten in erheblichem Maße auf. (Lancet 215. 496—98. London, Hospital for tropical Diseases.) MEIER.

P. J. Hanzlik und **F. de Eds**, *Pharmakologie von Veratrum californicum*. Die Toxicität ist geringer als die von Veratrum album, die Wrkgg. sind in ihrer Qualität den Wrkgg. des Veratrum album gleich. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 557—58. Sep. San Francisco, Dep. of Pharmacol. Stanford Univ.) MEIER.

A. Seitz, *Zur Frühdiagnose der Bleivergiftung*. Bei insgesamt 1213 Unters. von Arbeitern aus verschiedenen Gewerben, in denen Beschäftigung mit Pb vorliegt, Buchdrucker, Maler, Akkumulatorenarbeiter, Bleischmelzer usw., werden die für Pb-Vergiftung als charakterist. angesehenen Symptome ermittelt. Bleisaum ist nicht ein Frühsymptom der Vergiftung, dagegen sind Erhöhung der vitalgranulierten u. basophilen Erythrocyten im Blut über bestimmte Grenzen ein fast sicheres Zeichen der Pb-Vergiftung. Das Gleiche gilt für das Vorhandensein von Hämatoporphyrin im Harn. Das gesamte klin. Bild gibt in der Beurteilung den Ausschlag. (Münch. med. Wchschr. 75. 1544—47. Leipzig.) MEIER.

Cassio Starnotti, *Beitrag zum Studium der Chemotherapie maligner Tumoren*. Behandlung mit intravenösen Gaben von kolloidalem S, Pb, Se u. Cu ergaben günstige Wrkgg. u. zwar abfallend in vorstehender Reihenfolge. Die anzuwendende Gabe

schwankt mit der Aufnahmefähigkeit des betreffenden Individuums. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 113—28. 129—44. 145—52. Florenz.) GRIMME.

Hermann Lange und Norbert Henning, *Über den Einfluß der Anoxybiose auf die Phosphatausscheidung überlebender Tumorschnitte*. (Vgl. C. 1928. II. 1357.) Überlebende Schnitte von JENSENSCHEM Rattensarkom reagieren auf O_2 -Ausschluß mit einer bedeutenden Vermehrung ihrer Phosphatabgabe. Die gesteigerte Phosphatausscheidung in der Anoxybiose ist auf eine Erhöhung der Permeabilität der Tumorzelle zurückzuführen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 134. 105—08. Leipzig, Medizin. Universitätsklinik.) KRÜGER.

Richard E. Shope, *Der Einfluß von Cholesterin auf die experimentelle Tuberkulose*. Bei tuberkulös infizierten Meerschweinchen bewirkte intraperitoneale Cholesterinjektion eine Verlängerung des Lebens, wenn eine akute Infektion durch eine kleine Menge hochvirulenter menschlicher Tuberkelbacillen erzeugt war. Wenn die Infektion aber chron. gemacht wurde, indem nur kleine Mengen menschlicher Tuberkelbacillen mit relativ geringer Giftigkeit injiziert wurden, oder wenn eine große Dosis wenig giftiger Tuberkelbacillen injiziert war, verlängerte Cholesterin das Leben der infizierten Tiere nicht. Ebensovienig geschah dies bei Infektion mit dem Typus bovinus. — Unwirksam waren Cholesterinchlorid, -toluid, -anilid u. Cholesterin-Na-sulfat, sowie eine Chinincholesterinverb. Wirksam war Cholesterin-Na. (Journ. exp. Med. 48. 321—37. Iowa, Med. School. State Univ., Princeton, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res. Dept. of Anim. Pathol.) F. MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. Maccone, *Die Kolloide. Den Apotheker interessierende Mitteilungen*. Sammelbericht über die heutigen Anschauungen über Kolloide, kolloidalen Zustand, Einteilung u. Charakterisierung kolloidaler Lsgg., das Phänomen der Adsorption u. die Herst. kolloidaler Lsgg. (Boll. chim. farmac. 67. 385—89.) GRIMME.

G. Inverni, *Verderben von Arzneimitteln in der Apotheke*. Vf. zeigt an instruktiven Beispielen, welche Gründe zum Verderben ursprünglich einwandfreier Arzneimittel führen können. Besprochen werden Oxydation, Verlust flüchtiger Substanzen, Aufnahme von W. u. CO_2 , Hydrolyse, Veränderung von Rk. u. pH, Einw. von Licht u. Wärme, katalyt. Zers. u. Krystallisation. (Boll. chim. farmac. 67. 427—34.) GRIMME.

Ernst Márkus, *Die Wichtigkeit der Streckungsmittel in Depilatorien*. Als Füllmittel für Enthaarungsmittel werden verwendet: Stärkesorten, Talkum, Kieselgur, ZnO. Bei der Wahl der Mengenverhältnisse muß berücksichtigt werden, daß die Konz. der wirksamen Stoffe in einem Pulverpräparat in direktem Verhältnis zu der Quellungsfähigkeit u. in umgekehrtem Verhältnis zu der Plastizität u. der D. der Streckungsmittel stehen soll, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener Füllmittel, mit W. angerührt, nicht immer die gleichen Voll. ergeben. Bei den Depilatorien in Kremform ist von größter Wichtigkeit die Menge des H_2O -Zusatzes. Derselbe darf einerseits nicht zu klein sein, um die enthaarenden Zusätze zur Wrkg. zu bringen, andererseits muß bei größerem H_2O -Zusatz durch guten Tubenverschluß Zers. der wirksamen Sulfide u. Zementierung der Bestandteile verhindert werden. — Als fl. Streckungsmittel dienen außerdem Glycerin u. Öle. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 403 bis 404.) ELLMER.

I. Postowski und E. Titow, *Über das Präparat-Sperminum Poehl und die Theorie Poehls*. (Ann. Inst. polytechn. Ural. 6 [1927]. 231—40. [russ.]. — C. 1927. II. 1051.) GOINKIS.

Hartung und Schramm, *Erfahrungen mit dem neuen Enthaarungsmittel „Eva-Creme“*. Erdalkalisulfidpräparat von RÖDEL u. FIEDLER, Chem. Fabr., Leipzig, entfernt die Haare vollständig, ohne daß eine Schädigung der Haut eintritt. (Münch. med. Wchschr. 75. 1416—17. Mühlhausen i. Thür.) MEIER.

R. T. Cotton und R. C. Roark, *Äthylenoxyd als Räuchermittel*. Äthylenoxyd wird zur Insektenbekämpfung empfohlen; es wirkt bei niedriger Temp., stärker als CS_2 u. CCl_4 , dringt stark ein, ist unschädlich für Menschen u. Nahrungsmittel, u. geruchlos, schädigt aber die Keimkraft von Weizen. (Ind. engin. Chem. 20. 805.) BÖRNST.

Roberto Magnanini, *Ein praktisches und einfaches Mittel zur Haltbarmachung anatomischer Präparate*. Einlegen eines mit Chlf. getränkten Wattebausches in das Aufbewahrungsgefäß wirkt hervorragend konservierend. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 92—95. Pavia.) GRIMME.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kosmetische Zubereitungen*. Man versetzt die für Pasten, Krems u. dgl. geeigneten Grundlagen, wie Vaseline, Wollfett, Traganth mit *Sorbillsg.* oder den Prodd., welche durch Esterifizierung oder Ätherifizierung von Sorbit oder seinen Dehydrierungsprodd. erhalten werden. (E. P. 294 130 vom 16/3. 1927, ausg. 16/8. 1928.) SCHÜTZ.

Essie M. Hereford, V. St. A. und **Marleta M. Mc Daneld**, Johnson Conutz, Kansas, V. St. A., *Haarwaschmittel*. Das Mittel enthält $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaHCO_3 , Stärke u. Leinöl. Es findet vor dem Wellen des Haars Verwendung. (A. P. 1 682 230 vom 18/1. 1928, ausg. 28/8. 1928.) SCHÜTZ.

Bertha A. Hardy, übert. von: **Rufus Lee Hardy**, Omaha, Nebraska, *Arzneimittel für Schweine*. Das Mittel besteht aus 2 Teilen einer gesätt. NaOH -Lsg., einem Teil *Fichtenteeröl* u. einem Teil *Terpentin*. Alle diese Bestandteile werden fein verteilt, in einem elektr. Mischer emulgiert u. fl. *Chenopodiumextrakt* zugesetzt. Die verd. M. wird den Schweinen mit W., Milch oder mit dem Futter gemischt verabreicht. Das Mittel ist ein *Wurmmittel* u. tötet die Bakterien, die die Erreger der verschiedensten Krankheiten bei Schweinen sind. (A. P. 1 658 719 vom 28/2. 1927, ausg. 7/2. 1928.) GARVE.

William Evans, Berth, St. Asaph, Engl., *Heilmittel für Fußräude der Schafe und andere Tierkrankheiten*. Man setzt zu 80 Teilen erhitzten Zuckersyrups 20 Teile $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. $2\frac{1}{2}$ Teile HCl . An Stelle von HCl kann auch $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ genommen werden. (E. P. 294 734 vom 23/5. 1927, ausg. 23/8. 1928.) SCHÜTZ.

Erich Knaffl-Lenz, Memoranda on Cardiac Drugs, Thyroid Preparations, Ergot Prep', Filix Mas, Suprarenal Prep', Vitamins, Pituitary, Salvarian, Oil of Chenopodium, Insulin. Publ. by the Permanent commission on Standardisation of Sera. Geneva: Publications Department of the League of Nations 1928. (IV, 69 S.) 8°.

R. Orthner, Chemisch-katalytische Vorgänge im Lebensprozeß und ihre Bedeutung für die Arzneikunde. <Über d. Herstellg., Prüf. u. klin. Verwendg. organotherapeut. Präparate.> Stuttgart: F. Enke 1928. (VII, 96 S.) 4°. M. 12.25. Sonderausg. aus d. Sammlg. chem. u. chemisch-techn. Vorträge. Bd. 30.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Liesche, *Nomographie. Nomogramme für die Praxis der chemischen Fabrik*. (Vgl. C. 1928. II. 1012.) Vf. gibt Fabriknomogramme für das Anheizen u. Abkühlen von Gefäßen mit Inhalt. (Chem. Fabrik 1928. 490—92. Seelze.) SIEBERT.

Otto Liesche, *Nomographie. IV. Fluchtentafeln mit drei parallelen Leitern*. (III. vgl. C. 1928. II. 1012.) Fluchtentafeln mit drei parallelen Leitern dienen der nomograph. Addition u. Subtraktion. Sie geben bei ausschließlicher Verwendung von Gleichschrittsleitern die Auflösung linearer Gleichungen mit zwei unabhängigen Variablen. Durch Benutzung logarithm. Leitern ist eine Möglichkeit für die nomograph. Multiplikation u. Division gegeben. (Chem. Fabrik 1928. 450—51. 463—65. Seelze.) SIEBERT.

Charles Record, *Motorloser Zirkulationsapparat für Flüssigkeiten*. Zwei Glasröhren B u. C von der lichten Weite 5—6 mm, bzw. 8—10 mm sind oben durch eine Biegung verbunden, unterhalb deren B zu einem kleinen Behälter A erweitert ist, an den ein zu einer Wasserluftpumpe führendes Rohr D angeschmolzen wurde. Die unteren Enden von B u. C tauchen in die in Bewegung zu setzende Fl., B tiefer als C. Wird an D gesaugt, so steigt die Fl. in B u. C empor, bis nach kurzer Zeit, nachdem das Niveau in dem Gefäße, in das B u. C eintauchen, hinreichend gesunken ist, in C neben Fl. auch Luft eintritt, während das Niveau in A konstant bleibt. Dann beginnt eine regelmäßige Zirkulation der Fl. (Journ. Instruments scient. 5. 299—300. Huddersfield, Technical College.) BÖTTGER.

—, *Elektrischer Laboratoriumsrührer*. Der im Original abgebildete *Rührer* besteht aus einem Fuß, in dessen unteren Teil ein Regulierwiderstand eingebaut ist. Ein im Fuß verschiebbares gebogenes Stück trägt den in einer Gabel gelagerten Antriebsmotor. Die Rührwelle ist abnehmbar u. trägt am Ende einen Propeller, bestehend aus Stahl, kann aber auch aus säurebeständigem Material ausgeführt werden. Vorteil dieses Rührers ist der Fortfall der sonst üblichen Transmission zum Antrieb, die leichte Transportierbarkeit u. der gefahrlose Betrieb. Hersteller des Rührers ist die Firma WOLLENBERG, Berlin NW. 87, Holsteiner Ufer 25. (Glas u. Apparat 9. 194.) JUNG.

Albrecht und Wolff, *Pendel-Zähigkeitsprüfer*. Der beschriebene Pendel-Zähigkeitsprüfer zeichnet durch opt. Übertragung selbsttätig die Schwingungen auf, welche

ein Pendel in der zu untersuchenden Fl. ausführt. Der App. ermöglicht die Zähigkeitsmessung sehr dicker Fl. in wenigen Sekunden, so daß das Konstanthalten der Temp. außerordentlich einfach ist. Besonders erwähnt wird die Eignung des App. zur Aufnahme von Zähigkeits-Temp.-Kurven für Schmieröle sowie Spritz- u. Streichfarben. (Photogr. Korrespondenz 64. 246—49. Göttingen.) LESZYNSKI.

F. W. Ashton und **W. C. Taylor**, *Eine Präzisionsmethode zur Messung der Temperaturen von Flüssigkeiten, die zur Bestimmung der Brechungsahl dienen, auf einem Kristallrefraktometer oder einem Objektträger*. Vf. weist auf die Temperaturabhängigkeit der Brechungsahl n von Fl. hin, die sich, wenn $n = 1,700$ oder höher ist, für 1° um $0,0006$ — $0,0007$ ändert, so daß bei Messungen von n , die auf die 3. Dezimale genau sein sollen, mittels des Refraktometers eine entsprechend genaue Temperaturmessung erforderlich ist. Er verwendet ein Differential-Thermoelement aus Cu-Konstantan, dessen eine Lötstelle flach ausgehämmert ist. Kontrollverss. wurden am *Monobromnaphthalin* ausgeführt. (Amer. Mineralogist 13. 411—18. Washington, D. C., Bureau of Standards.) BÖTTGER.

J. D. Bernal, *Ein Universal-Röntgenstrahlenphotogoniometer*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 959.) Der 2. Teil enthält eine detaillierte Beschreibung des von der Firma W. H. PYE and Co., Grantwerke, Cambridge, angefertigten Goniometers, der eine Diskussion der bei der Anfertigung beobachteten Prinzipien folgt. Die 3. Hauptteile des App., der zur Begrenzung der Röntgenstrahlen dienende Schlitz, die in gleichmäßige Umdrehung zu versetzende Spindel, auf der der Kristall passend befestigt wird u. die Anordnung der photograph. Platte, auf der die Richtung der reflektierten Strahlen verzeichnet wird, werden getrennt behandelt. (Journ. scient. Instruments 5. 241—50. 281—90.) BÖTTGER.

E. Perucca, *Photoelektrische Polarimetrie und Photometrie*. Die photoelektr. Methode von TODESCO (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 7 [1928]. 394) wird als empfindliche Nullmethode für polarimetr. u. photometr. Messungen empfohlen. Für die Messung der Doppelbrechung ist die Anordnung von TODESCO in ihrer gegenwärtigen Form weniger geeignet. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 733—35. Turin, R. Scuola d'Ingegneria.) KRÜGER.

Isaac Bencowitz, *Einfaches Verfahren zur Messung der Drehungsdispersion*. Vf. beschreibt ein Verf. zur Messung der Drehung der Polarisations ebene mit verschiedenen Wellenlängen, ausgehend von weißem Licht. Die Messungen sind auf etwa $0,02^\circ$ genau (vgl. auch C. 1927. II. 2053). (Journ. physical Chem. 32. 1163—70. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) R. K. MÜLLER.

B. T. Squires und **J. H. Jeffree**, *Ein einfaches Ultraviolett-Fluorometer*. Beschreibung eines einfachen App., mittels dessen die Fluoreszenz verschiedener Lsgg. unter der Wrkg. des ultravioletten Lichtes mit ziemlicher Genauigkeit verglichen werden kann. (Journ. scient. Instruments 5. 273—77. Oxford, Department of Biochem.) BTG.

G. Martin, *Anwendung des Photocolorimeters T. C.-B. zur Bestimmung der Gehalte von Farbstofflösungen*. Das Photocolorimeter T. C.-B. gestattet durch den meßbaren Elektronenstrom, der bei Belichtung einer photo-elekt. Zelle auftritt, die der Stromstärke proportionale Intensität der Belichtung zu ermitteln. Die Verss. u. ihre Ergebnisse mit verschiedenen Farbstoffen haben die wichtige Bedeutung der Methode für die Industrie der Farbstoffe u. deren Anwendungen ergeben. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 460—65.) KÖNIG.

E. J. King und **C. C. Lucas**, *Der Gebrauch von Pikrinsäure als künstlicher Standard bei der colorimetrischen Bestimmung von Kieselsäure*. Vff. fanden, daß bei der Benutzung von Pikrinsäurelsgg. bei der colorimetr. Best. von geringen Mengen gel. SiO_2 als Silico-Molybdänsäure der Umrechnungsfaktor von THRESH u. BEALE („The Examination of Waters u. Water Supplies“ 1925. London) — $40 \text{ mg Pikrinsäure/Liter} = 50 \text{ mg SiO}_2/\text{Liter}$ — zu hoch ist; es sind nur $25,6 \text{ mg}$ vakuumgetrocknete Pikrinsäure notwendig. Der Unterschied dürfte daher kommen, daß die meisten käuflichen Präparate zur Verminderung der Explosionsgefahr W. beigemischt enthalten. Umkristallisieren nach BENEDICT (C. 1923. II. 1015) aus Benzol ist besonders zu empfehlen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2395—97. Toronto [Canada], Univ.) KLEMM.

Heinrich Thiele, *Über das Röhrenvoltmeter und seine Verwendung zur pH -Bestimmung und elektrometrischen Titration*. Die Messung der Konz. der H_2 -Ionen (pH) in wss. Lsgg. mittels ein- oder mehrfarbiger Indicatoren versagt bei Eigenfärbung oder Trübung der Fl., auch das Colorimeter von WULFF, bei dem die Fl. von den die Indicatorfarbstoffe enthaltenden Folien aufgesaugt wird, gestattet infolge Membran-

hydrolyse u. zu starker Konz. der Farbstoffe in den Folien zurzeit höchstens die Messung von 0,2 Einheiten nach oben u. unten. Dagegen läßt sich auch in stark gefärbten Fl., z. B. Tinte oder Abwasser, die Rk. nach der zuerst von POGGENDORF verwandten Methode durch Messung der elektr. Potentiale bestimmen. Vf. erläutert diese Art der Best. u. schildert dann ausführlich ihre wesentliche Verbesserung durch Verwendung von Elektronenröhren, die je nach ihrer Anordnung durch Messung des Anodenstroms oder der Anodenspannung sehr genaue Bestst. des wesentlich verstärkten Potentials gestatten. Die Art der Schaltung bei verschiedenen Röhrenvoltmetern wird beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 71. 854—56. Berlin-Dahlem, Chem. Lab. d. Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) WOLFFRAM.

V. Čupr, *Ein neuer Typ des Thermostaten*. Das Prinzip ist, daß der Thermostat mittels eines Hebbers mit einem zweiten Reservoir in Verb. steht, das tief gekühlte oder bei Thermostaten, die wärmer als Raumtemp. sind, elektr. geheizte Thermostatenfl. enthält. Durch Kombination von Wasserluftpumpe u. elektr. Ausschalter (Dreischenkelrohr mit Quecksilber u. Heizdraht, der bei Stromfluß die Luft erwärmt u. dadurch den Strom unterbricht oder schließt) fließt automat. anders temperierte Fl. in den Thermostaten, bis der ursprüngliche Zustand wieder erreicht ist. Bester Anwendungsbereich —40 bis +20°. Relais u. starke Funken fallen fort; Temp.-Konstanz $\pm 0,02^\circ$. Abbildungen im Original. (Ztschr. Elektrochem. 34. 679—82. Brünn, Univ. Inst. f. anorgan. Ch.) W. A. ROTH.

M. Barash, *Gas calorimetrie*. Beschreibung der Konstruktion u. Arbeitsweise des *Calorimeters* nach THOMAS zur Best. des Heizwertes von *Leuchtgas*. Das *Calorimeter* besteht aus zwei getrennten Geräten, dem eigentlichen *Calorimeter* u. dem Aufzeichnungsinstrument, die miteinander elektr. verbunden sind. Der *Heizwert* des Gases wird durch Verbrennung einer gemessenen Menge bestimmt; die erzeugte Wärme wird durch einen Luftstrom fortgeleitet. Die Temp.-Änderung des Luftstromes wird elektr. gemessen; das *Galvanometer* ist mit einem Aufzeichnungsgerät verbunden, an dem unmittelbar der Heizwert abgelesen werden kann. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 336 bis 337.) SIEBERT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Krasnowski, *Die Analyse des Phosphorits*. 5 g feinst gepulverten *Phosphorits* werden mit ca. 50 g Königswasser aufgeköcht, filtriert, gewaschen u. zur Gewichtskonstanz geglüht: *Unlösliches*. Aus dem Filtrat wird die SiO_2 ausgefällt u. bestimmt. Von dem Filtrat der SiO_2 -Best. dient ein aliquoter Teil zur P_2O_5 -Best., die nach WOY (TREADWELL, Analyt. Chemie II. Teil) ausgeführt wird. Ein anderer Teil des Filtrates wird zur Best. der *Sesquioxide* ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) verwendet. Sein P_2O_5 -Geh. darf nicht mehr als 0,1 g betragen. Nach Entfernung der P_2O_5 mit Zinnfolie werden die *Sesquioxide* durch Ausfällung mit NH_3 nach BLUM bestimmt. *Ca* wird als Oxalat gefällt, wobei die Methode von RICHARDS nicht anwendbar ist, da dabei meist ein Gemisch von Phosphat u. Oxalat ausfällt. *Vf.* fällt das *Ca* daher in Ggw. von Essigsäure mit Ammoniumoxalat, löst den *Nd.* in HCl u. fällt nochmals in gleicher Weise. *Mg* wird nach SCHULTZ bestimmt. Die Feuchtigkeit ergibt sich durch Erhitzen auf 105—110° bis zur Gewichtskonstanz, der Glühverlust durch Glühen über dem Bunsenbrenner. Einzelheiten des Analysenganges im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 408—09. Moskau, Analyt. Labor. d. Silicat-Inst.) RÖLL.

Pál Villecz, *Die maßanalytische Bestimmung des Arsens in organischen und anorganischen Verbindungen auch in Gegenwart von Halogenen und Schwermetallen*. Die Zerstörung der zu untersuchenden Substanz, meist Lebensmittel u. Medikamente, geschah durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. 30%ig. H_2O_2 , wofür ein Makro- u. ein Mikroverf. beschrieben wird. Bei Auftreten einer Braunfärbung wird neuerlich H_2O_2 zugegeben. Die Red. der Arsensäure erfolgt in der Siedehitze durch Hydrazinsulfat in konz. H_2SO_4 , die den Überschuß an Hydrazinsulfat zerstört. Dann wird die arsenige Säure mit 0,1 bzw. 0,01-n. $KBrO_3$ -Lsg. titriert. Es wird auch die Best. in Ggw. von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Fe*, *Pb*, *Hg*, *Ag* beschrieben u. zahlreiche Beleganalysen gegeben. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 313—37. K. u. Inst. f. öffentl. Gesundheit.) BERLITZER.

Elias H. Pañganiban und Florencio A. Soliven, *Eine modifizierte Identitätsprüfung für Aluminium*. Zur Identitätsprüfung von $Al(OH)_3$ wird der *Nd.* wie üblich in HNO_3 gel., einige Tropfen $Co(NO_3)_2$ -Lsg. zugegeben u. erneut mit NH_3 gefällt. Nun wird nicht durch ein Filter abfiltriert u. dieses in der Pt-Spirale verascht, sondern man

gibt einige Asbestfasern in ein Filter u. filtriert dann. Die Fasern werden dann geblüht. Die Operation ist einfacher, man braucht nicht auszuwaschen, langes Erhitzen schadet nicht. Empfindlichkeit 0,2 mg Al. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2427—28. Philippinen, Univ.) KLEMM.

Norman M. Stover, *Diphenylcarbacid als Nachweis für Chrom*. Diphenyl-Semicarbazid gibt mit Cr_2O_7 eine violette bzw. rotviolette Färbung. Es sollte untersucht werden, ob es zum Nachweis von Cr in der qualitativen Analyse anderen Reagenzien überlegen ist. Die Empfindlichkeit wurde mit der H_2O_2 -Ä.-Probe verglichen: Es ließen sich in H_2SO_4 -Lsg. 1:10000000 bis 25000000 nachweisen, in essigsaurer Lsg. 1:71000000, in citronensaurer Lsg. 1:71000000, mit H_2O_2 -Ä. dagegen nur 1:1250000. Zn^{++} u. NO_3^- stören nicht. Ferner wurden Cr^{+++} -Salze geprüft, wobei man den üblichen Gang der III. Gruppe durchmachte (Empfindlichkeit 1:1666000, H_2O_2 -Ä. 1:250000); Gemische von Al, Zn, Fe u. Cr-Salz ergaben gute Brauchbarkeit des Verf. Es empfiehlt sich dabei, nicht mit H_2SO_4 , sondern mit Essigsäure anzusäuern; zwar wird so die Empfindlichkeit etwas vermindert, aber H_2SO_4 -Lsgg. ergeben manchmal auch bei Abwesenheit von Cr eine schwache Rk., die auf Spuren von Cr in den Reagenzien zurückzuführen ist. Vf. gibt diesem Nachweis für die Analyse entschieden den Vorzug (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2363—66. Edmonton, Alberta [Canada], Univ.) KLEMM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. M. Nelson, *Regulierung der Vitamin-A-Speicherung bei Tieren, die zur Bestimmung dieses Vitamins verwandt werden*. Die Muttertiere wurden auf vitamin-A-freie Kost gesetzt, einige am Tage der Geburt der Jungen, andere nach 5, 10, 15, 16, 17, 18, 19 u. 20 Tagen. Hatten die Jungen ein Gewicht von 40—45 g erreicht, so wurden sie entwöhnt u. erhielten ebenfalls vitamin-A-freie Kost. 5—6 Wochen später zeigten die Tiere Erscheinungen von Vitamin-A-Mangel. Augensymptome traten besonders bei rasch wachsenden Tieren auf, das sind aber solche, deren Muttertiere erst 15 Tage nach der Geburt auf vitamin-A-freie Kost gesetzt wurden. Alle Ratten, die mit 19 u. mehr Tagen eine vitamin-A-freie Kost erhielten, zeigten ein entschieden verspätetes Einsetzen der Augensymptome. (Science 68. 212.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Francesco Pisani, *Neue Methode zur Identifizierung von Blut im unlöslichen Zustande*. Vf. benutzt zum Ausziehen von Flecken auf Stoffen zwecks Nachweis von Blut 30—50%ig. KOH. Filtrat mit gesätt. pyridinhaltiger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. versetzen u. spektroskop. prüfen. Bei genügendem Blutgeh. gelingt mit der Lsg. auch meistens der Häminnachweis. (Boll. chim. farmac. 67. 449—51. Paola.) GRIMME.

E. Kaufmann, *Interferometrische Bestimmung des Blutfibrinogens*. Best. durch Differenzermittlung zwischen geronnenem u. durch Hirudin oder Citrat ungerinnbar gemachten Plasma. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 165—83. Köln.) MEIER.

A. Galamini und L. Bracaloni, *Abänderung der Widmarkschen Mikromethode zur Bestimmung von Alkohol in Blut*. Beschreibung einer Abänderung des WIDMARKSchen Zorsetzungsgefäßes an der Hand einer Figur. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 97—112. Rom.) GRIMME.

Jocelyn Patterson, *Bestimmung von Chlor in Körperflüssigkeiten*. Bei der Best. von Cl in Körperfl., die nicht mit konz. HNO_3 braune Farbe geben wie z. B. Blut, kann man Cl direkt nach Zusatz von AgNO_3 nach VOLHARD titrieren, wenn man auf eine geringe Menge Fl., z. B. 0,1 ccm Plasma, 3 ccm konz. HNO_3 zusetzt, die das Eiweiß zur Lsg. bringt. (Biochemical Journ. 22. 758—61. Charing Cross Hospital Biochem. Dep.) MEIER.

Robert F. Le Guyon, *Volumetrische Mikroanalyse und Zentrifugovolumetrie*. Zusammenfassende Arbeit über die Best. der Phosphorsäure im katheterisierten Harn, von dem meist nur geringe Mengen zur Verfügung stehen, über deren einzelne Teile nach früheren Veröffentlichungen bereits berichtet wurde. (C. 1926. I. 1239; II. 2327; 1927. I. 2759; II. 142; 1928. I. 97; II. 588.) (Ann. Chim. [10] 10. 50—112.) BÖTTGER.

Frederick John Warth und Nirmal Chandra Das Gupta, *Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung von Hippursäure und freier Benzoesäure im tierischen Urin*. Benzoesäure wird nach Extraktion des Urins mit Kerosin oder Toluol titriert. Die Menge ergibt sich aus dem experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten W.: Kerosin. Hippursäure wird in gleicher Weise nach Hydrolyse bestimmt. (Biochemical Journ. 22. 621—27. Bangalore, Imp. Dep. of Agriculture.) MEIER.

Erich Burghard und Hans Paffrath, *Untersuchungen über den Glykogengehalt der Leber*. I. Mitt. Kritische Untersuchungen über die Methodik der Glykogen- und

Kohlehydratbestimmung der Leber. Eine exakte Glykogenbest. wird in Frage gestellt durch den postmortalen Glykogenabbau in Muskel u. Leber. Vff. raten, den auffallend konstanten Gesamtkohlehydratgeh. der Leber zu bestimmen u. mit Hilfe der ebenfalls sehr konstanten Differenz zwischen diesem u. dem Glykogengeh. (= durchschnittlich 0,23) das Leberglykogen daraus zu berechnen. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 45 [1927]. 68—77. Sep. Düsseldorf, Mediz. Akademie, Kinderklinik.) HIRSCH-K.

F. d'Aprile, *Nitritreaktion zur Diagnose von Erkrankungen der Harnwege ausgeführt auf dem Gebiete der Geburtshilfe und Gynäkologie.* Die Methode von WELTEMANN u. HASLINGER wird auf Grund zahlreicher Verss. anerkannt. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 177—86. Rom.) GRIMME.

G. Spagnol, *Ein biologischer Nachweis des Strychnins in Mäusen.* Vf. beschreibt eine von ihm ausgearbeitete, sehr empfindliche Methode zum biolog. Nachweis des Strychnins. Die Substanz wird den Versuchstieren durch einen der Rückgratknorpel eingespritzt. Es treten schon bei äußerst geringen Dosen (0,000050—0,000012) mg., tetan. Krämpfe ein. (Arch. di Fisiologia 25 [1927]. 303—09. Sep. Padua, Univ., Pharmakol. Inst.) WILLSTAEDT.

Ados G. m. b. H. und **Karl Hensen**, Aachen, *Selbsttätiger Flüssigkeitsheber, insbesondere für gasanalytische Apparate*, 1. dad. gek., daß der Heber an seinem Scheitel einen scharfen Knick aufweist, so daß eine Abflachung des Querschnitts zustande kommt, die nach den Schenkeln hin allmählich wieder in den vollen bzw. runden Querschnitt übergeht. 2. dad. gek., daß der obere Heberteil eine spitzbogenförmige Gestalt hat. — Der Heber arbeitet auch bei geringem Wasserzufluß zuverlässig. (D. R. P. 465 653 Kl. 421 vom 27/10. 1925, ausg. 24/9. 1928.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Schmick**, Greifswald), *Bestimmung eines Bestandteils in einem Gemisch insbesondere von Gasen mit Hilfe der Absorption der vorzugsweise ultraroten Gesamtstrahlung.* (D. R. P. 465 899 Kl. 421 vom 5/9. 1926, ausg. 29/9. 1928. — C. 1928. I. 557.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

E. Stiasny, *Über Emulsionen.* (Cuir techn. 21. 384—87. — C. 1928. II. 593.) STATHER.

E. W. Wolfe-Keene, *Automatische Filtration.* Überblicke über die Entw. der kontinuierlichen Dreh-Trommelfilter. (Chem. Trade Journ. 82. 299—300. 327 bis 328.) SIEBERT.

Hans Melhardt, *Die Wandstärkenberechnung druckbeanspruchter Gefäße aus Schweißstahl-, Flußstahl-, Kupfer- und Aluminiumblech im Apparatebau.* Fortsetzung der C. 1928. I. 1986 referierten Arbeit. (Chem. Apparatur 15. 63—66. 87—89. 110 bis 113. 136—39. 147—50. 171—73.) SIEBERT.

S. Wassermann, *Zur Frage des Auslaugens von Schmelzen.* Die allgemein übliche Auslaugung von wasserlöslichen Schmelzen nach dem Verf. von SHANKS hat den Nachteil, daß sie sehr große Wassermengen verwendet u. die ablaufenden Laugen sehr verdünnt sind. Vf. empfiehlt daher, die Auslaugung in geschlossenen Autoklaven mit wenig W. vorzunehmen. Durch Einleiten von direktem Dampf unter 2—5 atm. wird die Zerteilung bzw. Lösung der Schmelze sehr erleichtert, so daß nach kurzer Zeit die Schmelze als feiner Schlamm ohne feste Stücke in Filterpressen übergedrückt u. dort weiter ausgewaschen werden kann. Besonders geeignet ist das Verf. zur Befreiung von *Rohultramarin* von Na_2SO_4 , das in dem Waschwasser genügend konz. bleibt, um ohne große Kosten daraus gewonnen werden zu können, sowie zur Überführung von *Na-Silicat*blöcken in Lsg. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 404.) RÖLL.

