

# Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 23.

5. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. W.**, *Svante August Arrhenius, 1859—1927*. Nachruf. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. Nr. 783. IX—XIX.) WILKE.

**H. A. M.**, *Paul Heinrich Ritter von Groth, 1843—1927*. Nachruf. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. Nr. 783. XX—XXII.) WILKE.

**Ed. Donath**, *Max Margosches*. 30. IV. 1876 bis 26. IX. 1928. Nachruf. (Chem.-Ztg. 52. 825. Brünn.) JUNG.

**A. Heiduschka**, *Theodor Paul* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. 52. 841.) JUNG.

**Suzanne Veil**, *Die Ultraschallwellen*. Übersicht über die Erzeugung u. Anwendung der Ultratöne mit einer Reihe von Abbildungen desselben Inhalts wie die Arbeit von BOUTARIC (C. 1928. II. 1645). (Rev. scient. 66. 590—96.) BEHRLE.

**A. Racousine**, *Über die irreversible Entwässerung einiger krystallisierter Salzhydrate*. Vf. leitet über die Hydrate u. die Anhydride von *Borax*, *Glaubersalz* u. *Soda* einen k. Luftstrom. Die Hydrate verlieren dabei ihr Krystallwasser (5, 10 bzw. 8 Mol), während die Anhydride nicht oder nur langsam W. aufnehmen. Vf. zieht aus diesem Verh. den Schluß, daß die Entwässerung krystallwasserhaltiger Salze nur dann unter die Phasenregel fällt, wenn eine wirkliche therm. Dissoziation vorliegt, sonst aber prakt. irreversibel ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 744—47.) R. K. MÜLLER.

**Maurice Auméras**, *Über den Ionisationsgrad von Schwefelwasserstofflösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 519.) Aus Berechnungen des Vf. geht die Gleichgewichtsbeziehung  $\text{CdS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CdOH}^+ + \text{HS}^-$  (nicht  $\text{CdS} = \text{Cd}^{++} + \text{S}^{--}$ ) hervor. Auch wenn man  $V_{\text{fs}}$ . Konstante  $B = 940000$  bei der Berechnung der Löslichkeit nach der BODLÄNDERSCHEN Formel (aus der Bildungswärme u. den Ionenpotentialen) benutzt, ergibt sich ein in der Größenordnung richtiger Wert der Löslichkeit. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1724—26.) R. K. MÜLLER.

**A. von Antropoff** und **E. Germann**, *Zur Kinetik der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff*. Es handelt sich um Verss. mit verschiedenen Sorten von Ca, techn. u. ganz reinem sublimiertem Ca, u.  $\text{N}_2$  gänzlich ohne u. mit geringem  $\text{O}_2$ -Geh. Es zeigte sich, daß zwischen 400 u. 440°, wo die Rk. am schnellsten verläuft, diese in 3 Stufen vor sich geht. Zunächst findet eine schnelle Rk. zwischen der blanken Oberfläche u. dem  $\text{N}_2$ , dann eine langsame durch eine dünne Nitridhaut gehemmte Rk. u. 3. wieder eine sehr schnelle Rk. statt. Letztere tritt ein, wenn die amorphe Nitridschicht in eine poröse, krystalline Form umgewandelt ist. Spuren von  $\text{O}_2$  hemmen die Rk. bereits vollständig durch Oxydbldg. Ist jedoch eine Nitridschicht vorhanden, so sind kleine Mengen von  $\text{O}_2$  ohne Einfluß, da das Nitrid von 360° an mit dem  $\text{O}_2$  reagiert. Na, K, Si beschleunigen die Rk., indem sie die Umwandlung des amorphen in das poröse Nitrid beschleunigen. Das Si muß hierbei in sehr innige Berührung mit dem Ca gebracht werden, da es sonst durch Bldg. von Lithiumnitrid unwirksam gemacht wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 209—37. Bonn, Physik.-chem. Abt. des Chem. Instituts.) SCHUMACHER.

**Jan Zawidzki** und **Jan Gustav Zawidzki**, *Kinetik der hydrolytischen Zersetzung der  $\alpha$ -Brompropionsäure*. Es wird die Hydrolysegeschwindigkeit von  $\alpha$ -Brompropionsäure bei 80° mit 90° gemessen, indem entweder die Zunahme der H-Ionen oder die der Bromionen durch Titration mit Baryt- bzw. Silbernitratlg. bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit läßt sich durch die Gleichung darstellen:  $d x/d t = k_{1/2} (a - x) \sqrt{x}$ , wobei  $(a - x)$  die Konz. der noch vorhandenen Brompropionsäure u.  $x$  die Konz. des gebildeten HBr bedeutet. Der Temperaturkoeffizient beträgt 2,99 bzw. 10°. Es wird durch Verss. mit Zusätzen von HBr u.  $\text{HNO}_3$  u. von KBr mit  $\text{KNO}_3$  gezeigt, daß das Auftreten von  $\sqrt{x}$  im Nenner der Gleichung bedingt wird durch eine Hemmung der Hydrolysegeschwindigkeit durch den hierbei gebildeten HBr, bzw., da  $\text{HNO}_3$  den

gleichen Einfluß ausübt, durch die dabei auftretenden Wasserstoffionen. Die Vff. können jedoch kein Reaktionsschema angeben, das zu obiger Gleichung führt. — Zusatz einer äquivalenten Menge von  $K_2SO_4$  erhöht die Geschwindigkeitskonstante auf das 6-fache, wohingegen KCl stark verzögernd wirkt. Letzteres wird durch die Bldg. von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure erklärt, die erheblich langsamer hydrolysiert wird als die Brompropionsäure. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 72—106. Warschau, Polytechnikum, Anorgan. Abt.)

SCHUMACHER.

**J. R. Katz**, *Weitgehende Übereinstimmung im Röntgenspektrum der flüssigkrystallinen und der flüssigen Phase derselben Substanz*. Da die neueren Unters. der Struktur von Fl. (vgl. C. 1928. I. 2160) ergeben haben, daß die Moll. auch im fl. Zustand — wenigstens zum größten Teil — starre Form haben, u. da dann die geringe Größe der Volumzunahme beim Schmelzen darauf hinweist, daß die Moll. auch schon im fl. Zustand nahezu parallel bzw. gittermäßig geordnet liegen, besitzt schon jede echte Fl. denjenigen molekularen Bau, der bisher für fl. Krystalle als charakterist. galt. Vf. hat zur Erforschung der Unterschiede zwischen echten Fl. u. fl. Krystallen das Röntgenspektrum von p-Azoxyanisol, p-Azoxypentol, p-Azoxycybenzoesäure-Äthylester u. a. Substanzen kurz oberhalb u. kurz unterhalb des Übergangspunktes von fl. zu fl.-krystallin. aufgenommen, ohne — trotz besonderer Berücksichtigung der Feinstruktur — charakterist. Unterschiede nachweisen zu können. Auch für die Auffassung der fl. Krystalle als Brei echter Kryställchen liefern die Aufnahmen keinen Anhaltspunkt. (Naturwiss. 16. 758—59. Amsterdam, Chem. Lab. d. Univ., Abt. Dr. BÜCHNER.)

LESZYNSKI.

**D. Vorländer**, *Absorptionsspektren kristalliner Flüssigkeiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. der Absorptionsspektren kristallin.-fl. Substanzen zeigen, daß der Übergang vom kristallin.-fl. zum amorph.-fl. Zustand wenig zum Ausdruck kommt, während sich das Spektrum beim Übergang von der kristallin.-festen zu der kristallin.-fl. Phase wesentlich verändert. Im Original sind Aufnahmen von Anisalaminozimsäure-Äthylester, Anisalaminozimsäure-Anisalester u. p-Cyanbenzalaminozimsäure-akt. Äthylester wiedergegeben. Vf. betont, daß die kristallin. Fl. als Zwitterformen u. nicht als Zwischenformen anzusehen sind. (Naturwiss. 16. 759—60. Halle a. S.) LESZYNSKI.

**R. T. Lattey**, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Beweglichkeit elektrolytischer Ionen*. Vf. untersucht die Gültigkeit des STOKESCHEN Gesetzes für die Bewegung eines Ions in einem fl. Elektrolyten. Es zeigt sich, daß  $\lambda_0 \eta$  nur in Lösungsm. mit niedriger DE. annähernd konstant ist. Es handelt sich um ein Gleichgewicht zwischen elektrostat. Anziehung u. Wärmebewegung des gel. Mol., das auch von dem Dipolmoment der Lösungsm.-Moll. sowie von deren Größe abhängt. Vf. versucht, halbempir. eine Formel  $l \eta = \alpha + \beta (\odot D)^2$  bzw.  $\lambda_0 \eta = (\alpha + \alpha') + (\beta + \beta') (\odot D)^2$  anzuwenden, worin  $\alpha$  u.  $\beta$  für das Ion charakterist. Konstanten sind. In einigen Tabellen werden die  $\lambda_0 \eta$ -Werte verschiedener Salze in verschiedenen Lösungsm. zusammengestellt. Interessant ist, daß schon bei hygroskop. Lösungsm., wie Pyridin, Abweichungen von der annähernden Konstanz auftreten. Der Parallelismus zwischen Atomradius,  $\beta$  u.  $1/\alpha$  u. speziell der Zusammenhang zwischen  $\beta$  u. dem Atomradius werden graph. dargestellt. (Philos. Magazine [7] 6. 258—70. Oxford, Electr. Labor.)

R. K. MÜLLER.

**Cecil V. King**, *Katalyse von Persulfatoxydationen durch Silberion*. III. *Die Oxydation des Ammoniumions*. (II. vgl. C. 1928. I. 634.) Durch Leitfähigkeitsmessungen wird die Geschwindigkeit der Oxydation von  $NH_4^+$  durch Persulfat bei Ggw. von  $Ag^+$  verfolgt, u. zwar in wesentlich verdünnteren Lsgg. als sie von MARSHALL u. INGLIS (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 24 [1902]. 88) angewandt wurden. Die Ergebnisse der Messungen zeigen meist, aber nicht immer, daß die Rk. autokatalyt. verläuft. Die Rk. verläuft anscheinend in mindestens 2 Stufen von vergleichbarer Geschwindigkeit, während früher angenommen wurde, daß nur eine der Teiltrkk. mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufe (II., l. c., u. YOST, C. 1926. I. 2429); dabei kann sich vorübergehend ein Rk.-Zwischenprod. ansammeln, wodurch die autokatalyt. Form der Geschwindigkeitskurve erklärt wird. Es erscheint möglich, daß gewisse Unregelmäßigkeiten am Anfang der Kurve für die Geschwindigkeit der durch  $H^+$  katalysierten Zuckerinversion analog zu deuten sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2080—88. New York [N. Y.], Columbia Univ., Dep. of Chem.)

STAMM.

**Cecil V. King**, *Katalyse von Persulfatoxydationen durch Silberion*. IV. *Oxydation des Oxalations*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeit der bereits von KEMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3965) untersuchten Rk. wird unter verschiedenen

Bedingungen gemessen, u. zwar durch Beobachtung der Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Entw. Es wird bestätigt, daß die Rk. bei Abwesenheit von Silbersalzen sehr langsam verläuft. Bei Ggw. von Ag-Salzen dagegen geht die Rk. viel schneller vonstatten als die Oxydation von  $\text{NH}_3$  usw. unter den gleichen Bedingungen. Dabei dürften auch katalyt. Einflüsse der Gefäßwand oder von zufälligen Verunreinigungen eine Rolle spielen. Einige der Geschwindigkeitskurven zeigen autokatalyt. Charakter. Die Unregelmäßigkeit u. Nichtreproduzierbarkeit der Resultate läßt aber eine eindeutige Erklärung für den Verlauf der Rk. nicht zu. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2089—99. New York [N. Y.], Columbia Univ.) STAMM.

—, *Neue Ansichten über katalytische Wirkung und die Chemie des Sauerstoffs.* Bericht über Forschungsergebnisse von MOUREU u. DUFRAISSE, betreffend die Wirkungsweise der „negativen Katalysatoren“ bei Autoxydationsvorgängen. Anstoß zu den Unterss. gab die Frage einer Stabilisierung von *Acrolein* gegen Oxydation durch  $\text{O}_2$ ; dies gelingt durch Zugabe minimaler Mengen von *Phenolen*, z. B. von *Hydrochinon*. Erklärung des Begriffs der „negativen Katalyse“. Hinweis darauf, daß die negativen Katalysatoren die Gleichgewichte nicht zu verschieben vermögen. Es wird nach einer Darst. der Zusammenhänge zwischen Rk.-Geschwindigkeiten, Aktivierungsenergie u. MAXWELLScher Verteilung die Vermutung ausgesprochen, daß negative Katalysatoren die Bldg. „aktivierter“ Moll. zu verhindern vermögen. (Canadian Chem. Metallurg. 12. 254—55.) FRANKENBURGER.

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

P. Jordan, *Der Charakter der Quantenphysik.* (Naturwiss. 16. 765—72. Hamburg.) LESZYNSKI.

W. F. G. Swann, *Neue Atomtheorien.* Übersicht über die SCHRÖDINGER-HEISENBERG'sche Quantenmechanik. (Journ. opt. Soc. America 17. 163—97. Philadelphia.) KLEMM.

J. Frenkel, *Anwendung der Pauli-Fermischen Elektronengasttheorie auf das Problem der Kohäsionskräfte.* Die Arbeit enthält eine Diskussion des THOMAS-FERMISchen Atommodells u. den Versuch einer Theorie des inneren Aufbaues der Atomkerne unter Berücksichtigung der magnet. Kräfte. (Ztschr. Physik 50. 234—48. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgen-Inst.) LESZYNSKI.

Felix Joachim v. Wisniewski, *Über die Struktur der Atome.* Die verschiedenen Bauarten der Atome werden aus den Röntgenserien *K, L, M, N* abgeleitet auf Grund Hypothese, daß es nur ein Niveau *K*, ein Niveau *L*, ein Niveau *M* usw. in jedem Atome gibt, u. der selbstverständlichen Annahme, daß nur zwischen solchen Energieniveaus Elektronenaustausch mit Energieemission stattfinden kann, welche in einem bestimmten Atome koexistieren. Es wird versucht, die Energieniveaus *K, L, M* usw. durch solche zu ersetzen, die einzelne Elektronen der Elektronenringe entsprechen. (Physikal. Ztschr. 29. 716—21.) LESZYNSKI.

Carl Ramsauer und Otto Beecq, *Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkaliionen von 1—30 Volt Geschwindigkeit.* Ausführlichere Mitt. der bereits (C. 1928. I. 1256) referierten Unterss., die durch Verss. mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{N}_2$  ergänzt werden. Ar wird gegenüber allen Alkalien, He u. Ne gegenüber Li, K, Cs u. Rb gegenüber He, Ne, Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{N}_2$  untersucht. Der untersuchte Geschwindigkeitsbereich liegt zwischen 1 u. 30 Volt. Zu den bereits referierten Ergebnissen ist hinzuzufügen: Für eine gegebene Geschwindigkeit liegen die Wirkungsquerschnittskurven um so höher, je größer die Atomnummer des Alkalis ist. Die gefundene Radiensumme übertrifft den kinet. Gasmolekülradius für eine gegebene Geschwindigkeit u. ein gegebenes Alkaliion um so mehr, je größer der kinet. Radius an sich schon ist. Die aus dem Vergleich mit verwandten Gebieten sich ergebenden Beziehungen werden von den Vff. als noch nicht hinreichend gesichert angesehen. (Ann. Physik [4] 87. 1—30. Danzig-Langfuhr, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

S. Mokruschin, *Die Oberflächenschicht einer Flüssigkeit und die Größe der Moleküle.* (Ann. Inst. polytechn. Oural [russ.] 6 [1927]. 89—92. — C. 1928. II. 1647.) RÖLL.

I. Waller und R. W. James, *Ist die Kristallreflexion der Röntgenstrahlen ein klassisches Phänomen?* Zu der Mitteilung von JAUNCEY u. CLAU (C. 1928. II. 1524) bemerken die Vff., daß die Behandlung der Reflexion der Röntgenstrahlen durch Kristalle nach der SCHRÖDINGER'schen Wellenmechanik, wobei zwar jedes Element nach klass. Gesetzen gestreut wird, nicht einschließt, daß die Kristallreflexion ein rein klass. Phänomen sei. (Nature 122. 132—33. Manchester, Univ.) E. JOSEPHY.

G. L. Clark, A. J. King und J. F. Hyde, *Die Krystallstrukturen der Erdalkalimetalle*. Vff. weisen darauf hin, daß nur für *Ca* exakte röntgenograph. Bestst. vorliegen. Vff. bereiten reine Präparate von *Ca*, *Sr* u. *Ba* u. untersuchen sie röntgenograph. nach der Pulvermethode. *Ba* wird durch Vakuumsublimation aus einem Gemisch von *BaO* u. *Al* erhalten; Aufbewahrung unter *Ar*. Die sublimierten Krystalle werden in eine zylindr. Hohlform aus Stahl gepreßt u. mit Öl zum Schutz gegen Oxydation imprägniert, hierauf ausgewalzt, in Streifen zerschnitten u. mit *NaCl* als Vergleichssubstanz in Pyrexröhren eingeschmolzen. Die Röntgenogramme erweisen, daß *Ba* im kub. System kristallisiert, 2 Atome in der Einheitszelle enthält, wobei letztere 5,04 Å Kantenlänge besitzt. Die Struktur ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der Linien als körperzentriert. Die *D*. ergibt sich hiernach zu 3,52. *Sr* wird in analoger Weise dargestellt. Die Röntgenogramme dieses Metalls sind weniger gut definiert wie die des *Ba* infolge ständiger Verschleierung des Films; Verss. zur Vergrößerung der Krystallite bleiben erfolglos. Auch Verwendung von *Cu-K*  $\alpha$ -Strahlung an Stelle von *Mo-K*  $\alpha$ -Strahlung zur Unterdrückung einer Eigenfluoreszenz der *Sr*-Atome bessert die Resultate nicht. Gegenüber der Feststellung von SIMON u. VOHSEN (C. 1928. II. 1061), daß *Sr* ein flächenzentr. kub. Gitter mit 6,03 Å Gitterkonstanten besitzt, betonen Vff., daß ihre mit *Sr* erhaltenen Linien sich mit keiner kub. Struktur vereinbaren lassen; möglicherweise sind beim *Sr* Übergangsstadien zwischen der flächenzentr. Modifikation des *Ca* u. der körperzentr. des *Ba* nebeneinander vorhanden. Verunreinigungen können die Unschärfe der Aufnahmen nicht verschulden, da gemäß chem. Analyse die Präparate 99,9%ig sind. *Ra* scheint demnach im körperzentr. kub. Gitter zu kristallisieren. (Proceed. National Acad. Sciences Washington 14. 617—18. Illinois, Univ.)

FRANKENBURGER.

Frida Oberlies, *Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkrystallreihe KCl-KBr*. In Mischkrystallen sind gleichwertige Stellen im Gitter von verschiedenartigen Atomen besetzt. Falls diese Verteilung gesetzmäßig ist, müssen neue, in den reinen Komponenten nicht vorhandene Interferenzen auftreten. Vf. bestimmt die Gitterkonstante von KCl-KBr-Mischkrystallen mit 100, 90, 80, 50, 20, 0 Mol.-% KCl nach der BRAGGSchen Reflexionsmethode. Die hierzu erforderlichen großen Krystalle sind aus der Schmelze gewonnen, deren Abkühlung im elektr. Ofen während 2 oder 3 Wochen vorgenommen wurde. Die Aufnahmen mit *Cu*-Antikathode zeigen das *Cu-K*  $\alpha$ -Dublett, die *Cu- $\beta$* -Linie u. das *W-L*  $\alpha$ -Dublett. Die Gitterkonstanten werden als Mittelwert aus mehreren Messungen auf 0,01% mitgeteilt: KCl 3,1362, KBr 3,2952, 50% Mischkrystall 3,2151 bzw. getempert 3,2170 Å. Neue Interferenzen treten in den Mischkrystallen nicht auf, also ist die Verteilung der Cl- u. Br-Atome als umgeordnet anzusehen. In der Mischungsreihe sind die Differenzen der Gitterkonstanten proportional dem Mischungsverhältnis. (Ann. Physik [4] 87. 238—58.) EISENSCHITZ.

L. Vegard und E. Esp, *Über die Krystallstruktur der Alaune*. Untersucht wurden nach der DEBYE-Methode die vier Alaune: Ammoniakalaun,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , Kalialaun,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , Ferriammoniakalaun,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , u. Chromalaun,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Die Elementarwürfelkantenlängen in obiger Reihenfolge sind: 12,11, 12,08, 12,165 u. 12,03 Å. Raumgruppe  $T_h^6$  mit 4 Moll. ein Elementarwürfel. Langwierige Berechnungen führen schließlich zu der folgenden Struktur: In einem Achtel des Elementarwürfels ist eine Kugelpackung der sechs O-Atome von *W*. nächst einwertigem Metall *u*. sodann die Sulfatgruppe als eine Kugelpackung mit der Grundfläche des Sulfattetraeders gegen die Wassergruppe *u*. der Spitze gegen dreiwertiges Metall gerichtet. Das Ganze bildet eine Kugelpackung längs der trigonalen Achse, die durch ein Metallatom an jedem Ende der Achse begrenzt ist. Parameterwerte sind nicht angegeben. Die Struktur stimmt überein mit der auf ganz anderem Wege von CORK (C. 1928. I. 2047) gefundenen. (Ann. Physik [4] 85. 1152—64. Oslo, Univ., Physikal. Inst.)

GOTTFRIED.

F. J. Ewing und Linus Pauling, *Die Krystallstruktur von Kaliumplatinchlorid*. Vff. verweisen auf eine, zwischen früheren Bestst. der Gitterstruktur des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bestehende Diskrepanz bezüglich des Wertes des Parameters  $\mu$ , welcher die Lage der Cl<sup>-</sup>-Ionen bestimmt (0,16 gegenüber 0,24 Å; vgl. SCHERRER u. STOLL, C. 1922. III. 482, u. WYCKOFF u. POSNJAK, C. 1923. III. 15). Aus theoret. Gründen halten LENNARD-JONES u. DENT (C. 1927. II. 538) die von SCHERRER u. STOLL angegebenen Parameterwerte für die richtigen. Demgegenüber kommen Vff. auf Grund ihrer Messungen zur Ansicht, daß jener Werte *u*. damit die erwähnte Theorie nicht mit dem Experiment in Einklang zu bringen sind. Sorgfältig durch Umkrystallisieren gereinigte

$K_2PtCl_6$ -Kryställchen von oktaedr. Habitus werden nach der LAUESchen Methode mit Mo u. W-K-Strahlung aufgenommen (COOLIDGE-Röhre mit 52 Kilovolt Spannung). Zusammen mit Spektralaufnahmen ergeben diese Röntgenogramme, daß  $K_2PtCl_6$  die Struktur des Kaliumchlorstannats mit den Werten  $d_{100} = 9,73 \text{ \AA}$  u.  $\mu = 0,24 \pm 0,005 \text{ \AA}$  besitzt. Der Wert  $\mu = 0,16$  von SCHERRER u. STOLL erweist sich als inkorrekt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 223—30. Pasadena, Californien.) FRANKENBURGER.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstrukturen von Monomethylammoniumchlorostannat und -chloroplatinat*. LAUE-Photogramme von  $(NH_3CH_3)_2SnCl_6$  ergaben, daß dieses Salz eine Elementarzelle mit nur einem Mol. u. den Dimensionen  $\alpha = 50^\circ 14'$  u.  $a_0 = 8,42 \text{ \AA}$  besitzt. Es gehört der rhomboedr.-holoedr. Krystallklasse an u. hat eine verzerrte Fluoritstruktur. Die Parameter der Atome in der Elementarzelle sind: Sn (0, 0, 0), Cl 3  $Di-5$  ( $h$ ) mit  $u = 0,225 \pm 0,01$  u.  $v = -0,26 \pm 0,1$ . C- u. N-Atome besitzen die Lagen 3  $Di-5$  ( $c$ ) mit  $u_C$  annähernd 0,21 u.  $u_N$  annähernd 0,27.  $(NH_3CH_3)_2SnBr_6$  u.  $(NH_3CH_3)_2PtCl_6$  haben ganz ähnliche Atomanordnung. Die Elementarzelle des letzteren ebenfalls mit einem Mol. hat die Dimensionen  $\alpha = 48^\circ 46'$ ,  $a_0 = 8,31 \text{ \AA}$ . Aus diesen Bestst. erhält man Daten für die absol. Ionenradien, welche gut mit den berechneten übereinstimmen, u. zwar  $Sn^{++++} = 0,65 \text{ \AA}$ ;  $Cl^- = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $NH_3 = 1,62 \text{ \AA}$  u.  $CH_3 = 2,04 \text{ \AA}$ . (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 16. 349—59. New York, Rockefeller Inst.) ENSZLIN.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur von Monoäthylammoniumchlorostannat,  $(NH_3C_2H_5)_2SnCl_6$* . Vf. studiert die Gitterstruktur von Ammoniumchlorostannaten u. -platinaten, in welchen 2 der H-Atome des  $(NH_4)$ -Ions durch KW-stoff-(Äthyl-) Ketten ersetzt sind. Krystalle von  $(NH_3C_2H_5)_2SnCl_6$  u. von  $(NH_3C_2H_5)_2PtCl_6$  werden aus Lsgg. von  $NH_3C_2H_5Cl$  durch Zugabe von Platinchlorwasserstoffsäure bzw. Zinnchlorwasserstoffsäure gewonnen. Mit Hilfe von Laue-u. Spektralaufnahmen dieser Krystalle gelingt es, durch Analyse der Röntgenogramme als Einheitszelle beider Krystallgitter ein hexagonales, ein Mol. enthaltendes Prisma festzustellen. Für das Chlorostannat hat diese Einheitszelle die Dimensionen  $a_0 = 7,24 \text{ \AA}$  u.  $c_0 = 8,41 \text{ \AA}$ ; die weniger exakt bestimmten Dimensionen des Chlorplatinats sind  $a_0 = 7,13 \text{ \AA}$  u.  $c_0 = 8,53 \text{ \AA}$ . Es wird weiterhin die Anordnung der Einzelatome für die Raumgruppe 3  $Di-3$  im einzelnen festgesetzt. Beim Chlorostannat ergeben sich die für die Cl-Ionen bestimmenden Parameter  $u$  u.  $v$  zu 0,16 u. 0,17. Die sich ausbildende  $SnCl_6$ -Gruppe besitzt dieselbe Größe u. Gestalt wie in anderen Chlorostannaten. Falls die weiteren interatomaren Abstände die in anderen Krystallen gefundenen Werte besitzen, so ergibt sich  $v'$  für N zu 0,84;  $v''$  für Methylenkohlenstoff zu 0,54 u.  $v'''$  für Methylenkohlenstoff zu 0,69. Die Struktur ist von der bekannten Pyrochroit-anordnung. Sn (oder Pt): (a) 0 0 0; Cl (i)  $u, \bar{u}, v; 2 \bar{u}, \bar{u}, v; u, 2u, v; \bar{u}, u, v; 2u, u, \bar{v}; \bar{u}, 2 \bar{u}, \bar{v}$ . N (a)  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} v'; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{v}'; C$  (a)  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} v''; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{v}''$  u.  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} v'''; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{v}'''$ . (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 231—38. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) FRANKENBURGER.

J. S. Townsend, *Elektronenbewegung in Gasen*. In Antwort auf die Kritik von D'ATKINSON (C. 1928. II. 1418) wird die Theorie des Vf. über den Mechanismus der Elektronenstöße in Gasen nochmals entwickelt u. verteidigt. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 120. 511—23.) RABINOWITSCH.

Rudolf Kollath, *Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen*. Die verwendete Apparatur gestattet, die (bei tiefer Temp.) aus einem Elektronenstrahl senkrecht abgelenkten Elektronen gesondert zu messen. Der Ablenkungsraum wird mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt. Aus dem Druck ( $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mm Hg) u. der Geschwindigkeit der einfallenden u. reflektierten Elektronen errechnet sich der für senkrechte, elast. Reflexion wirksame Querschnitt der Gasmoleküle. Verss. mit veränderter Elektronengeschwindigkeit zeigen ein Maximum des Querschnittes, das bei den untersuchten Gasen zwischen 1,5 u. 3,0  $\sqrt{\text{Volt}}$  liegt. Der Vergleich des für elast. Reflexion wirksamen Querschnittes mit dem (Brutto-) Wirkungsquerschnitt ergibt ein für die einzelnen Gase verschiedenes Bild: Für Ne, Ar, Kr,  $CH_4$  liegt das Maximum des Querschnittes senkrechter Ablenkung bei niedrigerer Geschwindigkeit, für  $H_2$  u. He bei gleicher Geschwindigkeit wie das des Wirkungsquerschnittes.  $N_2$ ,  $N_2O$ , CO u.  $CO_2$  haben zwei Maxima des Wirkungsquerschnittes, von denen das erste bei gleicher Geschwindigkeit liegt, wie das Maximum des für senkrechte Reflexion wirksamen Querschnittes. (Ann. Physik [4] 87. 259—84. Danzig-Langfuhr.) EISENSCHITZ.

Reinhold Viohl, *Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen*. Ein zylindr. Hochvakuumgefäß ist durch einen geerdeten Schirm

in Quadranten geteilt. Im ersten ist ein Glühdraht mit einem Potential von  $-50$  V ausgespannt. Der Emissionsstrom wird durch ein axiales Magnetfeld kreisförmig abgelenkt u. gelangt durch 3 Schlitze im Schirm in den 4. Quadranten, wo er auf einem Ni-Blech aufgefangen u. über ein Instrument zur Erde abgeleitet wird; der Empfänger ist zur Vermeidung von Sekundäremission als Käfig ausgebildet. Die kinet. Energie der Elektronen ist nur vom Radius ihrer Bahn abhängig; die durch die Blendenbreite gegebene Geschwindigkeitsverteilung wird berechnet. Die therm. Energie des Elektronenstrahls beträgt unter den vorliegenden Bedingungen  $0,05$  V, das Raumladungspotential darf vernachlässigt werden. Die Energie der aufgefangenen Elektronen wird durch Temperaturerhöhung des Ni-Blechtes mittels Thermolement gemessen; die spezif. Wärme des Ni wird als Mittel aus bekannten Messungen zu  $0,1085$  bei  $50^\circ$  angesetzt. Der Überschub der gemessenen Wärme über die kinet. u. therm. Energie der auftreffenden Elektronen, also ihre Kondensationswärme auf Ni, beträgt  $97\,800 \pm 9800$  cal. (Ann. Physik [4] 87. 176—96. Berlin, Univ., Physikal. Inst.) EISENSCHITZ.

**D. R. Barber**, *Silberbläschen und -filme*. Bei der elektr. Zerstäubung von Silber beobachtet Vf. die Bldg. von gasgefüllten Silberbläschen in der Zerstäubungsröhre. Ein mkr. Nachweis einer körnigen Struktur der Ndd. gelang nicht, ebenso war es nicht möglich, durch Messung der Interferenzfarben die Dicke der durch die Zerstäubung erhaltenen Filme zu bestimmen, da die Glaswände sich braun verfärbten. (Nature 122. 55—56. Exeter, Univ. Coll.) LESZYNSKI.