Ernst Blau, *Neuzeitliche Eindampfverfahren für Flüssigkeiten in Großbetrieben.* I. u. II. Mitt. Überblick über die Anwendungsgebiete der Kompressionsverdampfung von *Flüssigkeiten* u. neuere Konstruktionen von Vakuumverdampfern der Lurgi-Ges. f. Wärmetechnik. (Chem.-Ztg. 52. 561—62. 578—79.) SIEBERT.

B. Panteleimonow, *Eine Zerstäuberpumpe von großer Leistungsfähigkeit.* Die Rentabilität der Rape verarbeitenden Industrie ist eng verknüpft mit der Frage nach einem einfachen u. zugleich wirksamen Zerstäuber für die Salzsolen zwecks Beschleunigung ihrer Verdunstung. Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten App., der die

bisher üblichen Zentrifugalpumpen, archimed. Schrauben u. dgl. weit übertrifft. Er besteht im wesentlichen aus einem T-förmigen Rohr, das mit seinem unteren Ende in die Sole eintaucht. Durch Rotation des Rohres um seine senkrechte Achse wird die Fl. aus den wagerechten Schenkeln herausgeschleudert, wobei gleichzeitig neue Fl. angesaugt wird. Durch geeignete Wahl der Durchmesser der Röhre u. Ausströmungsöffnungen u. der Rotationsgeschwindigkeit läßt sich jeder beliebige Verteilungsgrad der Fl. von großen Tropfen bis zum feinsten Nebel erzielen, wofür Vf. die mathemat. Ableitung gibt. Der Wirkungsgrad des App. ist sehr hoch u. seine Herstellungs- u. Betriebskosten gering. 3 Abb. im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 371—75.) RÖLL.

S. Libinson und A. Pakschwer, *Destillation im Gasstrom*. In vielen Fällen ist die Dest. im Strom eines h. Gases der Wasserdampfdest. überlegen, insbesondere wegen des geringeren Wärmeverbrauchs. Vf. leiten aus den allgemeinen Gasgesetzen Gleichungen ab, die alle in der Praxis vorkommenden Fälle zu erfassen gestatten. Es wird für den Fall der Best. eines einzelnen sowie zweier ineinander gar nicht, teilweise u. völlig l. Subst. je ein Beispiel durchgerechnet u. der Wirkungsgrad von Wasserdampf- u. Gasdest. verglichen. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 364—71.) RÖLL.

W. L. Mc Cabe, *Zahl der Platten in Fraktionierkolonnen*. Ergänzung zu der Mitteilung von KEYES, SOUKUP u. NICHOLS (C. 1926. II. 92) über die Berechnung der Plattenzahl für Fraktionierkolonnen. (Ind. engin. Chem. 20. 873. Ann Arbor Mich., Univ. of Michigan.) BÖRNSTEIN.

Gösta Angel, *Einige elektrische Heizvorrichtungen für die chemische Industrie*. Vf. beschreibt eine Vorr. zur Erhitzung durch Lichtbogen innerhalb einer Fl. speziell für stark saure oder oxydierend wirkende Fl. sowie einen elektr. geheizten Schmelzkessel für Ätzalkalien. (Chem. Apparatur 15. 157—59. Stockholm.) SIEBERT.

Dollin, *Die Kälteindustrie und ihre hauptsächlichsten Anwendungsgebiete*. I. u. II. Mitt. Allgemeiner Überblick über den Stand der französ. Kälteindustrie. (Science mod. 5. 193—200. 241—47.) SIEBERT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Lösungsmittlers für wasserunl. organ. Verb.*, wie KW-stoffe, höhere Alkohole u. Ketone etc., bestehend aus *alkylierten aromat. Sulfonsäuren* oder deren Salzen. — Z. B. wird Naphthalin mittels H_2SO_4 zu β -Naphthalinsulfonsäure umgesetzt u. durch weitere Behandlung mit *Athylmethylcarbinol* u. H_2SO_4 wird sek. *Butylnaphthalinsulfonsäure* gewonnen, die sich als obere Schicht aus der Rk.-M. ausscheidet u. nach Neutralisation mit Lauge u. durch Eindampfen als Alkalisalz gewonnen wird. (E. P. 290 554 vom 26/10. 1926, ausg. 14/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

Philipp Müller, Dietmannsried, *Vorrichtung zum Vernebeln von Flüssigkeit*, in welcher die Fl. mit Druck- oder Prelluft gemischt in Bewegung gesetzt wird, dad. gek., daß die Luftrohre von zwei gegenüberliegenden Seiten aus gleichachsig in die gelochte, kugel- oder plattkugelförmige Mischkammer einmünden, während das Zuführungsrohr für die Fl. in einer annähernd senkrecht oder senkrecht zur Achse der Luftrohre belegenden Ebene in die Kammer eintritt. — Die Vorr. dient zur Behandlung von Milch, Blut, breiförmiger Hefe usw. (D. R. P. 465 880 Kl. 12a vom 19/3. 1923, ausg. 26/9. 1928.) KAUSCH.

Meldrums Ltd. und F. Marsden, Timperley b. Manchester, *Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen*. Man verwendet dabei einen sich drehenden Zerstäuber für die Fl., der aus einem umgekehrten Konus mit Spiralfügeln besteht u. oben verschlossen ist. Die Fl. kann nur durch Öffnungen oben entweichen. (E. P. 294 680 vom 28/4. 1927, ausg. 23/8. 1928.) KAUSCH.

Gustav A. Overstrom, Pacific Grove, Californ., *Pyroelektrische Trennung feinzerteilter Stoffe*. Man unterwirft das Stoffgemisch Temperaturänderungen, um durch eine pyroelektr. Wrkg. die Elektrisierung eines Bestandteils des Gemisches herbeizuführen, worauf man das Gemisch über eine Fläche führt, wo auf Grund der pyroelektr. Wrkg. die Abtrennung eines Bestandteils erfolgt. Z. B. wird auf diese Weise Hornblende u. Feldspat vom Quarz oder vom Sand (SiO_2) geschieden. (A. P. 1 679 739 vom 24/11. 1925, ausg. 7/8. 1928.) KAUSCH.

Gustav A. Overstrom, Big Sur, Californien, *Elektrische Scheidung fein verteilter Stoffe*. Man erhitzt ein Hornblende-Sandgemisch u. trocknet es, dann unterwirft man es Temperaturänderungen derart, daß das zerteilte Gemisch elektr. wird, worauf es

festen Scheideplatten zugeführt wird, woselbst der elektr. gewordene Teil abgeschieden wird. (A. P. 1 679 740 vom 24/11. 1925, ausg. 7/8. 1928.) KAUSCH.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Rührvorrichtung o. dgl.* Man verwendet beim Hydrieren von Fl. eine Vorr. zum Rühren oder Mischen, die aus einer Spirale u. einer Düse zum Einführen von Gas oder Dampf zwecks Erzeugung eines Flüssigkeitsstromes durch die Spirale besteht, die sich in einem beiderseits offenen Rohre in dem Flüssigkeitsbehälter befindet. (E. P. 294 155 vom 18/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 18/7. 1927.) KAUSCH.

Marcel Mallet, Frankreich, *Gaswaschapparate*, bestehend aus mehreren, nebeneinander angeordneten Waschgefäßen, die von zirkulierender Waschfl. berieselt werden. (F. P. 641 522 vom 27/9. 1927, ausg. 6/8. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gaswäscher*, der Verteilscheiben nebeneinander an einer oder mehreren Stellen enthält. Es bilden sich durch diese Einrichtung ringförmige Höhlungen, in die Fl. durch ein Rohr eingeführt wird, sobald die Scheiben sich drehen. Ein Rand ist an den Scheiben befestigt, der verhüten soll, daß die aus dem Rohre ausfließende Fl. direkt entladen wird. Schlamm wird in der Höhlung abgeschieden u. mit der Fl. abgeführt. (E. P. 293 807 vom 12/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 12/7. 1927.) KAUSCH.

Ges. für Lindes' Eis-Maschinen, Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, *Trennen von Gasgemischen durch Verflüssigung*. Man kühlt die Gasgemische bis zur Verflüssigung eines Bestandteils ab u. benutzt diesen nach weiterer Kühlung als Waschmittel für die übrigen Bestandteile der Gasgemische. Gleichzeitig wird die Kondensationswärme entfernt. (E. P. 294 611 vom 26/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 27/7. 1927.) KAUSCH.

S. G. Allen, übert. von: W. L. Banfre, New York, *Trennen von Gasen durch Verflüssigung*. Der fl. Rektifikationsbestandteil wird aus der Rektifizierkolonne als Fl. abgezogen u. der Rektifikationsdruck wird durch Entfernen des dampfförmigen Bestandteils geregelt. (E. P. 294 994 vom 11/10. 1927, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 3/1. 1927.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

—, *Die Steinstaubkrankheit in den Goldgruben von Witwatersrand*. Die lungen-schädigende Steinstaubkrankheit der Goldgräber ist die wichtigste Gewerbekrankheit in Südafrika. Die auffallende Tatsache, daß die eingeborenen Arbeiter von der Krankheit viel weniger ergriffen werden als die europäischen Arbeiter, ist jedenfalls auf die geringe Seßhaftigkeit der Eingeborenen, bei denen ein etwaiger Krankheitsbeginn infolge Arbeitswechsel nicht zur Weiterentw. kommt, zurückzuführen. Vf. beschreibt die von den Gesundheitsbehörden eingeleiteten Maßnahmen. (Brit. Med. Journ. 1928. II. 574—75. Protoria, Südafrika.) SPLITTGERBER.

A. H. Southam, *Krebs als Berufskrankheit der Mulespinner*. Bei Arbeitern, die längere Zeit, meist über 10 Jahren, in Baumwollspinnereien beschäftigt waren, finden sich in 0,25% Epitheliome besonders am Scrotum, auch an Arm, Nacken u. anderen Stellen. Diese Wucherungen können bösartig werden u. metastasieren. Wird die Erkrankung rechtzeitig erkannt, so hat operative Behandlung sehr guten Erfolg, meist ohne Recidivgefahr. (Brit. med. Journ. 1928. II. 437—38. Manchester, Univ. Manchester Royal Infirmary.) MEIER.

Hylton R. Brown, *Der Wert eines inerten Gases als Vorbeugungsmittel gegen Staubexplosionen in Mühlen*. Hinweis auf U. St. Dep. of Agric. Techn. Bull. 74. Juni 1928. (Journ. Franklin Inst. 206. 400.) TRÉNEL.

—, *Neue Sicherheitslampen*. Eine neue Sicherheitslampenverordnung, Nr. 643 vom 21. August 1928, ist vom Secretary for Mines herausgegeben worden. Es werden Einzelheiten u. Abb. einer Anzahl von Sicherheitslampen in dieser Verordnung gegeben, die sich für allgemeinen Gebrauch als geeignet erwiesen haben, ebenso werden elektr. Sicherheitslampen für besondere Zwecke behandelt. Diese Lampen werden in den Teilen 1—4 der Verordnung bekanntgegeben für alle Bergwerken, auf welche der Coal Mines Act von 1911 angewandt wird. Die anderen Lampen werden in Teil 5 aufgezählt. Die Verordnung wird wiedergegeben. (Iron Coal Trades Rev. 117. 362—64.) WILKE.

F. O. Willhofft, *Der Martienssensche Methananzeiger*. (Iron Coal Trades Rev. 117. 199. — C. 1928. I. 2283.) WILKE.

III. Elektrotechnik.

Hans Stäger, *Kolloidtechnische Sammelreferate. V. Elektrotechnische Isolierstoffe.* (IV. vgl. WALTHER, C. 1928. II. 1734.) Bericht über die wichtigsten Arbeiten über die Eigg. gasförmiger, fl. u. fester *Isolierstoffe*, Kitten, Vergußmassen u. Compounds, wobei insbesondere die *Isolieröle*, deren Prüfung u. Regeneration, die faserigen Isolierstoffe u. die natürlichen u. künstlichen *Harze* behandelt werden. (Kolloid-Ztschr. 46. 60—66. Baden [Schweiz], Chem. Labb. der A. G. BROWN, BOVERI & Cie.) KRÜGER.

U. Retzow, *Eisenhaltige Ringe geringer wirksamer Permeabilität.* Es werden die magnet. Eigg. verschiedener PUPIN-Spulen untersucht, u. zwar 1. Spulen mit Ringdrahtkern a) aus weichem Eisendraht, b) aus hartem Stahldraht, 2. Spulen mit Massekern, a) aus mechan. zerkleinertem Eisen, b) aus elektrolyt. Eisen, 3. Spulen mit Querdrahtkern aus hartem Stahldraht, u. ihre Brauchbarkeit, besonders für die Fernmelde-technik, diskutiert. Ferner wird eine Zusammenstellung der wirksamen Maximalpermeabilitäten von hochpermeablen Legierungen (Fe-Ni-Legierung, ELMER-Bronzen: Ni, Co, Fe, [Mn], HEUSLER-Bronzen: Cu, Al, Mn), Draht- u. Massekernen gegeben. (Physikal. Ztschr. 29. 534—38.) CREMER.

Felix Müller, *Die „Analysen-Ultralampe“ für fluoreszenzanalytische Untersuchungen.* (Chem. Fabrik 1928. 561—62. — C. 1928. I. 1439.) JUNG.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Victor C. Doerschuk**, Massena, V. St. A., *Kohleelektroden.* Mischungen von etwa 70—88 Teilen gemahlener Kohle u. 12—30 Teilen eines Bindemittels, wie Teer oder Pech, werden auf Temp. von z. B. 150° erhitzt, bei denen das Bindemittel sich in leicht fl. Zustände befindet, in geheizte senkrecht angeordnete Formen gefüllt, in diesen einem kräftigen Druck ausgesetzt u. die gefüllten Formen einige Zeit Erschütterungen, vorzugsweise Rüttelbewegungen unterzogen. Es werden gleichmäßig dichte Erzeugnisse gewonnen. (A. P. 1 683 587 vom 19/7. 1927, ausg. 4/9. 1928.) KÜHLING.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo, *Elektroden für elektrische Öfen*, in denen mit niedrig gespannten Strömen gearbeitet wird. Die stromzuführenden Kontakte sind nahe dem abbrennenden Ende der (Kohle-) Elektroden u. so angeordnet, daß sie ganz entfernt werden können, wenn sie aus einem Stoff, wie Fe, bestehen, der den Elektrolyten verunreinigen würde, oder daß, wenn sie aus einem den Elektrolyten nicht verunreinigenden Stoff bestehen, nur die Zuleitungen entfernt u. an höher angeordneten Kontakten befestigt werden können. Die Erfindung verhindert Spannungsverluste u. ist z. B. für die schmelzflußelektr. Gewinnung von Al von Bedeutung. (Oe. P. 110 252 vom 24/9. 1926, ausg. 25/7. 1928. N. Prior. 9/12. 1925.) KÜHLING.

Schmid-Patent Corp., New York, übert. von **A. Schmid**, Basel, *Galvanische Batterien.* Der Außenwand des Batteriebehälters liegt eine Schicht poriger Kohle an, welche die positive Elektrode bildet u. die negative Elektrode umgibt, die aus amalgamiertem Al, Mg oder Erdalkalimetall besteht. Der Elektrolyt, welcher von einem Vorratsbehälter durch eine Anzahl hintereinander geschalteter Zellen geleitet werden kann, besteht aus einer NaCl enthaltenden Lsg. von Na₂CO₃, aus verd., gegebenenfalls NaCl u. H₂SO₄ enthaltender HNO₃ oder einer Lsg. von Alkalichlorat, die mit H₂SO₄, HNO₃ oder einer anderen Säure angesäuert werden kann. Dem Elektrolyten werden, zwecks Amalgamierung der negativen Elektroden ständig kleine Mengen Quecksilbersalzlsg. zugefügt. Die Kohleelektroden enthalten zweckmäßig MnO₂ u. können an der Innenseite mit porösem Porzellan bekleidet sein. (E. P. 293 299 vom 15/6. 1928. Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 2/7. 1927.) KÜHLING.

Pörscke Elektrizitäts-G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg, *Galvanisches Element mit schraubenförmig gewundenen, bandförmigen Elektroden und flüssigem Elektrolyten*, insbesondere Kupferoxydelement, 1. dad. gek., daß das Elektrodenband dachförmig im Querschnitt ist oder bei Verwendung flacher Elektrodenbänder geneigt zur Achse des Elementes steht. — 2. dad. gek., daß der Querschnitt des Elektrodenmaterials gegen das untere Ende der schraubenförmigen Elektrode keilförmig abnimmt. — Das Ablagern fester Teilchen auf den Elektrodenbändern wird vermieden. (D. R. P. 464 930 Kl. 21b vom 13/5. 1927, ausg. 22/9. 1928.) KÜHLING.

Phönix Röntgenröhrenfabriken Akt.-Ges., Rudolstadt, *Röntgenröhre*. Bei mit grubenförmigem Brennfleck versehenen Antikathoden wird die genaue Einstellung des Brennflecks auf das Kathodenstrahlenbündel dadurch erreicht, daß die eine der Elektroden, zweckmäßig die Antikathode bis kurz vor Fertigstellung der Röhre beweglich erhalten u. erst dann, nach Einstellung von Kathodenstrahlenbündel u. Brennfleck festgestellt wird, z. B. durch Einführen einer fl., rasch erhärtenden M. in den Raum zwischen dem Träger der Antikathode u. der benachbarten Wand. (Oe. P. 109 951 vom 18/6. 1926, ausg. 25/6. 1928. D. Prior. 19/6. 1925.) KÜHLING.

Siemens-Reiniger-Veifa Ges. für medizinische Technik m. b. H., Berlin, *Röntgenröhre*, insbesondere zu Strukturuntersuchungen u. für Oberflächentherapie, 1. dad. gek., daß der gläserne Röhrenkörper ganz oder teilweise aus Fluorberyllatglas besteht. — 2. dad. gek., daß nur ein Fenster aus Fluorberyllatglas in eine im übrigen aus beliebigem Material hergestellte Röntgenröhre eingesetzt ist. — Fluorberyllatglas absorbiert im Gegensatz zu anderen Gläsern langwellige (weiche) Röntgenstrahlen nur wenig. (D. R. P. 465 635 Kl. 21g vom 17/4. 1927, ausg. 22/9. 1928.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Zweigniederlassung, Wien (Erfinder: **Werner Espe**, Charlottenburg), *Eniladungsrohren*. Die durch Entladung geheizten Glühkathoden bestehen zweckmäßig aus einem schwer schmelzbaren Metall, wie W oder Ta, mit Zusatz eines die Elektronenaussendung fördernden Metalles, wie Alkali- oder Erdalkalimetall. Die Anode umgibt die Kathode, wird mittels einer Fl. gekühlt u. zweckmäßig mit einem Metall von geringem Elektronenaussendungsvermögen, vorzugsweise Pt, überzogen. (Oe. P. 109 854 vom 20/5. 1926, ausg. 11/6. 1928. D. Prior. 22/5. 1925.) KÜHLING.

Heinrich Geffken und Hans Richter, Leipzig, *Quecksilberdampflampe*. (Teilref. nach E. P. 267 127 vgl. C. 1927. II. 479). Nachzutragen ist: Wird der Druck des Füllgases (Ar) über 15 mm gesteigert, so wird die absolute Helligkeit der Lampe größer als die von gasfreien Lampen unter gleichen Betriebsbedingungen. Der Vorschaltwiderstand soll mindestens die Hälfte der Stromspannung aufnehmen. Er wird als Heizwiderstand gewickelt u. dient zur therm. Behandlung der zu bestrahlenden Kranken. (Oe. P. 110 485 vom 1/3. 1927, ausg. 25/8. 1928. D. Prior. 2/3. 1926; 4/2. 1927.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Anode für Gleichrichterentladungsrohren*. Die Anoden bestehen aus mit Kohle überzogenen u. entgasten Metallkernen, z. B. schraubenförmig gewundenem W. Letzteres wird zweckmäßig mit einem kleinen Kohlezylinder bedeckt. Es können auch Metallkerne mit einer Mischung von Kohle u. Bindemittel oder mit einem Graphitsol bestrichen werden. Das Entgasen erfolgt z. B. im Hochfrequenzfeld. (Schwz. P. 126 064 vom 26/4. 1927, ausg. 1/6. 1928. Holl. Prior. 20/5. 1926.) KÜHLING.

Deutsche Glühfaden-Fabrik Rich. Kurtz & Dr. ing. Paul Schwarzkopf G. m. b. H., Berlin-Halensee, und **Paul Schwarzkopf**, Charlottenburg, *Glühkathoden*. Die Glühkathoden gemäß der Erfindung bestehen aus Mo, welches Th gel. enthält. Die Fäden werden durch Red. von Gemischen von MoO₃ u. Th₂O₃ oder Th(NO₃)₃ im Strome von H₂ u. mechan. Verarbeitung der Reduktionserzeugnisse erhalten. Mo löst viel mehr Th als W. Die Fäden gemäß der Erfindung senden Elektronen schon bei 800—1000° aus, während eine den prakt. Bedürfnissen genügende Elektronenaussendung aus Th enthaltenden Wolframfäden erst bei 1500—1800° erfolgt. (Oe. P. 110 418 vom 30/5. 1924, ausg. 25/8. 1928.) KÜHLING.

Dubilier Condenser Corp., Delaware, übert. von: **James V. Capicotto**, Brooklyn, *Glühkathoden*. 95% Pt u. 5% Ir in Form feiner Pulver werden innig gemischt, zu Stäben gepreßt, in BaO, SrO, BaCO₃, SrCO₃ oder Gemische dieser Stoffe eingebettet u. geschmolzen. Nach dem Erstarren der Schmelze werden auf der Oberfläche haftende Erdalkaliverbb. entfernt, die M. von neuem geschmolzen u. nach erneutem Erstarren zu Fäden verarbeitet. Die Erdalkaliverb. ist durch die ganze M. des Metalles gleichmäßig verteilt. Die Fäden sind haltbarer als die bekannten Oxydkathoden u. verbrauchen bei gleicher Elektronenaussendung nur etwa die halbe Strommenge. (A. P. 1 683 064 vom 27/2. 1924, ausg. 4/9. 1928.) KÜHLING.

Harry C. Kremers, Urbana, V. St. A., *Elektrolytischer Gleichrichter*. Der Gleichrichter enthält als filmbildende Elektrode ein seltenes Erdmetall, wie Ce, La o. dgl. oder eine aus seltenen Erdmetallen bestehende Legierung u. eine zweite Elektrode aus Kohle, Pb o. dgl. Als Elektrolyte werden Lsgg. von Ätzalkalien oder alkal. Salzen, z. B. NaOH, KOH, Na₂B₄O₇, Alkaliphosphat o. dgl. verwendet. Auch Lsgg. neutraler

Salze u. von H₃BO₃ sind brauchbar. (A. P. 1 682 846 vom 16/7. 1926, ausg. 4/9. 1928.) KÜHLING.

Jean Billiter, Technische Elektrochemie. Bd. 4. Halle (Saale): W. Knapp 1928. gr. 8^o. 4. Elektrische Öfen. (VII, 302 S.) nn. M. 17.50.

V. Anorganische Industrie.

N. Juschkewitsch, Die Darstellung von Ammoniak auf dem Wege der direkten Synthese. III. Mitt. (II. vgl. C. 1928. II. 928.) Vf. gibt eine Zusammenfassung der in den letzten Jahren, besonders von LARSON, ALMQUIST, CRITTENDEN u. a., angestellten Unterss. über die Wrkg. von Temp., Druck u. Strömungsgeschwindigkeit auf die Menge des aus dem N-H-Gemisch gebildeten NH₃, sowie über die Wirkungsweise der Katalysatoren u. den Einfluß ihrer Zus., von Aktivatoren u. Katalysatorgiften (O₂) auf ihren Wirkungsgrad. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 353—64.) RÖLL.

N. Torsuew, Rationelle Betriebsführung bei der Salpetersäuregewinnung nach Valentiner. Vf. bespricht die Maßnahmen, die nötig sind, um die bei der HNO₃-Darst. nach VALENTINER auftretenden Verluste durch Zers. der Säure in H₂O u. Stickoxyde zu vermindern. Da der therm. Zerfall der HNO₃ bis 150° zu NO₂ u. N₂O₄, darüber zu NO führt, u. die beiden ersteren Gase durch HNO₃ leicht absorbiert werden, empfiehlt es sich, um diese Verunreinigung der Säure zu verringern, die Temp. in der Retorte möglichst schnell über 150° zu treiben, damit die Bldg. von NO₂ u. N₂O₄ hintangewälzt wird. Eine Befreiung der durch diese Gase verunreinigten Säure durch Durchblasen von Luft gibt keine befriedigenden Ergebnisse. Dagegen kann Zuleitung von Luft in genau berechneter Menge in die Retorte von Nutzen sein. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 404—08.) RÖLL.

S. Zabicki, Enteisung der Aluminiumsalze durch RekrySTALLISATION. Es wird versucht, Aluminiumammonialaun durch mehrfache Krystallisation zu reinigen. AlNH₄(SO₄)₂ wurde in W. gel., unter Kühlung mit fließendem W. etwas oberhalb der Sättigungstemp. umgeschüttelt, auf 20—22° abgekühlt u. zentrifugiert. Die Krystalle wurden mit einem Löffel entfernt. Das Ausgangsprod. war mit Eisen verunreinigt entsprechend 2,5% Fe₂O₃, u. zwar mit 42,7% Fe^{II} u. 57,3% Fe^{III}-Salzen bzw. fast 100% Ferrosalz. Die Reinigung war von der Wertigkeit des Fe fast unbeeinflusst. Der Reinheitsgrad konnte nach der dritten Krystallisation nicht wesentlich gesteigert werden. Mit steigender Konz. der Ausgangslsg. wird die Reinigung schlechter. Oberhalb 70% tritt leicht Unterkühlung ein. Mit steigender Rührgeschwindigkeit werden die Krystalle kleiner u. reiner. Optimal kann die Lsg. auf 0,002 Fe₂O₃:100 Alaun bei 86%ig. Ausbeute des gereinigten Alauns gereinigt werden. (Przemysl Chemiczny 12. 77—90. Warschau, Chem. Forschungsinst.) WAJZER.

I. G. Farbenindustrie A.-Ges., Frankfurt a. M., Wasserstoffsperoxyd usw. Man verwendet bei der Herst. von H₂O₂ oder Lsgg., die O₂ abgeben (Perschwefelsäure, Persulfate, Perborate, Na₂O₂), App. aus Ag oder unedlen Massen oder deren Legierungen, die frei von Hg sind, in sehr sorgfältig geblätetern u. hoch poliertem Zustande (E. P. 295 137 vom 16/2. 1927, ausg. 6/9. 1928.) KAUSCH.

P. Askenasy, Karlsruhe, Wasserstoffsperoxyd. Man läßt CO₂ unter Druck auf eine Suspension von BaO₂ mit geringen Mengen HCl oder BaCl₂ einwirken. (E. P. 294 265 vom 21/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1927.) KAUSCH.

Paul Askenasy, Günther Hornung und Rudolf Rose, Karlsruhe i. B., Erzeugung von Wasserstoffsperoxyd aus Bariumsperoxyd durch Umsatz mit Kohlensäure unter Druck in wss. Aufschwemmung, in Ggw. von Salzen nach D. R. P. 452 266, dad. gek., daß dem Reaktionsgemisch HCl bzw. BaCl₂ zugesetzt wird. (D. R. P. 465 763 Kl. 12i vom 24/7. 1926, ausg. 22/9. 1928. Zus. zu D. R. P. 452 266; C. 1928. I. 240.) KAUSCH.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: James W. Schwab, Gulf, Texas, Reinigung von Schwefel. Man verrührt den geschmolzenen (Roh-)S mit fein zerteilter akt. Kohle, trennt alsdann letztere ab u. erhält so reinen gelben S. (A. P. 1 683 731 vom 27/12. 1926, ausg. 11/9. 1926.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: Walter A. Patrick und Ernest B. Miller, Baltimore, Maryland, Schwefelsäure. Man leitet SO₂ u. ein O₂ lieferndes Gas über eine akt. M., bestehend aus einem porösen, harten Gel (SiO₂-Gel), das mit einem Metall (Pt) vergesellschaftet ist. (A. P. 1 683 694 vom 24/5. 1924, ausg. 11/9. 1928.) KAUSCH.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **A. O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvan., *Kontaktschwefelsäure*. Als Katalysator dient ein wenigstens einen nicht SiO₂ enthaltenden Basenaustauscher aufweisender Körper, in dem wenigstens ein katalyt. wirksamer Bestandteil chem. gebunden in austauschbarer oder nicht austauschbarer Form gegebenfalls in Ggw. eines Stabilisators oder die Stabilisation fördernden Stoffe vorhanden ist. V ist hierbei als sehr wirksamer aktiver Bestandteil zu verwenden, ferner Al, Zn, Cr, Be, Sn, Pd, Pt, Ti, Zr, W, Pb, U, Ta, B oder Mo. (E. P. 294 975 vom 23/1. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 3/8. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Flußsäure* aus CaF₂ u. H₂SO₄, 1. dad. gek., daß der CaF₂ in so viel überschüssiger H₂SO₄ suspendiert wird, daß ein in ausreichendem Maße dünnfl. Brei entsteht, u. daß die Umsetzung des CaF₂-H₂SO₄-Gemisches u. das Austreiben der HF durch Einleiten von Wasserdampf ohne Anwendung äußerer Wärmezufuhr bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß das Austreiben der HF in einer Abtreibkolonne erfolgt. (D. R. P. 465 802 Kl. 12i vom 11/6. 1925, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung völlig schwermetallfreier Natriumpyrophosphatpufferlösungen*, dad. gek., daß man in gewöhnlichen Na₄P₂O₇-Pufferlsgg. durch starkes Abkühlen einen geringen Prozentsatz des Na₄P₂O₇ wieder auskrystallisieren läßt u. die Ndd. von den Lsgg. durch Abfiltrieren trennt. (D. R. P. 465 765 Kl. 12i vom 9/6. 1927, ausg. 22/9. 1928.) KAUSCH.

American Potash & Chemical Corp., New York, übert. von: **W. E. Burke** und **H. de Ropp**, Trona Californ., *Borsäure*. Borax wird nach eventueller teilweiser oder ganzer Entwässerung mit H₂SO₄ behandelt u. die H₃BO₃ durch Krystallisation gewonnen. Der zwecks Abscheidung von Na₂SO₄ gekühlten Mutterlauge wird Borax u. W. zugesetzt usw. (E. P. 294 236 vom 7/6. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 22/7. 1927.) KAUSCH.

P. Spence & Sons Ltd., **T. J. I. Craig** und **A. Kirkham**, Manchester, *Kiesel-säure und Titanoxyde*. SiO₂-haltige Rückstände von der Säurebehandlung von zersetzlichen Silicaten (Ton, Bauxit) nach Entfernung von Al₂O₃, Fe₂O₃, Alkalien oder Erdalkalien werden in einer K₂CO₃- oder Na₂CO₃-Lsg. bei etwa 160° u. einem Druck von 80 Pfund gelöst. Die erhaltenen Lsgg. werden durch Einleiten von CO₂ und Zusatz einer NaHCO₃-Lsg. zers., so daß sich flockiges SiO₂ abscheidet. Das TiO₂ bleibt im Rückstande. (E. P. 294 681 vom 28/4. 1927, ausg. 23/8. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kieselsäuresole* von hohem Gehalt an SiO₂ (bis zu 15%) erhält man durch Behandeln eines gereinigten SiO₂-Gels mit wenig NH₃ u. Erhitzen, ohne zu verdampfen. (E. P. 294 264 vom 21/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1927.) KAUSCH.

Soc. Anon. des Charbons Actifs E. Urbain, Paris, *Aktive Kohle* erhält man aus vegetabil. Stoffen, wie Harthölzern, durch Verkohlen dieser unter 600° oder durch Erhitzen von gebrauchter aktiver Kohle bei 500—700° mit verdampftem P, wobei die von der Kohle adsorbierte P zu P₂O₅ oxydiert u. diese durch Waschen entfernt wird. (E. P. 294 214 vom 19/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 20/7. 1927.) KAUSCH.

N. V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam (Erfinder: **J. N. A. Sauer**), *Apparat zum Trocknen und Erhitzen von feinverteiltem Material*. Ein App. zum kontinuierlichen Trocknen u. Erhitzen oder Glühen von fein verteiltem Material (z. B. zur Regenerierung von *Entfärbungskohle*, *Kieselgur*, *Bleicherden* usw.) besteht aus einer Anzahl direkt oder indirekt geheizter Trocken- u. Glühzylinder, einer mechan. Vorr. zur Beförderung des Materials durch die Zylinder u. einem oder mehreren, aus zwei Teilen bestehenden Kondensations- u. Staubsammelbehältern, wobei jeder Teil mit den entsprechenden Glühzylindern durch kurze u. weite Leitungen verbunden ist, die von außen her gereinigt werden können. Durch diese Anordnung wird ein ununterbrochener Betrieb ermöglicht, indem der eine Behälter entleert wird, während der andere zur Auffangung des getrockneten Materials dient. Mit dem App. kann auch eine Vortrocknungseinrichtung verbunden sein, in der ein großer Teil des Gas- u. Fl.-Geh. der zu behandelnden M. vor dem Eintritt in die Glühretorten entfernt u. zu den Kondensatoren geleitet wird. (Schwed. P. 60 613 vom 18/5. 1923, ausg. 20/4. 1926.) RADDE.