**K. Prasad und S. Basu**, *Änderung des Widerstands von Blei durch die Einwirkung von Radium*. Vorläufige Mitteilung der Beobachtung, daß  $\beta$ -Teilchen u.  $\gamma$ -Strahlen aus Ra auf einer isolierten Pb-Platte eine Widerstandsänderung bewirken. Die Änderung ist nicht permanent u. der Widerstand schwankt mit der Zeit, indem er seinen ursprünglichen Wert wieder annimmt. (Nature 122. 610. Patna, Science Coll.) BEHRLE.

**Tadashi Onoda**, *Die Ionisationskurve der  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums im reinen Sauerstoff*. Vf. benutzt zu seinen Messungen die CURIEsche Methode (C. 1926. I. 306). Der als Füllgas verwandte  $O_2$  wird elektrolyt. hergestellt; der Einfluß noch vorhandener Verunreinigungen wird als gering festgestellt. Aus der für  $O_2$  aufgestellten Ionisationskurve folgt für die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen des Po eine Reichweite von  $3,63$  cm  $\pm$   $0,01$  ( $15^\circ$ ,  $760$  mm Hg); TAYLOR:  $R_{15} = 3,43$ ; vgl. a. MERWE [WILSONmethode]:  $R_0 = 3,32$ ). Für das Bremsvermögen des  $O_2$ -Mol. ergibt sich bei der Festsetzung von  $3,87$  cm  $\pm$   $0,01$  als Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen des Po in Luft  $1,066 \pm 0,01$ . Dieser Wert stimmt mit dem von GIBSON u. EYRING (C. 1928. I. 1933. 1934) gefundenen überein. (Journ. Physique Radium [6] 9. 185—86. Paris, Radiuminstitut.) G. SCHMIDT.

**P. White und G. Millington**, *Geschwindigkeitsverteilung von  $\beta$ -Strahlen nach Durchgang durch dünne Folien*.  $\beta$ -Strahlen von RaB + RaC werden durch eine Glimmerfolie ( $2-6$  mg/qcm) durchgelassen u. magnet. spektroskopiert. Die schmalen  $\beta$ -Spektrallinien werden beim Durchgang a) verschoben u. b) verbreitert. Es wird die Form der verbreiterten Linien durch Mikrophotometrierung bestimmt, u. eine allgemeine Verteilungskurve für die verschiedenen Linien ( $H_Q = 1410$  bis  $1938$ ) konstruiert. Es wird weiterhin der wahrscheinlichste Geschwindigkeitsverlust als Funktion der Foliendicke u. der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt. Es ergeben sich kleine Abweichungen von den Voraussagen der BOHRschen Streuungstheorie. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 120. 701—26. Cambridge, Engl., Clare Colledge.) RABINOWITSCH.

**Lise Meitner**, *Das  $\gamma$ -Strahlenspektrum des Protactiniums und die Energie der  $\gamma$ -Strahlen bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlenumwandlungen*. Nachdem von HAHN u. v. GRO SSE (C. 1928. I. 2781) gezeigt worden war, daß Protactinium neben seiner charakterist.  $\alpha$ -Strahlung auch  $\beta$ -Strahlen, die nur Photoeffekte einer  $\gamma$ -Strahlung sein können, emittiert, wurden von der Vf. diese  $\beta$ -Strahlen im Magnetfeld untersucht, um die Wellenlängen der zugehörigen  $\gamma$ -Strahlung zu erhalten. Als Strahlenquelle wurde  $0,4$  mg reines Protactiniumpentoxyd verwandt. Infolge der schwachen Intensität der Strahlenquelle betrug die Expositionszeit ca.  $100$  Stdn. Die Eichung des Magnetfeldes erfolgte mittels der stärksten  $\beta$ -Linie von Th B, deren  $H_Q$ -Wert zu  $1398$  angenommen wurde. Von den zum Protactinium gehörenden  $12$   $\beta$ -Strahlgruppen konnten  $9$  als Photoeffekte von  $3$   $\gamma$ -Strahlgruppen mit den Wellenlängen  $\lambda = 130, 41,9$  u.  $38,2 \cdot 10^{-11}$  cm zugeordnet werden. Aus dem Vergleich mit verschiedenen  $\gamma$ -Spektrn ergibt sich, daß die in Form von  $\gamma$ -Strahlen abgegebene Energie bei allen  $\alpha$ -Strahlern im selben Größenordnungsbereich liegt, während diese Energie bei  $\beta$ -Strahlern im Verhältnis von mehr als  $1:50$  variiert. Ferner ergibt sich, daß bei  $\alpha$ -Strahlern der-

selben Zerfallsreihe die Energie der kurzwelligsten emittierten  $\gamma$ -Linie um so größer ist, je größer die Lebensdauer des die  $\alpha$ -Strahlen emittierenden Elementes ist; bei  $\beta$ -Strahlen findet man das umgekehrte Verh. (Ztschr. Physik 50. 15—23. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) G. SCHMIDT.

**David L. Webster** und **Robert M. Yeatman**, *Wiedervereinigung von Ionen in der Kammer eines Röntgenstrahlspektrometers*. Zum genauen Vergleich von Röntgenstrahlintensitäten muß die an den Ionisationskammern angelegte Spannung groß genug sein, um die Wiedervereinigung von Ionen unter den Betrag der Meßgenauigkeit an sich herunterzusetzen. Das bringt aber mehrere Unbequemlichkeiten mit sich: das Erzeugen solch hoher Spannungen (meist gegen 900 V) erfordert teure Batterien; außerdem ist nicht immer eine völlige Konstanz der Spannung zu gewährleisten. Vff. untersuchen daher mit einer im einzelnen beschriebenen Kammer — mit verhältnismäßig gleichmäßigem Feld über das ionisierte Gebiet an Stelle des oft verwendeten schweren Einzeldrahts als Kollektor — den Anteil, der bei Verwendung niedrigerer Spannungen durch Ionenvereinigung verloren geht. Es zeigte sich, daß dabei für jede Spannung bis herunter zu 45 Volt ein Anteil einzusetzen ist, der der insgesamt erzeugten Ionenzahl proportional ist; bei 45 Volt etwa 10%. Bei 22 Volt ist das Verhältnis noch einigermaßen konstant, bei noch niedrigeren Spannungen dagegen nicht mehr. Dies zeigt, daß die Wiedervereinigung bis 45 Volt kettenförmig verläuft, d. h. das freigemachte Elektron kann sich nur mit solchen Ionen vereinigen, die durch das gleiche Photoelektron ionisiert sind, während bei niedrigen Spannungen Vereinigung mit allen überhaupt vorhandenen Ionen erfolgt. Die Verss. erstreckten sich nur auf reflektierte, d. h. schwache Strahlen; für starke, insbesondere direkte Strahlen wird die Verwendung größerer Spannungen kaum zu vermeiden sein. (Journ. opt. Soc. America 17. 254—59. Stanford Univ., California.) KLEMM.

**R. Glocker** und **H. Schreiber**, *Quantitative Röntgenspektalanalyse mit Kalterregung des Spektrums*. Vff. zeigen, daß bei Kalterregung der Eigenstrahlungen eines Stoffes durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die bei der bisherigen Methode der Röntgenspektalanalyse mitunter auftretenden Fehler infolge von Konzentrationsänderungen des Stoffes während der Aufnahmen vermieden werden können. Die Versuchsanordnung ist derart, daß zwischen einer Haddingröhre u. einem Vakuumspektrograph ein hohler Stahlkörper vakuumdicht eingebaut ist, der den Sekundärstrahler enthält. Dieser besteht aus einem Al-Blech von 12 qm Oberfläche, auf der ein dünnere Belag des feinpulverisierten Stoffes unter Zumischung von Zaponlack aufgetragen wird. Die Primärstrahlung trifft unter einem Winkel von 70° auf, während die Sekundärstrahlung unter einem Winkel von 20° streifend abgenommen wird. Der Abstand der Mitte des Strahlers von dem Brennfleck beträgt 4,3 cm, vom Spalt des Spektrographen 3,3 cm. Die Verss. ergaben, daß selbst beim Zusatz großer Mengen eines hochadsorbierenden Elements die relativen Intensitäten der zu vergleichenden Linien nur geringfügige Abänderungen erleiden. Spannungsänderungen ergaben keinen großen Einfluß u. es ist daher keine besonders sorgfältige Konstanthaltung der Spannung zur Erzielung genauer Werte bei Spektralanalysen notwendig. Auch der Einfluß fremder Beimengungen ist ziemlich gering, so ändert sich z. B. das Linienverhältnis der  $K_{\alpha}$ -Linien von V u. Ti bei einem Wolframzusatz von 6 W-Atomen auf 1 V-Atom im Betrage von 1,71:1,59, also um 7%, während es sich bei der Aufnahme auf der Antikathode um 60% geändert hatte. Vff. glauben hiermit erwiesen zu haben, daß die Erregung des Röntgenspektrums mit Röntgenstrahlen unter Verwendung unendlich dicker Schichten die bisher bestehenden Schwierigkeiten einer allgemein anwendbaren quantitativen Spektralanalyse zu beheben vermag. Ausgeschlossen sind nur die Fälle, in denen die Eigenstrahlung eines Bestandteiles gerade zwischen den Adsorptionskanten der beiden zu vergleichenden Spektrallinien liegt. (Ann. Physik [4] 85. 1089—1102. Stuttgart, Techn. Hochschule.) GOTTFRIED.

**Elizabeth J. Allin**, *Über die Unterwasserspektren verschiedener Metalle*. Fortsetzung von Arbeiten von BUFFAM u. IRETON (C. 1926. I. 2296), CLARK u. COHEN (C. 1927. II. 1436) u. von ALLIN u. IRETON (C. 1928. I. 1838). Stromquelle für die Funkenstrecke ist ein THORDARSON-Transformator von 1 Kilowatt mit 110 V Primärspannung; im Sekundärkreis liegt eine 1,3 cm lange Funkenstrecke. Periodenzahl 60. Aufnahme der Funkenpektren mit Quarzspektrograph. Es werden untersucht die Unterwasserspektren von *W*, *Te*, *Th* u. *U*. Besonderes Augenmerk wird auf die Selbstumkehr einzelner Emissionslinien infolge von Eigenabsorption durch den Metalldampf gerichtet. Beim *W* finden sich 90 solcher umgekehrter Linien im Gebiet von 4000 bis

2300 Å. Bei der Unters. des Te wird wegen der Sprödigkeit dieses Metalls im reinen Zustand eine 35<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Legierung mit Au verwendet. Beim Th gelang es nicht, Legierungen zu erhalten; dagegen konnte mit „thorierten“ W-Stücken gearbeitet werden; die vom Th stammenden Emissionslinien werden durch Vergleichsaufnahmen mit reinen W-Elektroden festgestellt. Beim U finden sich keine selbstumgekehrte Linien. Das Spektrum ist völlig kontinuierlich u. reicht bis unterhalb 2000 Å. Der Unterwasserfunken zwischen U-Elektroden ist daher eine günstige Lichtquelle für kontinuierliches Ultraviolett. Die Intensität bleibt bis 2050 Å prakt. konstant. Es folgt eine tabellar. Aufzählung der beim W, Te u. Th beobachteten Emissions- u. Absorptionslinien. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21. Sect. III [1927]. 231—35. Toronto, Univ.) FKBG.

P. Bovis, *Die breiten kontinuierlichen Absorptionsbanden der Halogene*. (Vgl. C. 1927. II. 1435.) Vf. untersucht photograph.-photometr. die Absorption des fl. Broms zwischen 5<sup>0</sup> u. seinem Kp. die Absorption des Broms in verschiedenen Lösungsmitteln (H<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), ferner die Absorption des festen Jods in reinem Zustand u. im *Herapatit*. Brom in fl. Zustand u. im Gaszustand besitzen eine gemeinsame Bande (Maximum bei 421 m $\mu$ ), die auf gleiche M. bezogene Absorption ist im fl. Zustand doppelt so groß als im Gaszustand. Messungen der Absorption des gasförmigen Broms ergeben, daß diese zwischen 340 u. 250 m $\mu$  vernachlässigt werden kann, während fl. Brom in diesem Gebiet absorbiert. Der Vergleich der Absorption des Gases u. der Fl. ergibt wesentliche Abweichungen von der Theorie. Die Temp.-Abhängigkeit würde auf einen um das 7-fache zu großen Ausdehnungskoeffizienten schließen lassen. Über die Messungen in Lsg. ist bereits (l. c.) berichtet worden. Messungen der Absorption von Chlf. u. CCl<sub>4</sub> lassen eine dem CCl<sub>4</sub> zugeschriebene ultraviolette Bande als durch CS<sub>2</sub>-Verunreinigungen vorgetäuscht erkennen. Bei der Absorptionsmessung am festen Jod waren pleochroit. Erscheinungen zu berücksichtigen. Es wurde eine Bande (Maximum 255 m $\mu$ ) beobachtet, die der Bande des Dampfes bei 206 m $\mu$  zu entsprechen scheint. — Es wurde die Absorption von Lsgg. der folgenden als photometr. Lichtfilter benutzten Salze gemessen: CaSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, gemeinsame Lsgg. von CuSO<sub>4</sub> u. CoCl<sub>2</sub>, ferner NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O sowie Lsgg. verschiedener Konz. von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Die Spektren dieser Lsgg. blieben im Verlauf einer 4-jährigen Unters. prakt. unverändert. (Ann. Physique [10] 10. 232—344.) LESZYNSKI.

P. K. Kichlu, *Erstes Funkenspektrum des Kryptons*. (Vgl. C. 1928. I. 297. C. 1928. II. 1064.) Die Linien des „blauen“ Kr-Spektrums, die von L. u. E. BLOCH u. DEJARDIN (C. 1924. I. 2566) dem Kr<sup>+</sup> zugeschrieben wurden, werden in ein System geordnet u. Terme werden berechnet. Es können die meisten theoret. zu erwartenden Terme identifiziert werden, die den Anordnungen  $s^2 p^5$ ;  $s^2 p^4 s$ ;  $s^2 p^4 p$  u.  $s^2 p^4 d$  entsprechen. Neben Termen, die vom Grundterm  $^3P$  des Kr<sup>++</sup> sich ableiten, werden auch von den Kr<sup>++</sup>-Termen  $^1D$  u.  $^1S$  abzuleitenden Terme beobachtet. Die absolute Höhe des  $^2P$ -Grundterms des Kr<sup>+</sup> ergibt sich durch Extrapolation aus nur zwei Seriergliedern zu  $214 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , was 26,4 V entspricht (empir. Ionisierungsspannung 28,25 V). (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 120. 643—49. Fatna, Indien, Science Coll.) RAB.

C. J. Brasefield, *Das Spektrum des Wasserstoffmolekularions*. Vf. zeigte früher (C. 1928. I. 1616), daß die Kanalstrahlen im Wasserstoff bei geringem Druck überwiegend aus H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Teilchen bestehen. Es wird jetzt das Spektrum des Kanalstrahllichtes bei diesen Bedingungen (ca. 0,01 mm Druck) ausgemessen. Die Linien zerfallen in 3 Gruppen: solche, die mit zunehmendem Druck rasch an Intensität zunehmen; solche die ihre Intensität dabei wenig ändern, u. solche, die ein Maximum der Intensität zwischen 0,005 u. 0,008 mm Druck zeigen. Das letzte Verh. läßt sich aus Überlegungen über freie Weglänge für die im Kanalstrahl fliegenden H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen erwarten. Die Linien dieser Gruppe, die alle relativ schwach sind, können also dem H<sub>2</sub><sup>+</sup> zugeschrieben werden. Sie liegen alle in der Gegend zwischen H $\beta$  u. H $\gamma$ . Es können Anfänge von 3 Banden gefunden werden. Da nur ein Zweig vorliegt, hält Vf. ihn für den O-Zweig. Er schreibt die Banden den Oszillationsübergängen O  $\rightarrow$  O u. den drei Elektronenübergängen 8, 9, 10  $\rightarrow$  4 zu, da die Bandenköpfe in der Nähe der entsprechenden He<sup>+</sup>-Linien 4859, 4542 u. 4339 Å liegen. (In der Gegend der He<sup>+</sup>-Linie 4686 [4  $\rightarrow$  3] konnten die H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Linien noch nicht zu einer Bande zusammengefaßt werden.) Die drei beobachteten Bandenköpfe lassen sich durch eine RYDBERG-Formel  $\nu = A - 4R(m + \mu)^2$  mit  $A = 27743$ ;  $R = 109678,3 \text{ u. } \mu \approx 0$  darstellen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 686—89. Chicago, Ryerson Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

**P. Maring**, *Untersuchungen über das Spektrum des Eisenlichtbogens bei vermindertem Druck im Gebiet 2270—3900 Å.* VI. berichtet von vergleichenden Messungen der Luft- u. Vakuumlinien des Fe-Bogens im bisher unerforschten Gebiet zwischen 2370 u. 3935 Å. Es wird die Zunahme der Schärfe der Linien im Vakuum sowie die Einteilung in vier Druckgruppen bestätigt. Verhältnismäßig zahlreiche Linien treten nur im Vakuum auf. Wiederholt kann beobachtet werden, daß weit voneinander abliegende, unabhängig erscheinende Luftlinien im Vakuum zu einer einzigen zusammengezogen erscheinen; als Beispiel seien die Luftlinien 2493, 193 u. 2493, 261 (Mittel 2493, 227) angeführt, denen die Vakuumlinie 2493, 229 entspricht. VI. gibt eine gesonderte Zusammenstellung u. Diskussion der Meßergebnisse für besonders interessierende Liniengruppen, wie die „Normalen“, die Linien der GALE u. ADAMSSchen Druckgruppen (vgl. *Astrophys. Journ.* **37** [1913]. 391), sowie vorzüglich die Multiplettlinien. (*Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem.* **26.** 47—85. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

**J. B. Green** und **R. J. Lang**, *Serienspektren der cadmiumähnlichen Atome.* Aus den früher analysierten Spektren von Cd, In<sup>+</sup> u. Sn<sup>++</sup> werden die Terme des Sb<sup>+++</sup> (Sb IV) extrapoliert; auch die zu erwartende Multiplettaufspaltung wird nach dem Gesetz des regulären Dubletts vorausberechnet. Vergleich mit dem empir. Spektrum (Hochspannungsfunkten im Vakuum) ergibt dann die genaue relative Lage der Terme  $5^1S$ ,  $5^1P$ ,  $5^2P$ ,  $5^2D$ ,  $4^2F$ ,  $5^2P'$  u.  $6^3S$  u. Einordnung von 25 Linien (800—1500 Å); die absol. Größe des Grundterms  $5^1S$  beträgt ca.  $340000 \text{ cm}^{-1}$  (42 Volt). — Im Spektrum des In<sup>+</sup> (In II) werden zweite Serienglieder u. die Terme,  $6^3P$ ,  $6^3D$ ,  $7^3S$  usw. bestimmt (5, 6, 7 sind in dieser Arbeit wahre Hauptquantenzahlen, nicht Laufzahlen). (*Proceed. National Acad. Sciences, Washington* **14.** 706—10. Ohio State Univ., Mendenhall Lab., u. Univ. of Alberta, Phys. Lab.)

RABINOWITSCH.

**Louis Harris**, *Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds.* Durch unabhängige Variation der Temp. im Raum, wo NO<sub>2</sub> verdampft, u. im eigentlichen Absorptionsrohr wird die relative Menge von NO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> geregelt u. der Absorptionsanteil der beiden Molekelarten getrennt. Die NO<sub>2</sub>-Molekeln zeigen Banden mit Feinstruktur zwischen 2250 u. 6000 Å, deren Analyse begonnen wurde. Besonders gut sind die Banden im Gebiet 2250—2600 Å aufgelöst. Das Absorptionsspektrum des N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist kontinuierlich; bei kleinen Drucken mit zwei Intensitätsmaximis (3500 Å u. weiter im Ultraviolett); bei höherem Druck fließen die beiden Absorptionsgebiete zusammen, u. erstrecken sich von 4000 Å bis weit ins Ultraviolette. (*Proceed. National Acad. Sciences, Washington* **14.** 690—94. Massachusetts Inst. of Technology, Research Lab. of Phys. Chemistry.)

RABINOWITSCH.

**L. Kwiecinski** und **L. Marchlewski**, *Die Absorption des violetten Lichts durch organische Stoffe.* IX. (Vgl. C. 1928. II. 622.) Die Lichtabsorption von wss. Lsgg. von sehr reiner *d-Galactose* (F. 165—165,5°), *d-Glucose* (F. 145—145,5°), *d-Fructose* (F. 103,5°) u. *Lactose* (F. 204°) wird gleichzeitig mit der Drehungsänderung untersucht. *d-Glucose*, *d-Galactose* u. *Lactose* zeigen keine selektive Absorption. Die wss. Lsgg. scheinen ein Gemisch von Antimeren ohne aldehyd. Gruppen zu enthalten, daneben wohl einen Teil wenigstens der Glucose in Form von Aldehyd, jedoch nur in so geringer Menge, daß ein Einfluß auf die ultraviolette Absorption nicht nachweisbar ist. Bei der Fructose enthält die wss. Lsg. neben zwei nichtketon. Antimeren wahrscheinlich mehrere Prozent keton. Moll. (*Bull. Soc. chim. France* [4] **43.** 725 bis 743.)

R. K. MÜLLER.

**Y. Rocard**, *Molekulare Theorie der Diffusion des Lichtes durch Flüssigkeiten.* I. Vernachlässigung des intramolekularen Feldes. II. Das intramolekulare Feld und Gesamtergebnisse. Entw. einer rein molekularen Theorie der Diffusion des Lichtes durch Fl. Prüfung der Theorie an vorliegendem Versuchsmaterial. Umfassende Literaturzusammenstellung. (*Ann. Physique* [10] **10.** 116—79. 181—231.)

LE.

**H. Kopfermann** und **R. Ladenburg**, *Experimenteller Nachweis der „negativen Dispersion“.* (Vgl. C. 1928. I. 2904.) Durch Ausdehnung der Messungen der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft von Linien des elektr. angeregten Ne auf höhere Stromdichten gelingt der Nachweis der „negativen Dispersion“. (*Nature* **122.** 438 bis 439. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

LESZ.

**M. N. Saha**, **D. S. Kothari** und **G. R. Toshniwal**, *Negativ modifizierte Streuung.* Vff. diskutieren den *Ramaneffekt* u. weisen auf den Zusammenhang mit den Beobachtungen bei den Resonanzspektren der Dämpfe des K, Na u. der Halogene hin. (*Nature* **122.** 398. Allahabad, Univ., Dep. of Physics.)

LESZYNSKI.

**J. Cabannes**, *Die experimentellen Gesetzmäßigkeiten des Ramaneffektes und die Lichttheorien*. Diskussion der Befunde von CABANNES u. DAURE (C. 1928. II. 523) vom klass. u. quantentheoret. Standpunkt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1714 bis 1715.) LESZYNSKI.

**A. Bogros und Y. Rocard**, *Einige genauere Angaben über die Effekte von Raman und Cabannes-Daure*. Vff. schließen aus dem Fehlen der von RAMAN u. CABANNES-DAURE (C. 1928. II. 523) beobachteten Linien im Opaleszenzlicht auf die Inkohärenz dieser Strahlungen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1712—13.) LESZYNSKI.

**K. S. Krishnan**, *Der Ramaneffekt in Kristallen*. Die sich aus den RAMAN-Linien bei der Streuung von Hg-Licht durch Quarz ergebenden Ultrarotfrequenzen entsprechen den Wellenlängen 118  $\mu$ , 94  $\mu$ , 78  $\mu$ , 48,5  $\mu$ , 37,4  $\mu$  u. 21,5  $\mu$ . (Nature 122. 477—78. Calcutta, Bowbazar Street.) LESZYNSKI.

**E. Newton Harvey**, *Studien über die Oxydation von Luciferin ohne Luciferase und der Mechanismus der Bioluminescenz*. (Vgl. C. 1927. II. 2264.) Die Oxydation von Luciferin an Anoden der verschiedensten Metalle durch naszierenden Sauerstoff oder die katalyt. Oxydation mittels kolloidalem Pt oder Pd oder die Einw. anderer oxydierenden Agenzien verläuft in Abwesenheit von Luciferase stets ohne Lichtentwicklung. — Auch Luciferinlsgg., die mit Luciferaselsgg. durch eine Salzbrücke verbunden sind, zeigen im Kontakt mit Pt-Elektroden keine Luminescenz. — Mischt man Luciferin oder Luciferase für sich mit oxydiertem Siloxenhydroxyd u. oxydiert mit saurem  $\text{KMnO}_4$ , so zeigt sich gleichfalls keine Luminescenz. Auch fluoreszierende Farbstoffe bewirken bei der Oxydation von Luciferin oder Luciferase keine Lichtemission. — Alkoh. Lsgg. von Luciferin senden jedoch beim Erhitzen oder beim Zusatz von  $\text{KMnO}_4$ , Bernsteinsäureperoxyd, ozonisiertem Terpentin oder anderen Oxydationsmitteln ganz schwaches Licht aus. Das sind die einzigen Bedingungen, unter denen das Luciferin ohne die Ggw. von Luciferase Luminescenz zeigt. — Nach dem bisherigen Stande der Unters. macht es den Eindruck, als ob nicht das Luciferin, sondern die Luciferase als Quelle für die Lichtentwicklung in Betracht kommt. Die wahrscheinlichste Annahme ist, daß die durch Oxydation des Luciferins frei werdende Energie die Luciferasemoll. zur Lichtentwicklung anregt. Andererseits spielt die Luciferase die Rolle eines Katalysators, der die Oxydation des Luciferins beschleunigt. (Journ. biol. Chemistry 78. 369—75. Princeton, Univ.) OHLE.

**F. O. Rice, H. C. Urey und R. N. Washburne**, *Der Mechanismus von homogenen Gasreaktionen*. I. Die Wirkung der Hohlraumstrahlung auf einen Molekularstrahl von Stickstoffperoxyd. Es werden kurz die verschiedenen Theorien diskutiert, die den  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Zerfall zu erklären versuchen. Experimentell untersucht wird der Einfluß der Strahlung eines „schwarzen“ Körpers auf einen Molekularstrahl von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Die hierzu verwendete Apparatur wird eingehend beschrieben. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß, falls der Zerfall unter gewöhnlichen Bedingungen allein durch den Einfluß der „schwarzen“ Strahlung zu erklären wäre, nur 1 von  $10^{27}$  Molekeln, die den Dunkelraum passierten, unzers. bleiben dürfte. Es zeigt sich jedoch, daß die „schwarze“ Strahlung ohne Einfluß auf den Zerfall des  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist. Vff. berechnen dann noch mit dem für  $\text{N}_2\text{O}_5$  bekannten Absorptionskoeffizienten für das Ultrarot, die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Molekel des Molekularstrahles „schwarze“ Strahlung absorbiert. Sie ist außerordentlich gering, so daß also Theorie u. Experiment übereinstimmen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2402—12. Chemical Laboratory of the JOHNS HOPKINS Univ.) SCHUMACHER.

**W. Doran und A. E. Gillam**, *Die Bildung eines Polymeren des Kohlenmonosulfids durch Ultraviolettbestrahlung von Schwefelkohlenstoff, mit einer Bemerkung über das Absorptionsspektrum von Schwefelkohlenstoff in Kohlenstofftetrachlorid*. (Vgl. GILLAM u. MORTON, C. 1928. I. 96.) Bei Bestrahlung von  $\text{CS}_2$ -haltigem  $\text{CCl}_4$  durch Vitaglas tritt erst Gelbfärbung der Lsg., dann Abscheidung eines rotbraunen Prod. ein. Vitaglas läßt prakt. keine Strahlen jenseits 275  $m\mu$  durch.  $\text{CCl}_4$  ist ein geeignetes Lösungsm. für photochem. Rkk. an der langwelligeren Seite von 275  $m\mu$ , wenn das kurzwelligere Licht, das  $\text{CCl}_4$  unter  $\text{Cl}_2$ -Entw. zers., durch Filter absorbiert wird. Aus 800 ccm einer Mischung (1:1) von  $\text{CS}_2$  u.  $\text{CCl}_4$  wurden bei 7—14-tägiger Bestrahlung durch Vitaglas mit einer Quarzquicksilberlampe 60—80 mg des rotbraunen Prod. erhalten. Beim Erhitzen in einer Hartglas-capillare schwärzt sich die Substanz u. zers. sich ohne zu schmelzen unter Bldg. eines rotgelben Sublimats u. Auftreten von Mercaptan-geruch, w. konz.  $\text{HNO}_3$  scheint vollständig zu  $\text{SO}_4$  zu oxydieren. Unl. in W., Eg., Bzl., Chlf., Acetonitril u. Cyclohexanon, wl. in Anilin u. Dimethylanilin, besser l. in

Pyridin. In w.  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $\text{NaOH}$  prakt. vollständig l. zu einer rotbraunen Lsg., aus der verd. Säuren unter gleichzeitiger Entw. von etwas  $\text{H}_2\text{S}$  einen amorphen Nd. ausfallen. Fast vollständig l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus der rotbraunen Lsg. durch W. scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Scheint mit Pyridin eine lockere Verb. zu bilden. Analyse der durch Extraktion mit h.  $\text{CS}_2$  u. Umfallen aus w. verd.  $\text{NaOH}$  gereinigten Prodd. ergibt, daß ein polymeres CS vorliegt. — Für die  $\text{CS}_2$ -Absorptionsbande der Lsgg. von  $\text{CS}_2$  in  $\text{CCl}_4$  gilt bei Konz. von  $1/10$ — $1/2000$ -mol. das BEERSsche Gesetz. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 259—60. Liverpool, Univ.) KRÜGER.

W. N. Herr und W. Albert Noyes jr., *Photochemische Untersuchungen*. VII. Der photochemische Zerfall von Ameisensäure in flüssigem und im Gaszustande. (VI. vgl. C. 1928. I. 1148.) Es wird die Einw. von Quecksilberlicht auf gasförmige u. fl. Ameisensäure untersucht. Der Schwerpunkt der Absorption im Gaszustande lag bei  $250 \mu$ , während die Fl. am stärksten die Linien  $313 \mu$  u.  $366 \mu$  adsorbierte. Die Ameisensäure kann hierbei in  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$  u. auch in  $\text{CO}$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen. Nach der Belichtung wurde der durch fl. Luft nicht kondensierbare Teil der Gase u. der durch fl. Luft kondensierbare durch Kohlensäureschnee jedoch nicht kondensierbare Teil bestimmt. Aus den nicht sehr genauen Messungen ergab sich in beiden Fällen eine Quantenausbeute von etwas weniger als 1. Bei den Verss. mit Fl., wo mehrere Wellenlängen benutzt wurden, stieg die Quantenausbeute mit der Frequenz. Für die Unterss. mit gasförmiger Ameisensäure wurde ein Quarzgefäß, für die mit fl. Ameisensäure ein solches aus Pyrex benutzt. Es werden noch einige Mechanismen diskutiert, die den Reaktionsverlauf erklären sollen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2345—50. Chicago, Kent Chemical Laboratory of the Univ.) SCHUMACHER.