R. Battig, Holthausen b. Sodingen, *Wasserstoff*. Die CH₄-Fraktion von der Fraktionierung des Koksofengases wird mittels Dampf u. O₂ in CO₂ u. H₂ übergeführt. Das resultierende Gemisch wird mit W. unter Druck vom CO₂ befreit, dann gekühlt auf —70° zwecks Entfernung des W. u. sodann indirekt mit fl. N₂ oder durch Ver-

dampfung der Gasbestandteile selbst gekühlt u. dabei fraktioniert. Der H₂ wird mit fl. N₂ zwecks Entfernung der letzten Spuren von CH₄, O₂ u. CO behandelt. (E. P. 294 113 vom 14/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 16/7. 1927. Zus. zu E. P. 271 491; C. 1927. II. 1295.) KAUSCH.

Oxydrique Française, Malakoff, Seine, *Wasserstoff*. Man läßt eine kaust. Alkalilsg. mit Si oder Si-Verbb. (Ferrosilicium) unter Druck in einem geschlossenen Generator reagieren. (E. P. 294 150 vom 17/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 18/7. 1927.) KAUSCH.

Gasverarbeitung Ges., Solingen, Westfalen, *Wasserstoff*. H₂, der CH₄ enthält oder solches enthaltendes Rohgas wird nach Entfernung des CO₂ mit fl. N₂ am besten unter Druck behandelt. Der schließlich erhaltene H₂ enthält N₂. (E. P. 294 580 vom 25/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 26/7. 1927.) KAUSCH.

Kokukenkyujo, Tokio, *Wasserstoff*. Die Entzündbarkeit des H₂ u. das Risiko der Explosion im Gemisch mit Luft wird durch Zusatz geringer Mengen einer oder mehrerer Substanzen, die eine theoret. höhere Flammenfortpflanzungstemp. als H₂ aufweisen (Bzl., Toluol, CH₃OH, C₂H₅OH u. andere Alkohole, Äther, Paraffin-KW-stoffe, Methylcyclohexan, Dimethyl- oder Diäthylselenid, Tetramethyl-Sn oder Pb-Verbb.), verringert. CO₂, He₂, N₂ oder andere inerte Gase können dem Gemisch zugesetzt werden. (E. P. 294 958 vom 9/7. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 2/8. 1927.) KAUSCH.

William G. Bjorkstedt, Jamaica, N.-Y., *Verarbeitung Aluminium enthaltender Mineralien*. Zwecks Gewinnung von Al₂O₃ erbitzt man die Mineralien mit (NH₄)₂SO₄ u. bringt dad. das Al in Lsg., worauf man es durch (NH₄)₂SO₃ fällt. (A. P. 1 681 921 vom 26/1. 1927, ausg. 28/8. 1928.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: **Walter A. Patrick** und **Earle H. Barclay**, Baltimore, Maryland, *Wolframoxydgel*. Zu einer Wolframatlsg. setzt man unter Rühren Säure in solcher Menge, daß die Acidität der Lsg. nach der Rk. 0,1—0,5 n ist. Man unterbricht den Säurezusatz, wenn ein Nd. erscheint, bis dieser sich wieder löst beim Umrühren, worauf noch mehr Säure zugesetzt werden kann. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Hydrogel wird gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 683 695 vom 29/3. 1927, ausg. 11/9. 1928.) KAUSCH.

G. H. Hultman, Stockholm, *Chromoxyd bzw. -hydroxyd*. Der nach dem F. P. 552 478; C. 1923. IV. 361 durch Lösen von Ferrochrom in H₂SO₄ u. Ausfällen mit CaCO₃ gewonnene, unl., gipshaltige Cr(OH)₃-Nd. wird durch Waschen mit W. vom Gips befreit, das reine Cr(OH)₃ getrocknet u. daraus evtl. durch Calcinieren Cr₂O₃ gewonnen. Zur Beseitigung der letzten S-Reste wird vorteilhaft an die Waschung mit W. eine mit verd. NH₃ bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. angeschlossen. Das erhaltene reine Cr₂O₃ dient zur aluminotherm. Herst. von metall. Cr. (Schwed. P. 59 186 vom 10/11. 1923, ausg. 21/7. 1925.) RADDE.

E. Baumgartner, Basel, *Chromverbindungen* für Gerb- u. Färbzwecke oder als Rostschutzanstrichmittel erhält man durch Einwirkenlassen einer Cr₂(SO₄)₃-Lsg., die eine Basizität von 66,6 (entsprechend der Formel Cr₂O₃·SO₃) u. eine Konz. von etwa 20% Cr₂O₃ auf ein Alkali, Neutralsalz oder ein Salz einer schwachen Säure (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₃, NaHSO₃, Na-Formiat, Na-Acetat oder Natriummonochromat oder NH₃) aufweist. (E. P. 294 965 vom 2/8. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 2/8. 1927.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

C. N. Schuette und **Chas. G. Maier**, *Der Hochfrequenz-Induktionsofen für chemische Umsetzungen oberhalb 1000°*. Vf. berichten über Erfahrungen beim Gebrauch von 4 Hochfrequenz-Induktionsöfen bei der Untersuchungsstation des Bureau of Mines in Berkeley. Es werden Einzelheiten der Ausrüstung besprochen u. eine Vakuumeinrichtung angegeben. Die Herst. von Tiegeln, insbesondere von solchen aus Quarz u. MgO wird beschrieben; durch schnelle Rotation lassen sich auch „flüssige“ Tiegel aus geschmolzenem Eisen herstellen. Die Dest. von FeO aus Magnetit u. Fe, sowie von reinem FeS wird beschrieben. Weitere Einzelheiten im Original. Besonders hervorgehoben wird die gute Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. 54. 10 Seiten Sep.) KLEMM.

Janet H. Clark, *Wahrscheinlicher Betrag der ultravioletten Strahlung, der in das Innere eines Raumes mit für ultraviolettes Licht durchlässigen Fenstern gelangt*. Vf. hat

nach einem von ihm früher (Amer. Journ. of Physiology 69 [1924]. 200) angegebenen, inzwischen verbesserten indirekten Verf. bestimmt, welcher Bruchteil des auf die Fenster auffallenden ultravioletten Lichtes an einen 5 m von ihnen entfernten Punkt im Innern des Zimmers gelangt, wenn das zu ihnen verwendete Glas für ultraviolettes Licht durchlässig ist. Er findet diesen Bruchteil so klein, daß es keinen Sinn hat, zur Herst. von Fenstern in Schulzimmern oder Büroräumen derartiges Glas zu verwenden, da ein Aufenthalt von wenigen Minuten im direkten Sonnenschein dem Körper ebensoviel ultraviolette Strahlung zuführt, als ein vielstündiger Aufenthalt in den genannten Räumen. (Science 68. 165—66. John Hopkins Univ.) BÖTTGER.

Johannes Fischer, *Geologischer Streifzug in das Gebiet der Tone und Kaoline*. I. Was für geologische Gebilde sind die Tone? II. Wie sind die Tone entstanden? Bericht über die verschiedenen Anschauungen. (Tonind.-Ztg. 52. 1231—33. 1272—74.) SALM.

J. Konarzewski und **B. Kryński**, *Verlauf des Brennprozesses des Tons in Gegenwart von Wasserdampf und Schwefeldioxyd*. Die Entwässerung des Kaolins wird durch Wasserdampf nur bis 550° gegenüber dem trockenen Luftstrom verzögert, durch SO₂ nicht beeinflußt. Die Fe- u. Al-Verbb. können aus dem bei 550—800° gebrannten Kaolin mit HCl in Lsg. gebracht werden. SO₂ wird in kleinen Mengen absorbiert; es entstehen Sulfate von Ca, Mg, Fe u. Al. Der Schwefel kann durch nochmaliges Brennen in oxydierender Atmosphäre entfernt werden. (Przemysl Chemiczny 12. 176—84. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

K. Kamita, und **Asahi Garasu Kabushiki Kaisha**, Tokio, *Glas*. Um das Beschlagen von Glas mit atmosphär. Feuchtigkeit zu verhüten, läßt man ein Gas, das eine Säure (SO₂, SO₃, HCl o. dgl.) enthält, auf die Oberfläche des Gases bei erhöhter Temp. einwirken. (E. P. 294 391 vom 25/8. 1927, ausg. 16/8. 1928.) KAUSCH.

Libbey-Owens Sheet Glass Co., Toledo, V. St. A., *Herstellung von Tafelglas*, bei welcher man die fl. Glasmasse einem Leitkörper zuführt u. an einander gegenüberliegenden Leitflächen desselben nieder- u. am unteren gemeinschaftlichen Ende der Leitflächen zu einer einzigen frei herablaufenden Schicht zusammenlaufen läßt, 1. dad. gek., daß man die fl. Glasmasse einem als Behälter ausgebildeten Leitkörper unterhalb des Glasspiegels zuführt, über die einander gegenüberliegenden Ränder des Behälters über-, an den die Leitflächen bildenden Behälterwänden nieder- u. am unteren gemeinschaftlichen Ende dieser Wandungen zu einer einzigen, frei herabhängenden Schicht zusammenlaufen läßt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, deren Leitkörper 2 einander gegenüberliegende, unten zusammenstoßende Leitflächen hat, dad. gek., daß der Leitkörper einen oben offenen Glashälter mit parallelen Rändern, an die Ränder anschließende Leitflächen u. zwischen den Leitflächen u. unterhalb der Ränder angebrachte Glaszuführungen hat. (D. R. P. 465 520 Kl. 32a vom 12/4. 1925, ausg. 21/9. 1928.) KÜHLING.

Bausch & Lomb Optical Co., übert. von: **Robert J. Montgomery**, Rochester, V. St. A., *Optische Gläser*. Die Gläser enthalten neben Alkali 12—14% käufliches Didymoxyd u. gegebenenfalls geringe Mengen As, Sb u. B₂O₃, aber kein oder eine sehr geringe Menge CaO. Eine bevorzugte Mischung enthält 69,5% SiO₂, 15,8% Na₂O, 0,3% B₂O₃, 12% Didymoxyd, 1,9% Sb₂O₃ u. 0,5% As₂O₃. Die Erzeugnisse blenden gelbes Licht ab. (A. P. 1 681 704 vom 16/4. 1923, ausg. 21/8. 1928.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Doerinckel**, Leverkusen, und **Martin Schliemann**, Elberfeld), *Herstellung von Hohlkörpern durch Schmelzen von Quarz*. (D. R. P. 465 705 Kl. 32a vom 28/11. 1925, ausg. 24/9. 1928. — C. 1928. I. 1086.) KÜHLING.

Thomas Rigby, London, *Herstellung von Zement nach dem Naßverfahren im Drehofen*, 1. dad. gek., daß die schwereren Gutteile, welche durch Schwerkwerk. in der Rauchkammer niederfallen, dadurch fortgeschafft werden, daß sie von der Flüssigkeitsfüllung einer im Ofenkopf unmittelbar unterhalb des Gasaustrittsendes des Ofens angeordneten Kammer aufgenommen werden. — 2. Einrichtung zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der untere Teil der Rauchkammer einen Sumpf bildet, der mit Vorr. zum Durchrühren der Fl. im Sumpf u. mit Ein- u. Auslaß zur Zu- u. Ableitung von Fl. zum bzw. aus dem Sumpf ohne Unterbrechung des Ofenbetriebes versehen ist. — Als Fl. in der Rauchkammer kann Zementrohschlamm dienen. (Kurzes Ref. nach F. P. 602197 vgl. C. 1926. I. 2829.) (D. R. P. 465 681 Kl. 80c vom 24/7. 1925, ausg. 24/9. 1928. E. Prior. 3/12. 1924.) KÜHLING.

Alfred Hugh Gallagher, Chicago, V. St. A., *Beeinflussung der Abbindezeit des Gipses*. Zu Gips werden krystallisierendes CaSO_4 u. mittels alkal. Lsgg. gewonnene Hydrolysisierungserzeugnisse tier. Abfallstoffe, wie Haare, in wechselnden, der gewöhnlichen Abbindezeit angepaßten Mengen gegeben. (A. P. 1 683 539 vom 19/9. 1927, ausg. 4/9. 1928.) KÜHLING.

Franz Günter, Wien, *Kunststeine*. Wasserunl. Bindemittel, wie Asphalt, Pech, Petroleumrückstände u. dgl. werden mittels wss. Lsgg. von Naphthensäure oder naphthensauren Salzen emulgiert, mineral. Füllstoffe zugesetzt, der Überschuß des Emulgierungsmittels entfernt u. der Rest des Emulgierungsmittels mittels Metallsalze in unl. Form zur Abscheidung gebracht. (Oe. P. 110 118 vom 1/12. 1924, ausg. 10/7. 1928.) KÜHL.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. Mittasch, *Über Misch- und Volldünger*. Der Verbraucher soll an Misch- u. Volldünger folgende Anforderungen stellen: Die Einzel Nährstoffe der Mischung sollen ll. bzw. leicht assimilierbar sein, so daß sie die gleiche Wrkg. auslösen, als wenn sie einzeln ausgestreut wären. Die Kernnährstoffe sollen sich im Voldünger im Zustande vollkommener gegenseitiger Durchdringung befinden, damit möglichst jedes Korn alle gleichzeitig enthält. Der absol. Nährstoffgeh. soll möglichst hoch sein. Lagerfähigkeit u. Streufähigkeit müssen jederzeit genügen, desgleichen muß der Voldünger handhabungssicher u. analysenfest sein; schließlich dürfen schädliche Ballaststoffe nicht vorhanden sein. (Ztschr. angew. Chem. 41. 902—16. Ludwigshafen.) GRIMME.

Zygmunt Koehler, *Neue Untersuchungen über die Löslichkeit polnischer Phosphate in Citronensäure*. (Nach Verss. von A. Siegel.) Anwendung der von VORBRODT angegebenen Methode auf die Unters. einiger poln. Phosphate, die keine in 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Citronensäure unl. Bestandteile enthielten. (Przemysl Chemiczny 11 [1927]. 619—24. Krakau, Univ.) WAJ.

Durier und Lenglen, *Über den vorgebliehen Säuregehalt der Superphosphate*. Nach Unters. der Vff. schwankt der Geh. an freier P_2O_5 in den Superphosphaten zwischen 1 u. 5,56%. Eine schädliche Wrkg. im Boden kommt nicht in Frage, da die Bodenbasen absättigend wirken. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 879.) GRIMME.

J. Galland, *Über das Stickstoffproblem*. Die hauptsächlichsten N-Dünger, ihre Wrkg. auf die wichtigen Kulturpflanzen, der Wirkungswert bei genügender Bewässerung u. genügendem CaO -Geh. des Bodens werden besprochen. Angaben über Weltproduktion. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 872—78.) GRIMME.

Charles E. H. Boissevain, *Erfolg der Stickstoffdüngung von Wiesen und Weiden in Holland*. Intensive N-Düngung erhöht die Futterernte von Wiesen u. Weiden u. gestattet eine stärkere Ausnutzung. Bei einer n. Düngung von 95 kg P_2O_5 u. 120 kg K_2O je 1 ha gewährleistet eine Gabe von 50 kg N eine Ernte von 2000 kg Heu, von 80 kg N eine Milchausbeute von 1600 l. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 121—27.) GRI.

S. Holyński, *Über die Möglichkeit der Anwendung aktiver Kohle zur Düngung von Kulturpflanzen*. Im Kulturvers. zeigten mit akt. Kohle gedüngte Weizensamen höheren Geh. an P, N u. K, wahrscheinlich durch eine regulator. Wrkg. der Kohle auf den Verbrauch der Nahrungs- u. Dungstoffe. (Przemysl Chemiczny 12. 190—96. Pulawy, Landw. Hochsch.) WAJZER.

S. Winogradsky, *Über das Bindungsvermögen der Böden*. Unter Bindungsvermögen versteht Vf. die Fähigkeit von Ackerböden mit Hilfe von Mikroorganismen elementaren N zu fixieren. Bestimmend für die Höhe der N-Fixierung sind pH des Bodens, der Basengeh. u. der Geh. an aufnehmbare P_2O_5 . Vf. beschreibt eine Methode, mit der es möglich erscheint, an der Hand mkr. Bilder das N-Bindungsvermögen abzuschätzen u. daraus Schlüsse auf die Ertragsfähigkeit u. das Düngerbedürfnis zu ziehen. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 91—100.) GRIMME.

A. Demolon, H. Burgevin und G. Barbier, *Die Tonkolloide und die Bodenlösungen*. Mit Ca gesätt. Ton gibt beim Auswaschen vorher absorbiertes K oder NH_4 bedeutend leichter ab als Ca-freier oder halbgesätt. Ton. Die durch bestimmte Mengen W. ausgewaschenen Mengen K oder NH_4 sind prakt. konstant, während bei halbgesätt. Ton die ausgewaschenen Mengen ansteigen. Die Verss. sprechen für die Richtigkeit der FREUNDLICHschen Regel. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1646—49.) GRI.

J. H. Schiele, *Die Bodenreaktion und deren Auswirkung auf die Ernährung von Pflanze und Tier*. Bodenversäuerung bedingt eine empfindliche Qualitätsverschlechterung des geernteten Futters, wodurch im Verlauf Schädigungen des Viehs infolge unzulänglicher Zufuhr von lebensnotwendigen Mineralstoffen eintritt. Als Gegenmittel

kommen geeignete Bodenkultur u. Düngung, sowie Beifütterung geeigneter Mineralsalze in Frage. (Praktische Blätter für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz 6. 38—42. München, Sep.) GRIMME.

Ch. Brioux, *Kalkbedürfnis saurer Böden*. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 899—903. — C. 1927. II. 1884.) GRIMME.

René Marcard, *Die Verbesserung der Steppenböden der Gascogne*. Die Steppenböden der Gascogne sind ausgesprochen CaO-arm u. sauer. Jegliche Kultur erfordert eine genügende Kalkung u. die Verwendung physiol. alkal. Düngemittel. Wintersaaten eignen sich nicht zum Anbau. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 868—71.) GRIMME.

J. Wilhelmi, *Die Bekämpfung der Gesundheitsschädlinge*. Abhandlung nach einem in Hamburg auf der Tagung Dtsch. Naturforscher u. Ärzte gehaltenen Ref. Erörtert werden die Arten der *Gesundheitsschädlinge* vom zoolog. Standpunkt, ihre Rolle als Krankheitserreger u. -überträger, u. die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung, unter besonderer Berücksichtigung organisator. Fragen. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 20. 153—74.) JUNG.

Gius. Marzetti, *Kampf gegen die Fliege*. Richtlinien zur systemat. Bekämpfung. (Boll. chim. farmac. 67. 390—92. Siena.) GRIMME.

Böcher, *Die Bedeutung des Kalkstickstoffs für die Unkraut- und Schädlingsbekämpfung*. Kalkstickstoff wirkt auf zahlreiche Unkräuter u. Sauergräser vernichtend, verhindert die Entw. von parasit. Erkrankungen bei den Pflanzen u. vertreibt bzw. tötet Schnecken, Drahtwurm u. ähnliche höhere Schädlinge. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 25. 274—75.) GRIMME.

L. Guyot, *Die Krankheiten der Früchte*. Vf. behandelt die Krankheiten der Früchte wie Äpfel, Birnen, Kirschen usw. u. gibt *Schädlingsbekämpfungsmittel* an. (La Nature 1928. II. 296—300.) BEHRLE.

Ch. Brioux und **A. Richart**, *Blausäure in Lebkuchen. Giftigkeit gewisser Kuchen*. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 904—08. — C. 1928. I. 2125.) GRIMME.

Georges Truffaut, *Bestimmung der Ausnutzbarkeit verschiedener Phosphate auf Grund der Einwirkung auf die bakterielle Stickstoffbindung*. Weitere Vers. unter Benutzung der früher von TRUFFAUT u. BESSONOFF (C. 1927. II. 1506) mitgeteilten Methode ergaben ihre Brauchbarkeit zur Wertbest. von Superphosphat, Dicalciumphosphat, F-arter Thomasmehle u. sogenannter Neutralphosphate. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 890—94.) GRIMME.

V. Vincent, *Messung der Bodenacidität (p_H) durch Inversion von Saccharose*. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 843—48. Finistère. — C. 1927. II. 730.) GRIMME.

Adolf Baumann, Groß-Enzersdorf, Österreich, *Mischdüngemittel*. Von Düngemitteln, welche, wie Superphosphat u. CaO, in unerwünschter Weise miteinander reagieren, wird das eine in W. gel. oder aufgeschlämmt u. die Lsg. bzw. Aufschlammung in Torf o. dgl. aufgesaugt u. erst dann das zweite Düngemittel zugegeben. (Oe. P. 110 254 vom 14/10. 1926, ausg. 25/7. 1928.) KÜHLING.

Hermann Kaserer, Wien, *Aufbereitung von Stallmist, Sauerfutter u. dgl.* Die Ausgangsstoffe werden zerkleinert, mit W., Jauche, Abw., Salzlsgg., bei Futter mit Molke, Schlempe, Melasse o. dgl. getränkt, schließlich von überschüssiger Fl. durch Pressen befreit u. in der Düngergrube oder im Silo gestapelt. (Oe. P. 110 536 vom 27/2. 1926, ausg. 10/9. 1928.) KÜHLING.

Tobacco By-Products and Chemical Corp., Louisville, Kentucky, übert. von: **Edwin Cox**, Richmond, Virginia, *Verfahren zur Bestimmung des Nicotingehaltes in Schädlingsbekämpfungsmitteln*. Die organ. Verunreinigungen werden nach dem Ansäuern mit einer festen Säure, die zur Bldg. komplexer Salze mit anorgan. Metallsäuren befähigt ist (2—3 g Oxalsäure), durch Zusatz von 3—10 g WO₃ für 50 ccm der Tauchlösung ausgefällt u. dann die Lsg. mit einer *Silicowolframsäurelsg.*, enthaltend 0,877 g SiO₂·12 WO₃ auf 100 ccm W., von der 1 ccm einem mg Nicotin entspricht, titriert. (A. P. 1 678 636 vom 30/1. 1925, ausg. 31/7. 1928.) RADDE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Kjell Lund, *Über die Einführung der selektiven Flotation in Sulitelma*. (Teknisk Tidskr. 58. Bergvetenskap 65—71.) W. WOLFF.

Kirmse, *Einfluß der Flotation auf die Entwicklung der Metallurgie des Kupfers, des Bleies und des Zinks*. Die bekannten Fortschritte in den erzeicheren Ländern

Kanada, Vor. Staaten, Mexiko u. Australien werden besprochen u. auch auf die Umstellung der Apparaturen wird hingewiesen. (Metallbörse 18. 2052. Hamburg.) WILKE.

J. E. Holgate und **R. R. F. Walton**, *Hochofenpraxis in Natal*. Ergänzend zu dem Auszug von C. 1928. I. 2448 ist noch folgendes mitzuteilen: Das beschriebene Hochofenwerk der **Union Steel Corp.** ist zurzeit die einzige Anlage in Südafrika u. begann ihre Tätigkeit 1913 mit der Darst. von Stahlprodd. aus Stahlabfällen. Da in den letzten Jahren die zur Verfügung stehenden Abfälle nicht ausreichten, mußte die Erzeugung von Roheisen auf wirtschaftlicher Grundlage aufgenommen werden. Zurzeit stellen die Stahlwerke Schienen, Stahlblöcke, Drähte, Räder u. dgl. her, die Stahlgießerei versorgt die Eisenbahnen u. Goldbergwerke. In nächster Zeit soll ein Stahlröhrenwerk, sowie ein Stahlwalzwerk in Betrieb genommen werden. Die Anlage in New Castle versorgt heute alle Gießereien in Südafrika mit Gußeisen. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 209—34. Now Castle, Natal.) WILKE.

J. E. Holgate, *Die Roheisengewinnung in Natal*. Diskussion über den C. 1928. I. 2448 wiedergegebenen Vortrag. (Journ. South African chem. Inst. 29. 2—5.) WILKE.

V. Harbord, *Ein Vergleich der wichtigsten Verfahren zur Reinigung von Hochofengasen*. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 235—73. — C. 1928. II. 104.) WILKE.

Carl W. Peirce, *Warum Kippöfen besser sind*. Mit dem Kippen ist es möglich, vorkommendenfalls einen großen Teil einer unerwünschten Schlacke zu entfernen u. dann eine neue durch Zusatz von gobrauntem Kalk herzustellen. Dies kann gemacht werden, ohne daß die Schlacke zu schwer u. viscos wird u. die Kochwrkg. verhindert, die bei der Stahlherst. so wichtig ist. Beim feststehenden Ofen macht der langsame u. harte Abstich oft große Schwierigkeiten, was beim Kippen ebenfalls vollkommen fortfällt, so daß hier in einem engeren Temperaturbereich gegossen werden kann als sonst, was für den Guß sehr wertvoll ist. Auch die anderen noch erwähnten Vorteile ergeben alle ein mehr gleichmäßiges Prod., größeren Durchsatz u. eine größere Ökonomie bei der Herst. (Iron Age 122. 693—94. Mansfield, Ohio.) WILKE.

—, *Eisenarsenide. Anwendung bei Schmelzverfahren*. Die Anwendung spielt eine kleine, aber wichtige Funktion beim Hochofenschmelzen komplexer Mischungen von Nichteisenmetallen. As ist ein flüchtiges Metall u. kann nicht in elementarer Form zugesetzt werden, sondern nur in einer gegen Hitze verhältnismäßig beständigen Form. Es gibt mehrere Eisenarsenide u. gemischte Arsenide, deren Auswahl danach geschieht welche Klasse von Antimoniden angegriffen werden soll u. wie hoch der zu lösende Fe-Geh. ist. In den Schmelzverff. wird Eisenantimonid in Eisenarsenid übergeführt u. das wertvolle Sb in Freiheit gesetzt. Dieses Sb legiert sich mit dem amwesenden Pb u. bildet eine Sb-Pb-Verb., u. verbindet sich auch mit Sn, nur nicht mehr mit Fe, da das letztere As enthält. Die Eisenarsenide zeigen in diesem Falle keine Neigung zum Legieren u. lösen einfach Fe zur Bldg. eines niedrigeren Arsenids. Wird der Ofen richtig geführt, so hat As wenig Gelegenheit, sich zu oxydieren oder zu verflüchtigen. Eisenarsenide werden selten gekauft, da sie als Nebenprod. bei anderen Schmelzverff. abfallen. Dieselben Arsenide werden immer wieder benutzt, bis sie kein Fe mehr lösen u. keine stabile Legierung bilden können. (Chem. Trade Journ. 83. 207.) WILKE.

—, *Herstellung von Manganstählen im Elektroofen*. Für die erfolgreiche Herst. von austenit. Mn-Stählen ist stets das Verhältnis, in dem der C zum Mn bzw. zum Mn u. Si steht, von Wichtigkeit. Hieraus ergibt sich eine gewisse Standardanalyse, die ganz allgemein angenommen wird: weniger als 1,10% C, 11,5—13,5% Mn, weniger als 0,60% Si, weniger als 0,065% P u. weniger als 0,020% S. Es wird dann der Verlauf einer einzigen Charge, die in einem bas. 7 t-Héroultofen erschmolzen wurde, beschrieben. (Metallbörse 18. 2050—51.) WILKE.

Thomas Swinden und **P. H. Johnson**, *Chromstahlschienen*. Die verschiedenen Maschinen zur Prüfung der Abnutzung von Schienen u. Rädern geben nicht den richtigen Aufschluß über die komplizierte Natur der physikal. Werte. Sie berücksichtigen auch nicht die Verhältnisse des Betriebes in vollem Umfange. Bei Stahlschienen kann man richtige Aufschlüsse erhalten, wenn man jahrelang die Schienen im Eisenbahnbetrieb beobachtet u. die Belastung u. die Profile ermittelt. Es werden dann Beobachtungen solcher Art an den 1913 in England eingeführten Cr-Stahlschienen mitgeteilt. Die allmähliche Entw. des Verkehrs führte zu immer härterem Material u. insbesondere mußte die Steigerung des C-Geh. berücksichtigt werden. Die Schienen sind dort angebracht, wo stärkere Belastung u. Abnutzung in Frage kommen. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 611—37. Sheffield u. Derby.) WILKE.

W. H. Hatfield, *Hitzebeständige Stähle. II. Mechanische Eigenschaften.* (Journ. Iron Steel Inst. 117. 573—610. — C. 1928. II. 105.) WILKE.

G. Kurdjumow und **E. Kaminsky**, *Röntgenstrahlenuntersuchungen über die Struktur abgeschreckter Kohlenstoffstähle.* FINK u. CAMPBELL (C. 1926. II. 639) u. SELJAKOW, KURDJUMOW u. GOODTZW (C. 1928. I. 153) haben in abgeschrecktem C-Stahl eine raumzentrierte tetragonale Struktur mit dem Achsenverhältnis c/a 1,03—1,06 entsprechend dem C-Geh. gefunden. HONDA (C. 1928. I. 1701) beobachtete diese Struktur nur auf der Oberfläche des Probestückes, während innen eine kub. Struktur nachgewiesen wurde. Vf. haben eine große Anzahl C-Stähle mit 0,64—1,44% C mittels Röntgenstrahlen untersucht. Die Probestücke waren 10·10·15 mm; Abschrecktemp. 1000—1100°. Nach den Unters. besteht die tetragonale Struktur auch in einer Tiefe von 5 mm. Die Länge der c -Achse wächst u. die der a -Achse fällt mit steigendem C-Geh. Der Stahl mit 1,03% C hat ein konstantes Achsenverhältnis bei 900°, 1100° u. 1300° Anfangstemp. (1,041—1,045). Beim Stahl mit 0,91% C beginnt das Fallen des Achsenverhältnisses bei 850°. Die Linien der tetragonalen Struktur sind bei Abschrecktemp. von 900° u. tiefer verwischer als bei höheren. Es ist sehr wahrscheinlich, daß HONDAS β -Martensit, in dem SEKITO die Parameteränderung durch Entfernung der Linie (110) untersuchte (C. 1928. I. 2868), eine Mischung tetragonaler Krystalle mit verschiedenen kleinen Achsenverhältnissen ist. (Nature 122. 475—76. Leningrad, Physikal.-chem. Labor.) WILKE.

Iron and Steel Institute, *Zweiter Bericht über die Heterogenität von Stahlblöcken.* Der vom IRON AND STEEL INSTITUTE eingesetzte Ausschuß wurde seit dem 1. Bericht im Mai 1926 erweitert u. besteht zurzeit aus 15 Mitgliedern. Die Eig. der untersuchten Stahlblöcke waren stark durch die verwendete Gußform beeinflusst. Für jede Art von Stahlblöcken gibt es eine günstigste Gußform. Die für einen bestimmten Zweck günstigste Gußform kann nicht genau angegeben werden, so lange man nicht die Erstarrungserscheinungen vollständig kennt. Die untersuchten Gußformen bestanden alle aus Gußeisen, das den Anforderungen an die physikal. Eig., Lebensdauer u. Billigkeit gut entspricht. Die Gußform hat zunächst die Aufgabe, als Behälter für den geschmolzenen Stahl zu wirken, dann Wärme aus dem geschmolzenen Stahl aufzunehmen u. von seiner Oberfläche abzuleiten. Bei der Konstruktion der Gußform muß man berücksichtigen, daß der Stahlblock möglichst frei von Hohlräumen sein muß, er muß sich leicht bearbeiten lassen, schwache Stellen sollen möglichst nicht auftreten. Neben anderen sind auch die Saigerungen zu berücksichtigen. Die Saigerung hängt nicht nur von der chem. Zus. des Stahls ab, sondern auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Für die Heterogenität ist auch das Herstellungsverf. von Bedeutung. Einen großen Einfluß haben Oxide, Silicate, S, P u. a., sowie Gase. Der Ausschuß betont besonders die Bedeutung der Best. u. Kontrolle der Temp. des fl. Stahls. Die Eig. der Stahlblöcke werden durch die Gießtemp., sowie die Geschwindigkeit des Gießens stark beeinflusst, was an Beispielen gezeigt wird. Die Unters. erstreckten sich dann auf den Einfluß von Ni, Ni u. Cr, Ni, Cr u. Mo auf die Eig. der Blöcke. Die Abweichungen im Geh. an C, S u. P in den verschiedenen Teilen der Blöcke sind um so größer, je größer die Blöcke sind. Anwesenheit von Ni u. Cr scheint die Neigung zu Saigerungen zu verringern. Die Saigerung von Ni ist von der gleichen Größenordnung wie die von Mn in einfachen C-Stählen. Mo zeigt deutliche Neigung zur Saigerung. Der Ausschuß gibt zum Schluß einen vorläufigen Bericht über die von DESCH u. ANDREW durchgeführten Unters. Wegen der vielen Einzelheiten muß auf den Bericht hingewiesen werden. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 401—571.) WILKE.