### A<sub>3</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

J. W. Shipley und Chas. F. Goodeve, *Bogenbildung bei hoher Spannung und Wechselstromelektrolyse*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. C. 1928. I. 1939) verfolgten Vff. die Bldg. von Knallgas in Kochern bei Anwendung von Wechselstrom hoher Spannung bei Verwendung von Fe-Elektroden. Der Elektrolyt war Leitfähigkeitswasser, das etwas alkal. gemacht war; bestimmt wurde der gebildete  $\text{H}_2$  u.  $\text{O}_2$ . Die Zers.-Geschwindigkeit war völlig unabhängig vom FARADAYSchen Gesetz sowie den Gesetzen der Wechselstromelektrolyse, sondern erwies sich bei gleicher Elektrodenoberfläche ( $1 \text{ qcm}$ ) als linear abhängig von der pro Minute durchgehenden elektr. Energie; bei weniger als 20 Kilojoules/Min. tritt überhaupt keine Zers. ein. Bei konstanter Stromdichte wächst die Zers.-Geschwindigkeit mit dem Elektrodendurchmesser. Ein Überschuß des  $\text{H}_2$  in den Zers.-Gasen hängt damit zusammen, daß Fe in Lsg. geht. Der Zusammenhang zwischen Stromstärke, Spannung u. erstem Auftreten von Bogenbldg. wird für die  $1 \text{ qcm}$ -Elektrode durch die Gleichung  $W = 0,18 E + 280$  gegeben ( $W = \text{Wattzahl}$ ,  $E = \text{Spannung}$ ); bei konstanter Spannung verringert sich die Stromdichte des beginnenden Bogens mit wachsendem Elektrodendurchmesser. — Die Anwendung von äußerem Druck verhindert die Bogenbldg. bei Spannungen bis zu 2200 V vollständig. — Schließlich werden Gründe dafür angeführt, daß die Zers. des W.-Dampfes im wesentlichen therm. Natur ist u. daß elektr. Zers. nur eine sekundäre Rolle spielt. (Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III [3] 22. 87—102. Univ. of Manitoba.) KLEMM.

Shogo Tsuboi, *Über die faserige Struktur in Metallen, die durch Unterschied der elektrolytischen Lösungsdrücke abgeschieden werden*. Wird ein Stückchen Cu in eine  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. gegeben, so zeigt das abgeschiedene Silber eine faserige Anordnung von Mikrokrystallen, der Art, daß die gemeinsame Achse die [110] Achse des Ag-Krystalles ist, u. die Mikrokrystalle um diese Achse bis ca.  $11^\circ$  gedreht sind. Die Faserachse bildet einen Winkel von  $30^\circ$  mit der Wachstumsrichtung, die fast parallel zur [112] Achse verläuft. Diese Ergebnisse sind mit der Arbeit von HIRATA u. KOMATSUBARA (C. 1927. I. 562 u. 2052) in guter Übereinstimmung. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 271—77. Shiga Normal Schule.) K. WOLF.

Julius Grant, *Die Natur des Niederschlages, der bei der Elektrolyse von neutralen und alkalischen Lösungen mit einer Antimonkathode entsteht*. (Vgl. SAND, GRANT u. LLOYD, C. 1927. I. 2276.) Die Ndd., die 1. in der Kathodenabteilung u. auf der Kathode bei der Elektrolyse von wss.  $\text{NaOH}$  mit Sb-Kathode oder von Lsgg. von suspendiertem metall. Sb oder Sb-Verbb. mit Pb-Kathode u. 2. bei der Red. von Sb-Verbb. mit naszierendem H entstehen, sind fein verteiltes Sb mit Spuren von adsorbiertem H; sie stammen von der Zers. des elektrolyt. gebildeten Stibins, nicht von kathod. Zer-

stäubung her. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1987—88. London, Sir John Cass Techn. Inst.) KRÜGER.

**Hideki Hirata**, *Über die Anordnung der Mikrokrystalle in elektrolytisch abgeschiedenem Wismut und Antimon*. Die röntgenolog. Unters. elektrolyt. abgeschiedener Proben von Bi u. Sb ergibt folgendes. Die Bldg. regelmäßiger Anordnungen von Bi-Krystallen scheint von der Stromdichte u. der Elektrolytkonz. abhängig zu sein. Geringe Stromdichte u. geringe Elektrolytkonz. bilden die günstigsten Bedingungen. Die nichtmetall. klumpigen kathod. Abscheidungen von Bi oder Sb setzen sich aus Mischkrystallen zusammen, die dasselbe Raumgitter wie das von Bi oder Sb aufweisen. Die faserigen Mischkrystalle von Bi sind derart angeordnet, daß die [211]-Achse der Faserachse parallel läuft. Nicht nur in den faserigen Mischkrystallen, sondern auch in den nadelförmigen Bi-Einkrystallen läuft die [211]-Achse parallel der Nadelachse. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 429—50.) K. WOLF.

**C. Marie und M.-L. Claudel**, *Über den Einfluß des  $p_H$  für den elektrolytischen Niederschlag des Kupfers bei Gegenwart von Gelatine*. Vff. untersuchen die Abhängigkeit der „Mehrausbeuten“ bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlsgg. in Ggw. von Gelatine von den  $p_H$ -Werten. Sie können durch exakte Verss. zeigen, daß diese bei dem  $p_H$ -Wert 3,2 ein Maximum durchlaufen, um wieder rasch abzunehmen, je mehr sich der  $p_H$ -Wert der Lsg. dem isoelekt. Punkt der Gelatine ( $p_H = 4,7$ ) nähert. Verss. mit Lsgg. größerer Acidität ( $p_H > 3,7$ ) lassen leider keinen Schluß ziehen, ob diese „Mehrausbeuten“ bei dem isoelekt. Punkt ein Minimum durchlaufen oder aufgehoben werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 170—71.) MENKE.

**Grinnell Jones und B. B. Kaplan**, *Das Normalpotential der Jod-Jodidelektrode*. (Vgl. JONES u. KAPLAN, C. 1928. II. 587. 1067.) Das Normalpotential der Jod-Jodidelektrode, d. i. das Potential der Kette Pt, J<sub>2</sub> (fest), J<sup>-</sup> (Aktivität = 1); n KCl, HgCl, Hg wird neu bestimmt, u. zwar mit Lsgg., die so wenig freies Jod enthalten, daß die Bldg. von Trijodid auf ein Minimum herabgesetzt wird. Es ergibt sich bei 25°: —0,2544 Volt, u. bei 0°: —0,2522 Volt. Der Aktivitätskoeffizient des J<sup>-</sup> in KJ-Lsg. wird aus Messungen des Potentials einer Ag-AgJ-Elektrode in  $\frac{1}{10}$ -n. KJ gegen eine gleiche Elektrode in verschiedenen konz. KJ-Lsgg. nach einer Gleichung von BRÖNSTED (Journ. Amer. chem. Soc. 44 [1922]. 938) berechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2066—76. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) STAMM.

**Edgar Newbery**, *Metallische Überspannungsmessungen mit dem Kathodenstrahlenszillographen*. (Vgl. C. 1927. I. 2972.) Die benutzten Elektroden waren Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Fe, Ni u. Co, Anode u. Kathode waren aus dem gleichen Metall. Die Elektrolyten waren n. Lsgg. der entsprechenden Metallsulfate mit Ausnahme von Ag, Pb u. Hg, von denen Nitrate angewandt wurden. Beim Fe wurde Ferro- u. Ferrisulfat benutzt. Überspannung u. Übertragungswiderstand treten nicht eher auf, bis ein Gas an der Elektrode in Freiheit gesetzt wird. H<sub>2</sub> wird immer mit Metall niedergeschlagen, wenn die Metalle der Ionengruppe elektrolyt. aus reinen Lsgg. ihrer entsprechenden Salze ausgeschieden werden, u. dies gibt Veranlassung zur H<sub>2</sub>-Überspannung an der Kathode. Die Ursache, warum die Metalle der Fe-Gruppe dieses besondere Verh. haben, wird behandelt. Es wird gezeigt, daß dies wahrscheinlich der Hydratation der Ionen dieser Metalle zuzuschreiben ist. Ein Fehler ist in dem Bau der in den früheren Arbeiten benutzten Zelle entdeckt worden. Dieser Fehler ist die Ursache der falschen Werte für den Übertragungswiderstand, er hat aber keinen Einfluß auf die Werte der Überspannung. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. 680—86. Univ. Cape Town.) WI.

**Edgar Newbery**, *Eine Revision der Theorie des Übertragungswiderstandes*. Es wurde gezeigt (vgl. vorst. Ref.), daß ein Fehler im Bau der bei früheren Arbeiten benutzten elektrolyt. Zelle falsche Werte für den Übertragungswiderstand ergeben hat. Es ist daher notwendig, zu untersuchen, bis zu welchem Ausmaße die Theorie abgeändert werden muß. Eine Anzahl Verss. mit verschiedenen Elektroden wurden wiederholt, wobei sich zeigte, daß die Ergebnisse in allen Fällen gleich waren, so daß nur die Resultate mit einer Elektrode wiedergegeben werden. Eine Ag-Kathode in einem Elektrolyten von n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemp. wurde angewandt. Es zeigte sich folgendes: der Übertragungswiderstand ist nur vorhanden, wenn ein Gas an einer Elektrode in Freiheit gesetzt wird. Die höchsten Werte werden mit sehr kleinen Stromdichten erhalten. Bei hohen Stromdichten wird der Übertragungswiderstand sehr klein. Weiche u. polierte Oberflächen geben höhere Werte als raue Oberflächen. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist von keinem Einfluß. Der Widerstand wächst mit steigender Temp.

Früher hat Vf. ausgeführt, daß der Übertragungswiderstand wohl auf 2 Faktoren zurückgeht: den Widerstand einer Gasschicht auf der Elektrodenoberfläche u. den Widerstand einer teilweise aus dem Elektrolyten heraus gebildeten Schicht, die die Elektrode umgibt. Aus obigem Ergebnis folgt nun, daß der 1. Faktor allein in Betracht kommt. Die Verringerung bei hohen Stromdichten wird teilweise durch die Kompression der Gasschicht bei sehr hohem mechan. Druck u. teilweise durch den sehr hohen Potentialsprung veranlaßt. Der positive Temperaturkoeffizient ist auf das Anwachsen der Stärke der Gasschicht durch Wärme u. damit steigenden Widerstand zurückzuführen. Das Anwachsen der Dicke hat nicht allein die therm. Ausdehnung des Gases zur Ursache. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Elektrolyten durch die Wärme gestattet die Bldg. einer stärkeren Gasschicht, bevor sich das Gas in Form von Blasen entfernt. Das geringe Anwachsen des Übertragungswiderstandes durch Zusatz bestimmter Kolloide hat wahrscheinlich dieselbe Ursache. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. 686—89. Cape Town, Univ.) WILKE.

**Georg Joos**, *Zur Frage der starken Elektrolyte und der Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit*. Die Verss. von GYEMANT (C. 1928. II. 525) über die Änderung der Leitfähigkeit quer zu einem bereits einen gut meßbaren WIENSCHEN Effekt hervorgerufenen starken Feld sind experimentell zur Erklärung des WIENSCHEN Effekts gut geeignet. Die Erklärung des Ausbleibens der Änderung der Querleitfähigkeit erscheint jedoch durch die auf 3 Sätzen aufgebauten Überlegungen des Vf. viel einfacher, als die Hypothese von GYEMANT. (Physikal. Ztschr. 29. 570. Jena, Physikal. Inst.) HAND.

**John William Ingham**, *Die scheinbare Hydratation der Ionen. I. Dichte und Viscosität gesättigter Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid in Salzsäure*. Vf. bestimmt die Löslichkeit von NaCl u. KCl in 0—13,5-n. HCl sowie D. u. Viscosität der Lsgg. bei 25°. Zur Viscositätsmessung erwies sich die Methode von SCARPA (Gazz. chim. Ital. 40 [1910]. 271) als sehr brauchbar. Der 1. Zusatz von HCl zu einer gesätt. NaCl-Lsg. ruft eine kleine Abnahme der Gesamt-Cl'-Konz. u. eine kleine Zunahme der Wasserkonz. u. der gesamten Mol.-Zahl pro Liter hervor; bei weiterem Säurezusatz steigt die Gesamtkonz. an gel. Stoffen u. die Wasserkonz. fällt; die D. geht bei 5—6-n. HCl durch ein Minimum. In den gesätt. KCl-Lsgg. erfolgt bei geringem Säurezusatz keine Abnahme der Gesamt-Cl'-Konz.; diese steigt ebenso wie die gesamte Mol.-Zahl, bis fast alles K<sup>+</sup> entfernt worden ist. Dann nehmen erst die Wasserkonz. u. später auch die gesamte Mol.-Zahl wie in den NaCl-Lsgg. ab. Die D. hat bei 4—5-n. HCl ein Minimum. KCl wird nicht vollständig gefällt; bei hoher Säurekonz. nimmt die Löslichkeit etwas zu. Die Beziehung zwischen D., Ionenkonz., Lösungsvol. der Ionen u. scheinbarer D. des W. in den Lsgg. läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen: (vgl. MASSON, Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 1132) NaCl:  $D.^{25}_4 = 1,01275 + 0,001 a + 0,0214 b + 0,01275 c$  ( $a, b, c =$  Konz. von H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> bzw. Cl<sup>-</sup>);  $D.^{25}_4 = 1,01275 + 0,01375 a + 0,03415 b$  ( $a$  u.  $b =$  mol. Konz. von Säure bzw. Salz); KCl:  $D.^{25}_4 = 1,01275 + 0,001 a + 0,0267 b + 0,01275 c$ ;  $D.^{25}_4 = 1,01275 + 0,01375 a + 0,03945 b$ . Aus diesen Formeln werden die Lösungsvoll. von Na<sup>+</sup> (1,58), K<sup>+</sup> (12,25), Cl<sup>-</sup> (22,43), H<sub>2</sub>O (17,795), HCl (22,43), NaCl (24,00) u. KCl (34,66) berechnet u. mit den Daten von WASASTJERNA (C. 1923. III. 586) abgeleiteten verglichen. Für Säurekonz. zwischen 0 u. 6-n. ist für beide Salze die Annahme von Veränderungen der Lösungsvoll. unnötig, u. in beiden Fällen gelten dieselben Werte für Cl<sup>-</sup> u. für W. Mit diesen Werten lassen sich auch die von GREEN (Journ. chem. Soc., London 93 [1908]. 2023) u. ELLIS (Journ. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 750) gefundenen DD. reiner HCl mit vergleichbarem Gesamtchloridgeh. befriedigend wiedergeben. In den KCl-haltigen Lsgg. nimmt die Viscosität mit steigender HCl-Konz. durchweg zu, in den NaCl-haltigen hat sie ein Minimum; die Viscosität  $\eta$  der NaCl-haltigen Lsgg. der Säurekonz.  $C$  läßt sich für  $C = 0$  bis  $C = 10$  durch die Formel  $6700(\eta - \eta_m) = (C - C_m)^2$  ( $\eta_m$  u.  $C_m =$  Viscosität u. HCl-Konz. im Minimum) darstellen. Bei gleicher Cl'-Konz. haben mit KCl gesätt. Lsgg. (außer bei sehr hohen Konz.) geringere, mit NaCl gesätt. höhere Viscosität als reine HCl-Lsgg. Mit Hilfe einer modifizierten EINSTEINschen Gleichung ergibt sich für den Hydratationsgrad des Na<sup>+</sup> in der gesätt. Lsg. des reinen Salzes ein Wert von ca. 2, der mit steigender HCl-Konz., vielleicht infolge Bldg. von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen, fällt. Die Cl<sup>-</sup> u. K<sup>+</sup>-Ionen sind nicht merklich hydratisiert, die H<sup>+</sup>-Ionen nicht über H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> hinaus. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1917—30. Edinburgh, Herriot-Watt Coll.)

KRÜGER.

**Ernst Allemann**, *Bestimmung von Ionenteilungskoeffizienten*. Vf. mißt Ketten der Art: Normalelektrode | KCl-Lsg. (konz.) | MeR in W.  $\rightleftharpoons$  MeR (ölige Phase) |

Zwischenelektrolyt (gutleitend) in Öl | KCl (ölige Phase)  $\rightleftharpoons$  n KCl in W. | Normalelektrode, u. bestimmt, da alle anderen Potentiale anzugeben sind, das Phasengrenzpotential  $G_{M,R}$ : MeR in W. | MeR ölige Phase, wenn zwischen den beiden Phasen Gleichgewicht herrscht. Die Konz. ist dabei dadurch festgelegt, daß KCl ölige Phase — die Konz. ist bestimmt durch das Gleichgewicht gegen wss. n. KCl-Lsg. — u. MeR ölige Phase gleiche Leitfähigkeit haben müssen. Die Einzelheiten der Anordnung, Messung, Konz.-Best. usw. im Original. Gemessen werden 85 Einzelpotentialsprünge von 50 Salzen in W. gegen Amylalkohol, Butylalkohol u. Furfurol. Aus den Ergebnissen ergeben sich für 1—1-wertige Salze 2 schon von BEUTNER (C. 1914. II. 108) erkannte Regeln: 1. In einer Reihe von Ionen, geordnet nach zunehmendem Eindringungsvermögen in eine Phase, entspricht diesem wachsende Leitfähigkeit u. wachsende positivere Beladung dieser Phase bei Kationen, negativere bei Anionen. 2. Über die Größe der Wrkg. einzelner Ionen läßt sich z. B. aussagen, daß beim Übergang von Chloriden zu Nitraten sich die Potentiale um einen konstanten Betrag ändern, unabhängig von den Kationen. Bei mehrwertigen Anionen ergeben sich Abweichungen, die vielleicht mit unvollständiger Dissoziation zusammenhängen. Die thermodynam. Theorie der Phasengrenzkraften von NERNST (Ztschr. physikal. Chem. 9 [1891]. 137) gibt die theoret. festgestellten Grenzpotentiale grundsätzlich richtig wieder; durch Einführung der Ionenaktivitäten wird versucht, die Theorie den tatsächlichen Verhältnissen noch weiter anzupassen. Für eine rechner. Auswertung langt die Genauigkeit der bekannten experimentellen Werte nicht aus. Der Zusammenhang zwischen Phasengrenzpotentialen u. spezif. Ionenteilungskoeffizienten wird besprochen u. eine Anzahl Ionenteilungskoeffizienten für die Verteilung zwischen W. gesätt. an Butylalkohol u. Butylalkohol gesätt. an W. numer. ausgewertet. Vf. gibt zum Schluß eine Übersicht über das bisher Erreichte. Wesentlich ist der Nachweis, daß die Phasengrenzpotentiale im Verteilungsgleichgewicht grundsätzlich die Theorie von NERNST befolgen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 373—87. Zürich, Elektrotechn. Hochschule.)

KLEMM.

David M. Greenberg, *Untersuchungen über die Bildung und Ionisation der Alkaliverbindungen des Caseins*. VI. *Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Überführungszahlen von Alkalicaseinatlösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 1861.) Vf. untersucht den Einfluß der Temp., der Caseinkonz. u. vorherigen Erhitzens auf die Überführungszahlen der Lsgg. von Casein in KOH, NaOH u. LiOH. Für alle drei Hydroxyde u. alle Temp. bis ca. 50° ist die Konstante  $K$  des modifizierten FARADAYSchen Gesetzes nahe 10. Erhitzen der Lsgg. in NaOH u. KOH auf ca. 90° verändert weder die  $K$ -Werte noch die Überführungszahlen. Die Beweglichkeit des Caseinions nimmt mit der Temp. (5—50°) nach der empir. Gleichung  $A^{\circ}C = 1,12t + 9,7$  zu; die früher aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitete Größe des Temp.-Einflusses (vgl. GREENBERG u. SCHMIDT, C. 1924. II. 1059) ist fehlerhaft. Der sehr hohe Temp.-Koeffizient der Beweglichkeit  $1/A^{\circ}_{15} \cdot dA^{\circ}/dt = 0,0375$  erklärt sich vielleicht durch schnelles Sinken der Hydratation mit steigender Temp. In einem erheblichen Bereich der Caseinkonz. u. bei Äquivalentkonz. des Kations bis 0,08-n. sind die Überführungszahlen dieselben wie in verd. Lsgg. — Vf. weist darauf hin, daß die Überführungszahlen als Kriterium für vollständige Ionisation heterovalenter Elektrolyte im Sinne der modernen Theorien der starken Elektrolyte dienen können. Die Alkalicaseinatlsgg. sind im Gegensatz zu anderen kolloiden Lsgg. bis zur höchsten gemessenen Konz. als vollständig dissoziiert anzusehen. (Univ. of California Publications in Physiol. 7 [1927]. 9—24. Sep. Berkeley, Univ. of Cal. Medical School.) KRÜ.

Vasilesco Karpen, *Neue Untersuchungen über Elemente, die dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen*. (Vgl. C. 1928. I. 1839.) Es wird eingehend ein System untersucht, das aus einer platinieren Pt- u. einer Graphitelektrode besteht; Elektrolyt NaOH-Lsg. verschiedener Konz. bis zur Sättigung bzw. W. Um den Einfluß der Luft auszuschalten, wird eine Kette mit W. als Elektrolyt sorgfältig von Luft befreit u. die Werte von  $W = E - T(\Delta E/\Delta T)$  bestimmt. Diese weisen auf eine sehr große, stark temperaturabhängige negative Reaktionswärme, ohne daß ein chem. Vorgang erkennbar wäre. Vf. sieht damit seine Annahme, daß seine Elemente dem 2. Hauptsatz widersprechen, erneut bestätigt. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 418—20.)

KLEMM.

R. D. Kleeman, *Der absolute Nullpunkt der inneren Energie und Entropie und die entsprechende Unempfindlichkeit der Materie*. (Vgl. C. 1928. II. 2108.) Thermodynam. Betrachtungen. Die Unempfindlichkeit der Materie gegen Temp.-Veränderungen bei

$T = 0$  läßt vermuten, daß ein Atom bei  $T = 0$  sich grundlegend von einem solchen bei höherer Temp. unterscheidet, u. daß dieser Unterschied mit einem Unterschied in den Elektronenkonfigurationen verbunden ist. (Science 68. 235—36. Schenectady, N. Y.)

LESZYNSKI.

**W. Swietoslawski**, *Einige Bemerkungen zu der Arbeit von P. E. Verkaide und J. Coops*: „Eine Untersuchung über die Genauigkeit von Stohmanns stoichiometrischen Zahlen“. Antwort auf VERKAIDE u. COOPS (C. 1928. II. 224): Vf. hat nicht nur Umrechnungskoeffizienten berechnet, sondern die umzurechnenden Daten vorher auf Homogenität geprüft, er hat für STOHMANN keine umgerechneten Daten angegeben u. alle Schlüsse als vorläufig hingestellt, so daß VERKAIDE-COOPS Kritik gegenstandslos u. unexakt ist. Bei dem Studium von STOHMANNs Zahlen sind nicht nur die 5 neuen eigenen Bestat. (mit PILLICH) benutzt worden, sondern sehr zahlreiche Vergleiche mit Daten anderer Forscher. — Die Inhomogenität von STOHMANNs Daten geht auch aus VERKAIDE-COOPS' Arbeit hervor. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 896—900. Warschau, Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

**Hajime Osaka**, *Kryoskopische Untersuchungen über den Umwandlungspunkt der Verbindungen von organischen Lösungsmitteln und Salzen*. I. Best. der molekularen Depression  $K$  für die Acetonverb.  $\text{NaJ} \cdot 3 \text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_3$  (Umwandlungspunkt  $25,5^\circ$ ) u.  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_3$  (Umwandlungspunkt  $20,7^\circ$ ) ergibt für erstere  $K = 24,0$ ; diese kann zur Mol.-Gew.-Best. dienen.  $\text{HgCl}_2$  verhält sich anormal u. ist für kryoskop. Zwecke ungeeignet. Als Beispiel sind Beobachtungen der Erniedrigung des Umwandlungspunktes für *Naphthalin*, *Campher*, *Benzoesture* u. *Benzil* angegeben. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 80—82.)

KRÜGER.

**S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson und O. Maass**, *Die Oberflächenenergie von festem Natriumchlorid*. III. Die Lösungswärme von fein zerriebenem Natriumchlorid. (II. vgl. C. 1927. II. 1934.) Auch durch Zerreiben fein verteiltes  $\text{NaCl}$  hat eine weniger negative Lösungswärme als grobes. Die Differenzen sind größer u. schwankender als bei

Durchmesser $\mu$	Lsgs.-Wärme $25^\circ$	Differenz gegen grobes Salz
1,3	—903,7 cal	24,9 cal
1,2	—903,6 „	25,0 „
1,4	—887,9 „	40,7 „

sublimiertem Salz (11 cal), wohl weil die tatsächliche Oberfläche infolge von Inhomogenität (trotz Windsichtung) größer ist als die scheinbare u. in Rechnung gesetzt. Das Resultat stützt aber qualitativ die früheren Beobachtungen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2701—03. Montreal, Canada.)

W. A. ROTH.

**G. Bruhat**, *Über die geometrischen Eigenschaften der den gesättigten Dämpfen entsprechenden Diagramme*. Vf. weist auf den Unterschied bei den Zustandsdiagrammen hin, die von den Physikern u. Technikern ihren Zwecken entsprechend in verschiedenen Koordinaten aufgetragen werden. Die adiabat. Kurven u. die Isochoren zeigen in dem Gebiet von Fl.-Gas weitgehende geometr. Analogien, aus denen Vf. für gesätt. Dämpfe eine einfache Beziehung aus den Neigungswinkeln der Fl.- u. Gas-Kurven ableitet. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 529—31.)

MENKE.

**Ukitirō Nakaya**, *Über die Dampfdrucke von binären Systemen; die wäßrigen Lösungen von Orthophosphorsäure, Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd*. In Fortsetzung der Arbeiten von PORTER (vgl. C. 1928. II. 333) über binäre Systeme werden auf Grund der experimentellen Daten von TAMMANN (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN) Formeln aufgestellt, die die Abhängigkeit der Dampfdrucke der wss. Lsgg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  u.  $\text{KOH}$  bei  $100^\circ$  von der Zus. der Lsgg. angeben. (Trans. Faraday Soc. 24. 543—44.)

STAMM.

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

**P. P. de Weimarn**, *Der kolloide Zustand als universelle Eigenschaft der Materie*. (Japan Journ. Chem. 3. 1—14. — C. 1926. II. 1835.)

KRÜGER.

**P. P. v. Weimarn**, *Kolloide Auflösung zusammengesetzter (hochmolekularer) Verbindungen mit Hilfe von Stoffen, die in hohem Grade echte Löslichkeit besitzen und zu starker Hydratation neigen*. (Japan. Journ. Chem. 3. 71—108. — C. 1927. II. 2651.)

KRÜGER.

**Paul Bary**, *Struktur der Fasern, die man beim Eintrocknen von Eisenlösungen erhält*. Vf. untersucht die Struktur u. die Eigg. der von ihm bei Eintrocknen von kolloiden Eisenoxydlsgg. beobachteten Fasern (vgl. C. 1928. II. 526). Sowohl die

konzentrisch, als auch radial gelagerten Fasern leuchten im polarisierten Licht bei gekreuzten Nicols auf u. zeigen eine goldgelbe Färbung. Ihre Zus. variiert jedoch; während die ersteren, die sich zu Beginn der Verdunstung bilden, nur wenig W. gebunden enthalten u. sich nachträglich nicht mehr in W. lösen, enthalten die letzteren mehr W. u. sind teilweise wieder l. in W. In dem Rückstand befindet sich außerdem noch ein Gel rotbrauner Färbung, das mehr Chlor enthält als die Fasern. Die kolloidalen Eisenoxydsgg. von der Zus.  $10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{aq}$  scheinen also zwei Arten von Körpern zu enthalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 538—40.) MENKE.

**Br. Jirgensons**, *Die Koagulation des Hämoglobins in Gegenwart von organischen Stoffen*. Bei Ausfällung von Hämoglobin mit  $\text{KCl}$  u.  $\text{MgCl}_2$  wirken A., Ä.,  $\text{CHCl}_3$ , Amylalkohol, Aceton, Methylurethan, Isobutylalkohol in kleinen Konz. sensibilisierend, in größeren Konz. nur dann, wenn die Salzkonz. klein ist. Wenn die Salzmenge groß ist, wirken große Konz. von Isopropylalkohol, Methylurethan, Aceton; Amyl- u. Isobutylalkohol mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  gemischt u. A. mit Essigester gemischt stabilisierend. Stabilisierung geht wahrscheinlich mit Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante u. Erhöhung der Viscosität der Lsg. einher. (Biochem. Ztschr. 193. 109—21. Riga, Dispersoidol. Lab. d. Lettl. Univ.) MEIER.

**Kazuo Kanata**, *Permeabilität kolloider Stoffe für Gase*. Best. der Permeabilität von Kautschuk, Celluloid u. Gelatine für  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  u.  $\text{NH}_3$ . Theoret. Betrachtungen unter Vergleich der beobachteten Permeabilitäten mit den Viscositätskoeffizienten u. D.D. der Gase führen zu dem Schluß, daß Permeabilität u. Absorption nicht auf der Porosität der kolloiden Membran, sondern auf einer Auflösung der Gase beruhen. Möglicherweise finden gleichzeitig chem. Umsetzungen statt. (Bull. chem. Soc. Japan 3. 183—88. Tokyo, Imperial Univ.) KRÜGER.

**R. H. Aborn** und **R. L. Davidson**, *Röntgenographische Untersuchungen der Struktur von an Cellulose adsorbierten Salzen*. Vf. untersuchen durch Pulverdiagramme die Struktur von Cellulose aufgenommenen Salze. Cellulose wird in Form von Filterpapier u. Stärke untersucht, die untersuchten Salze sind  $\text{NaCl}$  u.  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es ergibt sich, daß bis zu einer bestimmten „Sättigungskonz.“ des Salzes eine molekulare oder ionale Dispersion des Salzes durch die Cellulose vorzuliegen scheint, während die Cellulosestruktur unverändert bleibt. Bei höheren Konz. scheint es sich um ein rein mechan. Festhalten des Salzüberschusses zu handeln, bei dem Cellulose- u. Salzstruktur erhalten bleiben. Das Verhalten der „Sättigungskonz.“ der beiden untersuchten Salze entspricht dem Verhältnis der Mol.-Gew., so daß es sich um eine molekulare Erscheinung handeln dürfte. (Nature 122. 440. Cambridge, Mass. Inst. of Technology, Res. Lab. of applied Chem.) LESZYNSKI.