Masuhio Suzuki, *Eine Abnutzungsuntersuchung von Kohlenstoffstählen.* Zur Unters. der relativen Abnutzung der Stähle ist ein neuer App. entworfen worden u. die relative Abnutzung durch ausgedehnte Messungen an schwed. C-Stählen mit verschiedenen C-Gehalten u. Strukturen erforscht worden. Dabei wurde auch die Summe der relativen Abnutzung zweier schleifender Substanzen für gewalzte, angelassene, sorbit-, troostit-, u. Martensitstrukturen festgestellt. „Relative Abnutzung“ wird vom Vf. definiert als der Abnutzungsbetrag durch Arbeitseinheit je Flächeneinheit einer Substanz in bezug zu einer anderen Substanz. „Standard Abnutzung“ ist der Abnutzungsbetrag durch Arbeitseinheit je Flächeneinheit einer Substanz in bezug auf eine gegebene Standardsubstanz. Wie bei der Arbeit von HONDA u. YAMADA (C. 1925. II. 1092) wurden die Verss. bei möglichst konstantem Reibungskoeffizient ausgeführt. 6 untereutektoide Stähle mit 0,11, 0,22, 0,34, 0,49, 0,69 u. 0,88% C wurden benutzt. — Bei gewalzten u. Martensitstrukturen wächst der relative Verschleiß des wirksamen

Stückes etwa in linearer Beziehung mit dem C-Geh., während beim passiven Stück zuerst ein geringes Anwachsen u. nach Erreichung eines Maximums ein rascher Fall einsetzt, das Fallen wird mit steigendem C-Geh. des wirksamen Stückes größer. Bis zu 0,4% C beim aktiven Stück wächst die Summe der beiden relativen Verschleißzahlen allmählich mit sich erhöhendem C-Geh. des passiven Stückes; über 0,4% C wird die Summe zuerst etwas höher u. fällt später stark, wenn der C-Geh. des wirksamen u. des passiven Stückes wächst. Der Betrag der relativen Abnutzung ist bei Stählen mit gleichem C-Geh. fast konstant; der Wert dieser Konstante verändert sich mit dem Reibungskoeffizienten parabol. — Der relative Verschleiß für die Sorbit-, Troostit- u. Martensitstrukturen ist im ganzen dem für gewalzte u. angelassene Strukturen analog, nur sind bei Troostit u. Martensit einige qualitative Unterschiede. Beim Martensit erreicht die relative Abnutzung des passiven Stückes ein Minimum, wenn der C-Geh. etwa 0,7—0,8% beträgt, ganz gleich wie hoch der C-Geh. des wirksamen Stückes ist u. beim wirksamen Teil ebenfalls, wenn der C-Geh. etwa 0,7—0,8% ist. Die Summe der relativen Abnutzungen erreicht beim Martensit ein Minimum, wenn der C-Geh. des passiven Stückes 0,7—0,8% beträgt, ganz gleich, wie hoch der C-Geh. des akt. Stückes ist. Beim Troostit liegt die Schwankung des relativen Verschleißes mit dem C-Geh. zwischen denen der angelassenen u. Martensitstrukturen. Ein wichtiges Gesetz betreffend der relativen Abnutzung w_{nm} u. der Standardabnutzung w_{Nm} u. w_{Nn} ist gefunden worden: $w_{nm} = K \cdot w_{Nm} / w_{Nn} = a \mu^2 \cdot w_{Nm} / w_{Nn}$. a ist eine Konstante, die nur von der Eig. der beiden verschleißenden Substanzen abhängt, sie hat folgende Werte: gewalzte Struktur $13,4 \cdot 10^{-3}$, angelassen $12,6 \cdot 10^{-3}$, Sorbit $10,5 \cdot 10^{-3}$, Troostit $6,3 \cdot 10^{-3}$ u. Martensit $1,9 \cdot 10^{-3}$ mg. w_{Nm} ist die spezif. Standardabnutzung der Substanz m in bezug auf die gegebene Substanz N , w_{Nn} ist die spezif. Standardabnutzung der Substanz n in bezug auf die gegebene Substanz N , w_{nm} ist der relative Verschleiß einer Substanz m in bezug auf n . μ ist der Reibungskoeffizient. Folgende Beziehung besteht zwischen der Konstante a u. der SHORESchen Härtezahl h bei Martensit-, Troostit-, Sorbit- u. angelassener Struktur $a = [A - B(h - C)^2]$. Für 0,34% C ist $a \times 10^3 = 12,6 - 4,3 \cdot 10^{-3}(h - 25)^2$. Alle Zahlen bleiben gleich, nur der Wert von C ändert sich mit 0,49%, 0,69% u. 0,88% C von 25 auf 29,33 u. 36. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 17. 573—638. Tokyo, Jap. Gov. Rys.)

WILKE.

H. J. Tapsell, *Die Ermüdungseigenschaften von Stahl mit 0,17% Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen mittleren Zugspannungen*. Die Vers. wurden mit einer HAIGH-Maschine durchgeführt, die 2400 Umdrehungen in der Min. macht. Die Ermüdungsgrenzen wurden bei verschiedenen Zugspannungen u. Temp. bis zu 500° ermittelt unter Zugrundelegung der bei 10⁷ Touren erzielten Festigkeit. Die prakt. Auswertung der erhaltenen Ergebnisse hängt sehr von der richtigen Interpretation ab. Hierzu ist eine genaue Kenntnis der Fließgrenze bei verschiedenen Temp. erforderlich. Folgende Schlußfolgerungen zieht Vf.: Bei Temp. über 300° scheint die Ermüdungsgrenze von der Geschwindigkeit der Wechselbeanspruchung abhängig zu sein. „Sichere“ Zugbereiche können bei 2400 Umdrehungen je Min. u. 10⁷ Touren angewandt werden, bei denen die obere Zuggrenze höher ist als die Bruchspannung beim Zug. Solch ein obgleich „sicherer“ Festigkeitsbereich wird keine allgemeine prakt. Bedeutung haben, da sich Schwierigkeiten mit dem Materialfluß ergeben. Bei Temp. bis zu 200 u. 250° ist die prakt. Ermüdungsgrenze bei verschiedenen Zugspannungen von der stat. Proportionalitätsgrenze abhängig. Für Temp. bis zu 200° ändert sich die prakt. Ermüdungsgrenze nicht merklich. Oberhalb 200° ist die prakt. Ermüdungsgrenze abhängig von der geeigneten Prüfspannung, die den Platz des Fließpunktes oder von der Proportionalitätsgrenze einnimmt. Das zur Unters. herangezogene Material hatte folgende Zus.: 0,174% C, 0,130% Si, 0,018% S, 0,025% P, 0,685% Mn, 0,061% Ni. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 275—94. Teddington, National Physical Labor.)

WILKE.

W. E. Woodward, *Die schnelle Normalisierung von überrecktem Stahl*. Von den im 1. Teil dieser Arbeit benutzten Probestücken hatten alle 0,16% C, 0,385% Mn, eine Spure Si, 0,036% S, 0,041% P u. 0,960% Ni. Sie wurden mittels Durchschickung sehr großer Gleichströme normalisiert. Die bemerkenswerteste Feststellung in Verb. mit der elektr. Erholung des Stahles ist die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse u. die Schnelligkeit, mit der die Probestücke ihre vollständige Elastizität wiedererhielten. Die Wiederherst. wurde auch durch das gewöhnliche Normalisierungsverf. in einem elektr. Widerstandsofen ausgeführt, aber die Ergebnisse waren nicht so gleichmäßig u. die Probestücke bildeten leicht Zunder. Nachdem die Probestücke eine bestimmte

Dehnung erhalten hatten, wurden sie wieder normalisiert, indem man einen Strom bis zu 600 Amp. durchschickte. Die Zeit bis zur Erreichung des A_{C_3} -Punktes schwankte je nach der Stromstärke zwischen 4 Min. 30 Sek. u. 3 Min. 40 Sek. Nach dieser Behandlung hatte der Stahl trotz Überreckung in sehr kurzer Zeit seine elast. Eigg. wiedererhalten, wenn der Strom, der durch das Material ging, dieses über den Rekristallisationspunkt erwärmte. Auch die Ermüdungsfestigkeit mit einem ähnlichen Überreckungsgrad kann vollständig auf diese Weise wiederhergestellt werden. Im 2. Teil der Arbeit werden ähnliche Verss. mit Wechselstrom behandelt. Dabei wurden 3 C-Stähle mit 0,15%, 0,31% u. 0,48% C benutzt. Auch in diesem Falle konnten die elast. Eigg. trotz Überreckung wiederhergestellt werden, wozu 3 Min. notwendig sind. Um vollständig gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, muß man die Normalisierung mit Gleichstrom durchführen; für prakt. Zwecke genügt es, Wechselstrom zu verwenden. In beiden Fällen kann die Korngröße genau kontrolliert u. in sehr kurzer Zeit verfeinert werden. Es sind Verss. im Gange, um den Einfluß der Zeit u. der Erwärmungsgeschwindigkeit auf die Wiederherst. der elast. Eigg. überrecker Stähle festzustellen. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 661—72.) WILKE.

M. G. Corson, *Die Gleitebenen-Härtetheorie*. Die Theorie erklärt noch nicht genügend den Fall, wo ein bei höheren Temp. im anderen Bestandteil l. Teil bei tieferen Temp. sich ausscheidet. Es wird die Frage der Schnelligkeit der Ausfällung u. des Wachstumes der ausgeschiedenen Phase behandelt. Um ein Metall in genügender Weise zu härten, müssen wir in der Lage sein, einerseits die Ausfällung zu kontrollieren u. andererseits die gesamte 2. Phase zu einer solchen Anzahl u. Größe der Teilchen zu bringen, um den gewünschten Effekt unter üblichen Bedingungen der Alters- oder Wärmehärtung zu erreichen. Von diesem Gesichtspunkt aus unterscheidet Vf. 6 Fälle. Dabei ordnet er die Erscheinung des gelegentlichen Brechen, das α -Cu-Legierungen, die mehr als 15% Zn, 5% Sn oder 6% Al enthalten, eigentümlich ist, seiner 6. Gruppe zu, deren Kennzeichen schnelles Ausfällen u. Kornwachstum außerhalb jeder Kontrolle ist. Einen anderen Gesichtspunkt hat man, wenn man die Änderungen in den Dimensionen u. in der ausgeschiedenen Phase, die bei den Temperaturänderungen auftreten, als Grundlage nimmt. Dabei werden vom Vf. wiederum 3 Fälle unterschieden. (Mining and Metallurgy 9. 304—06. Jackson Heights [N. Y.]) WILKE.

A. L. Norbury und T. Samuel, *Die Erholung und das Einsinken oder Aufbauchen des Materials beim Brinellversuch und die Wirkungen dieser Faktoren auf die Beziehung zwischen Brinell- und einigen anderen Härteprüfungen*. Das Einsinken oder die Erhöhung des Materials rund um die Eindruckstelle bei der Brinellprüfung hat für jedes Material einen bestimmten Wert, der unabhängig von der Größe des Eindrucks ist, wenn man ihn in % der gemessenen Eindringtiefe ausdrückt. In Gußmaterial beträgt die Eindringtiefe etwa 30%, in geglühten u. getemperten Stählen die Erhöhung etwa 10% u. in kalt bearbeiteten Materialien etwa 30%. Drückt man die Härte nach der Formel von MEYER aus, $P = a d^n$, wobei P die Belastung in kg, d den Durchmesser des Eindrucks in mm u. a u. n 2 Konstanten bedeuten, die von der Zus. u. dem Zustand des Materials abhängen, dann verändert sich der Wert von n in dieser Formel mit der Größe der Einbeulung oder der Aufbauchung. Austenit. Manganstähle gehorchen nicht dieser Formel. Bei über 6 mm betragenden Eindrücken mit der 10-mm-Kugel nimmt der Wert von n zu. Die Eindringtiefe bei verschiedener Belastung ist nicht genau proportional der Belastung, wie oft angegeben wird. Der AMSLERSche Tiefenmesser mißt die Tiefen von der ursprünglichen Oberfläche des Eindrucks u. gibt deshalb Unterschiede von $\pm 30\%$, wenn die Brinellzahl aus der angegebenen Tiefe u. nicht aus dem Durchmesser berechnet wird. Man kann jedoch die Durchschnittswerte aufzeichnen u. mit einer Kurve die abgelesenen Amslertiefen in Brinellzahlen umwandeln u. erhält dann die gegebenen Werte für geglühte u. getemperte Stähle. Die an Eindrücken verschiedener Größe gemessene Abflachung gibt bei einem bestimmten Material einen konstanten Wert, wenn man sie mit dem Durchmesser multipliziert u. mit der Tiefe des Eindrucks dividiert. Im allgemeinen nimmt die Abflachung mit der Brinellhärte zu. Einige abnorm elast. Materialien, z. B. Vulkanit, geben jedoch außergewöhnlich hohe Werte, während k. gehämmerte Materialien höhere Werte als den Durchschnitt geben. In gleicher Weise erhält die elast. Erholung des Materials nach Entfernung der Belastung einen konstanten Wert, wenn man ihn mit dem Durchmesser multipliziert u. mit der Tiefe des Eindrucks dividiert. Die Werte der elast. Erholung sind im allgemeinen den Brinellzahlen proportional, aber einige Materialien geben sehr hohe Werte. Die Skleroskop-

u. Pendelprobe ist in hohem Grade von der elast. Erholung des untersuchten Materials abhängig. Die Kegelprüfung ist am besten mit der Brinellprüfung vergleichbar, wenn der richtige Eindruckswinkel angewandt wird. (Journ. Iron Steel Inst. 117. 673—87. Swansea, Univ. Coll.) WILKE.

W. Rohn, *Technische Eigenschaften der im Vakuum geschmolzenen Metalle*. Für die techn. Möglichkeit der Vakuumschmelze ist es wichtig, Verff. zu finden, um die Zustellung ganz trocken durchzuführen. Fortschritte sind hier erzielt worden, durch Zustellung aus trockenem, sandigem, feuerfestem Material, das während des Betriebes sinterungsfähig ist. Für Tiegel sind die Verhältnisse der trockenen Zustellung leichter zu erreichen, aber die techn. Vakuumschmelze mit Tiegelöfen ist zu kostspielig. Nur mit großen Einheiten kann man hoffen, mit wirtschaftlichem Erfolg die Vakuumschmelze zu betreiben. Es werden hierauf die Eig. einzelner im Vakuum hergestellter Metalle u. Legierungen behandelt. (Metallbörse 18. 2052—53. Frankfurt a. M.) WIL.

Colin G. Fink und **Walter G. King jr.**, *Nickelspiegel nach der Nickelcarbonyl-methode*. Um Dewarflaschen usw. mit einem Spiegelbelag zu versehen, ohne dabei W. oder wss. Lsgg. zu benutzen, schlagen Vff. die Zers. von Ni(CO)₄ vor. Die erzielten Spiegel sind etwas dunkler als Ag-Spiegel, reflektieren aber ebensogut. Die Bedingungen zum Erzielen eines guten Ni-Spiegels sind: Gleichmäßiges Erhitzen (Luftbad), am besten auf 180—200°; dabei wird ein sehr gutes Vakuum hergestellt. Sobald alles gleichmäßig h. ist, läßt man pl ö t z l i c h reinen Ni(CO)₄-Dampf zu; dabei müssen O₂, Cl usw. sorgfältig ferngehalten werden, da sonst der Spiegel dunkler wird. Die erhaltenen Überzüge haften sehr fest u. sind sehr widerstandsfähig. Sie leiten ausgezeichnet u. können als Grundlage zur Elektroabscheidung von Cr, Cu usw. dienen. Außer Glas lassen sich auch andere Materialien, z. B. Porzellan, Stahl, Al usw. vernickeln. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 4 Seiten Sep.) KLEMM.

E. M. Baker und **E. E. Pettibone**, *Stahlanoden für das elektrolytische Verchromen*. Stahlanoden werden oft in Chromierungsbädern benutzt. Vff. zeigen, daß der Angriff auf Fe-Anoden stark von dem C-Geh. abhängig ist: je mehr C, um so größer die Korrosion. Dementsprechend wird Elektrolyteisen am wenigsten angegriffen. Der Angriff ist bei allen Eisensorten, auch bei Elektrolyteisen, am größten für frische Elektroden, beim Gebrauch nimmt die Angreifbarkeit ab. Das Verhältnis von dreizehnschwertigem Cr in der Badfl. ist bei allen Fe-Sorten nahezu das gleiche. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 4 Seiten Sep.) KLEMM.

F. Tödt, *Korrosion und Reststrom*. I. Mitt. *Die Bedeutung des Reststromes für die Metallauflösung*. Gegenüber den Verss., die elektrochem. Deutung der Korrosion nur als Überspannungsproblem (vgl. z. B. THIEL, C. 1927. II. 2105) zu behandeln, wird betont, daß für die Korrosion gel. O₂ die Hauptrolle spielt. Mißt man die Stromstärke, die entsteht, wenn man verschiedene Metallpaare in eine Lsg. von 1/10-n. HCl bzw. Na(CH₃·CO₂)—CH₃·CO₂H-Lsg. (pH = 4,62) taucht, so zeigt sich, daß Elektrolytbewegung die Stromstärke erhöht; diese ist ferner unabhängig von der Oberfläche des unedlen Metalles, stark abhängig von der Größe der Oberfläche des edlen Metalls; dagegen ist die Stromstärke unabhängig von der Überspannung. Der starke Einfluß des Röhrens weist auf einen entscheidenden Einfluß des gel. O₂, der an der Kathode den H₂ depolarisiert; z. B. nahm beim Auskochen der Lsg. u. Bedecken mit Paraffin die Auflösung nahezu ganz ab, nach Zerstoßen der Paraffinschicht ging sie wieder auf den n. Wert. Beim Einleiten von Luft bzw. O₂ nahm sie stark zu. Vergrößerte man die Oberfläche des edleren Metalls, so nahm die Stromstärke zu, Glühen der platinieren Elektrode verminderte sie. Die Auflösung des unedlen Metalls folgt dem FARADAYschen Gesetz, d. h. es wird nur soviel gel., wie der beobachteten Stromstärke entspricht. — Auch die Befunde anderer Autoren (WHITMANN u. RUSSEL, EVANS, LIEBRICH u. WIEDERHOLT, BAUER, WARBURG) lassen sich durch Sauerstoffrestströme erklären. Die Fähigkeit, als Sauerstoffkatalysator zu wirken, wurde bei Cu, Pb, Pt, As, Cd u. C festgestellt; es scheint sich hierbei um eine allgemeine Eig. der Leiter I. Klasse zu handeln.

II. Mitt. *Die Bedeutung des Reststromes für die Metallabscheidung*. In Fortsetzung von Verss. von OVERBECK (Ann. d. Phys. 1887) wird festgestellt, daß beim elektrolyt. Auftragen von Cd (Zn u. Cu) auf Pt schon sehr geringe Schichtdicken genügen, um das Potential des Cd zu erzeugen. Nach einer gewissen Zeit nehmen die Potentiale wieder den Wert des Pt an. Es ergibt sich aus der vorstehenden I. Mitt., ohne weiteres die Erklärung, daß nämlich infolge Wrkg. von gel. O₂ Auflösung des unedlen Metalles erfolgt. Besonders beweisend hierfür ist einmal, daß die Stromdichte für die Menge

des aufgetragenen Cd u. damit für die Zeit, während der das Cd-Potential bestehen bleibt, die entscheidende Rolle spielt; unterhalb einer Stromdichte von $5 \cdot 10^{-5}$ Amp. gelang es bei der Anordnung des Vf. überhaupt nicht, Cd abzuscheiden. Des ferneren kann man mit künstlichen „Lokalelementen“ die Stromdichten bestimmen u. mit den Grenzwerten vergleichen, bei denen eben keine Abscheidung mehr erfolgt; es ergab sich Übereinstimmung. Auch wenn man Cd auf Pt aufschmolz u. — nach an Lokalelementen bestimmten Vergleichsstromdichten — die Zeit bis zur vollendeten Auflösung u. damit bis zum Verschwinden des Cd-Potentials berechnete, erhielt man Übereinstimmung mit dem Versuch. — Für diese Messungen hat Vf. mit **W. Thrun** eine Röhrenbestanordnung zur stromlosen EK.-Messung konstruiert, die sich dadurch von den bisherigen Röhrenvoltmetern unterscheidet, daß sämtliche Schwankungen der Röhre automat. kompensiert sind u. der Meßbereich erweitert wird, ohne die Gitterruhespannung zu ändern. (Ztschr. Elektrochem. 34. 586—91. Charlottenburg.) **KLEMM.**

Roger H. Lueck und **Harold T. Blair**, *Korrosion in der Zinnkanne*. I. Die elektrochemischen Beziehungen von Eisen und Zinn. Es werden die Faktoren untersucht, die die Korrosion von verzinnnten Eisengefäßen mit Früchten usw. bedingen. In sauren Lsgg. wird Fe durch Sn geschützt, denn Fe, das zunächst Anode ist, wird — entgegen der Stellung in der Spannungsreihe — sehr bald Kathode u. zwar deshalb, weil Sn eine viel höhere Überspannung besitzt als Fe. Dagegen wird Sn durch Fe nicht geschützt, sondern Sn löst sich bei Ggw. von Fe schneller als ohne Fe. Sorgt man dafür, daß die Überspannung verursachende Beladung mit einem Wasserstoff-Film entfernt wird — z. B. durch O_2 — dann wird Sn wieder weniger anod. Im System Cd/Sn zeigen sich ähnliche Erscheinungen nicht, da beide ungefähr die gleiche Überspannung haben. In der eben skizzierten Weise verhalten sich die meisten farblosen Früchte. Bei einigen roten Früchten findet man dagegen eine unerwartet starke Korrosion. Vf. nehmen an, daß diese roten Früchte schwache Oxydationsmittel sind — Anthocyanfarbstoffe! — u. infolgedessen an den meisten Stellen den Wasserstoff-Film beseitigen, so daß Fe anod. bleibt. Wenn aber an einzelnen winzigen Stellen der Zutritt des Oxydationsmittels gehindert wird, wird hier eine O_2 -Konz. Kette entstehen u. da diese sich auf einen sehr kleinen Raum beschränkt, zu sehr rascher Korrosion führen. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. 54. 23 Seiten Sep.) **KLEMM.**

Adolphe H. Ney, New York, *Erzanreicherung*. Die Erzanreicherung mittels Schaumschwimmverf. geschieht unter Zusatz von Erzeugnissen der Rk. zwischen S_2Cl_2 u. aromat. Aminen, in welche wenigstens 1 Orthostellung zur Aminogruppe unsubstituiert ist, zu dem zweckmäßig mittels $Ca(OH)_2$ alkalisierten Erzbrei. (A. P. 1 683 724 vom 27/12. 1926, ausg. 11/9. 1928.) **KÜHLING.**

Bayard S. Morrow und **Ernst Klepetko**, Anaconda, *Schaumschwimmverfahren*. Als Zusatz bei der Anreicherung von Schwefelerzen, besonders Pb, Zn u. Fe enthaltenden, mittels Schaumschwimmverf. wird eine gegebenenfalls o-Toluidin enthaltende Lsg. von Thiocarbanilid in Kresotinsäure verwendet. Die erzielte Anreicherung ist größer als bei alleiniger Verwendung von Thiocarbanilid. (A. P. 1 683 569 vom 21/10. 1925, ausg. 4/9. 1928.) **KÜHLING.**

Bethlehem Steel Co., übert. von: **Quincy Bent**, Bethlehem, V. St. A., **Edwin Barnhart**, Sparrows Point und **Frederick W. Wood**, Philadelphia, V. St. A., *Körner pulverförmiger Erze*. Die 25—30% Feuchtigkeit enthaltenden Erze werden zusammen mit etwa 5% Kokspulver in das obere kältere Ende eines schwach geheizten, geneigt angeordneten Drehofens gebracht, welcher mit einer Anzahl Längsleisten versehen ist. Bei der Drehung des Ofens wird die Erzkohlenmischung allmählich zu Kügelchen geformt u. getrocknet. Pulverförmig gebliebene Teile werden am Austrittsende abgeseiht. (A. P. 1 684 006 vom 4/10. 1920, ausg. 11/9. 1928.) **KÜHLING.**

M. Fränkl, Augsburg, *Kühlverfahren*. Zum Trocknen von Hochofengebläseluft o. dgl. durch Kühlung verwendet man App., die Kältegeneratorkammern in Front o. hinter dem Verdampfer der Kälteerzeugungsmaschine angeordnet enthalten u. so eingerichtet sind, daß jede Kammer abwechselnd Kälte aus dem getrockneten Gas aufnimmt u. ankommendes feuchtes Gas abgibt. (E. P. 294 354 vom 22/6. 1927, ausg. 16/8. 1928.) **KAUSCH.**

Meehanite Metal Corp., übert. von: **Augustus F. Meehan**, Chattanooga, V. St. A., *Guß Eisen*. Zu geschmolzenem, mehr als 20% gebundenen C enthaltendem Gußeisen wird etwas mehr metall. Ca oder Ca u. (weniger) Mg zugesetzt, als von Beimengungen

des Fe gebunden wird. Die Zusätze wirken graphitierend u. erhöhen die Festigkeit des Fe. (A. P. 1 683 087 vom 27/8. 1927, ausg. 4/9. 1928.) KÜHLING.

Emil Herget, Wien, *Chromstähle*. Die Herst. der Chromstähle erfolgt in Öfen mit saurem Futter ohne besonderen Schlacken Zusatz. Zu dem im Ofen befindlichen Stahlbade wird das zweckmäßig vorgewärmte Gemisch eines Chromoxydes u. eines Reduktionsmittels, vorzugsweise Ferrosilizium gegeben. Nach beendeter Red. kann der entstandenen Schlacke eine Erdbase zugesetzt werden, welche in der Schlacke vorhandenes Cr₂O₃ in Freiheit setzt, das durch in der Schmelze vorhandenes Si reduziert wird. (Oe. P. 110 259 vom 18/2. 1927, ausg. 25/7. 1928.) KÜHLING.

Guggenheim Brothers, New York, *Aufarbeitung von zinnhaltigen Rohmaterialien auf Metalle*. (D. R. P. 465 710 Kl. 40c vom 17/6. 1926, ausg. 22/9. 1928. A. Prior. 27/6. 1925. — C. 1926. II. 2112.) KÜHLING.

Mitsubishi Kogyo Kabushiki Kaisha, übers. von: **Koji Anjow**, Tokyo, Japan. *Reinigen von metallischem Wolfram*. Der z. B. durch Red. von rohem Wolframoxyd erhaltene Ausgangsstoff wird unter Druck mit Ätzalkalilsg. auf Temp. von 100—150° erhitzt. SiO₂, Al₂O₃, Sn o. dgl. gehen in Lsg., W bleibt unangegriffen zurück. (A. P. 1 682 058 vom 3/7. 1926, ausg. 28/8. 1928. Japan Prior. 18/5. 1926.) KÜHLING.

Consolidated Ashcroft Hancock Co., New York, übers. von: **Sewell E. Winslow**, Bridgeport, V. St. A., *Legierungen*. Monelmetall von beispielsweise folgender Zus.: 67% Ni, 28% Cu u. 5% anderen Bestandteilen, wie Si, Fe, Mn u. C wird, zweckmäßig in einem Graphittiegel unter einer Decke von Holzkohle geschmolzen u. bei Weißgluttemp. so viel Sn zugefügt, daß das Erzeugnis bis zu 12% davon enthält. Die entstandene Schlacke wird entfernt, die Schmelze in einem zweiten Graphittiegel mit Mn verrührt u. gegossen. Die Gußstücke sind sehr gleichmäßig, blasenfrei u. besitzen große Festigkeit. (A. P. 1 683 749 vom 4/3. 1924, ausg. 11/9. 1928.) KÜHLING.

Haynes Stellite Co., Indiana, übers. von: **Russell Franks**, Elmhurst und **Burnham E. Field**, Douglaston, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten als Hauptbestandteil Ni oder Co neben 5—12% W, welches ganz oder teilweise durch Mo oder U ersetzt sein kann, 6—12% Ti, 3,5—6% Si, 3—5% Al u. bis 1% B. Die Legierungen sind durch große Härte ausgezeichnet, sie eignen sich besonders zur Herst. von Schneidwerkzeugen für Gußeisen. (A. P. 1 684 131 vom 8/1. 1925, ausg. 11/9. 1928.) KÜHL.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M. und **Fritz Schoenbeck**, Berlin-Hermsdorf, *Amalgamherstellung*. Man stellt aus Hg und dem Metall oder der Legierung eine Paste her, welche einen Teil eines festen Metalls oder einer Metallegierung enthält, worauf diese Paste mit den übrigen Mengen des Metalls oder der Metallegierung in das gewünschte Amalgam übergeführt wird. Es empfiehlt sich eine Paste herzustellen, welche an der Grenze des fl. Zustands liegt, worauf sie mit bestimmter Menge des bzgl. Metalls in das bzgl. Amalgam übergeführt wird. (E. P. 295 163 vom 29/11. 1927, ausg. 30/8. 1928.) SCHÜTZ.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg (Erfinder: **Erich Birnbräuer**, Neuenhagen), *Formkörper aus Metallstoffen*. Durch Red. geeigneter Verbb. in bildsamer Form erhaltene Metalle oder die zur Herst. der bildsamen Metallpulver dienenden Verbb. werden mit metall. oder nichtmetall. Stoffen oder Stoffen beider Arten innig gemischt, die Mischung geformt u. zweckmäßig gegläht. Es werden z. B. Kupferverbb. mit gegebenenfalls überschüssigem Kohlepulver gemischt u. die Mischungen entweder (bei überschüssiger Kohle) für sich oder im Strom von H₂ auf helle Rotglut erhitzt. Bei Zusatz von Metallen, wie Sn oder Zn, an Stelle oder neben dem Kohlepulver, werden aus Legierungen bestehende bzw. Legierungen enthaltende Formkörper erhalten. (Oe. P. 109 974 vom 4/11. 1922, ausg. 25/6. 1928. D. Priorr. 8/11. 1921, 15/11. 1921 u. 2/8. 1922.) KÜHLING.

Samuel T. G. Smith, St. Louis, V. St. A., *Herstellung von glatten Gußstücken*. Die Oberflächen der z. B. aus Formsand bestehenden Gußformen werden mit BaSO₄ beladen. (A. P. 1 683 630 vom 24/5. 1926, ausg. 11/9. 1928.) KÜHLING.

Gebr. Böhrer & Co., Akt.-Ges. Wien, Wien, *Schweißen von Gußeisen*. Das Schweißen erfolgt mittels Graugußschweißstäbe, welche 0,1—15% Al enthalten. Es wird das Hart- u. Spröderwerden der Schweißstellen vermieden. (Oe. P. 109 975 vom 1/7. 1925, ausg. 25/6. 1928.) KÜHLING.

Adolf Barth, Frankfurt a. M., *Filteriereinrichtung bei Wanderbädern und anderen galvanischen Bädern* zur Reinigung der Fl. während des Betriebes, welche in einem besonderen Abteil des Flüssigkeitsbehälters angeordnet ist, gek. durch senkrecht stehende, gitterförmige Taschenfilter, die mittels kon. Anschlusses in die Saugleitung

der Zirkulationspumpe leicht eingesetzt u. aus dieser herausgenommen werden können u. die an ihrer Bodenfläche seitlich angeordnete Schlammfänger besitzen, welche beim Herausnehmen der Filter den von den Filterflächen abrutschenden Schlamm aufnehmen. — Die Anordnung gestattet die leichte Reinigung der Taschenfilter. (D. R. P. 465 870 Kl. 48a vom 4/6. 1925, ausg. 25/9. 1928.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Henri Zublin, *Vierzig Jahre Indiennesfabrikation*. (Vgl. C. 1928. II. 117.) Berechnungen über die Arbeit der Farbküche, der Waschmaschinen. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 667—85. 777—81. 881—89.) SÜVERN.

Steinau, *Lithopone-Sulfopone*. Die beiden Deckpigmente *Lithopone* u. *Sulfopone* unterscheiden sich außer durch ihre chem. Zus. durch ihre D. Mikrophotograph. Aufnahmen lassen deutlich die größere Einheitlichkeit des Sulfoponematerials erkennen. Die Prüfung beider Weißfarben erbrachte einwandfreie Lichtechtheit dank der Tatsache, daß bei der Herst. nach neueren Verff. das Chlor im Werdegang unwirksam gemacht wird. (Chem.-Ztg. 52. 785—86. Nürnberg.) JUNG.

Schertel, *Ölverbrauch hochdispenser Mennige*. Bemerkungen zu der Arbeit von HÜLSENKAMP (C. 1928. II. 2062) über den Ölverbrauch hochdispenser Farbkörper u. Widerspruch dagegen, daß Tegomennige der TH. GOLDSCHMIDT A.-G. ein schäumiges Gebilde sei. (Farbe u. Lack 1928. 314.) SÜVERN.

Virginia Smelting Co., übert. von: **F. W. Binns**, Boston, V. St. A., *Bleichen von Lumpen usw.* Zum Entfärben von Lumpen, Geweben, Garnen, Wollabfällen, Baumwolle, Kunstseide, Seide, Cellulose usw. behandelt man die Faser mit einer Lsg., die man durch Behandeln von Zn-Staub in W. mit SO₂ mit oder ohne Zusatz von CH₂O erhält. Die Faser kann vorher mit verd. NH₃-Lsg. gekocht werden. (E. P. 295 007 vom 10/4. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 6/8. 1927.) FRANZ.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Färben von Bobinen, Kopsen*. (F. P. 632 339 vom 7/4. 1927, ausg. 7/1. 1928. A. Prior. 12/4. 1926. — C. 1927. II. 642 [E. P. 269 195].) FRANZ.

J. & J. M. Worrall, Ltd., **H. Livsey** und **G. E. Holden**, Manchester, *Verzieren von Florgewebe*. Man bedruckt das Gewebe mit einem kräftigen Oxydationsmittel u. erwärmt dann zum Zerstören der Faser an den bedruckten Stellen. (E. P. 295 203 vom 15/3. 1928, ausg. 30/8. 1928.) FRANZ.

J. Azzopardi, Suez, Ägypten, *Druckfarbe*. Petroleumasphalt oder Pech wird mit leichten Mineralölen (Mineralterpentin) gemischt u. dient alsdann zur Druckfarbenherst. (E. P. 293 238 vom 29/9. 1927, ausg. 26/7. 1928.) KAUSCH.

L. B. Holliday & Co., Ltd., **J. Kitson** und **C. Shaw**, Huddersfield, *Benzo-chinonfarbstoffe*. Beim Erhitzen von Chloranil oder Bromanil mit wss. Alkalien entsteht die in W. unl. Alkaliverb. von 2,5-Dioxy-3,6-dichlorbenzochinon oder 2,5-Dioxy-3,6-dibrombenzochinon u. ein Wolle u. Seide braun färbender Farbstoff, der durch Ansäuern oder Aussalzen gewonnen werden kann. In Alkali l. Prodd. erhält man auch durch Erhitzen von Chloranil mit der Alkaliverb. des 2,5-Dioxy-3,6-dichlorbenzochinons oder des 2,5-Dioxy-3,6-dibrombenzochinons; an Stelle des Chloranils kann man auch das Bromanil verwenden. Beim Erhitzen der Alkaliverb. des 2,5-Dioxy-3,6-dichlorbenzochinons mit W. erhält man einen braunen Farbstoff, der durch HCl gefällt werden kann. (E. P. 293 110 vom 30/3. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man läßt auf Monoazofarbstoffe, die einen Acetessigsäurechloridrest enthalten, Arylaminsulfonsäuren oder ihre Deriv. einwirken, vorzugsweise in Ggw. eines salzsäurebindenden Lösungsm., wie Pyridin, Chinolin. Die Farbstoffe färben Wolle in klaren walk- u. lichtechten gelben Tönen, die aus ihnen hergestellten Lacke sind licht- u. wasserecht. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-nitranilin u. Acetessigsäure wird in das Chlorid übergeführt, dieses in Chlorbenzol gelöst u. mit 2-Anisidin-4-sulfosäure in Pyridin umgesetzt; nach dem Entfernen des Chlorbenzols u. Pyridins durch Destillieren mit Wasserdampf erhält man einen Azofarbstoff, der rötlichgelbe Lacke liefert u. Wolle gelb färbt. Das Säurechlorid des Azofarbstoffes aus diazotiertem 4-Methyl-2-nitranilin u. Acetessigsäure gibt mit 4-Chloranilin-3-sulfosäure einen Azofarbstoff, der grünstichiggelbe Lacke liefert u. Wolle grünstichiggelb färbt. (E. P. 293 352 vom 31/5. 1928. Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 4/7. 1927.) FRANZ.

Grasselli Dyestuffs Corp., New York, übert. von: **Oskar Kaltwasser**, Berlin, **Hans Oehrn**, Charlottenburg, und **Hermann Kirchhoff**, Berlin-Lichterfelde, *o-Oxyazofarbstoffe*. (A. P. 1 676 697 vom 30/6. 1925, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 28/7. 1924. — C. 1926. I. 1047 [E. P. 237594].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung trockner, fester, beständiger Diazoverbindungen*. (Holl. P. 18 488 vom 23/1. 1926, ausg. 15/8. 1928. D. Prior. 30/1. 1925. — C. 1927. I. 816 [A. P. 1 607 462].) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Wilhelm Winterhalder**, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Küpenfarbstoffen und Azofarbstoffen auf der Faser*. (A. P. 1 678 580 vom 15/5. 1926, ausg. 24/7. 1928. D. Prior. 20/5. 1925. — C. 1927. I. 1375 [E. P. 252 384].) FRANZ.

E. Asser, Wandsbek, *Anstriche*. Permanente Pasten, die rotes PbO u. ein fl. Bindemittel (Leinöl) enthalten, erhält man durch Zusatz eines neutralen oder bas., harzsäuren oder fettsäuren Al-Salzes, das eine kolloide Schwellung erfahren hat oder von Kieselgur oder von beiden. (E. P. 294 436 vom 9/1. 1928, ausg. 16/8. 1928.) KAUSCH.

O. Sigurd Jensen, Stavanger, *Feuersicheres Anstrichmittel*. Es besteht aus einer Mischung von 1 Teil Bindemittel (eingedampfte, pulverisierte Molke oder einer Mischung von 1 Teil Kaliwasserglas u. 2 Teilen Molke) u. 1—2 Teilen pulverförmigen Bestandteilen (Zement, Magnesiumoxyd, Asbestin [Indurin]) mit oder ohne Farbstoff, die vor Gebrauch mit der nötigen Menge W. angerührt wird. Die Prodd. finden Verwendung als Anstrich für Holzwände, Fußböden u. ä. (N. P. 44 529 vom 2/5. 1927, ausg. 24/10. 1927.) RADDE.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

M. Sagajlo, *Veränderungen in der Zusammensetzung des Kautschuks unter dem Einfluß des Alterns*. Beim Altern steigt im Kautschuk die Menge der in Aceton u. in Chlf. l. u. der mit alkoh. Lauge verseifbaren Bestandteile. (Przemysl Chemiczny 12. 184—90. Warschau, Militär-Gasinst.) WAJZER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Präservieren von Kautschukmilchsaft*. Man versetzt die Kautschukmilch mit geringen Mengen, etwa 2—5%, eines W.-l. Salzes einer seifenähnliche Eigenschaften besitzenden Sulfonsäure, wie aromat. oder hydroaromat. Sulfonsäuren, die eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe enthalten, Sulfosäuren von aliphat. Teerölen, Mineralölen, Naphthensäuren, Fettsäuren, Fettspalter. Durch den Zusatz der genannten Salze wird das Durchdringungsvermögen der Kautschukmilch für Papier, Gewebe, Kork usw. verbessert. (E. P. 294 412 vom 12/11. 1927, ausg. 16/8. 1928.) FRANZ.

Hans Odenwald, Hannover-Limmer, *Verfahren zum Trocknen von Gummifellen und Regeneratfellen*, bei dem in einer Trockenkammer die für die erste Phase der Trocknung erforderliche feuchte Atmosphäre hergestellt wird u. die gebildeten Dämpfe abgesaugt werden, dad. gek., daß die Erwärmung des Gummis während der ersten Phase der Trocknung durch Beheizung der Trockenkammer bewirkt wird. — Man erwärmt die Trockenkammer nach dem Einfahren der Gestelle mit den Gummifellen auf etwa 75—80°, infolge des hohen Feuchtigkeitsgehaltes der Luft findet eine schnelle Durchwärmung des Raumes statt; hierauf wird die feuchte Luft mittels eines kleinen Ventilators abgesaugt. Das Verf. ermöglicht ein schnelles ununterbrochenes Arbeiten. (D. R. P. 465 756 Kl. 39a vom 15/10. 1925, ausg. 25/9. 1928.) FRANZ.

W. A. Williams, Edinburgh, *Elektrische Abscheidung von Kautschuk*. Vulkanisierter Kautschuk wird aus vulkanisierter, mit NH₄Cl versetzter Kautschukmilch durch Eintauchen einer Zn.-u. C-Elektrode, die außerhalb der Zelle miteinander verbunden sind, abgeschieden, einer besonderen Stromquelle bedarf es dann nicht; dem vulkanisierten Kautschukmilchsaft kann man Füllstoffe usw., die keine Koagulation hervorrufen, zusetzen. (E. P. 293 815 vom 8/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.) FRANZ.

Anode Rubber Company Ltd., London, *Verfahren zur unmittelbaren Herstellung von Waren aus Kautschukmilch und dergl.* Man verleiht die die Agglomeration fördernden Stoffe der flüssigkeitsdurchlässigen Niederschlagsform ein, aus dieser gelangen sie dann in den zu agglomerierenden Stoff; man führt die Lsgg. der die Koagulierung bzw. Agglomeration fördernden Stoffe in die Wandung der flüssigkeitsaufnahme-fähigen Form oder in den Hohlraum der hohlen Niederschlagsform ein. Man läßt z. B. Essigsäure durch die halbdurchlässige Wandung der Form bzw. durch die bereits

niedergeschlagene Kautschukschicht zu der mit dieser in Berührung stehenden Kautschukmilchschiicht gelangen. Man kann die Agglomeration des Kautschuks an der Niederschlagsform durch Wasserentziehung bewirken, indem man den wasserziehenden Stoff, Zement, gebrannten Kalk in den Hohlraum einer Hohlform einlegt u. nach Erschöpfung auswechselt. Man kann W.-l. W.-entziehende Stoffe, CaCl₂, ZnCl₂, verwenden, die in Lsg. koagulierende Ionen liefern. (Oe. P. 110 247 vom 17/5. 1926, ausg. 25/7. 1928. Ungar. Prior. 30/5. 1925.) FRANZ.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London und **G. G. Thornton**, Erdington, Birmingham, *Mit erhaberen Mustern versehene Kautschukgegenstände*. Kautschukgegenstände, die durch Niederschlagen von Kautschuk aus wss. Dispersionen erhalten wurden, werden zwischen zwei Metallflächen gelegt u. in sd. W. oder wss. Lsgg. vulkanisiert. (E. P. 292 704 vom 29/3. 1927, ausg. 26/7. 1928.) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, N. J., übert. von: **Allan B. Merrill**, Akron, Ohio, *Kautschuküberzüge auf Metall*. Das z. B. mittels Sandstrahlgebläse gereinigte Metall wird zunächst mit einer zähen, klebrigen Schicht eines thermoplast. Kautschukisomeren (erhalten z. B. durch Erhitzen von 7,5 Teilen Phenolsulfosäure mit 100 Teilen Kautschuk während 5—12 Std. bei 110—140°) überzogen, dem ev. Holzöl, Ricinusöl, Mineralkautschuk u. a. Erweichungsmittel zugesetzt sind. Um nun zu verhindern, daß der S aus der darüberliegenden eigentlichen Schutzschicht aus vulkanisiertem Kautschuk durch die thermoplast. Schicht hindurchdiffundiert u. chem. mit dem Metall (Cu, Ni u. a.) unter Bldg. von Sulfiden reagiert, folgt zunächst eine S-freie Kautschukschicht, die Füllstoffe, Pigmente, sowie solche Stoffe enthält, die mit dem S reagieren u. ihn binden (ZnO u. Beschleuniger) u. darauf erst die endgültige Schicht. Man erhält so äußerst widerstandsfähige, lange haltbare Überzüge. (A. P. 1 677 360 vom 13/6. 1927, ausg. 17/7. 1928.) RADDE.

Morgan & Wright, V. St. A., *Herstellung von gummiertem Cordgewebe*. Um Kautschukreifen, die durch Cordgewebe verstärkt sind, noch größere Haltbarkeit u. Widerstandsfähigkeit zu verleihen, werden diese einzelnen Gewebelagen derart zusammengesetzt, daß die sie bildenden Fäden oder Fadengruppen abwechselnd nach links u. nach rechts verdreht sind, so daß die Fadenrichtung der einzelnen über- bzw. nebeneinander liegenden Gewebelagen stets eine entgegengesetzte u. verschiedene ist. (F. P. 569 915 vom 18/8. 1923, ausg. 19/4. 1924.) RADDE.

Rubber Latex Research Corp., Boston, übert. von: **William Burton Wescott**, Dorn Massachusetts, *Faser enthaltende Kautschukmassen*. (A. P. 1 671 914 vom 25/11. 1925, ausg. 29/5. 1928. — C. 1927. II. 2720 [E. P. 273991].) FRANZ.

India Rubber, Gutta Percha & Telegraph Works Co. Ltd., England, *Vulkanisieren von Kautschuk*. (F. P. 640 615 vom 1/8. 1927, ausg. 18/7. 1928. E. Prior. 26. — C. 1928. I. 1812 [E. P. 282 502].) FRANZ.

Christian Hamilton Gray, England, *Vulkanisation von Kautschukgegenständen in Flüssigkeiten*. Zur völligen u. gleichmäßigen Vulkanisation von Hohlkörpern, wobei Fl. als Wärmeüberträger Verwendung finden, (wie z. B. von Gummiwalzen für die Papierfabrikation, die aus einem metall. zylindr. Kern u. einem Kautschuküberzug, der mittels einer Ebonitschicht auf dem Kern befestigt ist, bestehen), werden diese auf eine Achse gezogen u. so unter Rühren vulkanisiert. Durch diese Anordnung u. durch Anbringen von flügelartigen Rührern an der Achse wird bewirkt, daß die wärmeübertragende Fl. (W.) oder auch Gase (Luft) sowohl außen als auch im Innern des Artikels ständig zirkulieren. (F. P. 582 726 vom 14/6. 1924, ausg. 26/12. 1924. E. Prior. 17/9. 1923.) RADDE.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern* für die Verwendung gemäß A. P. 1 656 834; C. 1928. I. 1586. (A. P. 1 656 891 vom 14/12. 1925, ausg. 17/1. 1928.) NOUVEL.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. *Carbalkoxy-thionpolysulfide*, die 5 u. mehr S-Atome im Mol enthalten, sind geeignete Vulkanisationsbeschleuniger. Sie werden hergestellt, indem man Schwefelchloride der Formel S_xCl₂ mit Xanthogenaten bzw. ihren Estern mit aliphat. Alkoholen (z. B. K-Äthyl- oder -propylxanthogenat) reagieren läßt, wobei das Monochlorid ein Tetrasulfid, das Dichlorid jedoch ein Trisulfid bildet. Die Vulkanisation läßt sich bereits bei einem Dampfdruck von 0,7 kg/cm² durchführen u. liefert Vulkanisate mit guten Festigkeitseigg. Die im Beschleuniger vorhandene S-Menge genügt evtl. zur Durchführung der Vulkanisation. (F. P. 627 575 vom 14/1. 1927, ausg. 7/10. 1927. A. Prior. 27/1. 1926.) RADDE.

Albert Edward Young, Evan George Wilson und Edward Wilson & Son Ltd., England, *Trocknen, Färben, Bleichen, Vulkanisieren und Konservieren von Stoffen*. Behandlung von Leder, Kunstleder, Kautschuk, Linoleum, Textilien usw. in einer oder mehreren geschlossenen Kammern, in denen Luft oder andere flüchtige Gase zirkulieren, die auf die Prodd. zur Einw. gebracht werden sollen. Es wird eine im wesentlichen aus zwei übereinander liegenden Transportbändern bestehende Vorr. zum kontinuierlichen Transport der Stoffe innerhalb der Kammer beschrieben, durch die eine intensive Einw. der Gase (z. B. von ozonisierter Luft bei der *Linoleumfabrikation* oder von Schwefelchlorürdämpfen bei der *Kautschukvulkanisation* oder von erwärmter Luft zum *Trocknen*) erzielt wird. (F. P. 583 743 vom 15/7. 1924, ausg. 20/1. 1925.)

RADDE.

Hans Werner Fiedler, Leipzig, Deutschland, *Mittel zum Konservieren von vulkanisiertem Kautschuk*. (A. P. 1 661 887 vom 3/9. 1924, ausg. 6/3. 1928. D. Prior. 13/9. 1923. — C. 1925. I. 912 [E. P. 221788].)

FRANZ.

Beech-Nut Packing Co., Canajoharie, N. Y., übert. von: **Marston L. Hamlin**, Lynbrook, N. Y., *Nicht alternder Jelutong*. Der Latex von *Dyera costulata* oder ähnlichen Bäumen wird koagulierte u. das Koagulum in der Hitze mit einem ionisierbaren Antioxydationsmittel, das P u. O u. zwar im Verhältnis 1 Mol P : 4 Mol O enthält oder aus einem Ammonsalz (Tartrat, Sulfat, Chlorid, Acetat) besteht, behandelt. Man kocht z. B. den Jelutong unter kräftigem Rühren mit Lsgg., die 1½—1% vom Gewicht des Jelutong an $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oder den entsprechenden Na-Salzen oder auch Phosphorsäure enthalten. Oder man schmilzt den noch feuchten Jelutong u. setzt in einem geheizten Mischapp. das Antioxydationsmittel hinzu, wobei auch gleichzeitig Trocknen des Kautschuks stattfindet. (A. P. 1 674 435 vom 4/11. 1927, ausg. 19/6. 1928.)

RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Man polymerisiert *Butadien*, *Isopren* u. ähnliche KW-stoffe in Ggw. von W. durch Verbb., die eine hydrotrope Wrkg. ausüben, wie Salze organ. Sulfon- oder Carbonsäuren oder Substitutionsprodd. dieser Säuren oder den beim Abbau von Eiweiß erhältlichen Säuren. — Man schüttelt Isopren oder Butadien mit W. bei 60° mit Casein u. zimtsaurem K, oder mit Bluteiweiß u. dem Na-Salz der Tetrahydronaphthalinsulfosäure oder dem Mg-Salz der Isobutyl-naphthalinsulfosäure u. O₂ oder mit Eiweiß u. Na-Stearat. (E. P. 294 963 vom 1/8. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 2/8. 1927.)

FRANZ.

Carrier Engineering Corp., Newark, New Jersey, übert. von: **Harry Hunter, Paul R. Mc Campbell, Oren M. Ragsdale**, Indianapolis, Indiana, *Verfahren und Apparat zur Behandlung von Regeneratgummi*. Von Faserstoffen u. Geweben in üblicher Weise befreiter, noch feuchter Altkautschuk wird in kleinen Stücken am besten bei 65—85° (höher als 43°) u. bei einer Luftfeuchtigkeit von 15—75% in einem an Hand von Zeichnungen beschriebenen Rührapp., der in eine Trockenanlage eingebaut ist, unter kräftigem Rühren u. gründlichem Aufwirbeln der Einw. von Luft ausgesetzt, so daß das Zusammenballen der einzelnen Stücke vermieden u. immer eine möglichst große Oberfläche von der Luft umspült wird. (A. P. 1 558 546 vom 2/3. 1922, ausg. 27/10. 1927.)

RADDE.

N. V. Vereenigde Nederlandsche Rubberfabriken, übert. von: **D. F. Wilhelmi, Dooworth b. Arnheim**, Holl., *Gewinnung von Baumwolle oder anderen Fasern aus Kautschukgeweben*, z. B. alten Gummireifen. Diese werden in W. eingetaucht oder in Ggw. von Wasserstrahlen o. dgl. zerkleinert u. die Fasern aus dem W. abgeschieden. (E. P. 293 419 vom 22/6. 1928, Auszug veröff. 29/8. 1928. Prior. 6/7. 1927.)

KAUSCH.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

G. Maccone, *Riechstoffindustrie in Grasse*. Beschreibung von Verff. u. Apparaten. (Boll. chim. farm. 67. 417—19.)

GRIMME.

Samuel M. Gordon, *Studien an Pfefferminzarten*. 16. *Die nicht flüchtigen Bestandteile von Mentha aquatica, Linné*. (Vgl. C. 1928. II. 2078.) Durch A.-Extraktion u. nachfolgende W.-Dampfdest. wurden aus den von den Stengeln abgestreiften, teilweise getrockneten Blättern von *Mentha Aquatica* L. 0,85% äth. Öl gewonnen; das Dest.-W. enthielt ziemlich viel CH_3COOH u. geringe Mengen *Trimethylamin*. Das äth. Öl zeigte starke *Furfural*rk. Im Rückstand verblieb eine dunkle wss. Fl. u. ein schwarzes, öliges Harz. Aus ersterem wurden isoliert: eine beträchtliche Menge KNO_3 , HCOOH , geringe Mengen eines gelben Pigments, F. 250—253°; *Glucose* (Osazon,

F. 199—201°); *Bernsteinsäure*; *Rhamnose* (Osazon, F. 178°); *Betain*, C₅H₁₁O₂N; *Cholin*, C₅H₁₅O₂N; ferner eine nicht aufgeklärte glucosidartige Substanz. Aus dem Harz konnte mit Hilfe verschiedener Lösungsmm. isoliert werden: *Methylamin*; *Ammoniumchlorid*; *Linalool*; *Dotriacontan* (F. 69,5—70°); ein *Phytosterol* (F. 133,5—134°); ein innerhalb weiter Grenzen sd. Öl von ausgesprochener Sterolfarbrk.; *Lupeol* (F. 210°); eine Mischung von *flüchtigen Säuren*, wahrscheinlich *Buttersäure*, *Hezylsäure* u. *Heptylsäure*; ein Körper (C₉H₁₂O)_x, F. 212°; eine Mischung von *ungesätt. Fettsäuren*, offenbar *Linolen-*, *Linol-* u. *Ölsäure*; eine *Säure* C₂₅H₄₀O₂ (F. 82—83°); *Melissinsäure* (F. 86,5°); *Myristinsäure* (F. 53°); *Palmitin-* u. vielleicht *Stearinsäure*; „*Aquaticol*“ (F. 273°); ein Körper C₂₂H₃₈O₂ (F. 258°); ein Körper C₂₆H₄₂O₃ (F. 261°); ein Körper vom F. 319° (Amer. Journ. Pharmac. 100. 509—24.) ELLMER.

L. Rosenthaler, *Über ein Pfefferminzöl aus dem Kanton Tessin*. Ein von KOEHLIN u. TORRICELLI in Capolago aus kultivierten Blättern durch Dest. mit W.-Dampf u. nachfolgende Rektifikation gewonnenes Pfefferminzöl entsprach in seinen Eigg. fast vollkommen den Anforderungen der Pharmacopoea Helv. IV, bis auf den *Mentholgeh.*, der statt 50% nur 47,8% betrug. Vf. schlägt vor, im Interesse der einheimischen Industrie als Minimum für den *Mentholgeh.* 47,5% festzusetzen. (Pharmac. Acta Helv. 3. 101—02. Bern, Pharmaceut. Inst. d. Univ.) ELLMER.

B. Rutowski und **N. Makarowa-Semljanskaja**, *Über ein neues geraniolhaltiges Öl*. Mit *Laserpitium hispidum* M.B. aus der Krim wurden eine Anzahl Dest.-Vers. vorgenommen, indem zu verschiedenen Zeiten die verschiedenen Teile der Pflanze dest. wurden. Aus den Konstanten der Öle (Tabelle) geht hervor, daß die während der Blüte gewonnenen Öle nur wenig *Alkohol* enthalten, während in den Früchten der *Alkohol* anscheinend angereichert ist. Bei einer von I. W. Winogradowa mit gespanntem Dampf durchgeführten fraktionierten Dest. zeigte sich, daß der *Alkohol* sich in den Fraktionen D.²⁰ 0,8544—0,8884, $\alpha_D = +3,6$ bis ± 0 ; $n_D^{20} = 1,4720$ bis 1,5665° (89,35% der Gesamtmenge des Öls), am stärksten anreichert. Ein aus Dolden mit teilweise unreifen Früchten im September 1925 gewonnenes Öl wurde versieft, mit Dampf dest. u. im Vakuum in Fraktionen zerlegt. Die Fraktion Kp.₁₅ 112—115°, D.²⁰ 0,8833, $\alpha_D = -0,8$, $n_D^{20} = 1,4785$, ließ sich über die CaCl₂-Verb. als *Geraniol* (*Diphenylurethan*, F. 82°) identifizieren. Aus einem anderen, ebenfalls aus Dolden mit reifen Früchten dest. Öl konnte in gleicher Weise *Geraniol* isoliert werden (D.²⁰ 0,8838; $\alpha_D = 0,0$; $n_D^{20} = 1,4740$). Oxydation mit *Chromsäuregemisch* ergab *Citral* (α -*Citryl- β -naphthocinchoninsäure*, F. 199°). Das *Geraniol* ist in dem äth. Öl aus den Früchten von *Laserpitium hispidum* M.B. zu ca. 40—42% enthalten. (Riechstoffind. 3. 140. 161. Moskau, Chemo-Pharmaceut. Staatl. Forschungsinst.) ELLMER.

P. W. Aitken, *Das ätherische Öl von Dacrydium biforme*. Die Ausbeute von 3 zu verschiedenen Jahreszeiten gemachten Ernten von *Dacrydium biforme* schwankte zwischen 0,21—0,42% äth. Öl, u. war mehr von der Dauer der Dampfdest., als von der Jahreszeit abhängig. Beim Abkühlen schieden sich das kristallin. *Diaterpen Dacren* aus. Die öligen Bestandteile, D.¹⁵ 0,9360, $n_D = 1,5110$, wurden durch Sieden in Fraktionen zerlegt. Fraktion Kp.₁₁ bis 110°, enthielt ein *Terpen*, welches mit gasförmiger HCl ein Hydrochlorid vom F. 130—131° u. Geruch des *Pinenhydrochlorids* (F. 125°) ergab, dessen Identität jedoch nicht festgestellt werden konnte. Fraktion Kp.₁₁ 110 bis 127° bestand neben geringen O-haltigen Bestandteilen in der Hauptsache aus einem *Sesquiterpen*, D.¹⁵ 0,9274, $n_D = 1,5032$, welches in ein Hydrochlorid, C₁₅H₂₂Cl, übergeführt werden konnte. Fraktion Kp. 127—140° enthielt *Cadinen*, D.¹⁵ 0,9298, $n_D = 1,5070$, $\alpha_D = -74,6$ ° (in Chlf.). *Dihydrochlorid*, F. 117,5°. Fraktion Kp.₁₁ 140—160° enthielt neben 4% O-haltigen Bestandteilen, unter denen OH, CO u. *Estergruppen* nicht festgestellt werden konnten, in der Hauptsache *Dacren*, C₂₀H₃₂, welches durch Ausfrieren abgeschieden wurde. Dasselbe war II. in Chlf., Bzl., PÆ. u. Ä., wl. in Eg. u. A. Aus dem *Hydrochlorid*, F. 108,5°, $\alpha_D = 10,9$ °, konnte durch Umkrystallisieren aus h. A. ein *Terpen*, F. 107°, $\alpha_D = +48,4$ °, das *Isodacren*, gewonnen werden, das auch bei Acetylierungsvers. von *Dacrenhydrochlorid* mit *Silberacetat* in Eg.-Lsg. entsteht. *Dacrendibromid*, F. 139°; *Dacrennitrosid*, blaue Fl., *Nitroschlorid*, blaugrüne Fl. Es wurde versucht, durch Dehydrogenation mit S zu *Anthracen-* oder *Phenanthren*deriv. zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 223—24.) ELLMER.

So Uchida, *Über ein ätherisches Öl aus den Blättern und Stengeln von „Dai-Dai“ (Citrus aurantium, L. subsp. amara, Engl.)*. Das durch Dampfdest. mit 0,23% Ausbeute gewonnene gelbbraune, angenehm riechende Öl besitzt folgende Eigg.: D.⁴ 0,9026, $n_D^8 = 1,4660$, opt.-inakt., SZ. 0,20, VZ. 173,5, EZ. 171,5, nach Acetylierung 218,3.

Zus. in %: 1. 0,1 bas. Substanz. 2. 0,14 freie Valeriansäure. 3. 0,1 phenol. Substanz. 4. 25,7 Terpen mit $\frac{1}{2}$, wahrscheinlich Limonen oder Dipenten. 5. 13 Linalool, Citronellol u. Geraniol, teils frei, teils in Form von Estern der unten genannten Säuren. 6. 1 cycl. Verb. C₁₀H₁₈O mit $\frac{1}{2}$, Kp.₁₅ 150—160°, D.₁₂¹² 0,9623, n_D¹⁴ = 1,4965, vielleicht Cyclogeraniol. 7. 60 Ester obiger Alkohole mit Essig-, Capron- u. Citronellsäure. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 188B—189B.)

LINDENBAUM.

So Uchida, Über ein ätherisches Öl aus den Blättern von „Byakushin“ (*Juniperus chinensis*, L). Das durch Dampfdest. mit 0,258% Ausbeute gewonnene grüngelbe, angenehm riechende Öl besitzt folgende Eigg.: D.₄ 0,9088, n_D⁸ = 1,4761, [α]_D¹² = +34,25°, SZ. 0,71, VZ. 77,18, EZ. 76,47, nach Acetylierung 118,0. Zus. in %: 1. Wenig freie Undecylen- u. Stearinsäure. 2. 47 d-α-Pinen u. d-Limonen (zu fast gleichen Teilen). 3. 27 Bornylester der Ameisen-, Essig- (hauptsächlich), Isobutter- u. Valeriansäure. 4. 10 Cadinen. 5. 16 monocycl. Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₄O mit $\frac{1}{2}$, Kp. 285—290°, D.₂₀ 0,9443, n_D²⁰ = 1,5042, M_D = 69,65. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 189B—90B.)

LINDENBAUM.

So Uchida, Über ein ätherisches Öl aus dem Holz von „Byakushin“ (*Juniperus chinensis*, L). Das durch Dampfdest. mit 1,69% Ausbeute gewonnene viscoso, gelbbraune Öl schied schon bei Raumtemp., noch mehr bei Eiskühlung 30% kristallisiertes Cedrol ab. Der fl. Rest besaß D.₄ 0,9800, n_D⁸ = 1,5060, [α]_D = -1,0°, SZ. 1,70, VZ. 4,50, EZ. 2,8, nach Acetylierung 57,16. Zus. in %: 67 Cedren, 30 Cedrol, 2 Diterpen, 0,6 Nonylsäure, 0,1 phenol. Substanz. Das Cedrol zeigte die sehr hohe Drehung 85,39°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 190B—91B. Tokio, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

F. Elze, Einige neue Bestandteile des ätherischen Blütenextrakts von *Polianthes tuberosa* L. Aus einem durch Ligroinextraktion der Blüten von *Polianthes tuberosa* L. in 6%ig. Ausbeute bei der W.-Dampfdest. erhaltenen Öl wurden als neue Bestandteile nachgewiesen: Eugenol (D.₁₅ 1,0715; Benzoesäureester, F. 69,5°); Geraniol (D.₁₅ 0,883; α₁₀₀ = ±0°; Diphenylurethan, F. 82°; Tetrabromid, F. 70°); Nerol (D.₁₅ 0,8805; α₁₀₀ = ±0°; Diphenylurethan, F. 52°; Tetrabromid, F. 118°). Beide Alkohole kommen sowohl frei, als auch verestert als Essigsäure- u. wahrscheinlich Propionsäureester vor. Farnesol (D.₁₅ 0,893; α₁₀₀ = ±0°; Farnesalsemicarbazon, F. 134°). Es wurde ferner bestätigt die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester, Benzoesäuremethylester u. Benzylbenzoat. (Riechstoffind. 3. 154.)

ELLMER.

Schimmel & Co., Menthol, synthetisches. Nach dem Gutachten des pharmakol. Institutes der Universität Leipzig ist das synthet. Menthol der Firma SCHIMMEL & Co. einerseits weniger giftig als das aus Pfefferminzöl gewonnene Naturprod., andererseits noch wirksamer als dieses; ein Gutachten der Universitätsklinik für Hautkrankheiten, Krankenhaus zu St. Jakob, Leipzig, stellt eine sehr gute juckstillende Wrkg. bei Kopfausschlägen u. Hautkrankheiten fest, die in manchen Fällen die des natürlichen Menthols übertrifft. (Ber. Schimmel 1928. 120.)

ELLMER.

P. Courmont, A. Morel und I. Bay, Über die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle. I. Keimtötende Kraft einiger pflanzlicher Öle und ihrer Bestandteile gegenüber homogenen Kulturen des menschlichen Tuberkelbacillus. Verss. haben ergeben, daß die stärkste keimtötende Kraft das Eugenol besitzt, sodann das Thymol, u. daß das bei der Behandlung der Tuberkulose vielfach angewandte Guajacol, nicht nur viel weniger wirksam als die genannten Phenole ist, sondern auch als Lavendel-, Spik- u. Ysopöl. Die Wirksamkeit der Menthole liegt zwischen Thymol u. Guajacol, die der anderen Bestandteile der Pfefferminzöle u. gewisser Eukalyptusöle, wie der Terpene, u. der Ketone ist schwächer u. untereinander nicht merklich verschieden. (Tabellen.) (Parfumerie mod. 21. 161.)

ELLMER.

A. Morel, A. Roचाix und L. Sevelinge, Über die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle. II. Antiseptische Wirkung und keimtötende Kraft einiger Pfefferminzöle und ihrer Hauptbestandteile. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Verss. mit verschiedenen Pfefferminzölen, terpenfreien Japan. Pfefferminzölen, synthet. Menthol (F. 35°), Pulegon, Piperiton, Menthon u. den Terpenen des japan. Pfefferminzöls angestellt, unter Einw. von Bacillus Eberth, Staphylokokken, Proteus vulgaris u. Proteus X. Die Ergebnisse, welche in Tabellen zusammengestellt sind, besagen, daß je nach der Wahl des angewendeten Bacillus recht erhebliche Unterschiede in der Wrkg. zu verzeichnen sind, daß jedoch die antisept. u. keimtötende Wrkg. unter den gegebenen Bedingungen nicht erheblich ist, daß kristallisiertes Menthol etwas wirksamer, die Terpene weniger

wirksam sind. Von den *Ketonen*, die wenig akt. sind, besitzt *Menthon* die geringste, *Pulegon* u. *Piperiton* die verhältnismäßig stärkste keimtötende Kraft. (Parfumerie mod. 21. 163.) ELLMER.

A. Morel, A. Rochaix, und A. Chevallier, *Über die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle*. III. *Abschwächende Wirkung des kolloidalen Zustandes auf die keimtötende Kraft gegenüber den Mikroben*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vergleichende Verss. über die Wirksamkeit von *thymol*- u. *carvacrol*haltigem *Thymianöl*, u. der Öle von *Eucalyptus citriodora* u. *Eucalyptus globulus* in Lsg. u. in kolloidalem Zustand auf *Bacillus Eberth* u. *Staphylokokken* haben gezeigt, daß die keimtötende Kraft der Öle bedeutend geringer in kolloidaler Dispersion als in molekularer Lsg. ist. (Parfumerie mod. 21. 163.) ELLMER.