**Tsuruji Okazawa**, *Untersuchungen über Kohle und ihre Adsorption*. An Holzkohlen, die aus 20 verschiedenen Holzarten bei Erhitzung auf 300, 500 oder 700° gewonnen worden sind, werden scheinbare D. der Kohle u. des Holzes, Aschegeh., Adsorptionsvermögen für die Dämpfe von W., Bzl., A. u.  $\text{NH}_3$  u. Entfärbungsvermögen für Petroleum u. wss. Methylviolettsgg. bestimmt. Es bestehen keine deutlichen Unterschiede im Adsorptionsvermögen; Cocosnußkohle ist immer am besten. Die Adsorption von W.- u. Bzl.-Dampf nimmt mit steigender Erhitzungstemp. zu; die auf 300° erhitzten Kohlen adsorbieren aber viel mehr A.-Dampf als die auf 500° erhitzten. Zwischen 300 u. 500° scheint sich also die Struktur der Kohle plötzlich zu ändern. Best. des Gleichgewichts der Adsorption von W.-Dampf durch Kohle aus Quercus acuta ergibt nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung die Verdampfungswärme des adsorbierten W. zu 11 700 cal./Mol. bei 40° u. 10 200 cal./Mol. bei 100°. Das Entfärbungsvermögen ist im allgemeinen bei Kohlen mit verhältnismäßig kleiner scheinbarer D. u. hohem Aschegeh. am größten. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 75—76.) KRÜGER.

**P. C. van der Willigen**, *Bemerkungen zu den „Viscositätstheorien“ von K. C. Sen, N. R. Dhar und Mitarbeitern*. (Vgl. SEN, C. 1926. I. 3131.) Die Ansichten von SEN, DHAR u. Mitarbeitern über die Änderung der Viscosität von Solen bei Elektrolytzusatz sind unrichtig, weil 1. in Ggw. solcher Elektrolytkonz. gemessen worden ist, die wahrscheinlich schon im Gebiet der langsamen Koagulation liegen, u. die Viscosität von ausflockenden Solen nicht genau definiert ist u. 2. der bei kleinen Elektrolytkonz. vorausgesetzte Zusammenhang zwischen Ladung u. Viscosität weder experimentell (durch Kataphoreseverss.), noch theoret. bewiesen ist. (Kolloid-Ztschr. 46. 55—57. Utrecht.) KRÜGER.

## B. Anorganische Chemie.

—, *Wasser und seine Komponenten*. Zusammenstellung einiger Eigg. des W. (namentlich im festen Zustande Krystallformen der Schneeflocken, Abhängigkeit des F. vom Druck) u. seiner Komponenten (Knallgasgebläse mit atomarem H, Verwendung des molekularen H zum Härten der Öle). (Journ. chem. Education 5. 1163 bis 1169.)  
BÖTTGER.

**Friedrich Fichter und Ernst Brunner**, *Die Einwirkung von Fluor auf wäßrige Lösungen von Chrom- und Manganosalzen*. Eine ganz schwach schwefelsaure Cr-Alaunlg. wird durch mehrstd. Einleiten von  $F_2$  nicht verändert, bei einer  $H_2SO_4$ -Konz. von 1,5-n. u. darüber findet regelmäßige Oxydation zu  $CrO_3$  statt. Die Oxydation erfolgt, ebenso wahrscheinlich die elektrolyt. Oxydation, indirekt durch intermediär gebildetes  $SO_4$ . Verd.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. wird durch  $F_2$  red., wobei intermediär  $H_2O_2$  u. Perchromsäure auftreten. — Eine wss. Suspension von  $MnF_2$  löst sich bei Einleiten von  $F_2$  langsam zu einer roten Fl. auf, aus der gesätt. KF-Lsg. Kaliummanganifluorid  $K_2MnF_6$ ,  $H_2O$  abscheidet, hellrotes krystallines Pulver; die Rk. ist unvollständig; Bldg. von  $H_2O_2$  von Beginn an nachweisbar.  $MnF_4$  ließ sich nicht nach der gleichen Methode gewinnen, auch wenn die Rk.-Gefäße aus Pt, das Salze hochwertiger Kationen katalyt. zu zersetzen scheint, durch Graphitbecher ersetzt wurden. Eine Lsg. des gelben  $K_2MnF_6$  (WEINLAND u. LAUENSTEIN, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 20 [1899]. 40) wird durch  $F_2$  sofort zu dem roten Salz red.  $MnSO_4$  wird in Ggw. von  $H_2SO_4$ , wahrscheinlich unter Mitwrg. von  $SO_2$ , zunächst zu rotem  $Mn_2(SO_4)_3$  oxydiert, dann färbt sich die Lsg. braunrot u. schließlich braun, wobei das Oxydationsvermögen einer fast vollständigen Umwandlung in das labile  $Mn(SO_4)_2$  entspricht. Bei niedriger  $H_2SO_4$ -Konz. erfolgt Hydrolyse unter Bldg. von  $MnO_2$ . Für die Oxydation bis zur *Permangansäure* ist niedrige Mn(II)- u. hohe  $H_2SO_4$ -Konz. günstig. Eine konz. Lsg. von  $MnCO_3$  in überschüssiger  $H_3PO_4$  wird bei Behandlung mit  $F_2$  amethystrot; die Oxydation ist wegen der Ggw. von Spuren  $H_2O_2$  unvollständig; wahrscheinlich entsteht zunächst Monoperphosphorsäure, die Mn(II) zu Mn(III)-Phosphat oxydiert. — Die Ergebnisse der Oxydation von Mn-Salzen durch  $F_2$  entsprechen durchaus den Ergebnissen bei der elektrochem. Oxydation; beide sind kompliziert u. hängen von den Anionen u. intermediären primären Oxydationsprodd. der Säuren ab. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1862—68. Basel, Univ.)  
KRÜGER.

**T. R. Hogness und H. M. Kvalnes**, *Neon-Isotopen*. (Vgl. ASTON, C. 1927. II. 1659.) Vff. berichten von massenspektroskop. Beobachtungen, durch die die Existenz von  $Ne^{21}$  sichergestellt ist. (Nature 122. 441. Berkeley, Univ. of California, Chem. Lab.)  
LESZYNSKI.

**Theodore W. Richards und Marcel Françon**, *Das Atomgewicht von Cäsium*. Cäsiumchlorid wird durch nephelometr. Vergleich mit reinem Ag analysiert. Der augenblicklich geltende Wert für das At.-Gew. von Cs, 132,81, der hauptsächlich auf die Arbeit von RICHARDS u. ARCHIBALD (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 38 [1903]. 443) gestützt ist, wird bestätigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2162—66. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.)  
STAMM.

**Tsunekichi Nishimura**, *Basisches Magnesiumcarbonat*. Bei der Zers. von  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  an der Luft fällt der  $CO_2$ -Geh. zunächst ziemlich rasch um 6,7% u. steigt dann im Laufe eines Jahres langsam wieder auf 4,3%. Wird  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  bzw. gefälltes  $Mg(OH)_2$  in W. suspendiert u. bei Zimmertemp. Luft durchgeleitet, so entstehen Endprodd. der Zus.  $Mg(OH)_2 \cdot 0,82 CO_2 \cdot n H_2O$  bzw.  $Mg(OH)_2 \cdot 0,74 CO_2 \cdot m H_2O$ , die im trockenen Zustande vollkommen beständig sind. Die Verb. 4  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot n H_2O$  kann je nach den Fällungsbedingungen u. den Ausgangsmaterialien in kristalliner oder amorpher Form u. mit n-Werten zwischen 4 u. 7 erhalten werden. Das durch Umsetzung von  $MgCl_2$  u.  $Na_2CO_3$  entstandene bas. Carbonat enthält z. B. unter sonst gleichen Bedingungen 1—2 Moll. W. weniger als das bas. Carbonat aus  $MgSO_4 + Na_2CO_3$ . Dieselben Unterschiede bestehen auch noch bei Calcinierung zu  $MgO$ . Beim Einleiten von Luft in die Suspension von 4  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot n H_2O$  in viel sd. W. findet ziemlich schnell Hydrolyse statt, wobei sich die Zers.-Geschwindigkeit bei der Zus. 4  $Mg(OH)_2 \cdot 3 CO_2$ , 2  $Mg(OH)_2 \cdot CO_2$ , 30  $Mg(OH)_2 \cdot CO_2$ , 3  $Mg(OH)_2 \cdot 2 CO_2$ , 3  $Mg(OH)_2 \cdot CO_2$  plötzlich ändert. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 77 bis 80.)  
KRÜGER.

**John Albert Newton Friend und Albert Arthur Round**, *Neodymselenat*.  $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 5 H_2O$ : Auflösen von  $Nd_2O_3$  in geringem Überschuß in w. wss.  $H_2SeO_4$ ,  
X. 2.

filtrieren, auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation eindampfen, zwischen Filterpapier trocknen u. über  $H_2SO_4$  trocknen; rosa Krystalle, die an feuchter Luft W. aufnehmen.  $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ : Eine bei  $15^\circ$  gesätt. Lsg. von  $Nd_2(SeO_4)_3$  in überschüssigen A. eingießen, die beim Umrühren mit einem Glasstab schnell krystallisierende M. zerdrücken, absaugen, mit Ä. waschen; entsteht auch bei längerem Aufbewahren der gesätt. Lsg. über  $H_2SO_4$ , nimmt in gesätt. Atmosphäre leicht Feuchtigkeit auf. Wird das so erhaltene zerfließliche Prod. über  $H_2SO_4$  getrocknet, so zeigt die Entwässerungs-Zeitkurve bei der Zus. eines Dodekahydrats  $Nd_2(SeO_4)_3 \cdot 12 H_2O$  einen Knick; dieses scheint sich zuerst abzuschneiden, wenn eine gesätt. Lsg. bei Zimmertemp. über  $H_2SO_4$  eingedunstet wird; bei längerem Stehen über  $H_2SO_4$  geht es in das Oktahydrat über.  $Nd_2(SeO_4)_3$ : Durch längeres Erhitzen der Hydrate im trockenen Luftstrom bei 170 bis  $180^\circ$ ; rosa. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1820—22. Birmingham, Techn. College.) KRÜGER.

**Eduard Körner und Friedrich Hecht**, *Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden*. I. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 438—43. — C. 1928. II. 1541.) BARZ.

**Eduard Körner und Friedrich Hecht**, *Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden*. II. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 444—59. — C. 1928. II. 1541.) BARZ.

**Friedrich Hecht und Eduard Körner**, *Der Thoriumgehalt der Katangapechblende*. *Analytisch-chemische Untersuchungen*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 460—75. — C. 1928. II. 1541.) BARZ.

**A. Colani**, *Untersuchung über das Uranylulfat*. (Vgl. C. 1927. II. 2050.) Vf. untersucht die Systeme  $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$  u.  $UO_2SO_4 \cdot Me_2SO_4 \cdot H_2O$  (Me = K, Na,  $NH_4$ ) bei  $25^\circ$  u. gibt tabellar. u. graph. die Existenzgebiete der verschiedenen festen Phasen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 754—62.) R. K. MÜLLER.

**A. G. Francis und A. T. Parsons**, *Der Zustand von Radiumsalzen nach Lagerung in verschlossenen Glasröhren*. 171,8 bzw. 74,9 mg Ra als  $92\%$  Chlorid bzw.  $50\%$  Bromid, die 1921 in dünne Glasröhren eingeschmolzen worden waren u. kürzlich nach einer Methode von HARRISON GLEW durch Zerdrücken der Röhren innerhalb einer Bleiröhre wieder frei gemacht wurden, hatten das Glas zwar stark gefärbt, aber augenscheinlich nicht zers. oder verschlechtert. Überdruck war in den Glasröhren nicht vorhanden. Die Ra-Strahlen hatten aber die Papierbezeichnung u. die Baumwollpackung vollständig zers. — Wird Cellulose  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen in Ggw. von Luft ausgesetzt, so nimmt die Menge an Material, die in  $3\%$ ig. wss. NaOH l. ist, beträchtlich zu. — Nach 7-jährigem Aufbewahren im Glasrohr war noch über  $98,5\%$  des Ra-Salzes l. in verd. Säure. (Nature 122. 571. Government Lab., Clements Inn Passage, Strand, W. C. 2.) BEHRLE.

**Willis Conway Pierce und W. Albert Noyes jr.**, *Eine weitere Untersuchung über die Reaktion zwischen Stickstoffdioxid und flüssigem Quecksilber*. (Vgl. NOYES, C. 1926. II. 343.) Die Rk.-Geschwindigkeit wird in bezug auf ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren untersucht u. zwar, wie früher durch Beobachtung der Zeit, die nach dem Zuströmen von  $NO_2$  zum Hg zur Bldg. einer sichtbaren gleichförmigen festen Oberflächenschicht notwendig war. Die Geschwindigkeit wächst im allgemeinen bei mehrfacher Wiederholung des Vers. im gleichen Rk.-Gefaß; auch die Form des Gefäßes ist von Einfluß. Ggw. von etwas Wasserdampf beschleunigt die Rk. Die Anwesenheit von Wasserstoff oder Stickstoff scheint bei gleichbleibendem  $NO_2$ -Druck ohne Wrkg. zu sein. Durch die Ggw. einer ziemlich großen Zahl von Ionen im Gasraum wird die Rk. begünstigt. Aktivierung des  $NO_2$  durch sichtbare oder ultraviolette Strahlung ist ohne Einfluß. Die zahlreichen, zum Teil unkontrollierbaren Faktoren, die bei der Rk. mitspielen, lassen es zweifelhaft erscheinen, ob eine Fortführung der Vers. in der bisherigen Richtung Erfolg haben wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2179—87. Chicago, Illinois, Kent Chem. Lab. of Univ.) STAMM.

**Jacob Papish und L. E. Hoag**, *Gallium*. III. *Quantitative Trennung des Eisens vom Gallium mit Hilfe von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol*. (II. vgl. C. 1928. I. 1641.) Die zur Trennung des Fe vom Ga häufig angewandte Methode von DE BOISBAUDRAN (Compt. rend. Acad. Sciences 94 [1882]. 1439. 1625), wonach man durch überschüssiges Alkali  $Fe^{III}$  als Hydroxyd fällt u. das Ga als Alkaligallat in Lsg. hält, ist insofern unvollkommen, als das  $Fe(OH)_3$  merkliche Mengen von Ga adsorbiert u. mitreißt. PAPISH u. HOLT (C. 1928. I. 1641) trennten Fe u. Ga mit Hilfe von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol u. fanden, daß der Fe-Nd, dann frei von Ga war (auch spektroskop.). Die Methode eignet sich,

wie die Vff. feststellen, gut zur quantitativen Trennung der beiden Elemente. Die Fällung wird in essigsaurer Lsg. vorgenommen, das Fe- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphtholat erst mit k. 50 $\frac{1}{10}$ ig. Essigsäure, dann mit W. gewaschen, getrocknet u. mit dem Filter verascht. Aus dem Filtrat wird die Essigsäure vertrieben, dann wird NH<sub>3</sub> bis zur deutlich alkal. Rk. zugesetzt, der NH<sub>3</sub>-Überschuß weggekocht, das Ga(OH)<sub>3</sub> abfiltriert, mit 1 $\frac{1}{10}$ ig. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen u. mit dem Filter verascht. Das Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält dann dem spektroskop. Befund nach nur ganz minimale Fe-Spuren, die man vernachlässigen kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2118—21. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.)

STAMM.

**E. Fritzmann**, *Über die Art der Destillation des Osmiumtetroxydes aus wäßrigen Lösungen sowie die Oxydation des Osmiums und seiner Verbindungen im Zusammenhang mit der Wiedergewinnung des Osmiums*. 1. Mitt. (Ann. Inst. Platine [russ.] 6. 101—15. — C. 1927. II. 1139.)

RÖLL.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Harvey Collingridge**, *Über die Bestimmung des optischen Achsenwinkels und der Krystallform durch Beobachtungen nach der Beckeschen Methode in dünnen Blättchen*. Angabe einer Methode, welche gestattet, aus Krystallbruchstücken den opt. Achsenwinkel, sowie die Krystallform zu bestimmen u. deren prakt. Durchführung an einem Olivin. (Mineral. Magazine 21. 552—55.)

ENSZLIN.

**Walter Schnorr**, *Über das Wachstum von Auflösungskörpern und von Kugeln aus Steinsalz*. Durch die Verss. wurde der von JOHNSEN aufgestellte Satz, daß der Endkörper des Wachstums unabhängig vom Ausgangskörper ist, bestätigt gefunden. Es wurde festgestellt, daß gesetzmäßige wie unregelmäßige, mechan. oder durch Auflösung erzielte Verrundungen von Steinsalzkörpern in reiner Lsg. stets ähnliche Stadien durchlaufen u. schließlich in {100} als Endkörper übergehen. Die in der Natur vorkommenden Kombinationen {100} + {111} + {210} konnten auf zeitweises Auflösen u. späteres Ausheilen zurückgeführt werden. — In MgCl<sub>2</sub>-reichen Lsgg. wird, abgesehen von der bekannten Beeinflussung der Tracht des Endkörpers, die Ausbildung von {110} gegenüber der von {210} infolge Änderung der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten stark bevorzugt. (Ztschr. Kristallogr. Mineral. 68. 1—14. Kiel, Mineralog.-petrograph. Inst. K. SPANGENBERG.)

GOTTFRIED.

**Alfred Neuhaus**, *Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am NaCl und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen*. Unter Benutzung der ARTEMJEV'schen Kugelwachstumsmethode wurden in reiner NaCl-Lsgg. u. in NaCl-Lsg. verschiedenen Harnstoffgeh. mehrere NaCl-Kugeln von gleicher u. verschiedener Größe, von gleichem u. verschiedenem Bewachungsstadium gleichzeitig im gleichen Wachstumsgefäß dem Wachstum bei verschiedenen sehr geringen Übersättigungsgraden unterworfen u. diese Wachstumsgesellschaft der qualitativen u. quantitativen Beobachtung unterzogen. Die bei allen untersuchten Übersättigungsgraden gefundene Rangordnung der geometr. Wachstumsgeschwindigkeit der Krystallformen in reiner NaCl-Lsg. ist:  $v_{100} < v_{111} < v_{210} < v_{110}$ . Bei den Verss. in reiner NaCl-Lsg. wurde gefunden, daß die geometr. Wachstumsgeschwindigkeit einer Form mit steigender Zähligkeit der Kombination, an der die geometr. Wachstumsgeschwindigkeit gemessen wurde, fällt. Dieser Abfall der geometr. Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Zähligkeit der Kombination kann bis zum völligen Stillstand der Form mit geringster geometr. Wachstumsgeschwindigkeit ({100}) führen, obwohl alle anderen Formen beträchtliche Verschiebungen aufweisen; dies ist auch bei Erhöhung der Übersättigung bei sonst ungeänderten Versuchsbedingungen der Fall. Ferner wurde festgestellt, daß eine Krystallfläche um so intensiver auf die geometr. Wachstumsgeschwindigkeit einer langsameren Form einwirkt, je größer der relative Anteil des von ihr eingenommenen Oberflächenareals ist. — In harnstoffhaltiger Lsg. ist die Reihenfolge der geometr. Wachstumsgeschwindigkeiten eine andere als in reiner NaCl-Lsg. Bei größeren Harnstoffzusätzen ist  $v_{111} < v_{100} < v_{110}$ ; {210} ist in solchen Lsgg. als Begrenzungsfläche nicht beständig. Die Behauptung von FRIEDEL, daß Harnstoffzusatz nur vergrößernd auf die innere Reibung der Lsg. wirke, u. nicht auch spezif. auf {111}, so daß die Verringerung  $v_{111}/v_{100}$  bei wachsendem Harnstoffzusatz nur bis  $v_{111}/v_{100} = 1$  gehen darf, wurde experimentell widerlegt u. damit der Befund von GILLE u. SPANGENBERG (C. 1927. II. 406) bestätigt. Die Verzögerung geht entgegen der Ansicht von FRIEDEL tatsächlich soweit, daß  $v_{111}/v_{100} < 1$  wird. {100}

wird schwach verzögert, {210} ist in stärker harnstoffhaltiger Lsg. nicht existenzfähig, {110} schließlich wird anscheinend ebenfalls schwach beschleunigt u. nimmt in harnstoffhaltigen Lsgg. das gesamte, in reiner NaCl-Lsg. von {110} + {210} eingenommene Oberflächengebiet ein. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 15—81. Kiel.)

GOTTFRIED.

**Hidehiko Fukushima**, *Die Anordnung der Mikrokrystalle in gestreiftem „sogenanntem Aragonit (Arareishi)“*. Die röntgenolog. Unters. ergibt, daß der sogenannte Aragonit ein Aggregat von Calcitmikrokrystalle darstellt, von denen die meisten derart angeordnet sind, daß ihre Hauptachsen senkrecht zu den Schichtenoberflächen im Mineral stehen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 223 bis 227.)

K. WOLF.

**Junzo Tsutsumi**, *Untersuchung der Mikrokrystalle von Calciumcarbonat in Molluskenschalen unter Anwendung von Röntgenstrahlen*. I. Vf. untersuchte die Mikrokrystalle in der prismat. Schicht von *Atrina japonica* Reeve mit Röntgenstrahlen. Es zeigt sich, daß die Krystalle Calcitform u. faserige Anordnung aufweisen; die Hauptachsen der Krystalle laufen der Senkrechten zur Schalenoberfläche parallel. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 217—22.)

K. WOLF.

**Junzo Tsutsumi**, *Eine Untersuchung der Mikrokrystalle von Calciumcarbonat in Molluskenschalen unter Anwendung von Röntgenstrahlen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. ergibt, daß die Mikrokrystalle von Calciumcarbonat in der Perlmutter-schicht von *Atrina japonica* Reeve Aragonit- statt Calcitform besitzen; sie sind faserig angeordnet u. die orthorhomb. c-Achse der Krystalle läuft der Senkrechten zur Fläche der Perlmutter-schicht parallel. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 401—05.)

K. WOLF.

**Felix Machatschki**, *Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben*. Im Anschluß an eine vorläufige Mitteilung (C. 1928. I. 1359) über die Krystallstruktur des *Tetraedrits* behandelt Vf. die bisherigen Messungen anderer Autoren u. stellt das Ergebnis eigener neuer Röntgenogramme von etwa 27 Fahlerzproben verschiedener Herkunft zusammen; zugleich wird die wechselnde chem. Zus. u. das spezif. Gewicht dieser Mineralien bestimmt. Alle Fahlerze kristallisieren hexakistetraedr. in Raumgruppe  $T_d^3$ . Je nach der chem. Zus. schwankt die Größe der Elementarzelle um den Wert  $a = 10,30 \text{ \AA}$ . Es werden die Punktlagen u. Parameter des Krystallgitters angegeben. Der Träger des Krystalltypus ist  $R_2^I R^{III} S_3$ , wobei  $R^I$  wesentlich Ca,  $R^{III}$  wesentlich Sb u. As ist. An Stelle der 1-wertigen Metalle können auch 2-wertige, besonders Zn u. Fe, treten, was zugleich die Aufnahme von mehr S bedingt. Die Strukturbestst. erweisen, daß für diese überzähligen S-Atome Platz im Gitter vorhanden ist. Die gewöhnlichen Cu-Sb-Fahlerze besitzen die Gitterkonstante  $10,32 \text{ \AA}$ . Beim Eintreten größerer Mengen von Ag an Stelle von Cu erhöht sie sich auf  $10,40 \text{ \AA}$ , beim Eintritt von As an Stelle von Sb sinkt sie auf  $10,19 \text{ \AA}$  (Tennantit von Cornwall). Auch bei Eintritt größerer Mengen von Bi für Sb wächst die Gitterkonstante stark an. Die Arbeit ist mit reichen tabellar. Material u. Strukturskizzen ausgestattet. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 204—22. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.)

FRANKENBURGER.

**Linus Pauling**, *Die Krystallstruktur des Topas*. Vf. untersucht den orthorhomb. kristallisierten *Topas*,  $Al_2SiO_4F_2$ , im Anschluß an röntgenograph. Messungen von LEONHARDT (C. 1924. I. 2236). Mit Hilfe der Koordinationstheorie für Ionenkrystalle, die für Brookit zu den richtigen Strukturverhältnissen führt, entwickelt Vf. eine Struktur für den Topas, die im Einklang mit den experimentellen Werten steht. Die Theorie basiert auf der Annahme, daß die Anionen innerhalb des Krystalls in Lagen rings um die Kationen zusammengedrängt werden derart, daß sie die Ecken von Polyedern besitzen, in deren Mittelpunkten die Kationen sitzen. Für den Topas werden Achtecke von Anionen ( $O^{--}$  u.  $F^-$ ) um jedes Al-Ion u. Vierecke von  $O^{--}$  um jedes Si-Ion herum angenommen. Die Abstände zwischen den Anionen sollen stets  $2,72 \text{ \AA}$  betragen. Die so zustande kommende Raumgruppe würde  $V_h^{18}$  sein. Die so entwickelte Struktur führt bezüglich der Raumgruppensymmetrie, der Größe der Einheitszelle u. der Reflexionsintensitäten des Röntgenbildes zu den experimentell beobachteten Werten. Es wird noch im einzelnen die Atomanordnung in einem solchen Raumgitter, auch an Hand von Modellzeichnungen, diskutiert. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 603—06. Pasadena, Californien.)

FRANKENBURGER.

**R. Brauns**, *Mitteilungen aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn. Kleinere Mitteilungen*. I. Beziehungen verschiedener Krystallarten eines polymorphen

*Stoffes.* Vf. schlägt vor, anstatt der griech. Buchstaben, welche infolge ihres verschiedenen Gebrauchs oft zu Irrtümern führen, zur Unterscheidung der polymorphen Zustände eines Körpers als Indices das Beständigkeitsgebiet einzuführen, wie für das zwischen  $+125^{\circ}$  u.  $+84^{\circ}$  beständige tetragonale  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu schreiben  $\text{NH}_4\text{NO}_3^{+125^{\circ} - 84^{\circ}}$  usw. Modifikationen, von denen die Umwandlungspunkte sich nicht feststellen lassen, werden durch charakterist. Merkmale gekennzeichnet. — II. *Zirkon von Mongka in Hinterindien.* Beschreibung dieser großen u. reinen Kristalle bis 154 g Schwere. — III. *Chalkographische Untersuchung von zwei Wismuterzen aus Sachsen.* Unters. von Erzanschliffen von Schneeberg u. Freiberg, welche gediegen Bi u. darum einen feinen Kranz von Safflorit haben. In letzterem ist außerdem noch Rotnickelkies enthalten. — IV. *Beobachtungen am Schmelzbasalt.* Das Schmelzen des Basaltes gibt ein vorzügliches Beispiel für die Differentiation der schwer l. u. schweren Anteile nach unten. In der Sohle des Schmelzkuchens setzt sich der Olivin sowohl in primärer wie in sekundärer Form ab, während der Geh. an  $\text{SiO}_2$  abnimmt. Der Augit bildet fein federförmige Kryställchen. (Ztrbl. Mineral., Geol. Palaont., Abt. A. 1928. 341 bis 351.)

ENSZLIN.

**K. Johansson, Mineralogische Mitteilungen.** Zuerst wird ein neues Mineral, *Gudmundit* der Merksaitgruppe beschrieben. Vork. in den kleinen Blei- u. Zinkerzvorkk. bei Gudmundstorp, 3 km nördlich von Sala. Das Mineral ist silberweiß bis stahlgrau u. hat starken Metallglanz; keine Spaltbarkeit, Härte provisor. = 6. Die chem. Analyse ergab: Fe 26,83, Ni Spur, Sb 57,76, S 15,41%, woraus sich die Formel  $\text{FeSbS}$  ergibt. Das Mineral kristallisiert rhomb. mit einem Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,6729:1:1,1868$ ; beobachtete Formen:  $\{110\}$ ,  $\{013\}$ ,  $\{011\}$  u.  $\{001\}$ . Analyse eines *Plumboferrits* von Jakobsberg ergab die folgenden Werte: PbO 33,03, FeO 0,71, MnO 1,41, CaO 0,40, MgO 0,34,  $\text{K}_2\text{O}$  0,13,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,17,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  63,01,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0,25,  $\text{FeTiO}_3$  0,15, Unlösliches 0,15;  $d = 6,07$ . Das Analysenergebnis entspricht fast genau der Formel: (Pb usw.)  $0 \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hexagonales Achsenverhältnis  $a:c = 1:3,9719$ . — LAUE-Aufnahmen ergaben, daß Plumboferrit zu der trigonal trapezoedr. Klasse  $D_3$  gehört; als Raumgruppen für den vorliegenden Fall kommen in Frage  $D_3'$ ,  $D_3^3$ ,  $D_3^7$  u.  $D_3^5$ . Drehkrystallaufnahmen führten zu folgenden Elementarkörperdimensionen:  $a = 11,82$ ,  $c = 47,14$  Å. Die Anzahl der Moll. im gewöhnlichen hexagonalen Elementarparallelepiped beträgt 42.

Zusammen mit dem Plumboferrit tritt ein bisher unbekanntes Mineral auf, welches Vf. wegen seiner in der Durchsicht blutroten Farbe *Hämatophanit* genannt hat. Das Mineral tritt in isolierten dünnen Tafeln, teils in lamellenartigen Aggregaten auf mit einer glimmerartigen Spaltbarkeit parallel der Tafelenebene. Die chem. Analyse ergab folgende Werte: PbO 73,26, FeO 0,22, MnO 0,29, CaO 0,26, MgO 0,06,  $\text{K}_2\text{O}$  0,17,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,38,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  22,01,  $\text{FeTiO}_3$  0,20,  $\text{Cl}_2$  2,17,  $\text{H}_2\text{O}$  0,73, Unlösliches 0,42. Das Analysenergebnis führt zu der Formel:  $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{OH})_2 \cdot 4 \text{PbO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aus LAUE-Diagrammen geht hervor, daß die Symmetrie des Minerals tetragonal-holoedr. ist; es muß also einer der Klassen  $V_4$ ,  $\bar{O}_4$ ,  $D_4$  oder  $D_{4h}$  angehören. Achsenverhältnis wurde gefunden zu  $c:a = 1,95:1$ . Drehkrystallogramme u. Zveraufnahmen ergaben als Elementarkörperkanten  $a = 7,801$ ,  $c = 15,23$  Å. Unter Zugrundelegung einer gefundenen Dichte von  $d = 7,70$  findet man, daß 3 Moll. im Elementarbereich enthalten sind. — Zuletzt wird über ein bei Jakobsberg in Wermland vorkommendes Spinellmineral *Jacobsit* berichtet. Die Farbe ist rein schwarz, in Pulverform rotbraun, der Bruch rein muscheligg. Härte = 6,  $d = 4,76$ . Die chem. Analyse ergab: MgO 9,26, MnO 13,94, FeO 2,49 (2,57),  $\text{FeTiO}_3$  0,17,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  73,96, woraus sich als Formel errechnet:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + (\text{Mn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , also ein Magnesioferrit- u. ein Mangano-ferritmol. Die krystallograph. Unters. zusammen mit LAUE-Diagrammen ergibt, daß das Mineral der kub. enantiomorphen Klasse  $O$  angehört u. zwar mit der Würfelkantenlänge  $a = 3,42$  Å. Im Elementarwürfel sind 4 Moll.  $(\text{Mg}, \text{Mn})(\text{Fe}_2\text{O}_4)_2$  enthalten. Indizierung von Pulverdiagrammen führt zu der Raumgruppe  $\bar{O}_4$ . — Die chem. Analyse eines mit dem Jacobsit vorkommenden Minerals, das bisher mit ihm identifiziert wurde, ergab, daß es sich wohl um ein Zerfallsprod. handelt, bestehend aus Spinell u. Hausmannit. Zum Schluß endlich wird noch die chem. Analyse eines gelbgrünen Granaten von derselben Fundstätte wie der Jacobsit angegeben:  $\text{SiO}_2$  34,45,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,45,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30,36, FeO 0,72, MnO 0,16, CaO 32,56, MgO 0,14. Die chem. Zus. entspricht fast einem typ. Andradit.  $d$  wurde zu 3,84 bestimmt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 88. 87—118. Stockholm, Mineralog. Inst. d. Reichsmus.) GOTTFR.