P. Courmont, A. Morel und I. Bay, *Über die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle*. IV. *Keimtötende Kraft einiger pflanzlicher Öle gegenüber dem Tuberkelbacillus in vitro*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. haben die Einw. von *Phenol*, *Guajacol*, *Thymol*, sowie von *thymol*- u. *carvacrol*haltigem *Thymianöl*, ferner von *Lavendel*-, *Spik*-, *Citronen*-, *Orangen*- u. *Bergamottöl* auf den menschlichen Tuberkulosebacillus, der aus einer mehrjährigen Tuberkulosekultur gewonnen wurde, studiert u. festgestellt, daß von den angewendeten Körpern das *Thymol*, u. von allen Ölen das *thymol*haltige *Thymianöl* die größte keimtötende Kraft besitzen. Das bei der Tuberkulosebehandlung sehr häufig verwendete *Guajacol* ist viel weniger wirksam. (Parfumerie mod. 21. 165—67.) ELLMER.

Ellery H. Harvey, *Ätherische Öle als Antifermente*. Vf. bestimmte von 26 der bekanntesten äth. Öle die antifermentative Wirksamkeit nach der von ihm schon früher angewendeten Methode (vgl. C. 1924. II. 2433), insbesondere im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in Speisepräparaten, wobei sich *Nelkenöl*, *Zimtol*, *Thymianöl* u. *Wintergrünöl* als besonders wirksam erwiesen. Die Resultate der Unters. sind in Tabellen zusammengestellt. Es wurde ferner die Wrkg. von *Essigsäure*, die häufig in Verb. mit äth. Ölen Verwendung findet, geprüft. Eine für CH_3COOH verschiedener Konz. aufgestellte Kurve zeigt, daß die antifermentative Wirksamkeit der CH_3COOH in Lsgg. von über 1,5%₀ an schnell steigt. Verss. mit *Zimtol* haben gezeigt, daß die Absorption von ultravioletten Strahlen durch unzweckmäßige Aufbewahrung in Glasgefäßen, welche für kurze Wellenlängen durchgängig sind, nicht nur die Farbe, sondern auch die antifermentative Wirksamkeit nachteilig beeinflusst. (Amer. Journ. Pharmac. 100. 524—29.) ELLMER.

László Ekkert, *Binige Beiträge zu den Farbreaktionen ätherischer Öle*. (Vgl. C. 1927. II. 2522.) 3 Tropfen äth. Öls wurden in 15 ccm A. gel., zu 1 ccm der Lsg. 3—4 Tropfen einer Phenollsg. hinzugefügt, dann 0,5 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet. Es wurden so 76 äth. Öle untersucht, als Phenolreagens dienten *Phenol*, *Thymol*, *Carvacrol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Orcin*, *Phloroglucin*, *Pyrogallol*, α - u. β -*Naphthol*, *Eugenol*. Die hierbei auftretenden Farberscheinungen werden in Tabellenform beschrieben. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 293—312. Budapest, Univ.) BERLITZER.

E. Takens, *Citronellöl-Java*. Die Notwendigkeit einer handelsüblichen Analyse. Vf. regt an, daß bei *Java-Citronellöl* nicht nur der *Gesamtgeraniolgeh.*, sondern auch der *Citronellolgeh.* garantiert wird u. angegeben wird, nach welcher Methode letzterer bestimmt ist. Als handelsübliche u. leicht ausführbare Analyse schlägt er die Best. des Citronellals mit Bisulfit vor u. beschreibt den Gang der von ihm erprobten Methode. (Riechstoffind. 3. 134—35.) ELLMER.

Schimmel & Co., *Bestimmung des Citronellalgehaltes im Java-Citronellöl*. Die verschiedenen Best.-Methoden wurden einer krit. Nachprüfung unterzogen u. die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Bei der Mehrzahl der untersuchten *Java-citronellöle* stimmten die nach DUPONT u. LABAUNE u. die nach RECLAIRE u. SPOELSTRA ermittelten Werte gut überein. Die nach BENETT u. SALAMON unter Anwendung der Modifikationen von HOLTAPPEL (Arbeiten in der Kälte u. Zugeben eines Überschusses von $\frac{1}{2}$ -n. KOH nach Beendigung der Titration, der nach $\frac{1}{4}$ Stde. zurücktitriert wird, unter Benutzung von Bromphenolblau als Indicator) ausgeführten Bestst. ergaben mit den anderen Methoden gut übereinstimmende Werte, wenn die nach Beendigung der ersten Titration beim Stehenlassen immer wieder erneut auftretende HCl, die sich durch Gelbfärben der Lsg. zu erkennen gibt, während 3 Stdn. immer wieder neutralisiert u. das Endresultat erst am nächsten Tag nach eventuell nochmaliger Neutralisation abgelesen wurde. (Ber. Schimmel 1928. 20—21.) ELLMER.

XV. Gärungsgewerbe.

Curt Luckow, *Über die praktische Ausführung des Mößlingerschen Klärungsverfahrens*. Anleitung zur Ausführung. (Korr. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfab. Inst. Gärungsgewerbe Berlin 18. 9—10.) RÜHLE.

—, *Die Trebertrocknung*. Sie erfolgt mit Vorteil durch die PONNDORFSche Trebertrockenanlage; als Treberförderrichtung ist am empfehlenswertesten die PONNDORFSche Treberschlange, die die Förderung durch Dampf auf beliebige Entfernungen u. Höhen ermöglicht. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 68. 1151.) RÜHLE.

Tadeusz Chrzaszcz, *Die Verarbeitung der Pülpe in der landwirtschaftlichen Brennerei*. Ausführliche Beschreibung des Verf. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 20. 42—51. Posen, Univ., Technolog.-landwirtschaftl. Labor.) GOINKIS.

Mariller, *Die Herstellung absoluten Alkohols durch Druckdestillation*. Vf. erörtert dieses als MERCK'Sches Verf. bekannte Verf. eingehend unter Hinweis auf die krit. Besprechungen dieses Verf. durch KEUSSLER (C. 1927. II. 1211) u. GENDRE (C. 1928. I. 856. 2880). (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 45. 535—42.) RÜHLE.

Curt Luckow, *Alkohol in fester Form*. Vf. betrachtet die prakt. Ausführung der Äthylalkoholgeldarst. (Hartalkohol) nach dem Patente von OHLE u. NEUSCHELLER (C. 1928. II. 1157) u. die Bedeutung, die diese Erfindung für mancherlei gewerbliche Zwecke finden kann. (Korr. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfab. Inst. Gärungsgewerbe Berlin 18. 25—28. Dtsch. Essigind. 32. 358—60; Brennerei-Ztg. 45. 175; Ztsch. Spiritusind. 51. 283—84.) RÜHLE.

R. Horch und Schulteis, *Einfluß verschiedener Heferassen und Temperaturen auf die Gärung und Qualität des Bieres*. Es sollte festgestellt werden, welche Einw. verschiedene Heferassen u. verschiedene Tempp. im Gärkeller auf die Gärung u. auf die Güte des Bieres haben. Es zeigte sich, daß zur Herst. eines allen Anforderungen entsprechenden Bieres eine möglichst k. u. lange Gärführung anzustreben ist; die günstigste Anstelltemp. ist etwa 4°, über 7—8° sollte die Temp. nicht steigen. (Wehschr. Brauerei 45. 394—98.) RÜHLE.

—, *Der Apfelschaumwein*. Kurze Beschreibung seiner Herst. (Konserven-Ind. 15. 538.) RÜHLE.

S. Rywosch, *Kombucha, ein neues Getränk*. Kombucha ist ein in Böhmen bereitetes, an Kefir oder russ. Kwas erinnerndes Getränk. Ein mit Rohrzucker versüßter Teeaufguß wird wie bei der Kefirherst. mit einer alten Kombucha geimpft. Nach einiger Zeit wird der gezuckerte Aufguß angenehm säuerlich. Der Tee selbst erfährt bei der Umbldg. der süßlichen Fl. keine Veränderung. Der Zucker wird invertiert u. der entstandene Traubenzucker in Säure verwandelt. Neben Essigsäure entsteht nicht wie sonst Milchsäure, sondern *Gluconsäure*. Die Unters. der Kleinpilzflora ergab die Ggw. von Hefepilzen u. von *Bakterien*, unter denen eine neue, Gluconsäure bildende Art erkannt wurde; sie erhielt den Namen *Bacterium gluconicum*. Der Kombucha kommt eine Heilwrkg. bei Gefäßverkalkung zu. (Umschau 32. 610. 614.) SIEBERT.

Fr. Měšťan, *Die Farbbestimmung von Malzwürzen mit dem Stufenphotometer*. Die Best. der Farbe von Würzen in ihrer heutigen Ausführung ist unzulänglich, weshalb Vf. die Verwendung eines Stufenphotometers empfiehlt, das er nach Einrichtung u. Handhabung beschreibt; es gestattet die Best. der Farbe von Würzen in schneller u. einfacher Weise u. mit durchaus ausreichender Genauigkeit. Eine Übertreibung der Genauigkeit ist nicht wünschenswert, da damit weder den Belangen der Brau-, noch der Malzindustrie gedient wäre. (Wehschr. Brauerei 45. 373—77.) RÜHLE.

Hg. Knoblauch, *Farbscheiben statt Vergleichslösungen zur Bestimmung der H-Ionen*. Die Verwendung von Farbscheiben im Komparator der Firma HELIGE & Co., Freiburg i. Br. gestattet die Best. der Farbe in Würze u. Bier nicht nur genau, sondern auch sehr rasch u. bequem. (Wehschr. Brauerei 45. 377.) RÜHLE.

H. Wüstenfeld und C. Luckow, *Zur Frage der Begutachtung von Auslandsrum und Arrak*. Die Erfahrungen der Vf., die erörtert werden, haben dazu geführt, daß bei der Beurteilung von Rum der größte Wert auf die geschmackliche Begutachtung der Güte u. Echtheit (Kostprobe des Originals u. der fraktionierten Destillate) gelegt wird; außerdem wird die Ausgiebigkeitsprüfung für unumgänglich notwendig gehalten. Den analyt. Werten wird nicht mehr jener ausschlaggebende Wert wie früher beigemessen, insbesondere nicht mehr dem sogenannten Verunreinigungscoeffizienten. (Korr. Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfab. Inst. Gärungsgewerbe Berlin 18. 23 bis 25.) RÜHLE.

Vulkan-Werke Akt.-Ges. für Brauerei-Bedarf, Berlin, *Filter für kohlenensäurehaltige Flüssigkeiten* mit seitlich angeordnetem Zuführungskanal für das filtertrierte Bier u. mit zu jeder einzelnen Filterkammer führendem, sich gegen die Filterkammer erweiterndem Übergangskanal, dad. gek., daß die untere Kante des Eintrittskanals tangential zu der Kreisform der Filterkammer u. etwas geneigt zur Horizontalen verläuft, um beim Einströmen des Bieres in die Filterkammer das starke Schäumen zu verhindern. (D. R. P. 465 881 Kl. 12d vom 3/1. 1926, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

Theodore B. Wagner, Brooklyn (New York), *Herstellung eines Reiz- und Nährmittels für Hefe*, bestehend aus den Quellwässern von Getreidekörnern, die bei 50° ca. 48 Stdn. mit W. ausgezogen werden, wobei insbesondere die organ. P-, K-, Ca- u. Mg-Verbb. in das W. gehen, ferner N₂-Substanzen, Eiweiße, Peptone, Aminoverbb., Zucker, Milch- u. andere organ. Säuren. Die Quellwässer werden entweder als 4—6° Bé-Lsg. oder in konz. Form von 20—25° Bé. oder als fester Eindampfrückstand dem Mehl zugesetzt. (A. P. 1 680 827 vom 2/6. 1923, ausg. 14/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Emil Clemens Horst, San Francisco, *Gewinnung von Hopfenextrakt* aus frischem oder getrocknetem Hopfen, der zunächst durch Dest. von den flüchtigen Ölen befreit wird, die durch Kondensation gewonnen werden. Aus der zurückbleibenden Hopfenmasse werden die Bitterstoffe, Tannin, färbenden u. schäumenden Stoffe durch Kochen mit einer Zuckerlsg., z. B. Malzsiruplsg., extrahiert u. die erhaltene Lsg. wird im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft u. das vorher gewonnene Hopfenöl zugesetzt. (E. P. 290 852 vom 29/6. 1927, ausg. 21/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

Johannes Dehnicke, *Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie*. Halle (Saale): W. Knapp 1928. (XII, 292 S.) gr. 8°. = Laboratoriumsbücher f. d. chemische u. verwandte Industrien. Bd. 26. nn. M. 17.80.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

O. Reichard und **W. Jürges**, *Bau- und Isoliertechnisches von Kühlräumen*. Bei zur Isolation von Räumen verwendeten Pechkorksteinplatten wurde mehrfach an ihrer Berührungsfläche mit dem Mauerputz deutliche Hellerfärbung beobachtet, zugleich merkliche Verminderung der Elastizität, zuweilen fühlten sich diese Stellen auch feucht, klebrig u. schmierig an, der Geruch dagegen war nur kaum wahrnehmbar verändert. Durch eingehende Verss. im Laboratorium wurde als Ursache dieser Erscheinung, die meist nur Bruchteile eines Millimeters in die Tiefe wirkte, eine Verseifung der Korksubstanz, des Suberins, durch alkal. Einw. des nicht genügend abgetrennten u. daher wasserhaltigen Putzes ermittelt, die Wrkg. war bei Zement stärker als bei Kalk. Trotzdem diese Erscheinung weder bzgl. der Isolierung noch des Geruchs Einw. auf die Lagerung von Lebensmitteln besitzt, wird die Wichtigkeit genügender Austrocknung von Putz u. Mauerwerk hervorgehoben, da Feuchtigkeit die Wrkg. der Isolierung verschlechtert u. das Wachstum von Mikroorganismen auf nicht fäulnisfestem Korkstein fördert (muffiger Geruch). Auch stark riechende Teere oder Peche dürfen nicht zur Bindung von Korkschat verwendet werden. (Gesundheitsing. 51. 650—53. Mannheim.) WOLFFRAM.

K. Fiedler, *Der Einfluß der Zuckerverinversion auf die Gelbfärbung bei der Marmeladen- und Geleefabrikation*. Zusammenfassende Darst. (Vgl. C. 1928. II. 1831.) (Konserven-Ind. 15. 491—93.) RÜHLE.

Angel Julia Sauri, *Die Verwertung von Fischresten*. (Vgl. C. 1928. I. 2881.) Vf. beschreibt einen weiteren aus Kondensator u. Extraktor bestehenden App. zur Verarbeitung der Fischrückstände u. weist auf die Vorteile bei Verwendung von unabhängigen Extraktoren hin, die empfindlicher u. ökonom. sind als die Kolonnenextraktoren. Bei der Hydrierung des extrahierten Öls zwecks Gewinnung von gesätt. Fettsäuren aus ungesätt. Säuren sind auf 100 kg Öl 10 cbm H erforderlich. Für die Hydrierung empfiehlt Vf. das Verf. u. die App. von MARCELET (C. 1922. II. 955). (Quimica e Industria 5. 183—86.) BENCKISER.

Erodiade Masci-Petriccioni, *Yoghurt und Piophila casei*. Vf. hat Eier u. Larven von Piophila casei in Yoghurt nachgewiesen u. macht auf die durch ihren Genuß möglichen Schädigungen aufmerksam. (Annali Igiene 38. 648—50. Rom.) GRIMME.

T. Chrząszcz und **W. Michalski**, *Feststellung der Eigenschaften des Mehls mittels Jod*. Die Wasserauszüge der Roggen- u. Weizenmehle absorbieren das Jod proportional der Art u. Menge der l. Kohlenhydrate, besonders der Dextrine. Der Dextringeh. nach

der Jodprobe gibt ein Maß der Backfähigkeit. (Przemysl Chemiczny 12. 342—49. Posen, Univ.)

WAJZER.

C. von Schéele und **G. Svensson**, *Über die Bestimmung der Stärke in Getreide und Mühlenprodukten.* (Vgl. C. 1927. II. 2724.) Es werden die verschiedenen, zur Best. von Stärke empfohlenen Verff. einer vergleichenden Unters. unterzogen. Aus den Verss. geht hervor, daß die Methode von LÜERS u. WIENINGER am zuverlässigsten u. deshalb für wissenschaftliche Zwecke am geeignetsten ist. Für Laboratorien, in denen eine begrenzte Anzahl Stärkebestst. auszuführen sind, wird die Polarisation einer mit Diastase behandelten Lsg. empfohlen, während für sehr zahlreiche Stärkebestst. das Verf. von EWERS unter Berücksichtigung nachstehender Korrekturen am praktischsten ist. — Folgende *Arbeitsvorschriften* werden gegeben: **Trocknung** u. **Mahlung**. Das *Getreide* wird 2—3 Tage bei Zimmertemp. getrocknet u. darauf zu einer solchen Feinheit vermahlen, daß 93—95% durch das 3. Sieb eines PFUNGSTÄDTERSchen Plansiebes passieren. *Kleie* wird 15 Min. lang in der MÄRKERSchen Mühle vermahlen. Nach eintägigem Stehen erfolgt die Weiterverarbeitung. **Wasserbest.** nach dem Vermahlen in einer gewöhnlichen Handmühle. — 1. **Stärkebestimmung** nach LÜERS u. WIENINGER. 3 g feingemahlene Substanz werden $\frac{1}{2}$ Stde. in einem mit Rückflußkühler versehenen 200-ccm-Meßkolben aus Jenaglas mit 100 ccm W. schwach gekocht. Darauf werden 10 ccm SÖRENSENsche Phosphatpufferlsg. ($pH = 6,24$) zugegeben, auf 65° abgekühlt u. 0,1 g „Diastase absolut“ (MERCK), die in 5 ccm W. aufgeschlämmt ist, mit 2-mal 2,5 ccm W. dazugespült. Nachdem der Kolben 2 Stdn. unter zeitweiligem Umschütteln im Thermostaten bei 63° gestanden hat, wird wie oben $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, mit aufgeschlämmt Diastase versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. bei 63° belassen, aufgekocht u. auf Zimmertemp. abgekühlt. Jetzt wird die Lsg. mit 10 ccm n. HCl, 3—10 ccm Phosphorwolframsäure u. W. bis auf 200 aufgefüllt, umgeschüttelt u. filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit 2,5 ccm n. KOH neutralisiert, mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J u. 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH versetzt, nach genau 10 Min. mit 4—5 ccm n. HCl angesäuert u. mit $\frac{1}{20}$ -n. $Na_2S_2O_3$ unter Verwendung von Stärkelsg. als Indicator titriert. Das erhaltene Resultat wird um den J-Verbrauch korrigiert, den die vorhandenen wasserl. Stoffe verursachen. — Zur **Korrektion** für wasserl. Stoffe werden 15 g der feingemahlene Probe im Becherglas 1 cm hoch mit abs. A. überschichtet u. $\frac{1}{2}$ Stde. auf das W.-Bad gestellt (Uhrglas! A. nachfüllen!). Darauf wird der A. vertrieben, die Probe $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° getrocknet, quantitativ in ein 400-ccm-Becherglas übergeführt, 250 ccm W. zugegeben u. 1 Stde. unter häufigem Umrühren stehen gelassen. 50 ccm davon (= 3 g) werden auf 100 ccm verd., mit Diastase behandelt u. wie oben weiter verarbeitet. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. genügen hier. — Wenn bei der Best. der Stärke nach 1. a ccm $\frac{1}{20}$ -n. J u. bei der Korrektion für wasserl. Stoffe b ccm $\frac{1}{20}$ -n. J verbraucht werden, so erhält man den %-Geh. Maltose = $(a - b) \cdot 1,14$. Hieraus folgt der prozentuale Geh. an Stärke durch Multiplikation mit nachstehendem Faktor f: für Stärke aus Weizen $f = 1,29$, aus Roggen $f = 1,30$, aus Gerste $f = 1,27$, aus Hafer $f = 1,33$, aus Mais $f = 1,24$, aus Reis $f = 1,33$, aus Kartoffeln $f = 1,22$. — 2. **Best. durch Polarisation** nach der Behandlung mit Diastase. 3 g Substanz werden in genauer Übereinstimmung mit Methode 1 verarbeitet. Nachdem der Kolben auf 200 ccm aufgefüllt u. der Inhalt umgeschüttelt u. filtriert ist, wird im 200-mm-Rohr polarisiert. Korrektur ebenfalls wie oben; nach dem Auffüllen auf 200 ccm, Umschütteln u. Filtrieren wird im 200-mm-Rohr polarisiert. Bei der Berechnung der Stärkemenge geht man davon aus, daß 3 g reine Stärke in 200 ccm W., behandelt wie die Hauptprobe, 13,8° V. (200 mm) dreht. — 3. **Polarimetr. Best.** nach EVERS. 4,745 g werden in 25 ccm HCl (1,124 Gew.-%, entsprechend 7,7 ccm n. KOH) suspendiert, weitere 25 ccm der gleichen HCl zugegeben u. nach erneutem Umschütteln genau 15 Min. auf dem sd. W.-Bad unter lebhaftem Schütteln erhitzt. Hierauf füllt man mit k. W. auf ca. 90 ccm, kühlt auf 20° ab, versetzt mit 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. (bei reiner Stärke 2—3 Tropfen, bei Getreide 5—7,5 ccm, bei Kleie 5—20 ccm), füllt auf genau 100 ccm, filtriert u. polarisiert im 200-mm-Rohr. Wenn bei der Polarisation eine Drehung von α ° V. gefunden wird, so ist der prozentuale Stärkegeh. = 2α . Der erhaltene Prozentsatz wird wie folgt korrigiert: Bei Weizen werden 1,1, bei Gerste 1,3, bei Mais 2,0, bei Weizenkleie 3,8, bei Roggenkleie 0,5, bei Gerstenkleie 1,9 u. bei Reisfutttermehl 3,0 abgezogen; bei Hafer werden 1,2 sowie bei Haferkleie u. Haferfutttermehl 2,3 hinzugezogen. (Teknisk Tidsskr. 58. Kemi 57—60. 65—72.) W. WOLFF.

Milk Oil Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles E. North**, Montclair, N. J., *Schlagen oder Rühren von Rahm*. Man führt den Rahm beständig einer Rahmsäule zu u. unterwirft ihn Drehimpulsen in entgegengesetzten Richtungen, wodurch er gepeitscht wird. (A. P. 1 678 477 vom 4/12. 1924, ausg. 24/7. 1928.) KAUSCH.

Curt Unger, Dresden, *Vorrichtung zur Prüfung von Milch* auf Grund ihrer Durchsichtigkeit, bei welcher die Dicke einer Milchscheit verringert wird, bis eine Marke durch ein Beobachtungsfenster gerade wahrgenommen werden kann, dad. gek., daß sich die Marke an der Stirnseite einer im Prüfungsbehälter befindlichen, auf das Beobachtungsfenster zu verstellbaren Spindel befindet. — Die Vorr. zeichnet sich durch Haltbarkeit aus u. ist einfach zu handhaben. (D. R. P. 465 652 Kl. 421 vom 26/5. 1927, ausg. 21/9. 1928.) KÜHLING.

Harold Ellis Ross, A laboratory guide in dairy industry for agricultural and vocational schools. Philadelphia: Lea & Febiger 1928. (134 S.) 12^o.

Gustavus A. Weber, The food, drug and insecticide administration: its history, activities and organization. Baltimore: Johns Hopkins Press. 1928. (142 S.) 8^o. (Inst. for Gov't Research, monograph no 50.) Lw. \$ 1.50.

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

O. Winkel, „Duo“-Höchstleistungstrockner. Der von der Firma Schirp, Vohwinkel hergestellte Kammertrockner Duo, seine Wirkungsweise u. seine Vorteile werden beschrieben. (Melliands Textilber. 9. 729—30.) BRAUNS.

Takeo Takahashi, *Über das Entschälen der Seide*. I. Die Wirkung des Alkalis beim Entschälen der Seide. (Vgl. C. 1928. II. 951.) Der Verlauf der Auflösung des Sericins besteht wahrscheinlich in einer Folge von Glutinisierung, Dispersion, Bldg. eines sek. Albuminats, Quellung u. Bldg. eines primären Albuminats. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 149B—150B.) OSTERTAG.

Takeo Takahashi, *Über das Entschälen der Seide*. II. Der Einfluß von Formalin auf das Entschälen der Seide in alkalischem Medium. Formalin vermindert bei gleicher Alkalität die entschälte Menge, erhöht aber trotzdem die Menge des wirksamen Alkalis. Die 1. Wrkg. beruht auf der Verminderung der Dispergierbarkeit des Sericins, die 2. auf der Erhöhung der Acidität des Sericins durch Rk. des Formaldehyds mit den NH₂-Gruppen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 150B.) OSTERTAG.

Wessel Waals, *Die moderne Papierindustrie Canadas*. Eine Beschreibung der Arbeitsverhältnisse sowie der Einrichtungen einer modernen Papierfabrik. (Teknisk Ukeblad 75. 321—23.) W. WOLFF.

George M. Rommel, *Cellulosequellen*. II. *Cellulose aus Feldfrüchten*. (I. vgl. C. 1928. II. 1045.) Vf. bespricht die jährliche Ernte von Getreidestroh, Baumwolle u. Zuckerrohrbagasse für die Cellulosegewinnung in den Vereinigten Staaten. (Ind. engin. Chem. 20. 587—91. Pleasantville, N. Y.) BRAUNS.

George M. Rommel, *Cellulosequellen*. III. *Die Kosten von Strohernten für Cellulose*. (II. vgl. vorst.-Ref.) Vf. gibt einen Überblick über die Kosten der Strohernten in Amerika für die Cellulosegewinnung. (Ind. engin. Chem. 20. 716—19. Pleasantville.) BRAUNS.

Janata, *Dämpfstroh*. Ein neues Verfahren zur Aufschließung von Stroh. Vf. gibt eine eingehende Beschreibung des Verf. zum Dämpfen von Stroh nach dem D. R. P. 413 582 (C. 1925. II. 368), der damit erzielten Resultate, seine Verwertbarkeit in bezug auf die Qualität des erhaltenen Prod. u. die Wirtschaftlichkeit der Herst. (Wehbl. Papierfabr. 59. 978—81.) BRAUNS.

Q. Hirsch, *Die ultravioletten Strahlen und ihre Anwendungen in den Industrielaboratorien*. Zusammenfassung unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung des WOODSchen Lichtes in der Textilindustrie. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt. 6. 541—57.) LESZYNSKI.

M. Kleinstück, *Zur Bestimmung der Chlorverbrauchszahl*. Zur Herst. der Mischlsg. für die Chlorverbrauchszahl nach SIEBER wird die Natriumhypochloritlsg. mit einem Geh. von ca. 150 g akt. Cl im l auf das Fünffache verdünnt u. in bekannter Weise das Cl u. das Alkali bestimmt. Die Cl-Verbrauchszahl wird dann nach der Formel $Cl-VZ. = 100 - 5,9 \cdot t$ ermittelt, worin t die Menge an $\frac{1}{10}$ -n. As₂O₃-Lsg. in ccm be-

deutet, die für 50 ccm der überschüssigen Hypochloritlsg. verbraucht wird. (Wehlb. Papierfabr. 59. 981—82.)

BRAUNS.

Korn, *Die Sutermeisterlösung in der Papiermikroskopie*. Es ist eine Calciumchloridjodlsg. Nach der Unters. ist sie in einzelnen Fällen mit Vorteil zu verwenden, sie kann aber die HERZBERG'sche Chlorzinkjodlsg. in ihrer allgemeinen Verwendung in der Fasermikroskopie nicht ersetzen. (Mitt. deutsch. Materialprüfungs-Anstalten 1928. 12—13.)

RÜHLE.

O. Faust, *Die Quellbarkeit von Hydratcellulose*. Eine nach dem D. R. P. 287 955 hergestellte Kunstseide wird folgendem Quellgang unterworfen: Getrocknet (16,8°) → W. (16,0°) → W. (76,0°) → W. (16,0°) → NaOH (4 Gew.-% 19,0°) → desgl. (79,0°) → desgl. (19,0°) → W. (16,0°) → getrocknet (16,0°) → NaOH (17,5 Gew.-% 16,0°) → desgl. (77,5°) → desgl. (17,0°) → W. (17,0°) → W. (77,5°) → getrocknet. Die Ergebnisse der Messungen sind in einer Tabelle u. in Kurven zusammengestellt. Die Längenänderungen von 4 verschiedenen untersuchten Fäden zeigen einen gleichen Verlauf der Kurven. Auch bei der Hydratcellulose ist die Quellbarkeit bei höherer Temp. geringer. Weiter wurde die Quellung der Fäden in H₂SO₄ verschiedener Konz. untersucht mit dem Ergebnis, daß die Quellung in H₂SO₄ geringer ist als in W. (Collulosechemie 9. 74—75. Beilage zu Papierfabrikant 26.)

BRAUNS.

W. Weltzien und **K. Götze**, *Die Bedeutung der Form- und Größenverhältnisse von mikroskopischen Querschnitten für die Beurteilung von Kunstseiden*. Es wird an zahlreichen Abb. mkr. Querschnitte gezeigt, daß die Querschnittsunters. zwar für zahlreiche Fälle wichtige auf anderem Wege kaum erhältliche Aufklärungen zu geben vermag, daß aber andererseits weitgehende Schlüsse nur unter Berücksichtigung aller Faktoren u. nur auf Grund einer ausreichenden Erfahrung gezogen werden dürfen. (Seide 33. 303—06. Krefeld.)

BRAUNS.

Henry Dreyfus, England, *Beschweren von Geweben aus Kunstfäden aus Celluloseestern, -äthern oder regenerierter Cellulose*. Man behandelt Celluloseacetatseide mit h. oder sd. W., Wasserdampf. Um das Mattwerden der Celluloseacetatseide beim Behandeln mit h. W. zu verhüten, setzt man dem W. Salze, NaCl, Na₂SO₄ zu; man erschwert dann in der üblichen Weise mit SnCl₄ oder Zn-, Al-, Fe-, Bi-, Sb-, Wo-Salzen u. darauffolgende Behandlung mit Phosphaten u. Silicat. (F. P. 638 248 vom 26/7. 1927, ausg. 19/5. 1928. E. Prior. 25/9. 1926.)

FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Behandeln von Gewebe*. (F. P. 637 765 vom 16/7. 1927, ausg. 8/5. 1928. E. Prior. 27/7. 1926. — C. 1928. I. 1731 [E. P. 280 990].) FRANZ.

B. G. Textilwerke G. m. b. H. und **Hans Strobl**, Berlin-Tempelhof, *Ballonstoff aus Goldschlägerhaut oder anderen tierischen Häuten oder Därmen allein oder in Verb. mit Gewebe, der einseitig oder doppelseitig mit einem wasserbeständigen Schutzanstrich, wie Firnis-, Lack-, Öl- oder Wachsschicht, versehen ist, dad. gek.*, daß auf den wasserbeständigen Schutzanstrich nachträglich anstatt des bisher üblichen Talkums Al-Pulver aufgetragen bzw. eingerieben wird. — Durch die Verwendung des Al-Pulvers wird die Klebrigkeit des Ballonstoffes beseitigt, der Wärmeschutz u. die Widerstandsfähigkeit des Ballonstoffes gegen Witterungseinflüsse erhöht. (D. R. P. 465 385 Kl. 62a vom 31/12. 1925, ausg. 15/9. 1928.)

FRANZ.

Beckwith Mfg. Co., Boston, Massach., übert. von: **Albert L. Clapp**, Danvers, Massach., *Herstellung von Haarfilz*. Es werden z. B. 10—50 Teile Cellulose (Sulfat- oder Sulfitpülpe, Lumpen, Baumwolle u. a.) mit 50—90 Teilen langem Viehhaar aus Gerbereien u. 20 Teilen Seife längere Zeit gemahlen, wobei jedoch dafür Sorge getragen wird, daß die Haare ihre Länge behalten, u. dann aus der homogenisierten M. ein rauher Filz gebildet. Wird ein dichteres Prod. gewünscht, so kann die Seife auch durch Zusatz von Alaun gefüllt werden, wobei der Nd. als Füllstoff dient. Der erhaltene Filz findet Verwendung als Isoliermaterial gegen Hitze u. Lärm u. als Grundstoff für Mischungen mit Asphalt, Harzen, Wachsen u. a. (A. P. 1 674 948 vom 12/9. 1923, ausg. 26/6. 1928.)

RADDE.

A. Lannoye, Genval, Belgien, *Fußbodenbelag*. Die Herst. des Filzes, das Vorbereiten des Filzes, das Pressen, Trocknen, Erwärmen, Tränken mit Bitumen, Polieren, Kühlen, Überziehen, Trocknen, Bedrucken u. Lackieren erfolgt ununterbrochen in einem Arbeitsgange. (E. P. 293 778 vom 11/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.)

FRANZ.

William Horatio Mason, Laurel, Mississippi, V. St. A., *Herstellung von Papiermasse*. Evtl. getrocknetes, Lignin u. Cellulose enthaltendes Material (Holz) wird nach dem Verf. des A. P. 1 578 609; C. 1926. II. 2247 durch „Explosion“ in fein verteilten

Zustand übergeführt u. dann mit chem. Reagenzien behandelt, z. B. zwecks Gewinnung von Zellstoff sauer oder alkal. gekocht. Diese Behandlung kann auch vor der Zerkleinerung erfolgen. Auch kann die Explosion so durchgeführt werden, daß das zerkleinerte Material direkt in den Kocher gelangt, wobei die Verdampfungswärme zum Anheizen der Reagenzien benutzt wird. (N. P. 43 862 vom 11/2. 1926, ausg. 21/3. 1927.) RADDE.