Franz Kahler, *Geologische Beobachtungen am Basalt von Kollnitz im Lavantal (Ost-kärnten)*. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 361—70. Klagenfurt.) ENSZ.

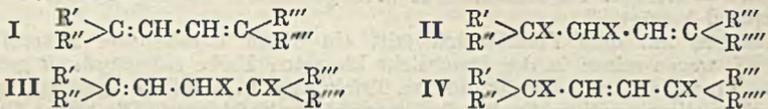
Robert Linton, *Tertiäre Tone aus Südkalifornien*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 771—81. Los Angeles, Cal. Pacific Clay Products Co.) SALMANG.

Tsébricoff, *Einige Beobachtungen über die Mineralwässer Kaukasiens*. Allgemeines Beschreibung der Zus. der kaukas. Mineralquellen. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 66—82.) ENSZLIN.

Edward H. Gowan, *Einfluß des Ozons auf die Temperatur der oberen Atmosphärenschichten*. Berechnungen zur Frage, ob Absorption des ultravioletten Sonnenlichts durch Ozon eine Erklärung bieten kann für die vielfach vermutete Existenz einer Zone höherer Temp. (ca. 300° abs.) oberhalb 60 km Höhe über dem Erdboden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 120. 655—69.) RABINOWITSCH.

## D. Organische Chemie.

Charles Prévost, *Allgemeines über die Derivate der Halbsättigung von Erythrenkohlenwasserstoffen*. Vorliegende Abhandlung ist ein Auszug aus der Dissert. des Vfs. (Paris, 1928). Ein Teil des experimentellen Materials findet sich verstreut in kurzen Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences (C. 1926. I. 3216. II. 876. 1257. 1927. I. 260. 991. 2187. II. 910. 911. 1928. I. 3047). — Es handelt sich hier um *Erythren-KW-stoffe* vom Typus I (R = H, Alkyl oder Aryl), welche bei Halbsättigung mit 2 gleichen Atomen oder Radikalen die 3 Stellungsisomeren II, III u. IV liefern können. Bei symm. Bau werden die  $\alpha$ -Formen II u. III gleich. Die  $\gamma$ -Form IV kann theoret. in 2 stereoisomeren Formen auftreten, jedoch scheinen die cis-Formen in dieser Reihe nicht existenzfähig zu sein. So liefert z. B. *Erythren* selbst mit Br nur 1,2-Dibromid (Racemform) u. trans-1,4-Dibromid. Erythrene, deren völlige Aktivierung möglich ist, d. h. welche nicht in 1 u. 4 sehr negativ substituiert sind, addieren Br in 1,2 u. 3,4, aber immer überwiegend in 1,4, fast ausschließlich bei tiefer Temp. Dagegen addieren Erythrene, welche leicht im Zustand der Halbaktivierung bleiben, Br vorzugsweise in 1,2 u. 3,4. Aber diese prim. Rk.-Prodd. entgehen oft der Unters., weil sie sich leicht in die bei gewöhnlicher Temp. viel stabileren  $\gamma$ -Formen umlagern. Die  $\alpha$ -Formen sind nur stabil, wenn sie fest sind.



Sodann beschäftigt sich Vf. mit den Rkk. der doppelten Umsetzung bei diesen Derivv. der Halbsättigung, deren theoret. Verlauf er an Hand der Theorie von der Allylsynionie (C. 1927. II. 1463. 1928. I. 672) ausführlich erörtert. Eine Wiedergabe an dieser Stelle ist unmöglich. Nur so viel sei gesagt: Mit abnehmender Beweglichkeit von X können die  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Isomeren Desmotrope (im Grenzfall Pseudomere) oder Mesomere sein. Auf jeden Fall sind sie tautomer, d. h. jede Verb. liefert bei einer doppelten Umsetzung nicht nur die ihr entsprechende Form, sondern im allgemeinen 3 Stellungsisomere der neuen Verb. Die Diacetine, Diäthylene u. Glykole sind bei gewöhnlicher Temp. mesomer. Der Übergang der Diacetine in die Glykole u. umgekehrt sind n. Rkk., weil dabei kein multipolares Ion auftritt. Dagegen verlaufen der Übergang der Bromide in die Acetine u. Äthylene, sowie der direkte Übergang in die Glykole anormal. Der anormale Verlauf kann verdeckt werden, wenn z. B. eine pseudomere Form in eine andere pseudomere Form übergeht. Im Original sind doppelte Umsetzungen von Derivv. des *Erythrens*, *1-Methylerythrens*, *1,4-Dimethylerythrens*, *1,1,4,4-Tetramethylerythrens* u. *Hexatriens*-(1,3,5) schemat. zusammengestellt. — Die Rkk. der doppelten Umsetzung sind von Nebenrkk. begleitet. Dibromide mit prim. Br geben kleine Mengen ungesätt. Aldehyde, wie bei den Dibromiden des Erythrens u. 1-Methylerythrens festgestellt wurde. Vf. gibt dafür folgende Erklärung:  $\text{CH}_2\text{Br} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CHBr} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CHO}$ . — Befindet sich  $\text{CH}_2$  in 1 oder 4, so kann das Br auch mit einem H des  $\text{CH}_3$  austreten:  $\text{CH}_2 : \text{CHBr} : \text{CH} : \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Dieses Bromid, welches Vf. *Erythrylbromid* nennt, konnte nicht rein erhalten werden, weil es vom isomeren  $\text{CH}_3 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CHBr}$  u. vielleicht auch vom entsprechenden Alkohol nicht trennbar ist. Es addiert 4 Br. — Etwas komplizierter verläuft die Rk. beim 1,4-Dimethylerythrendibromid:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ . Die Rk. wurde auch beim 1,1,4,4-Tetramethylerythrendibromid festgestellt.

**Versuche.** 200 g 1-Methylerythrendibromid von Kp.<sub>11</sub> 85—86° (C. 1926. II. 876) mit Lsg. von 100 g Soda in 1 l W. 30 Stdn. auf 80° erhitzt,  $\frac{1}{2}$  l abdest. (Destillat vgl. unten), mehrmals ausgeäthert, wss. Lsg. stark eingengt, Salze mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefällt, schließlich mit A.-Ä. aufgenommen, unter 12 mm fraktioniert. Erhalten: 15% von 92°, 15% von 108° u. 70% von 126°. Ein Dibromid von Kp.<sub>12</sub> 60—80° lieferte dieselben Fraktionen zu 25, 20 u. 55%. Die Fraktionen 108° u. 126° sind die 1-Methylerythrenglykole  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ , welche schon früher (l. c.) über die Acetine erhalten, aber noch als cis-trans-Isomere des zweiten Glykols aufgefäbt worden waren. Die Fraktion 92° konnte weiter zerlegt werden in 2 Fraktionen von Kp.<sub>12</sub> 88—90° u. 93—95°, D.<sub>20</sub><sup>21</sup> 1,0074 u. 1,0103,  $n_D^{21} = 1,4572$  u. 1,4585. Zweifellos liegen hier die beiden Racemformen des Glykols  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  vor. — Obige wss. Destillate, welche auch eine schwerere organ. Schicht enthalten, mit wenig Bisulfit bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches versetzt, wobei die organ. Schicht abnimmt. Wss. Schicht öfters mit Ä. gewaschen, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht, mit Dampf dest. Erhalten:  $\alpha$ -Pental,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ , Kp. 127°, D.<sub>20</sub><sup>21</sup> 0,858,  $n_D^{21} = 1,4385$ . Semicarbazon, F. 177,5° (korr.). — Obige organ. Schicht samt den äth. Auszügen lieferte ein Prod. von D. 1,268, nach Stehen über  $\text{CaCl}_2$  (Beseitigung von Alkoholen) D. 1,305, wahrscheinlich Gemisch der Bromide  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$  u.  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . — Erythrylbromid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . 1-Methylerythrendibromid unter 20 mm bis fast zum Kochen erhitzen, 1 Mol. Chinolin entropfen, Destillat rektifizieren. Kp.<sub>16</sub> 33—34°, D.<sub>20</sub><sup>21</sup> 1,335,  $n_D^{21} = 1,5205$ , EM = +1,45. Exaltation zu schwach, wahrscheinlich wegen Geh. an  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$ . Sehr unbeständig, zur Polymerisierung neigend, etwas stechender riechend als Allylbromid. Das Br wird schon von k. verd. alkoh. KOH abgespalten. — 1,2,3,4,5-Pentabrompentan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CHBr}]_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Aus vorigem mit Br bei 50°. Trennung von einem viscosen Prod. durch Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Einengen, starkes Abkühlen u. schnelles Absaugen des Nd. Kochsalzähnliche Kryställchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann Ä., F. 150° (korr.). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 996—1018.) Lb.

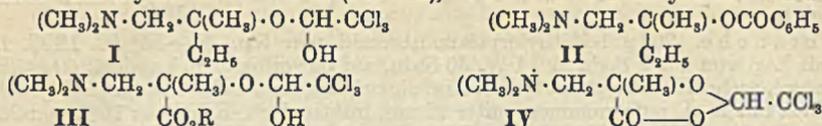
**J. Böseken und B. B. C. Felix, Über die Konfiguration des Pentaerythrits.** II. Mitt. Die optisch-aktiven Dibrenztraubensäurepentaerythrite. (I. vgl. C. 1928. I. 2371.) Vff. ist es gelungen, den bereits in der I. Mitt. (l. c.) erwähnten Dibrenztraubensäurepentaerythrit mittels Strychnin in die opt. Komponenten zu zerlegen; es ist somit die tetraedr. Konfiguration, wenigstens in alkoh. Lsg., erwiesen.

**Versuche.** Dibunztraubensäureäthylesterpentaerythrit,  $\text{C}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Bldg. aus Brenztraubensäureäthylester u. Pentaerythrit in absol. A. unter Zusatz von 2-n. absol.-alkoh. HCl u. Bzl. Verseifung erfolgt durch 1-std. Erhitzen mit 1,1-n. absol.-alkoh. NaOH u. Ansäuern des Na-Salzes mit wenig 4-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Dibunztraubensäurepentaerythrit. F. 238°. Spaltung erfolgt über das Monostrychninsalz. Drehung der l-Komponente in 5,65%/ig. Acetonlsg.:  $[\alpha]_D = -3,98^\circ$ , der d-Komponente in 6,44%/ig. Acetonlsg.:  $[\alpha]_D = +3,72^\circ$ ; Drehung der d-Komponente in 5,68%/ig. wss. Lsg.:  $[\alpha]_D = +6,87$  (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1855—57. Delft, Techn. Hochsch.)

AMMERLAHN.

**E. Fourneau und W. Brydowna, Einwirkung von wasserfreiem Chloral auf Aminoalkohole und Oxyminoäureester mit tertiärer Aminfunktion.** Chloral verbindet sich bekanntlich mit Alkoholen u. Oxysäuren zu Halbacetalen. Derartige Verbb. liefert es auch mit Alkinen, z. B. mit Äthylidimethylaminodimethylcarbinol (Stovainbase) die Verb. I, welche allerdings bei der Dest., auch im Vakuum, wieder in die Komponenten zerfällt, gleichsam als ob nur ein Gemisch vorläge, aber stabile O-Acylderivv. bildet. Bei der Benzoylierung entsteht infolge teilweisen Zerfalls eine gewisse Menge Stovain (Hydrochlorid von II). — Halbacetal aus Chloral u. Äthylidimethylaminodimethylcarbinol (I). Die Komponenten verbinden sich unter ziemlich starker Wärmetw. Dest. man nach einigen Stdn., so geht unter 10 mm fast alles bei 56 bis 58° über, entsprechend dem Kp. jedes der Komponenten. In der Vorlage bildet sich I zurück. Aus äth. Lsg. fällt HCl-Gas das Hydrochlorid, rhomb. Krystalle aus absol. A., F. 128—130° (Zers.). Beim Erwärmen mit NaOH spaltet I sofort Chlf. ab. — Benzoylderiv. Mit Benzoylchlorid in Bzl. Bei 24-std. Stehen fällt ein Teil aus; der Rest wird mit Ä. gefällt. Aus A. + Ä. fallen erst große, durchsichtige Krystalle, dann wenig sphär., undurchsichtige Kryställchen aus, welche mechan. getrennt werden,

Erstere sind das *Hydrochlorid* des Benzoylderiv. von I,  $C_{16}H_{23}O_3NCl_4$ , F. 196—198°, letztere das Hydrochlorid von II (Stovain), F. 175°. Das Benzoylderiv. von I wirkt



stark anästhesierend, ist aber wegen der starken Acidität des Salzes nicht verwendbar. — *Acetylderiv.* Mit Acetylchlorid in Aceton unter Kühlung entsteht sofort das *Hydrochlorid*,  $C_{11}H_{21}O_3NCl_4$ , Nadeln aus wenig Aceton, F. 193°. Daraus die freie Base mit Soda u. Ä. Kp. 158—160°. — In einem früheren Patent von POULENC FRÈRES u. FOURNEAU sind Verbb. aus Chloral u. *Dimethylaminooxyisobuttersäureäthyl-* u. *-propylester* als verschieden u. der Formel III entsprechend beschrieben worden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Verbb. ident. sind u. Formel IV besitzen. Die Komponenten werden unter Vermeidung starker Erhitzung vermischt, das Prod. nach einigem Stehen dest. Fraktion von Kp.<sub>760</sub> 140—142° erstarrt u. bildet voluminöse Prismen aus PaC., F. 66—67°. *Hydrochlorid*,  $C_8H_{13}O_3NCl_4$ , Nadeln, F. 180—186°. An der Luft zerfällt IV infolge Hydrolyse bald in Chloralhydrat u. Dimethylaminooxyisobuttersäure. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 1023—27. Inst. PASTEUR.) LB.

**Albert Sprague Coolidge**, *Die Dampfdichte und einige andere Eigenschaften der Ameisensäure*. Reinste käufliche Ameisensäure zers. sich auch bei Zimmertemp. langsam in  $H_2O$  u.  $CO$ ; um sie von diesen Zers.-Prod. zu befreien, wurde sie bei 0° einer Vakuumsublimation unterworfen. Aus Dampfdruckmessungen, die bei gleichen Temp. an der so gereinigten Säure unter successivem Zusatz von gemessenen Wassermengen vorgenommen wurden, ergab sich, daß die gereinigte Säure zu etwa 99,99% rein war. F. der reinen Säure 8,26°;  $D_4^{20}$  1,2456,  $D_4^{20}$  1,2206, beide Male bei Atmosphärendruck gemessen. Die zu den Dampfdichtebest. verwendete Apparatur wird beschrieben; abgemessene Mengen der Säure wurden in Gefäße von bekanntem Rauminhalt gebracht u. die dann sich einstellende DD. beobachtet. Die Messungen wurden bei einer Reihe von Temp. zwischen 10 u. 156° durchgeführt u. bei Drucken, die eine teilweise Dissoziation erwarten ließen. Unterhalb von 40° war die Adsorption an der Glaswand zu berücksichtigen. Die Ergebnisse wurden auch auf scheinbare Molekulargewichte umgerechnet. Der Ameisensäuredampf kann als eine ideale Mischung von zwei Gasen mit dem Mol.-Gew. 46,02 bzw. 92,03 betrachtet werden, die beide den idealen Gasgesetzen nicht völlig gehorchen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2166—78. Cambridge, Massachusetts.) STAMM.

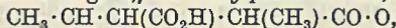
**M. H. Palomaa und Arvo Juvala**, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester ungesättigter Alkohole*. Vff. bringen eine Darstellung der Ameisensäure-u. Essigsäureester ungesätt. Alkohole vom Typus  $CH_2:CH\cdot[CH_2]_n\cdot O\cdot CO\cdot R$  u. die Best. der Verseifungsgeschwindigkeit derselben in saurer u. alkal. Lsg. — *Allylformiat*. Aus Allylalkohol u. hochprozentiger Ameisensäure unter Anwendung von entwässertem  $CuSO_4$ .  $k_s = 0,149$ . — *Buten-(1)-ol-(4)-formiat*,  $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot H$ . Der entsprechende Alkohol wurde aus Allylbromid u. Formaldehyd dargestellt (Kp. 113 bis 114°) u. hieraus der Ameisensäureester; farblose, unangenehm riechende Fl., Kp. 112 bis 113°,  $d_{20} = 0,9267$ . Kp. 0,151. — *Penten-(1)-ol-(5)-formiat*,  $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot H$ , farblose Fl., Kp.<sub>777</sub> 135—136°,  $d_{20} = 0,9124$ ,  $k_s = 0,133$ . — *Allylacetat*.  $k_s = 0,00473$ . — *Buten-(1)-ol-(4)-acetat*,  $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ . Kp.<sub>753</sub> 124 bis 126°.  $k_s = 0,00553$ . — *Penten-(1)-ol-(5)-acetat*,  $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ . Farblose Fl. Kp.<sub>783</sub> 144—146°.  $d_{20} = 0,9114$ .  $k_s = 0,00311$ ;  $k_a = 4,40$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1770—76.) AMMERLAHN.

**Alan August Goldberg und Reginald Patrick Linstead**, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems*. XVIII. *Quantitative Untersuchungen über den Einfluß von Alkylsubstituenten auf die  $\alpha,\beta,\gamma$ -Umlagerung in ungesättigten Säuren, Beobachtungen über die Reduktion der Sorbinsäure und eine neue Synthese der Brenzterebinsäure*. (XVII. vgl. DICKINS, HUGH u. KON, C. 1928. II. 1082.) Nach LINSTAD (C. 1928. I. 499) ist die Lage des Gleichgewichts zwischen  $\alpha,\beta$ - u.  $\beta,\gamma$ -ungesätt. Säuren in Ggw. von Alkali offenbar unabhängig von physikal. Einflüssen. Demnach ist es möglich, den Einfluß innerer Bedingungen, wie molekularer Substitution auf die Lage des Gleichgewichts u. auf die Leichtigkeit seiner Einstellung zu untersuchen. — Bei den *Rutensäuren*, *Vinyllessigsäure* ( $\beta,\gamma$ ) u. *Crotonsäure* ( $\alpha,\beta$ ), verläuft die Umlagerung

anscheinend irreversibel in der Richtung  $\beta,\gamma \rightarrow \alpha,\beta$ ; dasselbe Vorwiegen der  $\alpha,\beta$ -Form tritt bei den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Alkylerotonsäuren auf, wenn auch die Verhältnisse noch nicht geklärt sind, weil in manchen Fällen nur die  $\alpha,\beta$ -Formen bekannt sind. Bei den *Pentensäuren* ist ein Gleichgewicht möglich; bei Behandlung der reinen Isomeren mit 25%ig. KOH bei 100° wird von beiden Seiten in einigen Stdn. dasselbe Gleichgewicht erreicht. Die von FITTIG (LIEBIGS Ann. 283 [1894]. 47) mit 10–20%ig. Lauge gemachten Beobachtungen wurden bestätigt; doch tritt  $\beta$ -Oxysäure nur in geringen Mengen auf. Dieses Fehlen einer Nebenrk. deutet auf die tautomere Natur der Umlagerung. Im Gleichgewichtszustand beträgt der Geh. an  $\alpha,\beta$ -Säure bei  $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\gamma$ -Pentensäure 75,4%, bei  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\gamma$ -pentensäure 80,7%, bei  $\gamma$ -Methyl- $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\gamma$ -pentensäure 5,6%, bei Cyclopentylidenessigsäure 13,7%. — Die *Hexensäuren* verhalten sich sehr verschieden.  $\alpha,\beta$ -Hexensäure reagiert normal, bei Behandlung mit Alkali fällt der Kp., die Affinität für Jod nimmt zu infolge Bldg. der  $\beta,\gamma$ -Säure, das Gleichgewicht ist nach 4 Stdn. erreicht. Bei der  $\beta,\gamma$ -Säure (*Hydrosorbinsäure*) wird kein Gleichgewicht erreicht; es stellte sich im Laufe der Unters. heraus, daß die Hydrosorbinsäure von FITTIG u. BAKER (LIEBIGS Ann. 283 [1894]. 117) über 50%  $\gamma,\delta$ -Hexensäure enthält. Sie liefert mit Ozon Bernsteinsäure u. ein Gemisch von Propion- u. Acetaldehyd, mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  Bernstein-, Propion- u. Essigsäure. Das *Anilid* von v. AUWERS u. HEYNA (C. 1924. I. 1518) zeigte auch nach mehrmaliger Krystallisation keinen scharfen F. Bei der Red. von Sorbinsäure mit Na-Amalgam wurde einmal ein Prod. mit über 90%  $\gamma,\delta$ -Säure erhalten. Bei Anwendung von einheitlicher  $\beta,\gamma$ -Säure wird das Gleichgewicht nach ca. 4 Stdn. bei 77%  $\alpha,\beta$ -Säure erreicht. — Die Red. von Sorbinsäure zur  $\gamma,\delta$ -Säure ist einer der ersten Fälle von 1,2-Addition an ein konjugiertes System dieses Typs. Die Gleichgewichtsmethode kann in manchen Fällen zur Reinheitsprüfung von  $\alpha,\beta$ - u.  $\beta,\gamma$ -Säure dienen. —  $\gamma$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -pentensäure isomerisiert sich zu über 94% zur  $\beta,\gamma$ -Säure (*Brenzerebinsäure*), die sich aus dem Rk.-Prod. in 75%ig. Ausbeute herausdest. läßt. — Die Beweglichkeit der untersuchten Säuren war in allen Fällen größer als die der Cyclohexenyllessigsäuren. Alkyle wirken wenig auf die Beweglichkeit ein. Auffallend ist die Differenz zwischen Cyclopentenyl- u. Cyclohexenyllessigsäure, deren Beweglichkeiten sich wie 22:1 verhalten. Der Einfluß der Alkylgruppen auf die Gleichgewichte wird in einigen Regeln zusammengefaßt.

**Versuche.**  $\alpha,\beta$ -Pentensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Propionaldehyd nach DÖBNER. Kp.<sub>19</sub> 105°. F. 8°. *Chlorid*, Kp.<sub>24</sub> 51°. *Dibromid*, F. 56°, *Anilid*, F. 100°. —  $\beta,\gamma$ -Pentensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Vinylacrylsäure wird mit P.Ae. gewaschen, bis sie bei 80° schm. u. dann mit Na-Amalgam nach THIELE u. JEHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2320) reduziert. Ausbeute 60%, Kp.<sub>19</sub> 98°. *Chlorid*, Kp.<sub>23</sub> 46°. *Dibromid*, F. 64°. *Anilid*, F. 75°. —  $\alpha,\beta$ -Hexensäure. Aus Butyraldehyd. Nadeln aus A. F. 32°. *Dibromid*, F. 70°. *Chlorid*, Kp.<sub>23</sub> 70°. *Anilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Nadeln, F. 110°. —  $\beta,\gamma$ -Hexensäure, *Hydrosorbinsäure*. Sorbinsäure wird in W. mit Na-Amalgam unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  reduziert. Das Prod. hat Kp.<sub>9</sub> 98°,  $n_D^{19}$  1,4398;  $D_4^{19}$  0,9632; *Chlorid*, Kp.<sub>18</sub> 52°, *Anilid*, F. ca. 55°, liefert kein festes Dibromid u. addiert 61,6% der theoret. Jodmenge (nach Isomerisierung 47,6%). Einw. von Ozon u.  $\text{KMnO}_4$  s. oben. Wird bei der Red. in halbst. Intervallen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, so hat das Prod. nach Reinigung über das Cd-Salz Kp.<sub>12</sub> 101,5°,  $n_D^{18}$  1,4405;  $D_4^{18}$  0,9640. *Chlorid*, Kp.<sub>14</sub> 50–51°, *Anilid*, F. 52–56°, Jodwert 57,3%; nach Isomerisierung 49%. Hält man die Rk. durch Zusatz von Essigsäure sauer, so erhält man eine Säure mit Kp.<sub>11</sub> 101°, Jodwert 52,6%, nach Isomerisierung 48,9%. Al-Amalgam red. Sorbinsäure sehr unvollständig; das Prod. hat Kp.<sub>12</sub> 102°. Jodwert 59,8%, nach Isomerisierung 50,6%. —  $\gamma$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -pentensäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Isobutyraldehyd. Kp.<sub>20</sub> 113°, Kp.<sub>10</sub> 104°. *Chlorid*, Kp.<sub>20</sub> 67°. *Anilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Nadeln aus wss. A. F. 119°. *Dibromid*, Würfel, F. 124°. — *Terebinsäure*. Aus Diaterebinsäureäthylester u. 50%ig. wss. KOH; aus Isopropylbernsteinsäure nach LAWRENCE (Journ. chem. Soc., London 75 [1899]. 527), aus Teraconsäure durch Kochen mit konz. HCl. F. 175° (aus W.). — *Carbäthoxybernsteinsäureäthylester*: Aus Chloressigester u. Natriummalonester. Die Na-Verb. gibt mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$   $\alpha$ -Carbäthoxy- $\alpha$ -isopropylbernsteinsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 153–155°, der beim Kochen mit konz. HCl in *Isopropylbernsteinsäure* (F. 110°) übergeht. —  $\gamma$ -Methyl- $\beta,\gamma$ -pentensäure, *Brenzerebinsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Durch trockene Dest. von Terebinsäure (vgl. FITTIG u. GEISLER, LIEBIGS Ann. 208 [1881]. 37) oder aus 20 g  $\gamma$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -pentensäure durch 15-std. Erhitzen mit 120 g KOH in 250 ccm W., Ansäuern,

Ausäthern u. Dest. Kp.<sub>10</sub> 99°. Chlorid, Kp.<sub>16</sub> 62°. Anilid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 106°, Dibromid, harte Krystalle, F. 99°. Mit Ozon in Chlf. entsteht ein Ozonid, wl. in Chlf., F. 110° (Zers.), das mit W. Acetaldehyd (p-Nitrophenylhydrazon, F. 126°), Aceton (Dibenzalacetone, F. 111°) u. (nach Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Malonsäure (F. 129°, Zers. zu Essigsäure) liefert. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -pentensäure, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH: C(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Frisch dest.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein wird in alkoh.-wss. Lsg. mit AgNO<sub>3</sub> u. NaOH behandelt. Kp.<sub>12</sub> 112°, F. 22—23°. Chlorid, Kp.<sub>16</sub> 63°. Amid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, Tafeln aus Bzl. oder CS<sub>2</sub>, F. 80°. Die bei 65,5° u. 96° schm. Formen von MacQ (C. 1927. I. 880) konnten nicht erhalten werden. Anilid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON, Nadeln aus Bzl.-PAe. F. 84°. Dibromid. Prismen. F. 96—97°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetbernsteinsäure-äthylester. Aus Natriumacetessigester u.  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. Gibt mit Na-Amalgam in wss.-alkoh. Lsg.  $\alpha,\gamma$ -Dimethylparaconsäure,



Krystalle, F. 130°, Kp.<sub>12</sub> 195°. Daneben entsteht anscheinend  $\alpha$ -Methylävalinsäure. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\gamma$ -pentensäure, CH<sub>3</sub>·CH: CH·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Durch Dest. der Dimethylparaconsäure; man erhitzt sehr langsam (wichtig!) bis 240°, die Dest. erfolgt bei 280 bis 285°. Kp.<sub>16</sub> 102°. Chlorid, Kp.<sub>17</sub> 47°. Amid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, Tafeln aus CS<sub>2</sub>, F. 74°. Anilid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON, Nadeln aus wss. A., F. 76°. — Cyclopentylidenessigsäure, F. 64° (aus A.). Kp.<sub>15</sub> 133°. —  $\Delta^1$ -Cyclopentenylessigsäure. Aus Cyclopentylidenessigsäure u. 40%<sub>ig</sub>. KOH. F. 52° (aus verd. A.). — Isomerisierung der Säuren wie bei LINSTEAD (C. 1928. I. 498), Unters. der Gleichgewichte nach der Jodmethode von LINSTEAD u. MAY (C. 1928. I. 498). (Journ. chem. Soc., London 1928. 2343—60.) OSTERTAG.

Aileen Edith Abbott, George Armand Robert Kon und Ralph David Satchell, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems. XIX. Die Homomesitone.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Die bei der Selbstkondensation von Methyläthylketon entstehenden Ketone C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O der Formeln CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>): CH·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), CH<sub>3</sub>·CH: C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>): C(CH<sub>3</sub>)·CO·CH<sub>3</sub> (III) u. CH<sub>3</sub>·CH: C(CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·CH<sub>3</sub> (IV), die als Homomesitone bezeichnet werden, bieten jeweils in den Paaren I—II u. III—IV gute Beispiele für die von KON u. LINSTEAD (C. 1925. II. 27) bei verwandten Ketonen beobachtete Tautomerie. Bei näherer Unters. zeigten sich in den Homomesitonen verschiedener Darst. erhebliche Unterschiede in den Eigg. Besonders in Ggw. von Alkalien sind die entstehenden Ketongemische schwer zu handhaben. Die Semicarbazone sind sl., krystallisieren schwer u. sind wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren; man kann deshalb nur wenig von den Bestandteilen eines gegebenen Gemisches in reinem Zustand isolieren. Es gelang jedoch, die Beziehungen zwischen den einzelnen Homomesitonen durch Synthese zu klären. Alkal. Kondensationsmittel liefern Gemische von I u. II; bei Anwendung von CaC<sub>2</sub> (BODROUX u. TABOURY, Bull. Soc. chim. France [4] 3. 831. 5. 950 [1908—1909]) wiegt I vor; es bildet ein charakterist. Semicarbazone vom F. 162°. Saure Kondensationsmittel liefern die stark verzweigten Ketone III u. IV. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt ein Keton von niedriger D. (hauptsächlich IV), HCl ein Keton von hoher D. u. Refraktion (hauptsächlich III); das Verf. von DESCUDÉ (Ann. Chim. [7] 29 [1903]. 486) gibt meist nur III. BECKER u. THORPE (C. 1922. III. 1378) u. EKELEY u. HOWE (C. 1924. I. 554) haben ihren Präparaten die Konst. I zugeschrieben. — Die Homomesitone sind fähig zur cis-trans-Isomerie. IV gibt 2 Semicarbazone mit F. 203—204° u. 163°; meist bilden sich Gemische mit F. ca. 175°. Das Semicarbazone von III kommt außer mit F. 186° gelegentlich mit F. 166—167° vor. Das von BLAISE u. MAIRE (Ann. Chim. [8] 15 [1908]. 566) aus Crotonester u. C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>MgJ erhaltene Keton gibt ein Semicarbazone, F. 158°, das mit dem von I nicht ident. ist; es muß mit I stereoisomer sein; die Verschiedenheit der Semicarbazone kann nicht auf C:N-Stereoisomerie beruhen. Außerdem sind die Homomesitone zu tautomeren Umlagerungen befähigt. In bezug auf Beweglichkeit u. Lage des Gleichgewichts verhalten sich die beiden Paare sehr verschieden. I u. II liefern mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ein Gleichgewichtsgemisch mit 67,5% I, das von dem rohen, aus Methyläthylketon u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhaltenen Homomesiton nicht zu unterscheiden ist. Das Gleichgewicht ist bei gewöhnlicher Temp. in 24 Stdn. erreicht. Das Gleichgewicht aus III u. IV liegt bei 17% III; es ist bei Zimmertemp. in 14 Tagen erst zur Hälfte, bei Siedetemp. erst nach 9 Stdn. erreicht. Die Wrkg. der Stellung der Methylgruppe auf die Beweglichkeit ist unerwartet groß.

V e r s u c h e. Über den Verlauf der Kondensation von CH<sub>3</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Acetylchlorid CaC<sub>2</sub> u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, vgl. Original. —  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethyl-n-valerian-

*säureäthylester*. Aus Methyläthylketon u.  $\alpha$ -Brompropionsäureester in Ggw. von Zn.  $Kp_{13}$  89—90°.  $D_{19.5}^{19.5}$  0,964 57.  $n_D^{19.5} = 1,4319$ . Ausbeute 75%. Mit Alkali entsteht eine fl. Säure; aus dieser durch Kochen mit Acetanhydrid wenig  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\Delta^{\sigma}$ -pentensäure,  $Kp_{13}$  116°.  $D_{17.5}^{17.5}$  0,974 97.  $n_D^{17.5} = 1,459 52$ . Chlorid,  $Kp_{17}$  66°. *p-Toluidid*,  $C_{14}H_{10}ON$ , Nadeln, F. 123°. — 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(2) (III). Aus dem Chlorid u.  $CH_3ZnJ$  oder aus Methyläthylketon, Acetylchlorid u.  $ZnCl_2$  (DESCUDE, l. c.).  $Kp_{20}$  65°,  $D_4^{17.4}$  0,868 56,  $n_D^{17.4} = 1,452 83$  (aus dem Chlorid) bzw.  $Kp_{10}$  53°,  $Kp_{750}$  160°,  $D_{19.5}^{19.5}$  0,869 57;  $n_D^{19.5} = 1,452 93$  (nach DESCUDE). Semicarbazon,  $C_9H_{17}ON_3$ , Tafeln, F. 186°. —  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta}$ -pentensäureäthylester. Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethyl-n-valeriansäureäthylester u.  $POCl_3$  in Bzl.  $Kp_{13}$  69°.  $D_{21.1}^{21.1}$  0,923 79.  $n_D^{21.1} = 1,436 28$ . Ausbeute 95%. Daraus mit wss.-alkoh.  $NaOH$   $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta}$ -pentensäure,  $Kp_{20}$  116°,  $D_{18.2}^{18.2}$  0,970 02;  $n_D^{18.2} = 1,4498$ . Chlorid,  $Kp_{13}$  52°. *p-Toluidid*,  $C_{14}H_{10}ON$ . Nadeln aus verd. A. F. 56°. — 3,4-Dimethylhexen-(4)-on-(2) (IV). Aus dem Chlorid u.  $CH_3MgJ$ .  $Kp_{12}$  48°,  $Kp_{750}$  154°.  $D_{19.2}^{19.2}$  0,853 85.  $n_D^{19.2} = 1,437 68$ . Semicarbazon, F. 203—204°; wird gelegentlich mit F. 163° erhalten, das daraus regenerierte Keton ( $Kp_{10}$  45°,  $D_{16.9}^{16.9}$  0,856 01;  $n_D^{16.9} = 1,4401$ ) gibt mit Semicarbazid wieder das niedriger schm. Semicarbazon; es wird oft als Hauptprod. erhalten, wenn man Zwischenfraktionen von der DESCUDE-Rk. mit h.  $NaOC_2H_5$  behandelt. — 3-Methylhepten-(3)-on-(5) (I). Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrylsäurechlorid u.  $C_2H_5ZnJ$ ; wird auch aus Methyläthylketon u.  $CaC_2$  erhalten. Riecht stark u. nicht sehr angenehm.  $Kp_{13}$  66°.  $Kp_8$  53—54°.  $D_{21.5}^{21.5}$  0,855 16.  $n_D^{21.5} = 1,450 73$ . Semicarbazon,  $C_9H_{17}ON_3$ . Tafeln aus Methanol. F. 162°. Das Keton I entsteht auch beim Vers., den aus  $\beta$ -Methyl- $\Delta^{\beta}$ -pentensäurechlorid u. Methylacetessigerester entstehenden Ester,  $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , mit alkoh.  $NaOH$  zum Keton II zu hydrolysieren;  $Kp_{27}$  74—76°.  $D_{20.4}^{20.4}$  0,855 95;  $n_D^{20.4} = 1,4453$ , Semicarbazon, F. 162°. — 3-Methylhepten-(2)-on-5 (II) erhält man durch Behandlung des bei der  $NaOC_2H_5$ -Kondensation entstehenden Gleichgewichtsgemisches von I u. II mit Al-Amalgam, dabei geht I in eine hochsd. bimolekulare Verb. über.  $Kp_{19}$  63°.  $D_{21.2}^{21.2}$  0,852 44.  $n_D^{21.2} = 1,436 68$ . Riecht charakterist., angenehmer als I. Semicarbazon,  $C_9H_{17}ON_3$ . Knötchen aus Methanol oder Essigerester. F. 134°. — Gleichgewichte zwischen den Ketonen I u. II bzw. III u. IV s. Original. Keton  $C_8H_{14}O$  (BLAISE u. MAIRE, l. c.). Aus Äthoxycrotonsäureäthylester u.  $C_2H_5MgJ$ . Riecht anders als I, hat aber sonst ähnliche Eig. Wahrscheinlich in  $\alpha$ - $\beta$  ungesätt.; doch läßt sich über die Konst. nichts Bestimmtes aussagen.  $Kp_8$  49°.  $D_{18.8}^{18.8}$  0,860 04.  $n_D^{18.8} = 1,452 33$ . Semicarbazon, Tafeln aus Methanol. F. 158° (Journ. chem. Soc., London 1928. 2514—24. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technology.)

OSTERTAG.

**E. F. Armstrong**, *Die Synthese des Rohrzuckers*. Skizze der Geschichte des Rohrzuckers insbesondere in bezug auf seine Strukturformel u. Hinweis auf die Bedeutung seiner Synthese durch PICTET u. VOGEL (C. 1928. I. 2803). (Nature 122. 578 bis 579.)

BEHRLE.

**J. M. Nelson und Maxwell P. Schubert**, *Wasserkonzentration und die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Saccharose durch Invertase*. Verss. über die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Saccharose durch Invertase bei Ggw. von A. werden dahin gedeutet, daß die Geschwindigkeit dann, wenn die Saccharosekonz. mehr als 20% beträgt, in erster Linie von der Wasserkonz. abhängt, während Saccharose- u. A.-Konz. von geringerem Einflusse sind. Stellt man die Hydrolysegeschwindigkeit als Funktion der Saccharosekonz. graph. dar, so ist die erhaltene Kurve eine Resultante von mindestens zwei Effekten, nämlich der zunehmenden Bldg. des Saccharose-Invertasekomplexes (MICHAELIS) u. der abnehmenden W.-Konz. Letztere dürfte auch schon bei niedriger Saccharosekonz. eine Rolle spielen; sie ist deshalb bei der Best. der Affinitätskonst. der Invertase gegen Saccharose zu berücksichtigen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2188—93. New York City, Columbia Univ.)

STAMM.

**O. F. Hunziker und B. H. Nissen**, *Löslichkeit und Krystallbildung der Lactose*. II. *Krystallbildung der Lactose*. (I. vgl. C. 1927. II. 1210.) Die Ggw. der Milchkolloide in gesätt. Lactoselsgg. beeinträchtigt nicht die volle Ausbildung der Lactosekrystalle, vielmehr scheiden sich aus solchen Lsgg. die gleichen beilförmigen Krystalle ab wie aus rein wss. Lsgg. der Lactose. Dagegen übt die Ggw. von Rohrzucker in gesätt. Lactoselsgg. einen erheblichen Einfluß auf die Formbildg. des Lactosekrystalle aus. Dieser Zucker scheidet sich dann in mehr oder weniger stark abgestumpften, 4-seitigen Pyramiden ab. Photographien u. schematisierte Zeichnungen der Krystalle

im Original. Beide Krystallformen gehören der Symmetrieklasse  $C_2$  an. Sie sind monoklin sphenoidal u. haben nur eine Symmetrieachse. Sie haben trapezoidale Seitenflächen u. rhomb. Grundflächen. Der voll entwickelte Lactosekrystall hat außerdem abgestumpfte Kanten an Basis u. Apex. Diese abstumpfenden Flächen können sich soweit auswachsen, daß sie paarweise unter spitzem Winkel zusammenstoßen u. so dem Krystall das Aussehen einer Beilpicke verleihen. Der Krystall hat dann 10 Flächen u. ist 1,8-mal so lang als dick. Die Abweichungen von dieser n. Form der Lactosekrystalle, die bei ihrer Abscheidung aus rohrzuckerhaltigen Lsgg. beobachtet wurden, hängen ab von der Rohrzuckerkonz. Bei Lsgg., die 14% Rohrzucker enthalten, sind diese Abweichungen noch gering. Die Krystalle sind kürzer u. dicker u. lassen die volle Entw. an Basis u. Apex vermissen. Diesem Typus von Lactosekrystallen begegnet man im sandigen Eiskrem. Aus Lsgg., die 64% Rohrzucker enthalten, scheidet sich die Lactose in kurzen, abgestumpften Pyramiden ab. Die abstumpfenden Flächen an Basis u. Apex fehlen vollständig. In dieser Form scheidet sich die Lactose auch aus gesüßter kondensierter Milch aus. Diese Krystalle bestehen also weder aus Rohrzucker, noch aus Gemischen der beiden Disaccharide. Obgleich die Rohrzuckerkrystalle gleichfalls monoklin sphenoidal sind, unterscheiden sie sich doch in ihrem Habitus völlig von denen der Lactose. Sie sind nicht pyramidal, sondern alle Flächen sind paarweise parallel. Auch werden sie wesentlich größer als die Lactosekrystalle u. wachsen daher leicht zu größeren Aggregaten zusammen. (Journ. of Dairy Science 10 [1927]. 139—54. Sep. Chicago [Illinois], Blue Valley Res. Labor.)

OHLE.

**George Newbery und Montague Alexandra Phillips, Einige Arylarsenoxyde und die entsprechenden Dichlor- und Dijodarsine.** Die Dihalogenarsine werden durch W. im allgemeinen leicht zu den Arsenoxyden verseift u. aus diesen durch HHlg regeneriert. Die Bindung von J an As scheint fester zu sein als die von Cl an As; diese Beständigkeit zeigt sich auch gegenüber konz.  $HNO_3$ , in einem Fall, beim 3,5-Diamino-4-oxyphenyldijodarsindihydrojodid, sogar gegen 5-n. NaOH. Die Dijodarsine sind tiefgelbe, krystallin. Verbb., die reinen Chlorverbb. sind weiß. 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsenoxyd scheint nur als Arsenigsäurederiv. zu existieren, welches bei 100° kein W. abgibt; es weicht in dieser Beziehung von den „Arsenoxydhydraten“ von LEWIS u. CHEETHAM (C. 1922. I. 1072) u. vom 3,5-Diacetamino-2-oxyphenylarsenoxyd ab. — Die Hydrochloride u. -jodide des 3-Amino-5-acetamino-2- u. 4-oxyphenylarsenoxyds l. sich in W. erst nach einigen Sek.; sie sind vielleicht die den Chloroxyarsinen  $H_2N \cdot R \cdot AsCl \cdot OH$  entsprechenden freien Basen, die durch W.  $HCl \cdot H_2N \cdot R \cdot AsO$  hydrolysiert werden. Verss., Verbb. vom Typ  $R \cdot AsCl \cdot OH$  durch Einw. von methylalkoh. HCl auf die entsprechenden Arsenoxyde darzustellen, lieferten Methoxychlorarsine.

**Versuche. 3-Nitro-5-acetamino-2-oxyphenylarsinsäure,  $C_8H_9O_3N_2As$ .** Aus 5-Acetamino-2-oxyphenylarsinsäure mit  $HNO_3 + H_2SO_4$ . Gelbe Prismen. L. in Alkalien u. Alkalicarbonaten mit roter Farbe. — 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure.  $C_8H_{11}O_3N_2As$ . Durch Red. der entsprechenden Nitroverb. Prismen, ll. in verd. Mineralsäuren u. in Alkalien. Die isomere 3-Amino-5-acetamino-2-oxyphenylarsinsäure l. sich nur in überschüssiger Mineralsäure. — 3,5-Diacetamino-2-oxyphenylarsinsäure,  $C_{10}H_{13}O_5N_2As$ . Aus 3-Nitro-5-acetamino-2-oxyphenylarsinsäure durch Red. mit  $Na_2S_2O_4$  in NaOH u. Behandlung des Prod. mit Acetanhydrid. Nadeln. Ll. in Alkali. Gibt mit sd. 15%/ig. HCl 2,4-Diaminophenol. — 3,5-Diacetamino-4-oxyphenylarsinsäure erhält man analog aus 3-Nitro-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure. — Aminophenyldichlorarsine durch Red. der in HCl gel. Arsinsäuren mit  $SO_2$  in Ggw. einer Spur KJ, Dijodarsine in HJ-Lsg. — 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenyldichlorarsinhydrochlorid,  $C_8H_9O_2N_2Cl_2As + HCl$ . Prismen, l. in verd. Alkali. Gibt durch Einw. von W. u. HCl 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsenoxydhydrochlorid,  $C_8H_9O_3N_2As + HCl$ , Prismen, l. in W. nach einigen Sek., ll. in verd. NaOH. Das amorphe Arsenoxyd gibt mit HJ 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenyldijodarsinhydrojodid,  $C_8H_9O_2N_2J_2As + HJ$ , Prismen, ll. in W. mit gelber Farbe. 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsenoxydhydrojodid,  $C_8H_9O_3N_2As + HJ$ . Prismen, in W. nach einigen Sek. l. — 3,5-Diamino-4-oxyphenyldichlorarsindihydrochlorid  $C_6H_7ON_2Cl_2As + 2HCl$ . Aus der Acetylverb. mit HCl. Tafeln, ll. in W. Gibt mit HJ 3,5-Diamino-4-oxyphenyldijodarsindihydrojodid,  $C_6H_7O_2N_2J_2As + 2HJ$ , gelbe Prismen, ll. in W. — 3-Amino-5-acetamino-2-oxyphenyldijodarsindihydrojodid. Gelbe Krystalle. Die gelbe Lsg. in W. setzt langsam Krystalle des Arsenoxydhydrojodids ab (Prismen, l. in W. nach einigen Sek.). — 3,5-Diacetamino-2- u. 4-oxy-

*phenyldichlorarsine* konnten nicht genügend analysenrein erhalten werden. — *3,5-Diacetamino-4-oxypheylarsenige Säure*,  $C_{16}H_{13}O_6N_2As$ . Durch Acetylierung von 3-Amino-5-acetamino- oder 3,5-Diamino-4-oxypheylchlorarsindihydrochlorid. Tafeln oder Nadeln. Unl. in W., verd. Säuren,  $NaHCO_3$ , l. in  $NaOH$ , Soda,  $NH_3$ . — *3,5-Diacetamino-2-oxypheylarsenoxyd*,  $C_{16}H_{11}O_7N_2As$ . Durch wss. Hydrolyse des entsprechenden Dichlorarsins. Amorph. — *3-Amino-4-oxypheylidiodarsinhydrojodid*,  $C_6H_6ONJ_2As$ . Gelbe Prismen, l. in W. gelb. 8-n.  $HNO_3$  nimmt nur  $\frac{1}{3}$  des Jods heraus. — Hydrolyse des Dichlorarsinhydrochlorids durch Lösen in W. — *3-Acetamino-4-oxypheylarsenoxyd*. Aus 3-Amino-4-oxypheylidichlorarsin mit Acetanhydrid u.  $CH_3 \cdot CO_2Na$ . Prismen mit 4  $H_2O$ . Unl. in W.,  $NaHCO_3$ -u.  $Na_2CO_3$ -Lsg., l. in überschüssigem  $NaOH$  u. konz.  $NH_3$ . — *5-Amino-2-oxypheylidichlorarsinhydrochlorid*,  $C_6H_6ONCl_2As + HCl$ . Aus 5-Amino-2-oxypheylarsinsäure in  $HCl$  mit  $SO_2$ . Prismen. L. in 4 Tln. W.; die Lsg. gibt nach einigen Stdn. 5-Amino-2-oxypheylarsenoxydhydrochlorid,  $C_6H_6O_2NAs + HCl$ , Prismen, l. in W. — *5-Amino-2-oxypheylidiodarsinhydrojodid*,  $C_6H_6ONJ_2As + HJ$ . Gelbe Prismen, l. in W., gelb u. liefert 5-Amino-2-oxypheylarsenoxydhydrojodid,  $C_6H_6O_2NAs + HJ$ , Prismen. — *5-Acetamino-2-oxypheylarsenoxyd*,  $C_6H_6O_3NAs$ . Aus dem Aminodichlorarsinhydrochlorid mit Acetanhydrid u.  $CH_3CO_2Na$ . Prismen. — *3-Acetamino-4-oxypheylidichlorarsin*,  $C_6H_6O_2NCl_2As$ . Aus dem Arsenoxyd mit alkoh.  $HCl$ . Farblose oder schwach gelbe Nadeln. L. in k. A. u. W. Analog 5-Acetamino-2-oxypheylidichlorarsin. — *3-Nitro-4-oxypheylidiodarsinhydrojodid*,  $C_6H_5O_3N_2J_2As$  [? D. Ref.]. Aus der Arseninsäure. Gelbe Prismen, l. in W. gelb, in Alkalien rot. Acetylierung liefert 3-Nitro-4-oxypheylidiodarsinhydrojodid,  $C_6H_7O_3N_2As$ , farblos, amorph, unl. in W., l. in Alkali rot. — *3-Acetamino-4-oxypheylmethoxychlorarsin*,  $C_9H_{11}O_3NClAs$ . Aus dem Arsenoxyd u. methylalkoh.  $HCl$ . Prismen, gibt mit h. W. das Arsenoxyd. Ebenso 5-Acetamino-2-oxypheylmethoxychlorarsin. — *3-Acetamino-4-oxypheylarsin*,  $C_8H_{10}O_2NAs$ . Aus 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol durch Red. mit Zinkstaub u.  $HCl$  u. Behandlung des Rk.-Prod. mit Acetanhydrid u.  $CH_3 \cdot CO_2Na$ . Tafeln, unl. in W., l. in überschüssigem Alkali. Ähnlich wird 5-Acetamino-2-oxypheylarsin aus dem entsprechenden Arsenobenzol erhalten; Tafeln. Beide Arsine geben mit Luft die Arsenobenzole zurück. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2375—81. Wandsworth, S. W. 18, Lab. von MAY & BAKER Ltd.)

OSTERTAG.

**Wilson Robinson Gaythwaite, Joseph Kenyon und Henry Phillips, Die Vierwertigkeit des Selens. I. 4-Carboxydiphenyl- und p-Carboxyphenylmethylselenoxyde.** In Anlehnung an die Arbeiten von HARRISON, KENYON u. PHILLIPS (C. 1926. II. 2293), die 4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd (I) u. m-Carboxyphenylmethylsulfoxyd (II) in die opt.-akt. Komponenten gespalten haben, unternommen Verss., *Phenyl-p-tolylselenoxyd* (III), *4-Carboxydiphenylselenoxyd* (IV) u. *p-Carboxyphenylmethylselenoxyd* zu spalten, verliefen erfolglos. Die hergestellten Selenoxyde ließen sich im Gegensatz zu den Sulfoxyden mit Permanganat nicht zu den entsprechenden Selenonen oxydieren, von denen, außer dem peroxyartigen Charakter besitzenden Diphenylselenon von KRAFFT u. VORSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893] 2820), keine Vertreter bekannt sind. Vff. erklären diese Verhältnisse wie folgt: Zwei Selenelektronen u. ein Sauerstoffelektron sind an der Bldg. jeder semipolaren einfachen Bindung beteiligt, jedoch ist nur ein Elektron — ein Selenelektron — beiden Atomen gemeinsam, die beiden übrigen Elektronen jedoch sind in irgendeiner Weise für das Zustandekommen einer semipolaren einfachen Bindung notwendig u. sind für weitere Rkk. nicht mehr frei.

I  $\begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \end{matrix} > \overset{+}{S} - \overset{-}{O}$  II  $\begin{matrix} HOOC \cdot C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix} > \overset{+}{S} - \overset{-}{O}$  III  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > SeO$  IV  $\begin{matrix} HOOC \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > SeO$

Versuche. Phenyl-p-tolylsulfon vom F. 127—128° (nicht wie angegeben 124,5°) liefert mit Se erhitzt Phenyl-p-tolylselenid,  $C_{13}H_{12}Se$ , Kp.<sub>20</sub> 176—178°. — Dibromid,  $C_{13}H_{12}Br_2Se$ , aus  $CS_2$  F. 149—150°. — Aus dem Dibromid mit  $NaOH$  Phenyl-p-tolylselenoxyd,  $C_{13}H_{12}OSe$  (III), F. 131—133°. III gibt mit  $KMnO_4$  oxydiert 4-Carboxydiphenylselenoxyd,  $C_{13}H_{10}O_3Se$  (IV), aus A. F. 253—255° (Zers.). Durch Red. mit Zn-Eg. 4-Carboxydiphenylselenid,  $C_{13}H_{10}O_2Se$ , F. 182—184°, Dibromid, Rotfärbung u. Erweichen bei 180—190°, F. 208—210°. Folgende Salze von IV wurden hergestellt: Strychninsalz; Brucinsalz, aus Aceton F. 130° (Zers.); l-Menthylaminsalz, aus A. F. 220—222° (Zers.). u. d- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz, F. 194—195° (Zers.). p-Aminobenzoesäure gibt diazotiert, mit K-Selenocyanid umgesetzt u. das Reaktionsprod. mit Alkali erhitzt 4,4'-Dicarboxydiphenyldiselenid,  $C_{14}H_{10}O_4Se_2$ , aus Methylalkohol F. 297°. Hieraus mit Na-Hydrosulfit u. nachfolgender Behandlung mit Dimethylsulfat p-Carboxyphenylmethylselenid,  $C_8H_8O_2Se$ , aus Bzl. F. 175°, Dibromid,  $C_8H_8O_2Br_2Se$ , Rot-



*-dibromid* Bromselenobzl. u. Bromessigsäure. Die analog liegenden Verhältnisse beim *p*-*Tolylmethylselenet*inobzl lassen sich durch IV darstellen.

Versuche. Neu: Aus Phenylselenoglykolsäure in  $\text{CCl}_4$  mit Br *Phenylselenoglykolsäuredibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2\text{Se}$ , gelbe Nadeln vom F. 126°. Phenylmethylselenid liefert in  $\text{CS}_2$  mit Br *Phenylmethylselenidibromid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{Se}$ , lange, gelbe Nadeln vom F. 115—116° (Zers.), Verfärbung bei 100°. Hieraus mit KJ bei 40° *Phenylmethylselenidijodid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2\text{Se}$ , aus A. F. 69—71°, in der Kälte *Phenylmethylselenidbromojodid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrJSe}$ , aus A. F. 85° (Zers.). Aus den Komponenten in  $\text{CS}_2$  *Phenylmethylselenidibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{Se}$ , aus A. F. 84°. *Diphenylselenidibromid*, F. 154°, verliert beim Erhitzen 1 HBr u. liefert Dibromdiphenylselenid, F. 115,5°, u. als Hauptprod. eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrSe}$ , Kp.<sub>12</sub> 196—198°, F. 32—33°; die Zersetzungsgleichung lautet somit  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5_2\text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{HBr}$ . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2293—303. Battersea, Polytechn.)

TAUBE.

**Erich Gebauer-Fülnegg und Franz v. Meissner**, *Zur Frage der Darstellung von Derivaten der Phenolmonosulfochloride*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 531—36. — C. 1928. II. 1322.)

BARZ.

**Erich Gebauer-Fülnegg und Egon Jusa**, *Über Arylsulfophenylchloramide*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 537—43. — C. 1928. II. 1323.)

**Erich Gebauer-Fülnegg und John Smith-Reese**, *Zur Kenntnis der dirigierenden Wirkung der Carbothoxygruppe bei Phenolen*. Am Hydroxyl carbothoxylierte Phenole reagieren bekanntlich mit Chlorsulfonsäure anders als die freien Phenole, u. zwar wird durch die „negative“ Verschließung des OH die o-Substitution zugunsten der p-Substitution zurückgedrängt. Vff. beobachteten ähnliches bei der parallelen Nitrierung von *Phenol* u. *Carbothoxyphenol* sowie *Anisol* („positive Schutzgruppe“) mit Acetylnitrat u. Benzoylnitrat. Carbothoxyphenol wird fast ausschließlich in p-, Anisol fast nur in o-Stellung nitriert, Phenol nimmt eine Zwischenstellung ein (vgl. PICTET, C. 1907. I. 1246, u. FRANCIS, C. 1906. I. 922). Bei der Nitrierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{KNO}_3$  konnten eindeutige Resultate nicht erzielt werden, da Anisol u. Carbothoxyphenol nicht bzw. nur wenig angegriffen werden. (Monatsh. Chem. 50. 231—34.) BERGMANN.

**Erich Gebauer-Fülnegg und Erika Neumann**, *Notiz über schwefelhaltige Derivate des p-Dichlorbenzols*. Das durch Nitrierung von *1,4-Dichlorbenzol-5-sulfochlorid* erhaltene (C. 1928. I. 677) *3-Nitroderiv.*, F. 59—60°, gibt mit Kalilauge das Dikaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{ClNSK}_2$ , (der o-chinoiden aci-Form) der *1-Chlor-3-nitro-4-oxybenzol-5-sulfosäure* (orangefarbene Blätchen mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ ), sowie das (Mono-)Kaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{Cl}_2\text{NSK}$ , der *1,4-Dichlor-3-nitrobenzol-5-sulfosäure*. Ersteres liefert beim Behandeln mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in A. das Monokaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{ClNSK}$  (Nadeln aus verd. A.). — Vff. weisen darauf hin, daß das von QUILICO (C. 1928. I. 1395) beschriebene *1,4-Dichlorbenzol-2,5-disulfochlorid* (F. 100°) offenbar ein Isomerengemisch ist. Das genannte Chlorid schmilzt nämlich, wie Vff. festgestellt haben (l. c.), bei 182°. (Monatsh. Chem. 50. 235—36. Wien, Univ.)

BERGMANN.

**Bernhard Flürschein und Eric Leighton Holmes**, *Die Gesetze der aromatischen Substitution*. IX. (VIII. vgl. C. 1928. II. 1081.) Untersucht wurde die Nitrierung folgender Verb.:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{CN})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$  u.  $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$  u. die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Aus den Unters. folgt: Die Folge der „negativen“ Polarität ist  $\text{CN} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Cl}$ , d. h. der polare Faktor ergibt m-Substitution in der Reihenfolge  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Der Einfluß des quantitativen Faktors ist genau entgegengesetzt, die m-Substitution ist somit in allen drei Fällen prakt. gleich. Befinden die Substituenten sich direkt am Kern, so bewirken beide Faktoren m-Substitution in der Reihe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ . Bzgl. der Wirkg. von Nebenvalenzen unterscheiden Vff. drei Fälle: a) die Nebenvalenzen verringern den gesamten Affinitätsverbrauch des  $\alpha$ -C-Atoms ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$ ), b) sie lassen ihn unverändert ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ ) u. c) sie vergrößern ihn ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2$ ). Zur Frage der Direktionswirkg. der R—N—Gruppierung untersuchten Vff. eine Verb., deren  $\alpha$ -Substituent bei schwacher Polarität einen hohen Affinitätsverbrauch aufweist. Als solche kommt Benzyliden-m-nitranilin in Frage, das mit einer m-Nitrierung von 87,5% zeigt, daß der größere Affinitätsverbrauch des N die höhere Polarität des Benzaldehyds überwiegt.

Versuche. Neu: *Phenylcyanmalonester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , Kp.<sub>1</sub> 140—141°. *Phenyl-dicyanessigester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. F. 60°. *m-Nitrophenyldicyanessigester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ ,

aus Bzl. F. 132—134°. Mit HCl-Gas in Bzl. das farblose Hydrochlorid des Benzyliden-*m*-nitranilins,  $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2230—42. London, Davy Faraday Lab.)

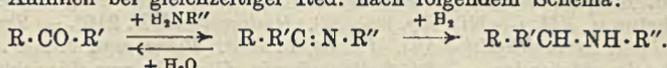
TAUBE.