Daniel Eugène Joseph Édouard Rossolin, Frankreich, Bouches du Rhone, *Schlinge von Papier, Karton, Gewebe u. a.* Während des Trockenprozesses werden die zu behandelnden Prodd. über eine oder mehrere Schmierwalzen geführt, die in Farbstofflsgg. eintauchen, u. entweder bei Verwendung nur einer Walze in einer Farbe angefärbt, wobei je nach der verschiedenen Geschwindigkeit der Walze u. des abrollenden Materials verschiedene Effekte erzielt werden, oder es werden bei Verwendung mehrerer Walzen alle möglichen Farbkombinationen u. die verschiedensten Schmiermuster erhalten. (F. P. 575 225 vom 3/1. 1924, ausg. 25/7. 1924.) RADDE.

R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Trommelfilter zum Entwässern, Entlaugen und Waschen von Zellstoff in Zellstoff- u. dgl. Fabriken.* Der Stofftrog, in dem die Filtertrommel liegt, besitzt in Richtung des Trommelumlaufes u. des Stofflaufes eine sich allmählich erweiternde, spiralige Gestalt. Der Stoff wird zwangsläufig am engsten Teil der Trogschnecke in einem trichterförmig bis zur vollen Breite des Stofftroges sich erweiternden Rohre zugeführt. Dem Stoff wird im Trog oben ein Überlauf gegeben, so daß der Stoff in Richtung des Trommelumlaufes von der engsten zur weitesten Stelle des Troges strömt u. die sich bildende Stoffbahn vom Stoff selbst getragen u. geführt wird u. eine gleichmäßige Stoffbahn erzielt werden kann. (Oe. P. 110 525 vom 6/12. 1926, ausg. 10/9. 1928. D. Prior. 6/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

G. W. Morden, London, *Herstellung von Celluloseacetat.* Man behandelt Cellulose mit Sulfurylchlorid, Eg., u. Essigsäureanhydrid u. beendet die Acetylierung in einer zweiten Stufe durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Eg. u. H₂SO₄. Nach der Hydrolyse erhält man ein in Acton ll. Celluloseacetat, das sehr klare Lsgg. liefert, es hat eine sehr hohe Zersetzungstemp. u. liefert Filme von hoher Festigkeit u. Biegsamkeit. (E. P. 294 415 vom 25/11. 1927, ausg. 16/8. 1928.) FRANZ.

G. Trümpler, Küßnacht, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Celluloseester- oder -äthermassen.* Man vermischt Celluloseacetat, gewünschtenfalls unter Zusatz von Erweichungsmitteln u. Harzen zu einer Paste, Suspension oder Lsg. mit einem flüchtigen Lösungsm., wie A., u. erhitzt das Prod. mit sd. W., Salzlg. oder überhitzten Dampf, um das Lösungsm. zu entfernen. Man erhält eine bröckelige, lockere M., die nach dem Trocknen u. Pulverisieren, gegebenenfalls nach dem Vermischen mit Füllstoffen, Farbstoffen usw. durch Pressen in der Wärme zu Gegenständen geformt werden können. (E. P. 294 251 vom 18/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 21/7. 1927.) FRANZ.

J. M. Haley, London, *Überziehen von Gegenständen mit Celluloid.* Man bringt auf die vorher mit einer Klebschicht versehenen Gegenstände mit Weichmachungsmitteln vorbehandelte Schichten von Celluloid auf, läßt trocknen u. poliert. Als Weichmachungsmittel verwendet man Mischungen von Aceton mit W. oder mit Methylalkohol u. Bzl., von Methylacetone mit Methylalkohol u. Petroleum oder Bzl. Die Klebschicht besteht aus Schottischem Leim u. Amylacetat oder Schellack, Harz usw. (E. P. 294 969 vom 16/11. 1927, ausg. 26/9. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Viscose, Kunstseide u. dgl.* S entfernt man aus den Viscoseprodd. durch Behandeln mit einer Lsg. der Verunreinigungen der Rohviscose (z. B. durch Kneten mit wss. Methanol). (E. P. 293 833 vom 5/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 13/7. 1927.) KAUSCH.

Courtaulds Ltd., London, **H. J. Hegan** und **E. Hazeley**, Coventry, *Kunstseide.* Man reinigt die Kuchen von Kunstseide, färbt, seift usw. sie in den rasch sich drehenden Büchsen, in denen sie sich gebildet haben oder in anderen Büchsen. (E. P. 294 279 vom 21/4. 1927, ausg. 16/8. 1928.) KAUSCH.

Courtaulds, Ltd., London und **J. H. Taylor**, Coventry, *Kunstseide, Filme usw.* Man emulgiert in der Viscose hochsd. fl. Petroleum oder Petroleumgallerte mit Hilfe von Cyclohexanol, um den Glanz der daraus hergestellten Fäden, Bänder usw. zu vermindern. (E. P. 294 805 vom 10/10. 1927, ausg. 23/8. 1928.) KAUSCH.

Soc. Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Kunstseide.* Kunstseide wird ihres Glanzes beraubt u. beschwert durch Füllen von BaSO₄ oder PbSO₄ in der Cellulose-

ester- oder -ätherlsg. vor ihrem Verspinnen. (E. P. 294 623 vom 13/1. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 29/7. 1927.) KAUSCH.

Brysilka Ltd. und **F. W. Schubert**, Apperley Bridge bei Bradford, *Kunstseide*. Beim Streckspinnprozeß wird das Spinngefäß, das die Fällfl. oder übergeschichtete Fällfl. enthält, mit einem mit einer Schnecke ausgestatteten Kanal versehen, durch den der Faden hindurchgeht. (E. P. 293 977 vom 15/7. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KAUSCH.

Du Pont Rayon Co., übert. von: **E. K. Gladding**, New York, *Kunstseide*. Man stellt Kuchen aus künstlichen Fasern durch den Zentrifugal-Spinnprozeß her u. wäscht diese, während sie mit einem Schutzgewebe umschlossen sind, das die Waschl. durchtreten läßt. (E. P. 293 767 vom 11/7. 1928, Auszug veröff. 5/9. 1928. Prior. 11/7. 1927.) KAUSCH.

H. Kindermann, Breslau, *Apparat zur Herstellung von Kunstseide*. Man verwendet zum Filtrieren der zu verspinnenden Lsgg. gesintertes Glas, das zwischen 2 Scheiben derart untergebracht ist, daß Fl. seitlich nicht entweichen kann. (E. P. 293 816 vom 12/4. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Waschen von Kunstfäden*. Beim Waschen u. der Nachbehandlung von auf Spulen gesponnenen Kunstfäden werden die Spulen u. ihre Deckel elektromagnet. entfernt, so daß Handbetrieb ausgeschaltet ist. (E. P. 294 547 vom 24/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 25/7. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Waschen von Kunstseide usw.* Beim Waschen oder sonstigen Nachbehandeln von Kunstseide o. dgl., die auf durchlässige Spulen aufgewunden ist, mit einer Fl. sind die Stöpsel oder Haltezwischenglieder lose in Öffnungen der Platten untergebracht. (E. P. 294 548 vom 24/7. 1928. Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 25/7. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Waschen u. dgl. von Kunstseide usw.* Man verwendet bei der Herst. von Kunstseide nach dem Spulensystem Spulen, die durchlässig u. mit Kissen aus Kautschuk o. dgl. als Lager für die Fäden ausgestattet sind. (E. P. 294 657 vom 27/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 29/7. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erhöhung der Festigkeit und Elastizität von Kunstseide und Filmen aus Cellulosederivaten*. Man vermischt die Lsgg. der Celluloseester oder -äther mit Bindemitteln oder ihren Herstellungskomponenten oder ihren Zwischenprodd. Setzt man diese Stoffe den Endprodd. zu, so muß dies in gequollenem Zustande erfolgen. Zur Filmherst. verwendet man eine Lsg. von Celluloseäthyläther u. Leinöl oder Harnstoff u. Hexamethylentetramin, die hieraus hergestellten Filme müssen nachträglich erhitzt werden. Das durch Einw. von NaOH auf Acetaldehyd unter Kühlen entstehende Aldehydharz wird nach dem Waschen mit W. u. verd. Essigsäure zu einer Lsg. von Celluloseäthyläther gegeben, der hieraus hergestellte Film besitzt eine lebhaft gelbe Farbe, er kann als Farbfilter in der Photographie verwendet werden. (E. P. 293 350 vom 19/5. 1928, ausg. 29/8. 1928. Prior. 4/7. 1927.) FRANZ.

G. Ohlhaber, Hassenberg b. Kronach, Bayern, Deutschland, *Plastische Massen*. Zur Überführung von Papiermaché in hornähnliche Massen tränkt man es mit einem Ölack u. härtet durch Erhitzen; durch Vermischen der zur Herst. von Papiermaché dienenden Stoffe mit Ölack, Formen u. Erhitzen erhält man minderwertigere Gegenstände. (E. P. 295 259 vom 7/8. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 5/8. 1927.) FRANZ.

E. I. Du Pont De Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **John H. Clewell**, Arlington, New Jersey, *Herstellung von verzierten plastischen Massen aus Celluloseestern*. Plast. Massen aus Celluloseestern werden mit flockenartigen Pigmenten, wie Perlmutter, verziert, indem man z. B. 0,42 Teile Perlmutteressenz in einen gießbaren Lack aus 100 Teilen Pyroxylin, 37 Teilen Campher, 0,5 Teilen Harnstoff als Stabilisator, 350 Teilen Aceton, 20 Teilen Butylalkohol u. 30 Teilen denaturiertem A. hineinmischt, diesen als Film ausgießt, mehrere Filmschichten zu einem Stapel vereinigt u. diesen zu einem Block verschweiß, der nochmals in geeigneter Weise zerschnitten u. wieder zu einem Block vereinigt wird, der aus abwechselnden Lagen von einheitlichen Schichten u. von aus kleinen Stückchen zusammengesetzten Schichten besteht. Die erhaltenen plast. Massen stellen eine ausgezeichnete Perlmutterimitation dar. (A. P. 1 675 642 vom 1/9. 1925, ausg. 3/7. 1928.) RADE.

Henri Paul Mariette, Frankreich, Oise, *Verfahren zum Entfernen der die Perlmutterschicht bedeckenden Emailleschicht bei Perlmuttermuscheln*. Zum Abreiben der die Perlmutterschicht bedeckenden Emailleschicht bei den für die Knopffabrikation verwendeten Muscheln wird eine mit 100 l W. verd. Mischung von z. B. 300 l H₂SO₄ u. 100 l HNO₃ benutzt, die im Gegensatz zu den bekannten Lsgg. nur die Emailleschicht angreift, die Perlmutterschicht jedoch unverändert läßt. (F. P. 638 877 vom 23/12. 1926, ausg. 5/6. 1928.)

RADDE.

C. Bancarel, Courbevoie, Seine, Frankreich, *Schallplatte*. Man erhitzt Pappscheiben im Autoklaven auf 150° u. entfernt die Luft u. Feuchtigkeit durch Evakuieren; man tränkt dann mit der alkohol. Lsg. einer harzartigen Verb., wie Phenolaldehyd-kondensationsprod. u. erhitzt nach dem Entfernen des Überschusses der Lsg. auf 150°. Die Platten werden dann, gegebenenfalls nach dem Lackieren mit Firnis, Kunstharz, Celluloseacetat, mit den Klangzeichen bedruckt. (E. P. 295 228 vom 3/5. 1927, ausg. 6/9. 1928.)

FRANZ.

Joseph Harris, „Fernbank“ Brighton-le-Sands bei Sydney, Australien, *Herstellung von Sitzflächen*. Ein hygien. u. gegen Säure, W. u. a. Fl. widerstandsfähiger Abortsitz besteht aus zwei Schichten, von denen die obere aus 10 Teilen Korkpulver, Sägespänen, Papiermaché u. a. Faserstoffen, 6 Teilen Kautschuk oder Regenerat, 1 Teil Leim u. Pigmenten wie ZnO, sowie Vulkanisationsmitteln zusammengesetzt ist, während die untere aus mit Pigmenten u. den gebräuchlichen Vulkanisationsmitteln versehenem Schwammgummi besteht. Die beiden Schichten werden in einer Form unter Druck u. Hitze vereinigt u. vulkanisiert. (E. P. 289 702 vom 26/9. 1927, ausg. 24/5. 1928.)

RADDE.

British Dyestuffs Corp. Ltd. und Cecil John Turrell Cronshaw, James Baddiley und Ernest Chapman, England, *Reibflächen*. Zum Schutz gegen atmosphär. Einflüsse (Regen usw.) werden z. B. Bremsbänder u. a. auf Reibung beruhende Übertragungselemente mit einem Überzug aus in W. l. Schutzkolloiden oder *Netzmitteln* von *Sulfosäuretyp* überzogen. Z. B. erhält man durch Sulfurierung von 84 Teilen des SO₂-Extraktes von Borneo-Petroleum mit 92 Teilen Monohydrat u. Kondensation der entstandenen Sulfosäure mit 76 Teilen *Isopropylalkohol* u. 53 Teilen H₂SO₄ in Form des Na-Salzes ein Prod., durch dessen Verwendung als Überzug ein Gleiten von Bremsbändern, Transmissionsriemen usw. auch bei Ggw. von Feuchtigkeit vermieden wird. Ähnliche Prodd. werden nach dem F. P. 635 264; C. 1928. I. 3470 erhalten. Verwendung finden auch *Tetrahydronaphthalinsulfosäuren*, die *Kondensationsprodd. aromat. Sulfosäuren* z. B. des Phenols mit *Aldehyden*, *Ligninsulfosäure* u. a. (F. P. 637 850 vom 18/7. 1927, ausg. 9/5. 1928. E. Priorr. 21/6. u. 3/11. 1926.)

RADDE.

Ernst Gräbner, Die Weberei. 5., verm. Aufl. Leipzig: M. Jänecke 1928. (XX, 512 S.) 8° = Handbuch d. ges. Textilindustrie. Bd. 2 = Bibliothek d. ges. Technik. 207. p. M. 12.—; Lw. p. M. 13.50.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

W. R. Veazey, Charles Frederick Mabery, ein Pionier. Lebenslauf des amerikan. Forschers u. seine Arbeiten auf dem Gebiet der Petroleumforschung. (Journ. chem. Education 5. 1117—20. Cleveland, Ohio.)

POETSCH.

S. Nadel, *Rohmaterialkontrolle in der Erdölindustrie*. Am Polytechnikum Lemberg wurde eine Abteilung zur Prüfung der Bohrmaterialien geschaffen, deren Aufgaben, Normen u. Einrr. besprochen werden. (Petroleum 24. 1175—79.)

NAPHTALI.

—, *Das Steinbart-Patent-Kontrollsystem der automatischen Druckverbrennungen*. Seit 4—5 Jahren ist dies System in Benutzung; es wird eine vollständige Verbrennung großer Mengen gasförmiger Brennstoffe damit erreicht. Die Wirksamkeit dieses Systems ist vollkommen unabhängig vom Menschen, vom Schornsteinzug, Gasdruck, Reibung u. unvorhergesehenen Einflüssen. Wird dieses System bei Heißwindkammern angewandt, so bekommt man höhere Tempp., kann weniger Kammern benutzen u. vermindert dadurch die Gasverluste, da die Wärmestrahlung verringert wird. Zwischen 6 u. 12% können je nach den Umständen gewonnen werden. Eine Aufstellung dieses Systems bei Messrs. DORMAN LONG & Co. wird an Abb. erläutert. (Iron Coal Trades Rev. 117. 360—61.)

WILKE.

Oskar Künle, *Über die chemische Veränderung von Steinkohle bei Verkokung und Oxydation*. Vf. untersuchte den Einfluß steigender Verkokungstemp. auf Koks-

ausbeute u. Zus. im elektr. Tiigelofen nach der Methode des engl. Kohlenforschungsinstituts für sächs. Steinkohle, u. fand auch für diese beim Erhitzen auf niedere Temp. die von PARR (C. 1927. II. 1420) festgestellte Gewichtszunahme bestätigt. Bei steigender Dauer der Erhitzungsperioden (auf 225°) veränderte sich das Verhältnis der flüchtigen Bestandteile zur Koksausbeute unter völligem Verlust der Backfähigkeit. Der O₂-Geh. stieg bei 10-std. Erhitzen in der ursprünglichen Kohle von 9,93 auf 23,86%, bei *Fusain* von 0,48 auf 17,42% (Brennstoff-Chem. 9. 295—98.) WOLFFRAM.

—, *Der Illingworth-Verkokungsprozess.* (Iron Coal Trades Rev. 117. 323 bis 325.) BÖRNSTEIN.

Paul Damm, *Über Kokskohlen und die Vorgänge bei ihrer Verkokung.* (Brennstoff-Chem. 9. 293—95. — C. 1928. II. 1407.) WOLFFRAM.

—, *Synthetische Alkohole. Fabrikation von synthetischem Äthyl- und Methylalkohol durch die Bergwerksgesellschaft von Béthune.* Bericht über die synthet. Gewinnung von C₂H₅OH u. CH₃OH aus Koksofengasen. Diese bestehen im wesentlichen aus H, CH₄, C₂H₄, CO u. N. Der H wird durch Verflüssigung aller anderen Gase abgetrennt. Auf diese Weise lassen sich auch C₂H₄, CH₄ u. CO abtrennen. C₂H₄ wird mittels H₂SO₄ in C₂H₅OH übergeführt. Ein geeignetes Gemisch von H, CO u. N dient zur Synthese von CH₃OH nach der Gleichung: CO + 2 H₂ = CH₃O unter Verwendung eines Katalysators, dessen Natur Geheimnis ist. Aus dem verbleibenden Gemisch von H u. N wird NH₃ synthetisiert. Noch vorteilhafter wird CH₃OH aus Wassergas hergestellt. Da er sich vorzüglich als Motoren Brennstoff eignet, dürfte er eine große Zukunft besitzen. (Moniteur Produits chim. 11. Nr. 114. 1—5.) LINDENBAUM.

Franz Fischer (in Gemeinschaft mit H. Pichler, K. Meyer und H. Koch), *Über die Synthese der Benzolkohlenwasserstoffe ausgehend von Methan bei gewöhnlichem Druck, und ohne Katalysator.* CH₄, zum Teil mit geringen Beimengungen von anderen Gasen, wurde durch elektr. geheizte Rohre geleitet, dann durch einen Teerscheider mit elektrost. Entnebelung, ein Gefäß mit akt. Kohle u. ein Gasometer geführt, dann analysiert. Dabei wurde die Temp. der Erhitzung, Erhitzungsdauer, Expansion neben der Menge des entstandenen Teers u. abgeschiedenen festen C u. der leichten Öle, der Zus. des Restgases u. der Expansion unter verschiedenen Vers.-Bedingungen bestimmt. Dabei wurde beobachtet, daß für die Gewinnung höherer KW-stoffe bei der therm. CH₄-Zers. die Erhitzungsdauer von der gleichen Bedeutung ist wie die Erhitzungstemp. Bei 60 Sek. übersteigender Dauer wird meist aller H nach CH₄ = C + 2 H₂ abgespalten. Unter 900° tritt auch bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 70 l/Sek. im Porzellanrohr ohne Katalysator noch kein bemerkenswerter Zerfall ein; bei höherer Temp. scheidet sich viel C ab. Bei Verdünnung des CH₄ durch inerte Gase tritt das aber erst bei entsprechend höherer Temp. ein. Es gibt ohne Zweifel günstigste Werte für Temp. bzw. Erhitzungszeit, bei denen einerseits die CH₄-Spaltung, andererseits die Vereinigung der Spaltstücke zu höheren KW-stoffen Maxima erreichen; dabei wird auch die Natur der Prodd. weitgehend beeinflußt. Anwendung von Katalysatoren scheint nicht vorteilhaft, wenn C-Abscheidung vermieden werden soll; während der Abkühlungsperiode beeinflussen sie vielleicht die Polymerisation der aus dem CH₄ entstandenen Radikale oder niedermolekularen Verb. Der Druck dürfte auf die CH₄-Spaltung nachteilig, auf die Polymerisation der Prodd. vorteilhaft wirken. Als Material für das Erhitzungsrohr eignete sich Berliner Hartporzellan u. Quarz am besten; von den untersuchten Katalysatoren wirkten SiO₂, W, Mo, Sn ungünstig, Fe, Cu u. Graphit günstig auf die Bldg. von C u. H aus CH₄. Von den bei der Rk. erhaltenen Zers.-Prodd. wird bei geringer Strömungsgeschwindigkeit vornehmlich rußartige, voluminöser, leichter C abgeschieden, an dessen Stelle bei rascher Strömung kompakte, dicht aneinandergelagerte Blätter treten. Der Teer war braunschwarz, dünnfl., leichter als W., roch deutlich nach Naphthalin u. enthielt wechselnde Mengen von freiem C. Er begann bei 200° zu sieden, das Destillat bis 250° (14%) erstarrte vollkommen u. bestand zum größten Teil aus Naphthalin; die höhere Fraktion bestand zu 90% aus einem gelbbraunen, grün fluoreszierenden Öl, der Rest aus Anthracen, Phenanthracen u. anderen cycl. KW-stoffen. Das Leichtöl zeigte $d_{25,5}^{25,5} = 0,8724$, $n_D^{25,5} = 1,50088$, 91,72 u. 91,72% C, 7,68 u. 7,71% H, JZ. nach WJFS 58,4 (57,8), Siedebeginn 59° u. folgende Fraktionen: bis 55° 7,8 Gew.-%, 55—85° 61,1 Gew.-%, 85—115° 12,6 Gew.-%, 115 bis 145° 3,9 Gew.-%, über 145° 16,6 Gew.-%. Die erste Fraktion enthielt vorwiegend ungesätt. Verb., die zweite, größte, größtenteils Bzl.; weiterhin wurden rund 8% Toluol, 9% Xylol, 10% Naphthalin erhalten. Die Gase wiesen neben CH₄ u. H (u. kleinen Mengen von N, CO, O, CO₂) bis ca. 4% schwere KW-stoffe u. ungesätt. KW-

stoffe, C₂H₂ u. a. auf. (Brennstoff-Chem. 9. 309—16. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.)

BÖRNSTEIN.

A. W. Nash und **H. M. Stanley**, *Möglichkeiten zur chemischen Verwendung von Methan unter besonderer Berücksichtigung von Naturgas*. Die Verff. zur Gewinnung von CH₄ in der Natur (aus Erdgasen usw.) u. durch chem. Rkk. u. sein Vork. an den verschiedenen Stellen der Erde werden kurz beschrieben u. sodann ein Überblick über die bisher bekannten Verff. zur chem. Verwendung von CH₄ gegeben: 1. Chlorierung, 2. Therm. Zers. (CH₄ = C + 2 H₂), 3. Rk. mit W.-Dampf (CH₄ + H₂O = CO + 3 H₂) u. a., 4. Umwandlung von CH₄ in höhere KW-stoffe nach verschiedenen Verff., die mit Druck, Katalysatoren, Hitze usw. arbeiten, 5. verschiedene Rkk. z. B. Bldg. von HCN oder die bisher ohne prakt. Erfolg versuchte Bldg. von Aceton aus COCl₂ + 2 H·CH₃ u. a. mehr. (Fuel 7. 397—401. Birmingham, Univ., Abteilung für Öl-technik.)

NAPHTALI.

R. V. Kleinschmidt, *Verschiedene Verfahren zur Gascarburierung*. Gasöl, das heute zur Carburierung verwendet wird, kann zum großen Teile durch Raffineriegase ersetzt werden. Gasöl sollte, wo es verwendet wird, möglichst mittels Crackverf. in der Dampfphase zers. werden. Vielfach erweist sich Zumischung kleiner Mengen Wassergas zum Kohlengas infolge Verringerung des Gasölverbrauchs als wirtschaftlich. Fl. Butan wird, soweit es fruchtlich konkurrieren kann, empfohlen. (Ind. engin. Chem. 20. 909—12.)

NAPHTALI.

A. A. Swinnerton, *Entwicklung der Ölschieferindustrie in Canada*. Die reichen Ölschiefervorräte Canadas werden neuerdings in steigendem Maße ausgenutzt. (Canadian Chem. Metallurg. 12. 220—23.)

BÖRNSTEIN.

Ernst von Pezold, *Über Destillation von Ölschiefer aus flüssiger Phase*. I. u. II. Mitt. Durch Erhitzen von estländ. Ölschiefer in Ggw. hochsd. Lösungsm., wie schweren Schieferöldestillaten, werden größere Mengen Bitumen bei niedrigerer Temp. u. schneller aufgeschlossen als bei einfachem Erhitzen bis 400° mit oder ohne Druck. Die Dest. des untersuchten Ölschiefers beginnt bei 200°, die der Öldestillate u. der Gemische aus Öl u. Schiefer bei 60°. Die Destillate u. das Rohöl selbst cracken bereits bei relativ niedriger Temp. in merklicher Weise. Die durchschnittlich erhaltene Ausbeute an Leichtöl beträgt 4,5%. Vf. ist der Ansicht, daß das Verf. der Dest. von Ölschiefen in Ggw. von mittleren u. schweren Schieferölen eine rationellere Verarbeitung von Schieferklein, eine gute Ausnutzung des Apparaturraumes u. eine bessere Wärmeübertragung als beim gewöhnlichen Destillationsprozeß ermöglichen würde. Einzelheiten u. Tabellen vgl. Original. (Chem.-Ztg. 52. 541—42. 562—64. Reval.) SIEBERT.

A. F. v. Stahl, *Bituminöse Schiefer und ihre Beziehung zum Erdöl*. Nach Beschreibung der Verhältnisse an einer größeren Reihe von Fundstätten Innerasiens (Kaukasiens, Persiens) u. Finnlands kommt Vf. zum Schlusse, daß die schwarzen Salzwasser-Faulschlamm als das Muttergestein des Erdöls zu werten sind, wogegen die kohlige Pflanzenreste führenden Süßwasser-Faulschlamm zur Bldg. der bituminösen Schiefer führen, deren Ölgeh. zu gering ist, um abbauwürdige Öllager zu schaffen. (Petroleum 24. 1171—72.)

NAPHTALI.

Richard Kießling, *Die Erdölindustrie im Jahre 1927*. (Erdöl u. Teer 4. 440—42. 458—59. 475—78. — C. 1928. II. 308.)

NAPHTALI.

G. Stadnikow und **E. Iwanowsky**, *Ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung. Folgerungen, die sich aus der Zusammensetzung des Urteers der Tscherechowsky-Bogheadkohle ziehen lassen*. (Vgl. C. 1928. II. 1285.) Zum Vergleich mit dem Teer der Kohle untersuchten Vff. die Zers. von Leinölfettsäure, die sie bei Ggw. eines Fe-Katalysators (durch Red. von auf Asbest verteiltem Fe₂O₃ erhalten) in H-Atmosphäre bei 400° darstellten. Es zeigte sich eine große Ähnlichkeit mit den Bestandteilen des Bogheadkohleenters; beide Öle bestanden aus ungesätt. u. gesätt. KW-stoffen der Fettreihe, sowie O-Verbb., durch Oxydation der leichten KW-stoffe beider Öle entstanden Fettsäuren u. geringe Mengen Bernsteinsäure, keine Glutar- u. Adipinsäure. Gleiche Ähnlichkeit zeigte sich bei den höheren Destillaten, die beide Male neutrale, in Alkali unl. O-Verbb. enthielten. Das Paraffin aus der Bogheadkohle zeigte große Ähnlichkeit mit dem von ENGLER aus den Dest.-Prodd. des Trans isolierten. Daraus, daß sich, wie aus den Beobachtungen folgt, im ersten Dest.-Stadium Fettsäuren aus der Bogheadkohle bilden, schließen Vff., daß die TSCHEREMCHOWSKY-Bogheadkohle selbst aus polymerisierten Fettsäuren besteht. (Brennstoff-Chem. 9. 261—64. Moskau, KARPOWS Inst. f. Chemie.)

BÖRNSTEIN.

Wilhelm Steinkopf, *Antwort auf die Arbeit von N. D. Zelinsky: „Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls“*. (Vgl. ZELINSKY u. LAWROWSKY, C. 1928. II. 512.) Vf. erhält seine früheren Ausführungen (C. 1928. I. 1197) aufrecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1639.)

LINDENBAUM.

Aladin, *Neuere Patentliteratur über Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Öle und Emulsionen*. (Asphalt-Teerind. Ztg. 27 [1927]. 1310—12. 1360—68. 1386—89. — C. 1928. I. 771.)

PFLÜCKE.

G. W. Jones, *Entzündbarkeit von Automobilauspuffgasen*. Die Gase bestehen hauptsächlich aus CO₂, N (75—98 $\frac{1}{10}$); u. O₂, CO, H₂, CH₄ u. Wasserdampf. Es kommen etwa 3,5 Vol. inerte auf 1 Vol. brennbarer Gase. Die Grenzen der Entzündbarkeit werden bei verschiedenen Mischungen u. bei verschiedenem Luft/Brennstoffverhältnis bestimmt. Auspuffgas ist bei gewöhnlicher Temp. nur entzündbar, wenn das Verhältnis Luft/Brennstoff etwa 11,75 Pfund Luft zu 1 Pfund Gasolin beträgt. Die Entzündbarkeitsgrenzen erweitern sich bei Red. dieses Verhältnisses. Die Entzündbarkeit wurde nach dem Mischungsgesetz ermittelt, die Resultate werden durch 2 Tab. u. Diagramme veranschaulicht. (Ind. engin. Chem. 20. 901—03.)

NAPHTALI.

G. A. Brender à Brandis und P. van J'Spyker, *Verbesserte Methode zur Bestimmung der Porosität von Koks*. Vf. bestimmen die Porosität verschiedener Koksarten unter geeigneter Abänderung einer durch VAN NIEUWENBURG für Ton angegebenen einfachen Methode. Sie unterscheiden zwischen wahrer u. scheinbarer Porosität entsprechend dem Verhältnis des Volumens aller bzw. nur der offenen Poren zum gesamten äußeren Volumen. Im zweiten Falle werden also die gashaltigen geschlossenen Poren erst im Verlauf der Verbrennung allmählich freigelegt. Bedeutet d_w das wahre, d_s das scheinbare D , so gilt für die wahre Porosität die Formel $1 - \frac{d_s}{d_w}$. Die scheinbare Porosität ist $(P_b - P_a)/(P_b - P_c)$, worin P_a das Gewicht des trockenen, P_b des mit W. imprägnierten Koks darstellt, während P_c das Gewicht des letzteren unter W. bedeutet. $P_b - P_c$ ist das scheinbare Volumen des Kokes. — Anschließend wird die Herst. von Schliffstücken erläutert u. an deren durch 12-mal lineare Vergrößerung auf mikrophotograph. Wege erhaltenen Bildern die spezif. Eigenart der verschiedenen Koksarten gezeigt. (HetGas 48. 390—94. Delft, Lab. voor scheikundige Technologie d. Techn. Hoogeschool.)

WOLFFRAM.

Joseph Malette, *Schätzung der Konsistenz von Teeren mit Hilfe des Konsistometers E. P. C.* Ein vernickelter Messingstab wird in den Teer gesenkt u. die Zeit festgestellt, die er braucht, um eine bestimmte Strecke tief einzusinken. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 434—35.)

SALMANG.

H. Burstin und J. Winkler, *Untersuchungen über Benzin, welches sogenannten harten Asphalt (Asphaltene) aus Mineralölen ausfällt*. Die Vorschrift von HOLDE (vgl. HOLDE, KW-stofföle u. Fette, 6. Aufl. 135) betreffend Bzn. zur Best. von sogen. hartem Asphalt in Mineralöl wird nachgeprüft u. erweitert durch Best. des Brechungsindex (n_{20}), einer Bzn.-Analyse nach RIESENFELD u. BANDTE, (C. 1928. I. 1345) u. KATTWINKEL, (C. 1928. I. 775), Best. des Anilinpunktes nach CHAVANNE u. SIMON (C. 1919. IV. 1078). Unter Anilinpunkt wird der Trübungspunkt einer Lsg. von je 10 ccm Bzn. u. Anilin verstanden, welche durch Erwärmen bis auf 60° klar gel., bei langsamem Abkühlen sich wieder entmischt. Mit Hilfe dieser Methoden werden verschiedene polnische Benzine durchgeprüft, u. es wird festgestellt, daß aus jedem, von Naphthen-KW-stoffen prakt. freien Rohbzn. durch erschöpfende Raffination mit rauchender H₂SO₄ ein Asphaltfällungsbzn. gewonnen werden kann, welches der HOLDE-Vorschrift entspricht, das KAHLBAUMsche Normalbzn. an Asphaltfällungsvermögen sogar übertrifft. Als besondere geeignete Ausgangsprod. erwiesen sich Naturgasolin u. Crackbzn. Als neue Normen für Fällungsbzn. werden vorgeschlagen: D¹⁵ 0,685—0,695; Kp. 65—95°, wobei max. 70% des Bzn. den Kp. 65—80°, eine D¹⁵ unter 0,700 u. n_{20} unter 1,400 haben soll; Raffinationszahl unverändert bis 20%; Anilinpunkt über 64°; n_{20} unter 1,3950. (Przemysl Chemiczny 12. 445—63. Drohobycz, Raffinerie „Galicja“, Chem. Labor.)

HOYER.

Frederick S. Bacon, *Bestimmung der ungesättigten Bestandteile in Schmierölen. Eine Modifikation der Francis-Methode*, die darin besteht, daß man dunkle Schmieröle oder tiefgefärbte Crackprod. zur leichteren Erkennung des Farbumschlags bei der Bromierung mit etwa der 5—10-fachen Menge Bzl. oder mit Gasolin mit bekanntem Geh. an ungesätt. Verb. verdünnt. Das Verf. wird im einzelnen beschrieben u. die Berechnung erläutert. Weiterhin erwies sich als notwendig das Molekulargewicht der Öle zwecks Berechnung des Ungesättigten aus der Bromzahl nach MENZIE zu bestimmen.