J. van der Lee, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylenderivate*. II. Nitrierung von Styrolderivaten. (I. vgl. C. 1926. II. 2970.) In Fortsetzung der I. Mitt. wird die Einw. von konz.  $HNO_3$  auf Styrolderiv. untersucht, welche statt der Gruppen  $COOC_2H_5$  u.  $COOH$  folgende Gruppen enthalten:  $>C=O$ ,  $-COCH_3$  u.  $-CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . — 4,4'-Dinitrodibenzalacetone, (4)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (4), dargestellt nach PRETENKO-KRITSCHENKO (Journ. prakt. Chem. [2] 60 [1899]. 154), oder aus KOH u.  $[\beta$ -(4-Nitrophenyl)- $\beta$ -oxyäthyl]-methylketon, erhalten nach A. BAEYER u. BECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1883]. 1970). Es bildet sich mit KOH nicht, wie BAEYER u. BECKER (l. c.) angeben, ein polymeres 4-Nitrobenzalacetone,  $(C_{10}H_9O_3N)_x$  vom F. 254°, sondern 4,4'-Dinitrodibenzalacetone,  $C_{17}H_{12}O_6N_2$ ; aus Acetanhydrid Krystalle, F. 247°. — Das Keton wird in eisgekühlter konz.  $HNO_3$  aufgelöst. Nachdem die Rk. beendet ist, wird in Eiswasser gegossen, wobei sich unter  $CO_2$ -Entw.  $\omega$ -4-Dinitrostyrol, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 196—200°, abscheidet. — 3,3'-Dinitrodibenzalacetone, aus 3-Nitrobenzalacetone u. wss. Ätzkalilsg., F. 235°. Bei der Nitrierung analog der p-Nitroverb. entsteht  $\omega$ -3-Dinitrostyrol, F. 122 bis 123°. — 4-Nitrobenzalacetone, aus 4-Nitrobenzaldehyd, Aceton u. NaOH nach BAEYER u. BECKER (l. c.) gab beim Nitrieren neben Essigsäure  $\omega$ -4-Dinitrostyrol (F. 200 bis 202°). — 3-Nitrobenzalacetone nach VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 294 [1897]. 293) etwas modifiziert. Bei der Nitrierung entstand neben Essigsäure  $\omega$ -3-Dinitrostyrol. — 3,3'-Dinitrochalkone, (3)  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (3'), wurde nach der etwas modifizierten Methode von RUPE, WASSERZUG, v. ZEMBRUSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 3522) gewonnen. F. 206°. Bei der Nitrierung entsteht  $\alpha$ ,3,3'-Trinitrochalkone,  $(O_2N) \cdot C_6H_4 \cdot CH=C(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aus Eg. Krystalle, F. 152,5 bis 154°. Die Stellung der  $\alpha$ -Nitrogruppe wurde bewiesen durch Spaltung mit methylalkoh. KOH. Durch Ansäuern der alkal. Lsg. wurde *m*-Nitrobenzoesäure erhalten, u. durch Zusatz von Bromwasser entstand  $I^2, I^2$ -Dibrom-3,3'-dinitro-1-methoxy-1-äthylbenzol (F. 145°). Beim Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol bilden sich Additionsverb., in denen der Alkohol nicht als Krystallalkohol, sondern an die Doppelbindung angelagert vorhanden ist. Es bilden sich:  $\beta$ -Nitro- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -oxo- $\alpha$ , $\gamma$ -di-[3-nitrophenyl]-propan,  $C_{16}H_{13}O_6N_3$ . Durch Spaltung mit Ätzkali u. Zufügen von Bromwasser entstand das schon erwähnte  $I^2, I^2$ -Dibrom-3,3'-dinitro-1-methoxy-1-äthylbenzol, wodurch die Stellung der Nitro- u. Methoxygruppen bewiesen ist. —  $\beta$ -Nitro- $\gamma$ -äthoxy- $\alpha$ -oxo- $\alpha$ , $\gamma$ -di-[3-nitrophenyl]-propan,  $C_{17}H_{15}O_6N_3$ , aus  $\alpha$ ,3,3'-Trinitrochalkone u. A.; feine farblose Krystalle, F. 120,5—121°. Mit Ätzkali u. Bromwasser entstand hier analog wie bei der Methoxyverb.  $I^2, I^2$ -Dibrom-3,3'-dinitro-1-äthoxy-1-äthylbenzol, F. 97°. — 4,3'-Dinitrochalkone,  $C_{15}H_{10}O_6N_2$  = (4)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (3'), aus 4-Nitrobenzaldehyd u. 3-Nitroacetophenon. Aus ziemlich viel Acetanhydrid blaßgelbe Nadeln, F. 205,5°. Beim Nitrieren entsteht  $\alpha$ -4,3'-Trinitrochalkone,  $C_{15}H_9O_6N_3$ , aus Eg. gelbe Nadeln, F. 135°. —  $\beta$ -Nitro- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -oxo- $\alpha$ -[3-nitrophenyl]- $\gamma$ -[4-nitrophenyl]-propan,  $C_{16}H_{13}O_6N_3$ , beim Umkrystallisieren des  $\alpha$ ,4,3'-Trinitrochalkons aus Methylalkohol, F. 122,5° (Zers.). —  $I^2, I^2$ -Dibrom-4,3'-dinitro-1-methoxy-1-äthylbenzol, aus Bzl., F. 159—160°. (Rec.Trav. chim. Pays-Bas 47. 920—33. Deventer [Holland].) FIEDLER.

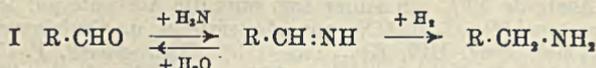
Alexander St. Pfau, *Über die reduktive Aufspaltung des Dieugenoläthylenäthers*. THOMS u. HEYNE (C. 1927. I. 2729) beschreiben den aus Dieugenoläthylenäther mit Na u. A. erhaltenen Dihydroeugenol- $\beta$ -oxyäthyläther,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , als eine apfelsinenartig riechende Fl. von Kp.<sub>20</sub> 144°. Weder der Kp. noch der Geruch entsprechen der Konst. der Verb. Denn der Kp. würde, auf 10 mm umgerechnet, nur ca. 10° höher liegen als der des Dihydroeugenols (Kp.<sub>10</sub> 120°), während diese Differenz bei anderen Phenolen 50—60° beträgt (Tabelle im Original). Der Geruch sollte nur schwach sein. Vf. hat die Vers. genannter Autoren nachgearbeitet. 30 g Dieugenoläthylenäther (F. 88—89°, nicht 85°) mit 60 g Na in A. reduziert, nach Zusatz von W. ausgeäthert, unter 4 mm folgende Fraktionen erhalten: 1. 79—80°. *m*-Propylanisole,  $C_{10}H_{14}O$ , von starkem, safröhllichem Geruch. — 2. 80—148°. Gemisch. — 3. 148—155°. Mehrfach aus PAe. umkrystallisiert. Geringe Ausscheidung ist Isoeugenol- $\beta$ -oxyäthyläther (vgl. unten). Hauptprod. aus den Mutterlaugen ist Dihydroeugenol- $\beta$ -oxyäthyläther,  $C_{12}H_{18}O_3$ , aus PAe., F. 50,5°, Kp.<sub>10</sub> 170°, sehr schwach riechend, ident. mit synthet. Prod. aus Dihydroeugenol u. Äthylenchlorhydrin. Der Kp. fñgt

sich jetzt gut in die Tabelle ein. — 4. 155—175°. *Isoeugenol-β-oxyäthyläther*,  $C_{12}H_{18}O_2$ , Nadeln aus PAe., dann W., F. 92—92,5°, geruchlos, ident. mit synthet. Prod. — 5. Rückstand. *Di-[dihydroeugenol]-äthylenäther*, aus A., F. 104—104,5°, nicht 101°. — Derselbe Vers. mit der halben Na-Menge ergab beim Ausäthern einen unl. Rückstand von *Di-[isoeugenol]-äthylenäther*, aus A., F. 118—119°, ident. mit synthet. Prod. Im übrigen wurde weniger *m*-Propylanisol u. mehr *Isoeugenol-β-oxyäthyläther* erhalten. Daraus folgt, daß zuerst die Allylgruppe zur Propenylgruppe isomerisiert wird. Ein Teil wird dann reduziert, ein anderer gespalten u. ebenfalls zum Teil reduziert. (Helv. chim. Acta 11. 877—81. Genf-Vernier, Lab. d. Firma GIVAUDAN & CIE.) LINDENBAUM.

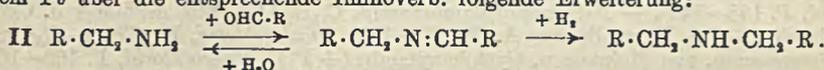
A. Skita und F. Keil, *Basenbildung aus Carbonylverbindungen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. II. 647.) *Cyclohexanon* läßt sich in Ggw. von *Anilin* durch katalyt. Hydrierung mit kolloidalem Pt in guter Ausbeute in *N-Phenylcyclohexylamin* umwandeln. Das Hydrochlorid dieser Base ist luftbeständig u. nicht ll. in W. Es ist nicht ident. mit dem von SABATIER u. SENDERENS (Compt. rend. Acad. Sciences 138 [1904]. 459) beschriebenen Prod. Ganz allgemein reagieren Ketone mit aliph. Aminen u. Anilinen bei gleichzeitiger Red. nach folgendem Schema:



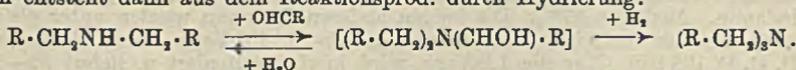
Intermediär entstehen *N*-substituierte Imine, die dann zu sek. Basen reduziert werden. Die Hydrierung der Ketone u. Aldehyde mit  $NH_3$  in Ggw. von Ni ergab dagegen hauptsächlich prim. Amine (vgl. MIGNONAC, C. 1922. IV. 947). Das hier gültige Schema:



erfährt zur Erklärung der Bldg. der sek. Amine bei der katalyt. Red. mit  $NH_3$  u. kolloidalem Pt über die entsprechende Iminoverb. folgende Erweiterung:



Da bei fortschreitender Verminderung der Mengen des Pt-Katalysators bei 90° immer mehr prim. Amin gewonnen wurde, während bei Zimmertemp. ausschließlich sek. Amin entstand, muß man annehmen, daß bei 90° die in geringer Konz. vorhandene Iminoverb. II von dem stärkeren Pt noch zum sek. Amin reduziert wird, während Ni dazu nicht mehr ausreicht, so daß die Rk. mit der Red. der Iminoverb. I zu dem prim. Amin prakt. ihr Ende erreicht. In Übereinstimmung damit steht, daß *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Diäthylketon*, *Cyclohexanon* u. *Cyclohexylamin* bei der Red. mit Ni keine sek. Amine bilden, während mit Pt bei Zimmertemp. u. bei 90° in über 50%ig. Ausbeute die entsprechenden sek. Amine entstanden. Palladiummohr steht in seiner Wirksamkeit zwischen kolloidalem Pt u. Ni. — Die in der 1. Mitt. beschriebene Bldg. von *Triäthyl-* bzw. *Tripropylamin* aus *Acet-* bzw. *Propionaldehyd* in ammoniakal. Suspension wird damit erklärt, daß hier eine Rk. des Aldehyds auf die sek. Base erfolgt; das tert. Amin entsteht dann aus dem Reaktionsprod. durch Hydrierung:



Bei der Einw. von *Acetaldehyd* auf *Benzyläthylamin* u. katalyt. Red. mit kolloidalem Pt wurde sowohl in saurer, als auch in bas. Lsg. *Diäthylbenzylamin* in über 50%ig. Ausbeute gewonnen. — Zum Schluß berichten Vff. über eine neue Darstellungsmethode von Aminoalkoholen. Aus *Acetylaceton* entsteht bei der Red. in Ggw. von *Cyclohexylamin* über die intermediär gebildete Monoiminoverb.,  $CH_3C( : N \cdot C_6H_{11} ) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , *Cyclohexylamino-(2)-pentanol-(4)*,  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *Oxyaceton* läßt sich bei der Platinkatalyse in Ggw. von *Cyclohexylamin* in *Cyclohexylamino-(2)-propanol-(1)*,  $OH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_{11}) \cdot CH_3$ , überführen. Aus der *Arabinose* wurde *N-Cyclohexylarabinamin*,  $CH_2OH \cdot [CHOH]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ , aus der *Mannose* *N-Cyclohexylmannamin*,  $CH_2OH \cdot [CHOH]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ , gewonnen.

Versuche. *Cyclohexylamin*, aus *Cyclohexanon* in 50%ig. alkoh.-wss. Lsg. mit  $NH_3$  (+ Ni) in ca. 50%ig. Ausbeute (MIGNONAC, l. c.). Mit  $NH_3$  (+ Pt) wurde *Dicyclohexylamin* (*Hydrochlorid*, F. 303°) neben *Cyclohexylamin* gewonnen. — *N-Phenylcyclohexylamin*,  $C_{12}H_{17}N$ , aus *Cyclohexanon* mit *Anilin* (+ Pt), Kp.<sub>16</sub> 146 bis 148°. — *Hydrochlorid*, F. 204—205°. Mit Jodsäure entsteht sofort eine tief violette

Färbung, dagegen wurden die von SABATIER u. SENDERENS (l. c.) erwähnten Cyclohexan bzw. roten Färbungen mit  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{HNO}_3$  nicht beobachtet. Cyclohexylamin u. Cyclohexanon ergaben (+ Pt) nur Dicyclohexylamin. — *N-Isopropylcyclohexylamin*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ , aus Aceton u. Cyclohexylamin (+ Pt), Kp. 169—171°, Ausbeute 79%. Hydrochlorid, F. 204—205°. Pikrat, F. 142°. — *N-sek.-Butylcyclohexylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ , aus Methyläthylketon u. Cyclohexylamin (+ Pt), Kp. 193°, Ausbeute 60%. Hydrochlorid, F. 211°. Pikrat, F. 118°. — *N-[ $\alpha$ -Äthyl-*n*-propyl]-cyclohexylamin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ , aus Diäthylketon u. Cyclohexylamin (+ Pt), Kp. 208—209°, Ausbeute 31%. Hydrochlorid, F. 178°. Pikrat, F. 124°. — *Dibenzylamin*, aus Benzaldehyd u.  $\text{NH}_3$  (+ Pt), Kp. 300°. Hydrochlorid, F. 256—258°. In der Mutterlauge fanden sich geringe Mengen Benzylamin. Acetophenon lieferte mit  $\text{NH}_3$  (+ Pt) bei 60° Bis-[ $\alpha$ -phenyläthyl]-amin, Kp. 145—148°, u. [ $\alpha$ -Phenyläthyl]-amin, Kp. 185—190°. — Bis-[ $\alpha$ -äthyl-*n*-propyl]-amin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$ , aus Diäthylketon u.  $\text{NH}_3$  (+ Pt), Kp. 172—174°. Hydrochlorid, F. 115—117°. Daneben hatte sich [ $\alpha$ -Äthyl-*n*-propyl]-amin (Hydrochlorid, F. 216°) gebildet. — *Isopropylamin*, aus Aceton u.  $\text{NH}_3$  (+ Ni). Hydrochlorid, F. 148—150°. — *sek.-Butylamin*, aus Methyläthylketon u.  $\text{NH}_3$  (+ Ni). Hydrochlorid, F. 144—145°. — [ $\alpha$ -Äthyl-*n*-propyl]-amin, aus Diäthylketon u.  $\text{NH}_3$  (+ Ni), Kp. 90—94°. Hydrochlorid, F. 216°. — *Triäthylamin*, aus Äthylamin u. Acetaldehyd (+ Pt). Pikrat, F. 173°. Pikrolonat, F. 260°. Nebenher war Diäthylamin entstanden. — *Diäthylbenzylamin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ , aus Benzaldehyd, Acetaldehyd u. Äthylamin (+ Pt), Kp. 205—210°. Pikrat, F. 119°. Pikrolonat, F. 242 bis 243°. Daneben wurde Äthylbenzylamin vom F. 199° erhalten. Reiner konnte das Diäthylbenzylamin aus Benzyläthylamin u. Acetaldehyd (+ Pt) erhalten werden, Kp. 210—214°, Ausbeute 50%. In saurer Lsg. sank die Ausbeute auf 15%. — *Cyclohexylamino-(2)-pentanol-(4)*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}$ , aus Acetylaceton u. Cyclohexylamin (+ Pt) in Ggw. von  $\frac{2}{10}$  Mol. konz.  $\text{HCl}$ , Kp. 123—125°. Hydrochlorid, F. 157—158°. *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ , hellgelbliches Öl, Kp. 183°. — *Cyclohexylamino-(2)-propanol-(1)*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$ , aus Oxaceton u. Cyclohexylamin (+ Pt), Krystalle, Kp. 116—117°. Hydrochlorid, F. 148—149°. — *N-Cyclohexylarabinamin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ , aus Arabinose u. Cyclohexylamin (+ Pt), Krystalle, aus A., F. 135—137°. Hydrochlorid, F. 167°. — *N-Cyclohexylmannamin*, aus Mannose u. Cyclohexylamin (+ Pt). Hydrochlorid, F. 165—167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1682—92. Hannover, Techn. Hochsch.) HILLGER.

**P. Ferrero und C. Cafilisch, Untersuchungen über  $\alpha$ -Chlornaphthalin.** II. Studium der Nitrierung. (I. vgl. C. 1928. I. 2822.) Die Literaturangaben über die Nitrierung des  $\alpha$ -Chlornaphthalins sind ziemlich spärlich u. vielfach einander widersprechend. Vff. haben zunächst die Mononitrierung eingehend untersucht. — **Trennung der Isomeren.** Gemisch von 1 Mol. (+ 1% Überschuß)  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) u. 2 Moll. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0° unter Rühren in 1 Mol.  $\alpha$ -Chlornaphthalin tropfen, Temp. steigen lassen, schließlich 6 Stdn. auf 30—35° erwärmen, Prod. mit w. W. waschen, mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisieren, bei 80° trocknen. Ausbeute quantitativ. Es liegt ein Gemisch von 1,4-, 1,5- u. 1,8-Chlornitronaphthalin vor, dessen Zerlegung nicht mittels der üblichen physikal. Verff., sondern nur durch Überführung in geeignete Umwandlungsprodd. möglich ist. Folgende Verff., erprobt an reinen Präparaten, haben sich bewährt: Überführung der 1,4-Verb. nach D. R. P. 375 793 (C. 1924. I. 967) in 1,4-Nitronaphthylamin. Ausbeute 87%. Die beiden anderen Isomeren werden unter gleichen Bedingungen nicht verändert. Trennung von 1,5- u. 1,8-Verb. durch Sulfonierung nach D. R. P. 103 980. Nur die 1,8-Verb. wird hierbei sulfoniert u. liefert 82—83% Sulfonsäure. Die 1,4-Verb. liefert unter gleichen Bedingungen ca. 22% Sulfonsäure. Auf Grund dieser Tatsachen wird die Zus. obigen Gemisches der 3 Verb. wie folgt ermittelt: Gemisch aus  $\frac{1}{4}$  g-Mol.  $\alpha$ -Chlornaphthalin im Rührtautoklaven mit 730 g einer 10%ig. Lsg. von  $\text{NH}_3$  in Glykol 8 Stdn. auf 150—160° erhitzen, erst 3—400 ccm, nach 10 Min. noch 6—700 ccm W. zusetzen, absaugen, bei 80° trocknen. 10 g des Prod. 3 Stdn. mit 200 ccm  $\text{CCl}_4$  kochen, wobei nur das Nitronaphthylamin ungel. bleibt. Da die Aminierung mit 87% Ausbeute verläuft, ergibt sich daraus die Menge der 1,4-Verb. Rückstand der  $\text{CCl}_4$ -Lsg. mit 30 ccm Monohydrat 3 Stdn. auf 95° erhitzen, auf Eis gießen. Nd. enthält die 1,5-Verb., 17—18% 1,8-Verb. u. ca. 78% der restlichen 1,4-Verb. (= 10% der gesamten 1,4-Verb.). Filtrat (Sulfonsäuren) auf 750 ccm verd., mit 200 g  $\text{KCl}$  fällen. Nd. enthält 82—83% 1,8-Deriv. u. 22% des restlichen 1,4-Deriv. (= ca. 3% der gesamten 1,4-Verb.). — **Darst. der reinen Isomeren.** *1,4-Chlornitronaphthalin.*  $\alpha$ -Naphthylamin mit Acetanhydrid in 50%ig. Essigsäure in das Acetylderiv. (F. 158—159°) überführen, dieses mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) in Eg. bei 10° nitrieren, Rohprod. (F. 165°) mit alkoh.  $\text{KOH}$  12 Stdn. kochen, nach 2 Tagen aus-

gefallenes 1,4-Nitronaphthylamin (F. 191°) in h. Eg. lösen, in W. gießen, bei 300° diazotieren, unl. Diazoverb. in k. 10%ig. CuCl-Lsg. eintragen. Aus A., F. 85°. — 1,5-Chlor-nitronaphthalin. 1,5-Dinitronaphthalin in alkoh. NH<sub>4</sub>OH bei nicht über 10° mit H<sub>2</sub>S behandeln, nach Zusatz von mehr A. kochen, Filtrat mit W. fallen, Nitroaminoverb. (F. 118—119°) in A. lösen, in W. gießen, bei 10° diazotieren, dann wie vorst. Aus A., F. 111°. — 1,8-Chlornitronaphthalin. Geschm. Gemisch von  $\alpha$ -Nitronaphthalin mit etwas FeCl<sub>3</sub> bei 55° chlorieren, unverändertes Nitronaphthalin mit W.-Dampf entfernen. Aus A., F. 94°. — Nitrierungen. Vff. haben den Einfluß der Nitrierungsbedingungen auf die Ausbeute an den 3 Isomeren eingehend untersucht. Die 1,4- u. 1,5-Verb. werden am reichlichsten unter mäßigen Bedingungen erhalten: tiefe Temp. während der Mischung der Agenzien, HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) u. gewöhnliche konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diese in geringem Überschuß. Für die 1,8-Verb. ist energiereichere Nitrierung erforderlich: höhere Temp., stärkere Säuren (rauchende HNO<sub>3</sub>, Monohydrat) oder mehr konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Auch die sonstige Arbeitsweise beeinflusst die Ausbeuten an 1,4- u. 1,5-Verb., viel weniger die an 1,8-Verb. Hier unterscheiden sich jedoch die beiden ersten Isomeren: Erhöht man die Temp. nach Mischung der Agenzien, so steigt die Ausbeute an 1,4-Verb. stark u. fällt die an 1,5-Verb. bis auf 0. Laßt man die HNO<sub>3</sub> in das Gemisch Chlor-naphthalin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fließen, so ist die Ausbeute an 1,5-Verb. am höchsten, während sich diese überhaupt nicht bildet, wenn man die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu dem Gemisch Chlor-naphthalin-HNO<sub>3</sub> fließen läßt. Die 1,5-Verb. ist die einzige, deren Bldg. völlig verhindert werden kann. Unter mittleren Bedingungen (wie eingangs angegeben) entstehen 50—55% 1,4-, 10% 1,5- u. 35—40% 1,8-Verb. (Helv. chim. Acta 11. 795—812. Genf, Univ.) Lb.

P. Ferrero und M. Fehlmann, Untersuchungen über Chlordekalin. Das von GYSIN (C. 1926. I. 2469) angegebene Verf. zur Chlorierung des Dekalins haben Vff. durch Veränderung der Apparatur verbessert (ausführliche Beschreibung mit Abbild. im Original). Ausbeute an  $\beta$ -Chlordekalin (I) ca. 40%. Sodann wurde untersucht, wie weit sich I zu synthet. Zwecken, besonders auf dem Farbstoffgebiet, verwenden läßt. — Ersatz des Cl durch NH<sub>2</sub> ist nicht gelungen. Einleiten von NH<sub>3</sub>-Gas bei 190 bis 200° oder Erhitzen mit 33%ig. NH<sub>4</sub>OH unter Druck auf 185—195° ergab infolge Hydrolyse hauptsächlich  $\beta$ -Dekalol. Dieses kann einfacher durch Kalischmelze von I bei 150—160° erhalten werden. Ebenso negativ verliefen Verss., I mit Anilin oder Amino-anthracinonen zu kondensieren. — Die Anwendung der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese auf I (verschiedene Beispiele vgl. GYSIN) gibt mit Bzl. u. Toluol ziemlich gute Resultate. Mit Naphthalin u. erst recht mit Anthracen entstehen viel harzige Stoffe. — Die Kondensationen des Phenyl- u. Tolyldekalins mit Phtalsäureanhydrid verlaufen sehr schlecht. Nur Dekalinbenzoylbenzoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H, konnte mit sehr geringer Ausbeute erhalten werden. — Erfolgreich waren auch folgende Verss. zur Gewinnung von Anthrachinonderivv.: Kondensation von I mit Benzoylbenzoesäure, von Dekalin mit Chlorbenzoylbenzoesäure, von I mit p-Chlorphenol oder Hydrochinon, Oxydation von Tolyldekalin zu einer Dekalinbenzoesäure, Kondensation von I mit Benzoesäure.

Versuche.  $\beta$ -Phenyldekalin. Die besten Resultate gab folgender Ansatz: 70 g Bzl., 60 g I, 30 g AlCl<sub>3</sub>, schließlich W.-Bad. Ausbeute 51% an einem Prod. von Kp.<sub>18</sub> 170—177°. Das völlig reine Prod. besitzt folgende Konstanten: Kp.<sub>13</sub> 163—164°, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 0,9799, n<sub>D</sub><sup>12</sup> = 1,5419. —  $\beta$ -Tolyldekalin. Aus 50 g Toluol, 35 g I u. 25 g AlCl<sub>3</sub>. Ausbeute ca. 55%. Kp.<sub>12</sub> 178—180°. — Dekalinbenzoylbenzoesäure, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus I, Phtalsäureanhydrid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>. Nach Umfällen aus NH<sub>4</sub>OH + HCl u. öfterem Krystallisieren aus Bzl. krystallin., F. 184—186°. — Das zur Darst. von I ausgearbeitete Verf. (Zerstäubung durch den Cl-Strom) scheint einer allgemeinen Anwendbarkeit nicht fähig zu sein. Bzl. liefert ein Gemisch von Tri- bis Hexachlorbzl. Naphthalin wurde, da fest, in viel CCl<sub>4</sub> gel. u. lieferte nicht über 65%  $\alpha$ -Chlornaphthalin (anderes Verf. vgl. FERRERO u. WUNENBURGER, C. 1928. I. 2822). Naphthalin läßt sich aber auch durch einfaches Einleiten von Cl in eine passende Lsg. chlorieren, wobei die Art des Lösungsm. von besonderer Bedeutung ist (spätere Mitt.). (Helv. chim. Acta 11. 763—76.)

LINDENBAUM.

Eduard Hertel und Heinz Kurth, Über nitroide und chinoide Nebenvalenzbindung. Aromat. KW-stoffe bilden mit 2,7-Dinitro-anthracinon, dem sog. FRITZSCHESchen Reagens (FRITZSCHE, Jahresber. Chem. 1867. 603) stark gefärbte Molekülverb. Vff. stellen sich nun die Frage, ob diese durch ein nitroides Restaffinitätsfeld zustande kommen. Sie stellen daher nach der Methode von RHEINOLDT (C. 1926. I. 2069) Zustandsdiagramme folgender Systeme auf: 1,8-Dinitronaphthalin u. Stilben, 3,3'-Di-

*nitrodiphenylmethan* u. *Naphthalin*, *1,5-Dinitronaphthalin* u. *Stilben*. Der Verlauf der 3 Kurven zeigt, daß Molekülverbb. bei diesen Systemen nicht existieren. Vff. schließen daraus, daß 2 Nitrogruppen, die in verschiedenen Kernen stehen, kein gemeinschaftliches Restfeld bilden. Dieses wird auch nicht durch eine zwischen die beiden Nitrogruppen tretende Carbonylgruppe erzeugt, wie die Unters. der Systeme *3,3'-Dinitrobenzophenon* mit *Naphthalin* u. *2,7-Dinitrofluoren* mit *Stilben* ergab. Vff. zeigen dann, daß die Molekülverbb. mit FRITSCHES Reagens chinhydronartigen Charakter haben. Die Einführung von Halogen-, Nitro- u. anderen negativen Substituenten in das Anthrachinon, Phenanthrenchinon u. Fluorenon verleiht diesen die Fähigkeit, mit KW-stoffen Molekülverbb. zu bilden.

Versuche. *2,7-Dinitrophenanthrenchinon-Acenaphthen* (1:1). Dunkelrote Krystallblättchen. F. 255°. — *2,7-Dinitrophenanthrenchinon-Fluoren* (1:2). Rötlichgelbe Kryställchen. F. 270°. — *2,7-Dinitrophenanthrenchinon-Anthracen* (1:2). Dunkelviolette Kryställchen. F. 250°. — *4,5-Dinitrophenanthrenchinon-Acenaphthen* (1:1). Rote Kryställchen. F. 165°. — *2,6,7-Trinitrofluoren-Stilben* (1:1). Rote Kryställchen. F. 148°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1650—53.) AMMERLAHN.

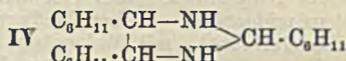
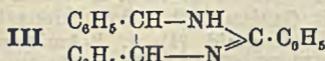
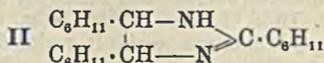
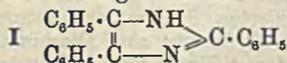
M. Iljinski und B. Maxorow, *Zur Oxydation des Anthracens durch Stickoxyde*. Vff. versuchten, die Methode zur Oxydation des Anthracens mittels  $\text{NO}_2$  in Ggw. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (D. R. P. 268 049 [1909]) zu modifizieren, indem sie als Ausgangsmaterial niedrigprozentige Rohanthracene nahmen. Es ergab sich, daß je mehr Verunreinigungen das Ausgangsmaterial enthielt, desto mehr von dem gebildeten *Anthrachinon* in der Mutterlauge zurückblieb. Das erhaltene Prod. war immer verunreinigt. Die teerartigen u. auch die S-haltigen Beimengungen wirken sehr ungünstig auf die Ausbeute. Im Gegensatz zu der Chromsäuremethode reagieren bei der Oxydation des Rohanthracens mittels Stickoxyden neben dem Anthracen auch die Hauptbegleiter des Rohanthracens — *Carbazol* u. *Phenanthren* — mit Stickoxyden. Die Vers. der Reinigung des erhaltenen Rohanthrachinons durch Sulfurieren oder durch Red. führten nicht zum Ziele. Nach Vff. bewährt sich die Methode nur bei Verwendung von reinem Anthracen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 5. 469—73. Organ. Labor. 1. M. G. U.) GOINKIS.

Guido Machek und Anton Graf, *Über den Verlauf der Friedel-Craftschen Reaktion beim Anthrachinon-1,2-dicarbonsubduranhydrid*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 482—85. — C. 1928. II. 1328.) BARZ.

E. Waser und A. Gratsos, *Über die Hydrierung des Imidazolrings*. Die Hydrierung des Imidazols u. seiner Derivv. ist bisher nicht gelungen. Vff. beabsichtigten zuerst die Hydrierung des Histidins, hatten aber keinen Erfolg. Auch Imidazol selbst, 2,4,5-Trimethylimidazol, Benzimidazol u. Lysidin (2-Methylimidazolin) widerstanden allen Hydrierungsvers. Dagegen gelang es recht leicht, die stark negativ substituierten Imidazol- u. Imidazolinderivv. *Lophin* (I) u. *Amarin* (III) zu hydrieren. I nimmt  $10 \text{ H}_2$  auf, u. das Prod. besitzt sehr wahrscheinlich Konst. II; dafür sprechen seine Eig. u. vor allem der Umstand, daß es auch bei der Hydrierung von III, dessen Konst. feststeht, unter Aufnahme von  $9 \text{ H}_2$  entsteht. Außerdem liefert III unter Aufnahme von  $10 \text{ H}_2$  IV. Die H-Aufnahme verläuft bei I u. III verschieden: Die I-Kurve zeigt bis fast zu ihrem Ende die gleiche Krümmung u. verläuft zum Schluß horizontal; ein elftes  $\text{H}_2$  läßt sich unter keiner Bedingung einführen. Die III-Kurve steigt schnell bis auf  $9 \text{ H}_2$ ; das zehnte  $\text{H}_2$  wird langsam u. nie vollständig aufgenommen. Dieses verschiedene Verh. wird zu erklären versucht. Das konjugierte System C: C: N: C des Imidazolrings ist äußerst widerstandsfähig. In I bildet nun die C: C-Bindung mit den beiden  $\text{C}_6\text{H}_5$  in 4 u. 5 ein konjugiertes System u. wird daher leicht hydriert; die verbleibende N: C-Bindung scheint unangreifbar zu sein. In III fehlt das System C: C: N: C, u. die N: C-Bindung bildet mit dem  $\text{C}_6\text{H}_5$  in 2 eine Konjugation, welche aber viel langsamer hydriert wird als der Kern selbst, so daß nach einer gewissen Zeit wieder die N: C-Bindung übrig bleibt.