Hierfür wird eine Formel abgeleitet u. Beleganalysen mit Crackprodd. u. mit Verb. bekannter Zus. gegeben. (Ind. engin. Chem. 20. 970—71.) NAPHTALI.

Albert Breisig, Wien, *Restlose Vergasung von bituminösen Brennstoffen in Generatoren mit Wechselbetrieb* nach dem Hauptpatent 107421. Das am oberen Ende der Generatorretorte austretende Gemisch von Wassergas, Dampf, Destillatongas u. Teerdämpfen läßt man, ohne den gebildeten Urteer vorher abzuscheiden, durch den Wärmespeicher zirkulieren. (Oe. P. 110 369 vom 20/5. 1922, ausg. 10/8. 1928. Zus. zu Oe. P. 107241; C. 1924. II. 2724 [E. P. 207651].) M. F. MÜLLER.

Francis L. Carson, Berkeley (Kalifornien), *Herstellung metallsalzhaltiger Asphaltverbindungen*. Heißes Bitumen wird mit CuSO_4 oder einer CuSO_4 -Lsg. vermischt, wobei eine Emulsion entsteht, die größere Mengen Bitumen, Ton oder anderer mineral. Stoffe aufzunehmen vermag. Die Prodd. dienen insbesondere als Straßenbelag. (A. P. 1 677 272 vom 13/5. 1926, ausg. 17/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Asphalt Cold Mix, Ltd., F. Levy und L. G. Gabriel, Westminster, *Bituminöse Emulsionen*. (E. P. 292 251 vom 17/3. 1927, ausg. 19/7. 1928. — C. 1928. I. 1737.) KÜHLING.

Atlantic Refining Co., übert. von: **Joseph B. Hill**, Philadelphia, V. St. A., *Regenerieren von Bleischlammern*. Die bei der Reinigung von Mineralölestillaten mit alkal. Bleislg. entstehenden Schlämme werden getrocknet u., z. B. bei 550°, geröstet. Dabei gehen die in den Schlämmen vorhandenen unl. Bleiverbb. in PbO u. PbSO_4 über, welche in Alkalislg. gel. u. zum Reinigen weiterer Mineralölmengen benutzt werden. (A. P. 1 682 562 vom 17/3. 1926, ausg. 28/8. 1928.) KÜHLING.

H. Nielsen, London, und **B. Laing**, Westminster, *Gewinnung von Schmierölen aus Destillaten von festen Brennstoffen*. Ein Rohschmieröl mit 9% H_2 -Geh. u. D.₁₅ 0,95 bis 1,08 wird erhalten durch Kondensation von Öldämpfen, die gewonnen werden beim Durchleiten von Gasen bei 750° im Gegenstrom über bituminöse Kohle, welche vorher mit Gasen erhitzt wird, die 2—3% freien O_2 enthalten, um die verkokenden Eigg. zu verringern, u. freier O_2 kann auch zu den Heizgasen während der Behandlung zugesetzt werden. Das Prod. besteht aus 3% Petroläther, 3% Naphtha, 6% Bzn., 40% Kerosin (Kp. 150—300), 30% Schmierölen (300—420°) u. 4% Paraffinwachs (F. 45—65°). Es wird mit Natronlauge säurefrei gemacht, mit H_2SO_4 raffiniert u. 25% des Öles werden dann abdest.; der Rückstand wird bei —5° durch eine Filterpresse geschickt, wodurch die Paraffinwachs abgetrennt werden. Das wachsfreie Öl dient als Schmieröl. (E. P. 290 551 vom 4/12. 1926, ausg. 14/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

John H. Mackle, Watervliet (New York), *Herstellung eines Schmieröles*, das bei hohen u. tiefen Temp. verwendbar ist u. insbesondere für Luftschiffmotoren geeignet ist, bestehend aus 60% Mineralschmieröl, 20% Maisöl u. 20% Ricinusöl. (A. P. 1 677 244 vom 10/3. 1925, ausg. 17/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Curt Ehlers, Schmiermittel und ihre richtige Verwendung. Ein Hilfsb. Leipzig: O. Spamer 1928. (VI, 112 S.) gr. 8°. M. 8.—; Lw. M. 10.—.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Henri Muraour, *Über die Gesetze der Verbrennung kolloider Pulver*. (Vgl. C. 1928. II. 413.) Verbrennungsverss. mit Pulvergemischen im geschlossenen Gefäß (VIELLESche Bombe) ergeben, daß sich die für ein gegebenes Pulver charakterist. Gesamtfläche f_{pdt} nicht ändert, wenn das Pulver z. T. durch ein lebhafter brennendes ersetzt wird, wie auch die Temp. der von letzterem entwickelten Gase sein mag. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß infolge der dauernden Gasentw. die die Pulverteilchen umgebenden Gase mit der Pulveroberfläche nicht in unmittelbare Berührung gelangen können; die Oberfläche wird nur durch die von ihr abgegebene u. mit ihr in unmittelbarer Berührung befindliche Gasschicht auf die Zers.-Temp. gebracht. Die Gasmasse um die brennenden Pulverteilchen wirkt also ausschließlich durch ihren Druck, nicht durch ihre Temp. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 374—75.) KRÜGER.

S. Micewicz und K. Majkowski, *Untersuchungen über die Verpuffungstemperatur einiger explosiver aromatischer Nitroverbindungen*. Zur Best. der Verpuffungstemp. benutzen die Vf. eine Anordnung, bei der ein Platin-Iridiumdraht direkt in die zu untersuchende Fl. taucht. Die Widerstandsänderung des Drahtes beim Erhitzen wird mit der WHEATSTONESchen Brücke gemessen. Zum Erwärmen wird ein Bad aus

WOODSchem Metall verwendet. In der Nähe der Verpuffungstemp. machten sich starko Widerstandsschwankungen bemerkbar, die auf die exotherm. Zers. zurückgeführt werden. Dabei steigt die Temp. auf ein Maximum, das über der Verpuffungstemp. liegt. Bei kontinuierlicher Erwärmung wurden als Verpuffungstemp. gefunden: für α -Trinitrotoluol in verschiedenen Messungen 248—284°; Pikrinsäure 243—288°; Tetranitromethylanilin 202—232°. Wurde die Erwärmung plötzlich durch Eintauchen des Meßtroges in das vorgewärmte Bad bewirkt, so ergaben sich konstantere Verpuffungstemp.: Trinitrotoluol 312—318°; Trinitrophenol 337—346°; Tetranitromethylanilin 208—226°, zunehmend mit der Erwärmungszeit. Dieser schnellen Methode wird der Vorzug gegeben, weil dabei der Einfluß der Zers.-Rk. geringer ist. (Przemysł Chemiczny 12. 197—214. Warschau, Offiziers-Ingenieurschule.) WAJZER.

Dynamit Akt.-Ges. vorm. Alfred Nobel et Co., Hamburg, Herstellung von gelatinirten Sprengstoffen und rauchlosem Schießpulver. Die Nitrocellulose wird mit explosiven Ölen gelatinirt, welche aus einer Lsg. von nitrierten Alkoholen in Nitroglycerin bestehen. (F. P. 640 291 vom 30/8. 1927, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 21/12. 1926.) THIEL.

Akt.-Ges. Lignose, Berlin, Herstellung von Trinitrotoluol. Dinitrotoluol wird in Mischsäure, die auf 80° vorerwärmt ist, in geschmolzenem Zustand allmählich eingetragen. Unter Rühren u. gegebenenfalls unter Kühlung wird die Temp. auf 80—95° gehalten. — Z. B. werden 1000 kg geschmolzenes Dinitrotoluol unter Rühren bei 80° zu einer Mischung von 2665 kg 20⁰/₁₀igem Oleum u. 704 kg HNO₃ von 48° Bé gegeben. Man erhält 1100 kg Trinitrotoluol, F. 77—79°. (E. P. 294 625 vom 13/2. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. D. Prior. 29/7. 1927.) ULLRICH.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: Buren J. Stoops, Kenvil, Sprengstoff. Sägemehl o. dgl. wird mit im eigenen Krystallwasser geschmolzenen Salz z. B. Mg(NO₃)₂·6H₂O oder Ca(NO₃)₂·4H₂O u. einem explosiven Salz imprägniert, das erhaltene trockene Prod. wird als Zusatz zu Sprengstoffen verwendet. (A. P. 1 671 792 vom 2/4. 1927, ausg. 29/5. 1928.) THIEL.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: Buren J. Stoops, Kenvil, Sprengstoff. Als beispielsweise wird angegeben: 5—20% Nitroglycerin, 20—80% NH₄·NO₃, 4—30% Mg(NO₃)₂, 0—20% NaNO₃, 5—30% Sägemehl. (A. P. 1 671 793 vom 4/11. 1927, ausg. 29/5. 1928.) THIEL.

Remington Arms Co., New York, übert. von J. E. Burns, Bridgeport, Explosivstoff. Als beispielsweise Zus. ist angegeben: 10—40% Knallquecksilber, 20 bis 45% Antimonsulfid, 10—60% Bariumnitrat, 5—35% Bleitritroresorcinat. (E. P. 287 517 vom 10/2. 1928, Auszug veröff. 16/5. 1928. Prior. 23/3. 1927.) THIEL.

Wilhelm Eschbach, Troisdorf b. Köln a. Rh., Verfahren zum Zünden bzw. Initiieren von Sprengstoffen, gek. durch die Anwendung eines Thermitmischs, das zweckmäßig in Hülsen eingepreßt, mit oder ohne Anfeuerung versehen ist. — Es wird z. B. ein Thermitmisch aus 40% Al, 20% Mg u. 40% Eisenoxyduloxyd zum Initiieren in fl. Luft getauchter Patronen oder von Dynamit benutzt. (D. R. P. 460 843 Kl. 78 c vom 2/9. 1926, ausg. 11/6. 1928.) THIEL.

Lignoza Spolka Akcyjna, Polen, Erhöhung der Sicherheit von Sprengstoffen gegen Kohlenstaubexplosionen. Es handelt sich insbesondere um Schwarzpulver, das Zusätze von organ. oder anorgan. Salzen erhält. (F. P. 639 938 vom 23/8. 1927, ausg. 2/7. 1928.) THIEL.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

E. Belani, Das Leder und seine Trocknung. Vf. beschreibt die Ledertrockenmaschine „Turbo“ der Firma HAAS, Lennep. (Ledertechn. Rdsch. 20. 204—08. Villach.) STATHER.

C. R. Rice, Das Trocknen des Leders. Vf. beschreibt einige Ledertrocknungsverfahren. (Cuir techn. 21. 376—77.) STATHER.

Casaburi, Die Wirkung des Schwefelnatriums bei der Herstellung von Sohlleder. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die verschiedenen Theorien des Enthaarungsprozesses u. beschreibt weiter seine chem., mikroskop. u. techn. Unters. über den Einfluß des Schwefelnatriums u. des Verhältnisses von SH- u. OH-Ionen auf die Aufnahme von Alkali durch die Haut, auf ihre Zus., auf die Schwellung der Fasern, auf die Qualität des erhaltenen Leders, auf das Rendement u. auf die prozentuale Zus.

des Leders. Je 55 g Stücke von Bahiahaut wurden in 1400 ccm Schwefelnatriumlsg. eingelegt, täglich die Gewichtszunahme bestimmt, entfleischt, neutralisiert u. das Blößengewicht bestimmt. Die Blöße wurde mkr. untersucht, der Rest gewogen, mit 2 Teilen Kastanie u. 1 Teil Quebracho gegerbt, zugerichtet, gewogen u. analysiert. Die von trockener Haut aufgenommenen Mengen Alkalihydroxyd sind auch bei verschiedenen Konz. der Lsg. annähernd gleich u. nur gering im Verhältnis zur der Haut dargebotenen Menge. Na₂S-Lsgg. können also wiederholt benutzt werden. Im Gegensatz dazu nimmt die von der Haut aufgenommene Menge Sulphydrat mit der Konz. zu. Ein Zusatz von NH₄Cl zur Na₂S-Lsg. ist für die Sohllederherst. zwar nicht zu empfehlen, aber dennoch einer Behandlung mit reinem Kalk vorzuziehen. Die Fasern der Lederhaut werden bei NH₄Cl-Zusatz unmittelbar durchdrungen, während die übrigen Lsgg. längere Zeit zur Erreichung des Schwellungsmaximums der Haut benötigen. Die Behandlung der Haut mit Na₂S-Lsg. mit einem CaCl₂-Zusatz läßt einen günstigen Einfluß gegenüber der Kalkbehandlung erkennen. Der beste Erfolg bei der Sohllederherst., größte Schwellung u. größtes Rendement ohne Verwendung starker Konz. wird mit Na₂S-Lsg. unter Zusatz von NaCl erreicht. (Cuir techn. 21. 316—21. 350—56. 392—98. Neapel, Versuchsanst. f. d. Lederind.) STATHER.

R. Lauffmann, *Das Äschern von Sohlleder*. Vf. beschreibt das Dreiäscherverf. (Ledertechn. Rdsch. 20. 157.) STATHER.

Abt, *Die Enthaarung mittels der vom Schimmelpilz Aspergillus Oryzae erzeugten Diastasen*. Vf. berichtet über die prakt. Erfahrungen mit dem von ihm vorgeschlagenen (C. 1928. I. 1606) Enthaarungsverf. mittels von Schimmelpilzen, speziell Aspergillus Oryzae, erzeugten Enzymen. Der bisherige Name des techn. Prod. „Piltan“ wurde in „Soyal“ umgeändert. Das Verf. wurde zunächst in großem Maßstabe an Ziegenfellen erprobt. Vf. gibt die genauen Arbeitsvorschriften u. behandelt die Vorzüge des Verf. Auch mit Kalbfellen wurden entsprechende Verss. vorgenommen. Es wird zum Schluß auf die Anwendbarkeit des Diastasenpräparats zum Weichen trockener Häute verwiesen. (Cuir techn. 21. 406—07.) STATHER.

—, *Chromgares Sohlleder*. Vf. beschreibt Weichen, Äschern, Entkälken, Pickeln, Gerben u. Zurichten von Chromsohlleder. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) 1928. 272—82.) STATHER.

Wilhelm Vogel, *Tizrahholz und Tizrahextrakt*. Vortragender gibt zunächst eine botan. Beschreibung des Tizrahstrauches, seiner Wachstumsverhältnisse u. seines Vork. Tizrahholz zeichnet sich durch eine außerordentliche Härte aus. Das Kernholz enthält durchschnittlich 22,4% Gerbstoffe (Filtermethode), 2,2% Nichtgerbstoffe, 60,9% Unlösliches u. 14,5% W. Am gerbstoffreichsten ist Wurzelholz. Rinde ist gerbstoffärmer (15,5%), u. Splintholz enthält nur wenige Prozente Gerbstoff. Der Gerbstoff ist ein reiner Pyrokatechingerbstoff. Vortragender stellte einen festen Tizrahextrakt folgender Zus. her: 69,9% Gerbstoff, 5,4% Nichtgerbstoff, 2,7% Unlösliches. Sulfittierung von Tizrahextrakt ist zwecklos, da nur die Hälfte des Unlöslichen in l. Form übergeführt wird, ohne daß der Gerbstoffgeh. zunimmt. In seinen gerber. Eigg. ist Tizrahextrakt dem Quebrachooextrakt weitestgehend ähnlich. (Ledertechn. Rdsch. 20. 201—04. Hamburg, 16. Hauptvers. d. IVLIC.) STATHER.

J. Boisseau, *Das Auflösen trockener Extrakte*. Vf. verweist auf die Vorteile der Verwendung fester Gerbextrakte u. beschreibt einen App. von COLLARD zum Auflösen fester Extrakte unter n. oder erhöhtem Druck. (Cuir techn. 21. 408—10.) STATH.

A. de la Bruère, *Notiz über das Messen der Farbe von Gerbextrakten*. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1928. 265—71. — C. 1928. II. 1520.) STATHER.

Vincent Gregory Walsh, England, *Trocknen von Häuten, Leder usw.* Zur Vermeidung der üblichen Trocknung durch Verdampfung des W. werden Häute u. Leder mit einem Trockenmittel behandelt, indem man sie nach dem Gerben zunächst mit einer Proteinlsg. (Gelatine) wäscht, um die anhaftende Gerblohe auf der Oberfläche zu fällen, u. sie dann, wenn erforderlich, ölt. Das so behandelte Leder wird auf eine Holz- oder emaillierte Eisenplatte mit der Fleischseite nach unten gelegt u. die Haarseite mit einer 6,5 mm u. mehr dicken Schicht eines *Trockenmittels* (wasserfreies Na₂SO₄) eingepudert. Nach Entfernung des Trockenmittels nach 24 std. Stehen sind die Häute trocken u. von einheitlicher Färbung u. alle Stoffe entfernt, die das Leder brüchig machen. Vorteilhaft vermischt man auch das Trockenmittel mit Sand. (F. P. 637 337 vom 8/7. 1927, ausg. 27/4. 1928. E. Prior. 7/3. 1927.) RADDE.

Maschinenfabrik Turner A.-G., Deutschland, *Verfahren zur Verarbeitung von Häuten auf Leder*. Das Verf. betrifft die mechan. Bearbeitung der Häute in mehreren aufeinanderfolgenden Arbeitsmaschinen (Behandlung mit dem Haareisen, dem Putzeisen, Spalten, Abfleischen usw.), wobei zunächst die eine Hälfte der Haut auf allen Maschinen nacheinander behandelt wird u. darauf erst die Bearbeitung der anderen Hälfte erfolgt. Zu diesem Zwecke werden die Häute den verschiedenen Maschinen durch ein automat. Transportband zugeführt, das mit geeignet konstruierten Zangen versehen ist, die den Teil der Haut umschließen, der nicht bearbeitet werden soll. (F. P. 640 584 vom 6/9. 1927, ausg. 17/7. 1928. D. Prior. 11/9. 1926.) RADDE.

Viktor Szidon, Frankreich, Seine, *Eigelbersatz für die Weißgerberei*. Eine als Eigelbersatz in der Weiß- u. Chromledegerberei verwendbare Ölemulsion, die die Öle u. Fette in äußerst feiner Verteilung u. leicht absorbierbarer Form enthält, wird erhalten, indem man z. B. in 30 l W 4 kg Isländisch Moos u. 1 kg Carrageen kocht, h. filtriert u. mit 9 kg Klauenöl, 2 kg Olivenöl, 1 kg Ricinusöl u. 4 kg ricinusölsulfonsaurem Al, evtl. unter Zusatz von Glycerin als Weichmachungsmittel, vermischt. (F. P. 640 535 vom 18/2. 1927, ausg. 16/7. 1928.) RADDE.

Van Tassel Co., Boston, Massach., übert. von: **Henry V. Dunham**, Bainbridge, New York, V. St. A., *Wasserdichtmachen von Leder*. Leder wird mit einer geschmolzenen, bei gewöhnlicher Temp. festen Mischung von 10—50% Kautschuk oder Gutta-percha u. a. mit Paraffinwachs, das vorher bis zur Lsg. des Kautschuks auf 150° erhitzt war, evtl. unter Zusatz eines Harzes oder eines trocknenden Öles bei etwa 90—100° imprägniert u. dadurch wasserdicht gemacht. Die Viscosität dieser Kautschuk-Paraffin-Mischung soll bei 95° nicht über 500 Sek. (nach STORY) liegen. (A. P. 1 677 435 vom 6/7. 1926, ausg. 17/7. 1928.) RADDE.

Edward Deming Van Tassel, Jr., und **Van Tassel Co.**, Boston, Massach., *Wasserdichtmachen von Leder*. (Vgl. vorst. Ref. nach A. P. 1 677 435.) Die Viscosität der zum Wasserdichtmachen benutzten Kautschuk-Paraffin-Lsgg. läßt sich durch geeignete Behandlung z. B. in Kolloidmühlen oder Homogenisatoren noch weiter herabsetzen. (E. P. 293 062 vom 31/1. 1927, ausg. 26/7. 1928.) RADDE.

Siegfried Stransky, Atzgersdorf b. Wien, *Herstellung von Schmuckleder aus Fischhäuten*. Zur Verhinderung des Zusammenrollens u. Brechens werden die sogenannten „Caloucha“ Fischhäute (im besonderen Häute von Rochen der Gattung *Dasybatoidei*) zunächst in bekannter Weise geleimt, zwei annähernd gleiche Stücke aufeinander gelegt u. evtl. zusammengenäht u. dann gegerbt u. gefärbt. (E. P. 287 918 vom 29/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Oe. Prior. 29/3. 1927.) RADDE.

XXIV. Photographie.

Walter Clark, *Jüngster Fortschritt in der Photographie*. Fortschrittsbericht für die Gebiete der prakt. u. theoret. Photographie. (Brit. Journ. Photography 75. 345 bis 347. 361—63. 379—82.) LESZYNSKI.

F. C. Toy, *Der Mechanismus der Bildung des latenten Bildes*. (Vgl. C. 1928. II. 838.) Zusammenfassender Vortrag über die Verss., durch die die Analogie zwischen dem Photoleitfähigkeitseffekt u. dem Prozeß der Bldg. des latenten Bildes aufgezeigt wurde. (Science Ind. photographiques 8. 153—54.) LESZYNSKI.

S. F. Sheppard, *Die Bildung des photographischen latenten Bildes*. Zusammenfassender Vortrag. (Photographic Journ. 68. 397—413. Rochester, N. Y.) LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **A. P. H. Trivelli**, *Über die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen und über die Theorie der bei ihrer Belichtung sich abspielenden Vorgänge*. Vff. geben eine Übersicht über die Unterss., die zur Entdeckung der chem. Natur der photograph. Empfindlichkeitssubstanz geführt haben, u. über die auf Grund dieser Unterss. entwickelten Theorien des latenten Bildes. (Photogr. Korrespondenz 64. 145—49. 173—77. 242—46. 273—77. Rochester, Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

F. Weigert, *Über die Natur der Lichtempfindlichkeit photographischer Schichten*. Vortrag. Die Unterss. des Photodichroismus photograph. Schichten (C. 1928. II. 1531) u. die Bestst. des Ursilbers (C. 1928. II. 2088) führen Vf. zu der Anschauung, daß das latente Bild nicht aus Silber besteht, sondern aus einer physikal. Modifikation der Struktur des Halogensilber-Silber-Gelatine-Komplexes. (Science Ind. photographiques 8. 139—40.) LESZYNSKI.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Subhaloidtheorie*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 314.) Wenn man annehmen kann, daß Silberionen in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft

ein Bromion verloren haben, ohne daß dafür eines dieser Silberionen entionisiert worden ist, dann ist, wenn man diesen Teil des Kornes gesondert betrachtet, dieser als Subhaloid Ag_xBr_{x-1} zu bezeichnen. Die Entwicklungstheorie des Vf. steht mit der Annahme in Einklang, daß eine solche Verb. als Entwicklungskeim wirken kann; nach dieser Theorie wäre der katalyt. Fortschritt der Red. durch intermediäre Subhaloidbildg. zu erklären. (Photogr. Industrie 26. 933—34.) LESZYNSKI.

J. Eggert und W. Noddack, *Die Sekundärscheinungen bei der Wirkung des Lichtes auf Silberhaloidsalze*. Vortrag. Vff. berichten über Bestst. der bei der Belichtung von bindemittelfreiem, nassem Halogensilber photolyt. gebildeten Ag- u. Br-Atome (Kieser, Dissertation, Berlin [1928], Mutter, Dissertation, Berlin [1928]). Die Quantenausbeute ist für Ag 0,25, für Br 0,12 Atome. Das besagt, daß 80—90% der primären Rk.-Prodd. sich wieder vereinigen, u. daß ein Teil des Ag frei erhalten bleibt, da sich sekundäre, mit dem Ag nicht reagierende Prodd. bilden. Man kann annehmen, daß in Abwesenheit von Nitrit sich durch Einw. des Broms auf H_2O ein Zwischenprod. bildet, das die Rekombination begünstigt, u. daß dieses Prod. durch Nitrit zerstört wird; es ist wahrscheinlich, daß dieses Zwischenprod. $HBrO$ ist. Nach Verss. von Dieterle scheint bei photograph. Emulsionen die Gelatine die Rolle des Brom-acceptors zu spielen. Vff. untersuchen die Wrkg. des Lichtes auf bindemittelfreies AgBr in Ggw. u. Abwesenheit von Nitrit. Ag-Bestst. an blau vorbelichteten u. rot nachbelichteten Schichten sprechen für die Koagulationshypothese des *Herscheleffekts*. An fixierten, belichteten, bindemittelfreien Schichten wird festgestellt, daß die freigewordenen Silberteilechen die Zers. des Na-Ag-Hyposulfitkomplexes hervorrufen können. Diese, mit dem „physikal.“ Entwicklungsprozeß vergleichbare Rk. wird durch die Gelatine unterdrückt; aus den zuletzt beschriebenen Verss. wird entnommen, daß den verschiedenen Dispersitätsgraden des Ag verschiedene chem. Eigg. entsprechen. (Science Ind. photographiques 8. 155—56.) LESZYNSKI.

E. Baur, *Sensibilisation und Desensibilisation*. Vortrag. Zusammenfassende Darst. der Theorie des Vf. (vgl. C. 1928. II. 1978). (Science Ind. photographiques 8. 142—43.) LESZYNSKI.

A. Lottermoser, *Lichtempfindlichkeit der Halogensilbersole*. Vortrag. Bei gemeinsam mit W. Petersen ausgeführten elektrometr. Unterss. wird eine Lichtempfindlichkeit von Halogensilbersolen in Ggw. geringer Mengen l. Halogensalze beobachtet, die bei elektrometr. Bestst. sich störend bemerkbar machen kann. Negativ geladene Sole sind weniger empfindlich als positiv geladene. Die Empfindlichkeit nimmt in der Reihenfolge $AgBr > AgCl > AgJ$ ab. (Science Ind. photographiques 8. 140—41.) LESZYNSKI.

L. A. Jones und V. C. Hall, *Beziehung zwischen Zeit und Intensität bei der photographischen Wirkung einer Exposition*. Vortrag. Zusammenfassung der Verss. der Vff. über die Beziehung zwischen Belichtungszeit u. Intensität (vgl. C. 1927. I. 2704). (Science Ind. photographiques 8. 136—37.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur Theorie der Solarisation*. (Vgl. C. 1928. II. 1414.) Polemik. (Photogr. Industrie 26. 960—61.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Der Herschelleffekt als Regressionserscheinung*. (Vgl. C. 1928. II. 839.) Vortrag. Vf. diskutiert Verss., bei denen durch Blaubelichtung schwacher Intensität eine Aufhellung, durch entsprechende Belichtung starker Intensität eine Schwärzung vorbelichteter Gaslichtpapiere beobachtet wurde. Diese Verss., sowie die Wrkg. der Bromacceptoren, die der Solarisation entgegenwirken, den HERSCHEL-Effekt dagegen unbeeinflusst lassen, deutet Vf. als Stütze der Regressionstheorie des HERSCHEL-Effekts. (Science Ind. photographiques 8. 157—58.) LESZYNSKI.

H. J. Channon, *Eine Theorie der Mackie-Linien*. Die Mackie-Linien sind nicht auf einen Entwicklungseffekt zurückzuführen. Sie zeigen die Existenz eines Maximums bzw. Minimums zwischen den Dichten zu beiden Seiten der Linien an. (Brit. Journ. Photography 75. 360.) LESZYNSKI.

Usaburo Yoshida und Jinzo Tsutsumi, *Eine eigentümliche Umkehrung der Entladungsfiguren auf photographischen Platten*. Es wird eine Umkehr von Entladungsfiguren bei gleichzeitiger Funkenbelichtung beschrieben. (Memoirs Coll. Science, Kyoto, Imp. Univ. Serie A 11. 267—70.) LESZYNSKI.

Paul Knoche, *Die Entwicklung der photographischen Emulsionstechnik im Spiegel der deutschen Patentschriften*. I. u. II. (Photogr. Industrie 26. 987—90. 1012—14. Berlin.) LESZYNSKI.

Gustav Kail, *Die wärmewirtschaftlichen Grundlagen der kontinuierlichen Trocknung photographischer Emulsionsschichten.* (Photogr. Industrie 26. 981—83. Hamburg.) LESZ.

H. Cuisinier, *Amidolmethoden und Formeln.* Brit. Journ. Photography 75. 341—42. — C. 1928. II. 2089.) LESZYNSKI.

Otto Papesch, *Entwicklungsbeeinflussung durch Pinakryptolgrün und Phenosafranin.* Vf. untersucht für eine Reihe gebräuchlicher Entwickler den Einfluß von Pinakryptolgrün u. Phenosafranin auf den Entwicklungsvorgang. (Photogr. Korrespondenz 64. 236—40. Wien.) LESZYNSKI.

E. Viterbi, *Feinkornentwickler und ihre Anwendung in der Spektrophotographie.* Vortrag. (Science Ind. photographiques 8. 171.) LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **A. P. T. Trivelli**, *Entwickler für sensitometrische Zwecke.* Vortrag. Untersucht wurden Paraminophenol, Pyrogallol u. Genol + Hydrochinon. Als Normalentwickler für sensitomet. Zwecke erweist sich Paraminophenol als geeignet. (Science Ind. photographiques 8. 162—63.) LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **H. Crouch**, *Apparat zur automatischen Entwicklung sensitometrischer Schichten.* Vortrag. Beschreibung einer zur systemat. Unters. der Desensibilisation, der Verstärkung u. Abschwächung geeigneten Apparatur. (Science Ind. photographiques 8. 131—33.) LESZYNSKI.

Felix Formstecher, *Die Detailwiedergabe im Auskopierprozeß.* (Vgl. C. 1927. II. 2375.) Neue Verss. des Vf. ergeben, daß die GOLDBERG-Konstante bei Auskopierschichten von gleicher Größenordnung wie bei Entwicklungsschichten ist. Für verschiedene Entwicklungspapiere ergeben sich Werte zwischen 0,2 u. 0,45. Hart arbeitende Entwicklungspapiere (z. B. reine Chlorsilberpapiere) können trotz ihrer kontraststeigernden Wrkg. eine niedrigere GOLDBERG-Konstante besitzen als weich arbeitende Papiere (speziell Bromsilberpapiere). (Photogr. Industrie 26. 1008—09. Dresden, Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.) LESZYNSKI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien** und **Werner Müller**, Leipzig), *Photographischer Entwickler* nach Patent 454 839, gek. durch die Verwendung des 2-Oxyäthylamino-1-oxybenzols. — Die Verb. entwickelt das latente photograph. Bild selbst in kaliumbromidfreien Lsgg. weich u. ohne Schleierbildg. (D. R. P. 465 902 Kl. 57 b vom 19/8. 1927, ausg. 27/9. 1928. Zus. zu D. R. P. 454 839; C. 1928. I. 1352.) KÜHLING.

Victor Planchon, Frankreich, *Schwärzen von Blaupausen o. dgl.* Die Pausen werden nacheinander mit Bädern behandelt, welche ein Salz des Cu, besonders CuSO₄ u. Na₂S oder Schwefelblei enthalten. Die Bilder nehmen tiefschwarze Farbe an u. bleichen nicht aus. (F. P. 639 189 vom 13/1. 1927, ausg. 15/6. 1928.) KÜHLING.

Carl Blecher, Berlin-Dahlem, *Farbige Lichtbilder.* (Vgl. C. 1926. I. 2996.) Nachzutragen ist: Die Teilbilder werden auf dünnen Filmen hergestellt, welche auf Rahmen gespannt sind. Die einzelnen Rahmen können verschiedene Größe haben, so daß sie sich ineinanderlegen lassen. Die Teilbilder werden auf einer weißen reflektierenden Unterlage übereinandergelegt u. photographiert. Gegebenenfalls kann man auch das unterste Teilbild auf einem weißen reflektierenden Träger herstellen. (Oe. P. 109 710 vom 30/6. 1925, ausg. 25/5. 1928. D. Prior. 20/8. 1924.) KÜHLING.

S. G. Bell, übert. von: **Louis Bell**, Newton und **Walter George Wolfe**, Greenwood, V. St. A., *Strahlenfilter.* Die von Lichtquellen, welche zur Beleuchtung photograph. Filme dienen, ausgehenden Strahlen werden durch farblose Flüssigkeiten geleitet, welche die schädlichen Strahlen des ultravioletten u. ultraroten Teils des Spektrums abblenden, die sichtbaren Strahlen aber ungehindert durchlassen. Geeignet ist z. B. eine wss. Lsg., welche Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, CuSO₄ u. CoSO₄ enthält. (A. P. 1 681 276 vom 1/12. 1924, ausg. 21/8. 1928.) KÜHLING.

Ulrich Ostwald, Berlin-Zehlendorf, *Herstellung von Schichten für Flachdruck.* Zwecks Verwendbarmachung von Leim als Druckschicht beim Flachdruck, wird Leim in organ. Lösungsm. gel., das W.-Aufnahmevermögen der Leimzellen durch Behandlung mit organ., nicht fällend wirkenden W. unl. Kolloiden herabgesetzt u. dementsprechend die Festigkeit der Zellwände erhöht, worauf das Gemisch von Kolloid u. Leim auf eine Unterlage aufgetragen, vom Lösungsm. befreit, lichtempfindlich gemacht, belichtet u. W.-Aufnahmefähigkeit der nicht belichteten Stellen erhöht wird. (Schwz. P. 125 022 vom 6/12. 1926, ausg. 16/3. 1928. D. Prior. 8/12. 1925.) THIEL.