Ein direkter Konst.-Beweis für II ließ sich bisher nicht erbringen, doch ließ sich feststellen, daß das Mol. keine C: C-Bindung mehr enthält. Erstens liefert II kein Ozonid. Zweitens addiert es in  $\text{CCl}_4$  zwar genau  $1 \text{ Br}_2$ , aber das Prod. geht schon beim Umkrystallisieren aus  $\text{Chl.} + \text{Ä.}$  in das *Hydrobromid* von II über. Mit überschüssigem Br liefert II u. sein Hydrobromid dasselbe sehr labile *Perbromidhydrobromid*, welches beim langsamen Erhitzen bis auf  $220^\circ$  oder auch schon beim Versetzen mit gewöhnlichem (ungesätt.) PAe. in das Hydrobromid von II u. beim Erwärmen mit alkoh. KOH in II selbst zurückgeht. — Das negativ substituierte III unterscheidet sich von dem

positiv substituierten II in seinem Verh. gegen Br wesentlich. Das *Perbromidhydrobromid* bildet sich schwieriger u. spaltet beim Erhitzen nicht 1 Br<sub>2</sub>, sondern 2 HBr ab unter glatter Bldg. des Hydrobromids von I. Ebenso glatt liefert es beim Erwärmen mit alkoh. KOH I selbst. — Die Labilität vorst. Bromderiv. läßt den Schluß zu, daß II keine C: C-Bindung enthält, an welcher das Br fester haften würde. — Auf IV wird Br nicht ein. I lieferte mit überschüssigem Br kein definiertes Prod. — Durch CrO<sub>3</sub> werden II u. IV bis zu CO<sub>2</sub> u. N oxydiert. HNO<sub>3</sub> liefert Nitroverb. u. Adipinsäure, diese aus den Cyclohexanringen. — II u. IV geben echte *Nitrosoderiv.*, welche beim Erhitzen mit alkoh. HCl die Hydrochloride von II u. IV zurückliefern. — Physiolog. sind II u. IV wenig wirksam.



**Versuche.** Die Hydrierungen wurden in reinstem Eg. (MERCK) mit Pt-Schwarz ausgeführt. Letzteres wurde unter W. aufbewahrt. — Darst. des *Imidazols* erheblich verbessert, indem die Dicarbonsäure in Anthracen bei ca. 300° decarboxyliert wurde (vgl. dazu WASSER, C. 1926. I. 1400). Pulverisierte Schmelze mit W. ausgekocht. Ausbeute ca. 80%. — Darst. von III nach bekanntem Verf. Überführung von III in I über das *Perbromidhydrobromid* (vgl. oben). Zur Hydrierung wird I mehrmals aus Pyridin, dann A. umkrystallisiert. — *2,4,5-Tricyclohexyl-4,5-dihydroimidazol (Hydrolophin)*, C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub> (II). Die Hydrierungsdauer wird durch Zusatz einer Spur fertig hydrierten Prod. wesentlich abgekürzt. Ferner ist öfteres Aktivieren des Pt durch Schütteln mit Luft notwendig. Man arbeitet bei Raumtemp. unter geringem Überdruck mit ca. 10% Pt. 1 g I in 14 Stdn. hydriert. Wird das Filtrat im Vakuum verdampft, so erhält man das *Acetat* von II, rhomb. Krystalle aus Lg., F. 162—163° (korr.). Einfacher wird die Lsg. unter Kühlung mit KOH alkalisiert. II bildet Prismen aus Aceton, F. 211—213° (korr.), ll. in A., Chlf., Bzl., CCl<sub>4</sub>, zl. in Aceton, Lg., swl. in Ä., unl. in W., in A. stark lackmusalkal., ohne Zers. destillierbar. *Hydrochlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Cl + 0,5 H<sub>2</sub>O, aus sd. A. mit verd. HCl, Nadeln, F. 268—270°, swl. in W. *Hydrobromid*, F. 290—292°. *Chloroplatinat*, (C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, gelbrote Blättchen, F. 251—252°. *Styphnat*, C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 201—202°. Pikrat u. Pikrolonat krystallisieren schlecht. — *Nitrosoderiv.*, C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub>. Alkoh., mit Eg. angesäuerte Lsg. auf W.-Bad mit konz. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzen, nach Zusatz von W. ausäthern. Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus verd. A., F. 175° (Zers.). — Oxydation von II mit CrO<sub>3</sub> in Eg. bei ca. 60° ergab etwas *Hexahydrobenzamid*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON, F. 185 bis 187°. — *Acetat* von II mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) auf 80° erwärmt. Lebhaft Gasentw., Selbsterhitzung auf 125°. Nach weiterem 1-std. Erhitzen 2 Schichten. Untere wss. Schicht nach Ausziehen mit Chlf. im Vakuum verdampft. Rückstand lieferte aus W. *Adipinsäure*, F. 148—150°. Obere Schicht u. Chlf.-Auszug verdampft. Rückstand lieferte aus A. + Ä., dann Chlf. + Ä. wenig gelbe Nadeln, F. 249,5—251°, stimmend auf ein *Dinitrohydrolophin*, C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Die NO<sub>2</sub> dürften in 4 u. 5 stehen, da die Verb. mit HNO<sub>3</sub> keine Färbung gibt. Hauptprod. der Rk. war ein rotes Öl, wahrscheinlich ein Gemisch von Nitroverb. — II in Chlf. bei Raumtemp. ozonisiert. Auf Zusatz von W. keine Rk. Chlf.-Lsg. hinterließ gelbes, esterartig riechendes Öl, welches in äth. Lsg. an Soda sehr wenig Hexahydrobenzoesäure abgab u. nach Entfernung des Ä. wenig Krystalle abschied, Nadeln aus A., F. 192,5—193,5°, stimmend auf C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N oder C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Bei einem zweiten Vers. wurde die Chlf.-Lsg. ohne W.-Zusatz verdampft. Rückstand war ein von Krystallen durchsetztes Öl. Erstere bildeten Blättchen aus A., F. 266,5—267°, stimmend auf C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub>, völlig indifferent, wahrscheinlich ein *Ozyd*. Hauptprod. war wieder obiges esterartig riechende Öl. — *Hydrolophinperbromidhydrobromid*, C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Aus II oder seinem Hydrobromid in k. CCl<sub>4</sub> mit 3 Br<sub>2</sub>. Orangefarbige Krystalle aus Chlf. + Ä., F. 162°. — I lieferte mit ca. 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Br-Lsg. ein sehr zersetzliches Br-haltiges Prod. von F. ca. 78°, mit unter 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Br-Lsg. direkt *Lophinhydrobromid*, F. 147°. — *Amarinperbromidhydrobromid*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Aus III in Chlf. mit 3 Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> bis zur Trübung zusetzen. Dunkelrote Prismen aus Chlf. + Ä., F. 122° (Zers.). Liefert mit gewöhnlichem PÄe. sofort *Amarinhydrobromid*, F. 264°. — *2,4,5-Tricyclohexylimidazolidin (Hydroamarin)*, C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> (IV). Hydrierung des aus verd. A. umkrystallisierten III (F. 130° wasserfrei) wie oben.

1 g nahm in 20—22 Stdn. 9,7 H<sub>2</sub> auf. Filtrat mit KOH alkalisiert, Prod. aus alkoh. KOH + W. umgefällt, 6-mal aus Aceton, 2-mal aus Lg. umkrystallisiert, wobei II in den ersten Acetonmutterlaugen verbleibt. Seidige Nadeln, F. 171—172° (korr.), II, in A., Chlf., Bzl., zl. in h. Aceton, wl. in Lg., unl. in Ä., W., in A. stark alkal., völlig gesätt. gegen KMnO<sub>4</sub> u. Br. *Hydrochlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus sd. A. mit verd. HCl, seidige Nadelchen, Sintern bei 292°, F. 302° (Zers.). *Hydrobromid*, F. 296° (Zers.). *Acetat*, C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 152—153°. *Chloroplatinat*, (C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 4 H<sub>2</sub>O, gelbe Nadeln, F. 216,5—217°. *Styphnat*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 168,5—169,5°. — *Nitrosoderiv.*, gelbes Öl. (Helv. chim. Acta 11. 944—64. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

**Montague Alexandra Phillips**, *Die Bildung von 2-substituierten Benzimidazolen*. (Vgl. C. 1928. I. 1657.) Die Bldg. von 2-substituierten Benzimidazolen aus Mono- u. Diacyl-o-Diaminen verläuft wahrscheinlich unter Hydrolyse zum Diamin u. nachfolgendem Ringschluß. Red. von o-Nitroacetanilid mit Fe u. verd. Essigsäure gibt nur Benzimidazol. — o-Phenylendiamin gibt mit Oxalsäure 2,3-Dioxychinoxalin u. kein Benzimidazol, mit Malonsäure o-Phenylmalonamid (I) u. 2-Aminomalonanilsäure, H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, die bei weiterer Einw. von verd. Mineralsäure in die heterocyclus. Verb. übergeht; Benzimidazol-2-essigsäure entsteht nicht. 2,3-Dioxychinoxalin u. I sind in ihrem Verh. sehr ähnlich. Aus Bernsteinäure entsteht mit 1 Mol. o-Phenylendiamin 2,2'-Diaminosuccinanilid u. Benzimidazol-2-propionsäure, mit 2 Moll. Diamin α,β-Dibenzimidazolyläthan u. wenig Benzimidazolpropionsäure. *2-Phenylbenzimidazol* wurde aus Mono- oder Dibenzoyl-o-phenylendiamin u. sd. verd. HCl nur in Spuren als Pikrat (F. 280°) gewonnen, auch durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Ggw. von HCl wurden keine besseren Erfolge erzielt (vgl. indessen WALTHER u. v. PULAWSKI, Journ. prakt. Chem. [2] 59 [1899]. 249).

Versuche. Darst. der Benzimidazole durch Kochen von 0,02 Mol. o-Phenylendiamin, 0,03 Mol. der entsprechenden Säure u. 20 cem 4-n. HCl (30—40 Min.). Auf Zusatz von NH<sub>3</sub> scheidet sich das Benzimidazol aus. Die Prodd. sind II. in verd. Mineralsäuren u. in übersättigten Alkalien. *Benzimidazol*. Aus Ameisensäure. Ausbeute 60%. Tafeln aus W. F. 170°. — *2-Methylbenzimidazol*. Aus Essigsäure. Ausbeute 60%. Prismen aus W. F. 176°. — *2-Äthylbenzimidazol*. Aus Propionsäure. Ausbeute 70%. Prismen aus 50%ig. A. F. 177°. — *2-Oxymethylbenzimidazol*. Aus Glykolsäure, Ausbeute 65%. Tafeln aus 50%ig. A. F. 171—172°. — *2-α-Oxyäthylbenzimidazol*. Aus Milchsäure. Ausbeute 70%. Tafeln aus W. F. 178—179°. — *2-α-Oxybenzylbenzimidazol*. Aus Mandelsäure. Ausbeute 50%. Tafeln aus 50%ig. A. F. 202 bis 203°. — *Benzimidazol* entsteht ferner durch Red. von o-Nitroformanilid u. durch Einw. von sd. 4-n. HCl auf o-Phenylendiaminmonoformiat. — *3-Nitro-4-lactylaminophenetol*. Aus Lactophenin u. 16%ig. HNO<sub>3</sub> bei 40°. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 115°. Red. mit Fe u. Essigsäure liefert die *Aminoverb.* (Nadeln aus W., F. 135—136°), die beim Kochen mit 4-n. HCl in 5-Äthoxy-2-α-oxyäthylbenzimidazol, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> übergeht, Tafeln aus W., F. 170—171°, II. in verd. Mineralsäuren u. in überschüssiger NaOH. — *3-Nitro-4-formylaminobenzylcyanid*. Aus 4-Formylaminobenzylcyanid u. 10 Tln. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 5—6°. Gelbe Prismen aus 60%ig. A. F. 151—152°. Red. mit Fe u. Essigsäure gibt *3-Amino-4-formylaminobenzylcyanid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub> (Nadeln aus W., F. 124°); daraus durch Kochen mit 98%ig. Ameisensäure *3,4-Diformylaminobenzylcyanid*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, hygroskop., mikrokrySTALL., F. 92—95°, II. in W., A., Eg., Ameisensäure, unl. in Ä., Bzl. — Bei der Nitrierung von *4-Acetaminobenzylcyanid* (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15 [1882]. 836) entsteht außer dem *3-Nitroderiv.* (goldgelbe Tafeln, F. 112—113°) das *4-Acetaminophenylacetamid* (F. 231° aus verd. A.). Red. der Nitroverb. mit Fe u. Essigsäure gibt *3-Amino-4-acetaminobenzylcyanid* (Nadeln, aus W., F. 140°). — *5-Cyanmethylbenzimidazol*. Aus 3-Amino-4-formylamino- oder 3,4-Diformylaminobenzylcyanid u. sd. 4-n. HCl. Tafeln aus W. F. 158—159°. — *5-Cyanmethyl-2-methylbenzimidazol*. Aus 3-Amino-4-acetaminobenzylcyanid u. 4-n. HCl. Prismen aus W. F. 206°. *2,3-Dioxychinoxalin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus o-Phenylendiamin, Oxalsäure u. 4-n. HCl. Nadeln. Schm. nicht bis 300°. Unl. in h. W. u. anderen Lösungsm. NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Prismen, wl. in h. W. — *2,3-Dioxychinoxalin-6-arsinsäure* (aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure u. Oxalsäure) gibt eine in Alkalien unl. Arsenoverb. — *o-Phenylmalonamid*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I). Aus Malonsäure, o-Phenylendiamin u. 4-n. HCl. Prismen, F. über 300°, unl. in sd. W. u. anderen Mitteln. NaC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wl. Würfel. Daneben *2-Aminomalonanilsäure*,

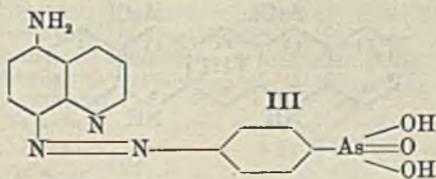
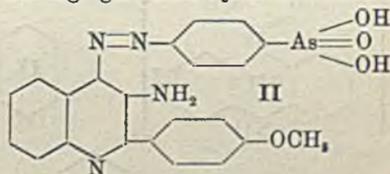
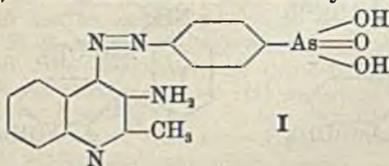
$C_9H_{10}O_3N_2$ , Prismen aus h. W.; ist amphoter, geht beim Kochen mit verd. HCl in I über. — Bernsteinsäure liefert mit o-Phenylendiamin je nach Mengenverhältnissen *Benzimidazol-2-propionsäure* (Prismen aus W., F. 224°) u. *2,2'-Diaminosuccinanilid* (amorph, F. über 300°, unl. in sd. W. u. anderen Mitteln, HCl-Salz, Tafeln aus W.) oder *Benzimidazol-2-propionsäure* u.  $\alpha,\beta$ -*Dibenzimidazolyläthan*, das auch aus Diaminosuccinanilid u. HCl oder aus *Benzimidazolpropionsäure* u. o-Phenylendiamin mit HCl entsteht (weiß, amorph, F. > 300°; Dihydrochlorid, Nadeln, wl. in W.). — Daß die Methode nicht auf arom. Amine beschränkt ist, ergibt sich aus der Bldg. von *2-Methyl-4,5-dihydroimidazol* (F. 107°) aus dem durch Red. von Aminoacetonitrilhydrochlorid u. Acetylierung des Prod. erhaltenen Diacetyläthylendiamin beim Kochen mit 4-n. HCl. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2393—99. Wandsworth, S. W. 18. Lab. von MAY & BAKER Ltd.) OSTERTAG.

**Fritz Feigl und Arnold Deutsch**, *Über Silber- und Quecksilbersalze des Aminobenzthiazols*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 413—16. — C. 1928. II. 1330.) BARZ.

**Eduard Hertel und Hans Kleu**, *Über Komplexsalze amphoterer Oxychinolin-derivate*. Das *5,7-Dibrom-8-oxychinolin* u. das *5,7-Dichlor-8-oxychinolin* bilden mit Cu-Salzen amorphe Ndd., die beim nachfolgenden Erhitzen in kristalline Prodd. übergehen; sie sind vermutlich aufzufassen als Dihalogenchinolinsalze der Cu-Halogenwasserstoffsäuren. —  $(CuCl_2) : (H \dots NC_6H_4Cl_2 \cdot OH)_2 + 2 H_2O$ , hellgelb. —  $(CuCl_2) : (H \dots NC_6H_4Br_2 \cdot OH)_2 + 2 H_2O$ , orangestichig-gelb. —  $(CuBr_4) : (H \dots NC_6H_4Cl_2 \cdot OH)_2 + 2 H_2O$ , schwarz, rotviolett durchscheinend. —  $(CuBr_4) : (H \dots NC_6H_4Br_2 \cdot OH)_2 + 2 H_2O$ , schwarz, violett durchscheinend. —  $(CuJ_4) : (H \dots NC_6H_4Br_2 \cdot OH)_2 + 2 H_2O$ , metallglänzend, kupferrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1653—54.) AMMERLAHN.

**S. Berlingozzi**, *Über eine neue Art von Arsenderivaten des Chinolins*. (Vgl. C. 1928. I. 1773.) Die Kupplung der Diazoarsanylalze mit Aminochinolin verläuft unter Bldg. von physiolog. u. pharmakolog. wirksamen Verbb. (I, II, III).

Versuche. *2-Methyl-3-amino-4-azochinolin-p-phenylarsinsäure*,  $C_{16}H_{15}O_2N_4As$  (I). Aus diazotiertem Na-Arsanyl u. in verd. Eg. gel. *2-Methyl-3-aminochinolin*.



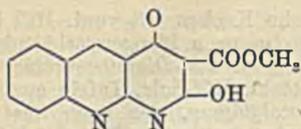
Mikrokristallines braunes Pulver, Zers. bei 150—152°, l. in Alkalihydraten u. -carbonaten u. konz.  $H_2SO_4$ . Reinigung über das Na-Salz u. durch Kristallisieren aus sd. verd. A. — *2-Phenyl-3-amino-4-azochinolin-p-phenylarsinsäure*,  $C_{21}H_{17}O_3N_4As$ . Aus diazotiertem Na-Arsanyl u. *2-Phenyl-3-aminochinolin*. Orangerotes Pulver, Zers. bei 100°.

wl. in A., unl. in W. Reinigung wie bei voriger Verb. — *2-p-Methoxyphenyl-3-amino-4-azochinolin-p-phenylarsinsäure*,  $C_{22}H_{19}O_4N_4As$  (II). Aus diazotiertem Na-Arsanyl u. *2-p-Methoxyphenyl-3-aminochinolin*. Rote Verb., Zers. bei 145°. — *5-Azo-8-aminochinolin-p-phenylarsinsäure*,  $C_{15}H_{13}O_3N_4As$ . Aus diazotiertem Na-Arsanyl u. *8-Amino-3-azochinolin*. Braunes Pulver, unter 250° keine Zers. — *5-Amino-3-azochinolin-p-phenylarsinsäure*,  $C_{15}H_{13}O_3N_4As$  (III). Aus den gleichen Ausgangsprod. wie vorige Verb. Weinrotes mikrokristallines Pulver. Keine Zers. unter 250°. (Annali Chim. appl. 18. 333—36. Rom, Univ.) BENCKISER.

**Georg Koller und Erich Krakauer**, *Über eine Synthese des Acridons und Acridins*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 527—30. — C. 1928. II. 1332.) BARZ.

**Georg Koller und Else Strang**, *Über eine Synthese der Acridinsäure (Chinolin-2,3-dicarbonsäure)*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 524—26. — C. 1928. II. 1332.) BARZ.

**Georg Koller und Else Strang**, *Über eine Synthese des 2,4-Dioxy-6,7-benzoo-1,8-naphthyridin-3-carbonsäuremethylesters*. Von der Acridinsäure (Chinolin-2,3-di-

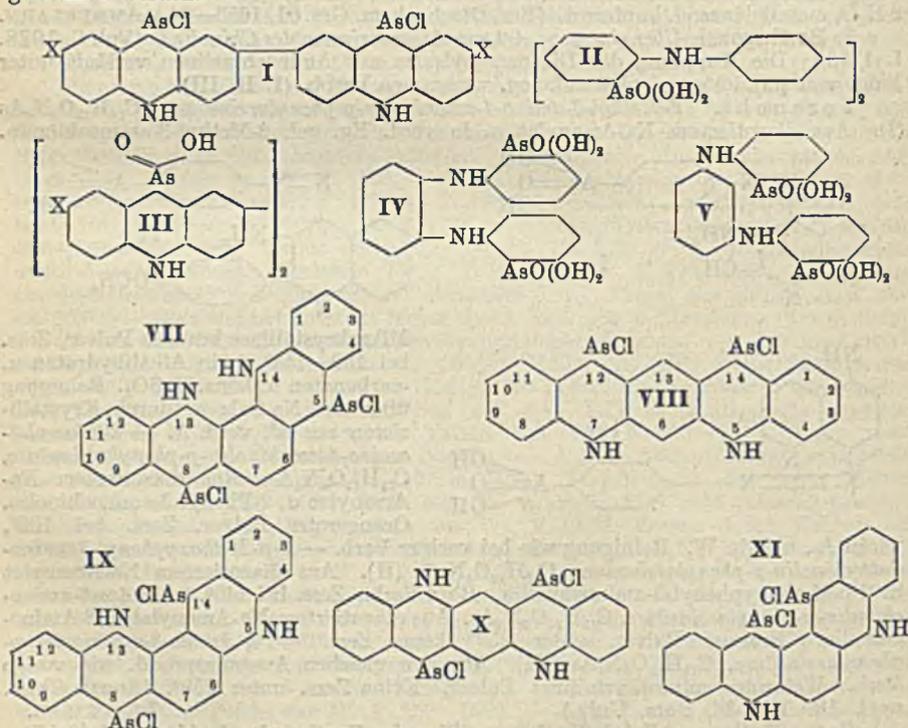


carbonsäure) ausgehend, stellten Vff. nebensteh. Deriv. des Benzo-1,8-naphthyridins dar. Der Methylester der aus der Acridinsäure durch HOFMANNschen Abbau gewinnbaren 2-Amino-chinolin-3-carbonsäure wurde mit Malonester kondensiert. Bei dieser Rk. tritt Umesterung

(durch den bei der Rk. freiwerdenden Methylalkohol) ein.

**Versuche.** *Acridinsäureanhydrid*,  $C_{11}H_5O_3N$ . Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus Bzl. Blättchen. F. 223°. Gibt mit Resorcin u. konz.  $H_2SO_4$  ein Fluorescein. — *Chinolin-2-carbonsäureamid-3-carbonsäure*,  $C_{11}H_5O_3N_2$ . Das Anhydrid gibt mit  $NH_3$  in Bzl. ein Ammonsalz, das mit  $SO_2$  zerlegt wird. Braungelbe, grobe Körner. Leicht verseifbar. F. 189—190° nach vorhergehendem Sintern. — *2-Amino-chinolin-3-carbonsäure*,  $C_{10}H_5O_2N_2$ . Aus dem vorigen mit Bromlauge. Zers.-Punkt 290—292°. (Konstitution: Decarboxylierung durch Erhitzen liefert 2-Aminoquinolin, F. 128—129°.) *Methylester*. Mittels  $CH_3OH + HCl$ . Gelbliche Blättchen (aus verd. A., Vakuumsublimation). F. 140—141. — *2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphthyridin-3-carbonsäuremethylester*,  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ . Aus vorigem u. Malonester mittels  $C_2H_5ONa$ . Spröde, gelbliche M. aus A., F. 240°. (Monatsh. Chem. 50. 144—48. Wien, Univ.) BERG.

Charles Stanley Gibson und John Dobney Andrew Johnson, *10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate*. VI. Verbindungen mit zwei Stickstoff- und zwei Arsenatomen in sechs- und fünfgliedrigen Ringen. (V. vgl. C. 1928. I. 515.) Nach den in den Mitt. I—V. geschilderten Methoden konnten die nachfolgenden Verb. gewonnen werden.



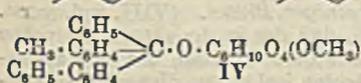
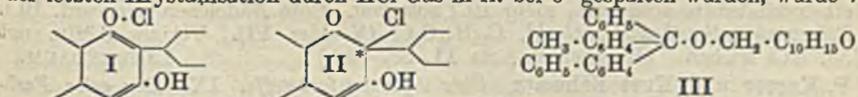
Benzidin gibt mit o-Bromphenylarsinsäure,  $K_2CO_3$  u. Cu in Amylalkohol erhitzt 4,4-Bis-(diphenylamin-2'-arsinsäure),  $C_{24}H_{22}O_6N_2As_2$  (II), krystall. Pulver ohne F. Hieraus durch Red. mit  $SO_2$ -J 2,2'-Bis-(10-chlor-5,10-dihydrophenarsazin),  $C_{24}H_{16}N_2 \cdot Cl_2As_2$  (I, X = H). (Die Verb. ist auch aus N,N'-Diphenylbenzidin zugänglich.) Die Oxydation mit  $H_2O_2$  in Eg. führt zu 2,2'-Bis-(phenarsazinsäure),  $C_{24}H_{18}O_4N_2As_2$  (III; X = H), Dinatriumsalz. — Aus der Säure mit  $SO_2$  in Ggw. von HBr 2,2'-Bis-(10-brom-

5,10-dihydrophenarsazin),  $C_{24}H_{16}N_2Br_2As_2$  (Formel wie I).  $N,N'$ -Di-p-tolylbenzidin liefert mit  $AsCl_3$  u. o-Dichlorbenzol 2,2'-Bis-(10-chlor-8-methyl-5,10-dihydrophenarsazin),  $C_{26}H_{20}N_2Cl_2As_2$  (I,  $X = CH_3$ ). Durch Oxydation mit  $H_2O_2$  hieraus 2,2'-Bis-(8-methylphenarsazinsäure),  $C_{26}H_{22}O_4N_2As_2$  (III,  $X = CH_3$ ), Dinatriumsalz. Wie oben 2,2'-Bis-(10-brom-8-methyl-5,10-dihydrophenarsazin),  $C_{26}H_{20}N_2Br_2As_2$  u. 2,2'-Bis-(10-jod-8-methyl-5,10-dihydrophenarsazin),  $C_{26}H_{20}N_2J_2As_2$ . Aus o-Phenylendiamin mit o-Bromphenylarsinsäure,  $K_2CO_3$  u. Cu in Amylalkohol, IV u. hieraus durch sofortige Red. mit  $SO_2$ , Oxydation mit  $H_2O_2$ -Eg. u. erneute Red. 5,8-Dichlor-13,14,5,8-tetrahydroisobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2As_2$  (VII). Wie oben aus m-Phenylendiamin u. o-Bromphenylarsinsäure 1,3-Phenylendiamindi-o-phenylarsinsäure,  $C_{18}H_{18}O_6N_2As_2$  (V). Hieraus durch Red. 12,14(8,14)-Dichlor-5,7,12,14(5,13,8,14)-tetrahydrobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2As_2$  (VIII oder IX). Das aus  $N,N'$ -Diphenyl-m-phenylendiamin,  $AsCl_3$  u. o-Dichlorbenzol zugängliche Prod. erwies sich in seinen Eig. u. seinen Reaktionsprodd. als von obigem verschieden (kein F.) Durch Oxydation mit  $H_2O_2$  5,7,12,14-(5,13,8,14)-Benzarsazinenphenarsazinsäure,  $C_{18}H_{14}O_4N_2As_2$ , Dinatriumsalz. Wie oben 12,14(8,14)-Dibrom-5,7,12,14(5,13,8,14)-tetrahydrobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2Br_2As_2$  u. 12,14(8,14)-Dijod-5,7,12,14(5,13,8,14)-tetrahydrobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2J_2As_2$ . Letztere Verb. ist auch aus der Benzarsazinenphenarsazinsäure mit Hypophosphorsäure u. J zugänglich. Aus  $N,N'$ -Diphenyl-p-phenylendiamin,  $AsCl_3$  u. o-Dichlorbenzol 7,14(13,14)-Dichlor-5,12,7,14-(5,8,13,14)-tetrahydrobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2As_2$  (X oder XI). Hieraus durch Oxydation 5,12,7,14(5,8,13,14)-Benzarsazinenphenarsazinsäure,  $C_{18}H_{14}O_4N_2As_2$ , Dinatriumsalz u. wie oben 7,14(13,14)-Dibrom-5,12,7,14(5,8,13,14)-tetrahydrobenzarsazinenphenarsazin,  $C_{18}H_{12}N_2Br_2As_2$ . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2204—15. London, GUYS Hosp. Med. School.)

TAUBE.

C. Antoniani, Über die Zusammensetzung des Strychninphosphomolybdats. (Vgl. C. 1928. II. 1259.) Strychninphosphomolybdat entspricht der Formel  $11 MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot (Strychnin)_3 \cdot 3 HNO_3$ . Es bildet sich am besten bei Ggw. von 350 Teilen  $MoO_3$ , 2500 Teilen  $HNO_3$  u. 10 Teilen Strychnin als Nitrat auf 1 Teil  $P_2O_5$ . Zum Auswaschen des Nd. benutzt man 10%ig.  $HNO_3$ . Faktor zur Berechnung von  $P_2O_5$  aus dem Gewicht des Nd. = 0,0257. (Giorn. Chim. ind. appl. 10. 408—10. Mailand.) GRIMME.

P. Karrer und A. Helfenstein, Zur Frage der Existenz optisch aktiver Carboniumsalze. Die gewöhnlich als Oxoniumsalze (I) formulierten Anthocyanidine könnten auch als Carboniumsalze (II) aufgefaßt werden. Formel II wäre bewiesen, wenn es gelänge, derartige Verbb. in opt.-akt. Formen zu erhalten. Daß alle bekannten Anthocyanidine inakt. sind, könnte daran liegen, daß asymm. gebaute Carboniumsalze sehr große Racemisierungstendenz besitzen. — Vff. haben aus [Phenyl-o-tolyldiphenyl]-methylchlorid mit d-Camphylcarbinol (dieses vgl. RUPE u. Mitarbeiter, C. 1919. I. 634) bzw. d- $\alpha$ -Methylglykosid die Äther III u. IV dargestellt. Beide zeigen beim wiederholten Umkrystallisieren bzgl. ihrer Drehwerte einen „Gang“; folglich muß in ihnen der Chloridrest in opt.-akt. Form enthalten sein. Als jedoch die Prodd. der letzten Krystallisation durch  $HCl$ -Gas in Ä. bei 0° gespalten wurden, wurde völlig

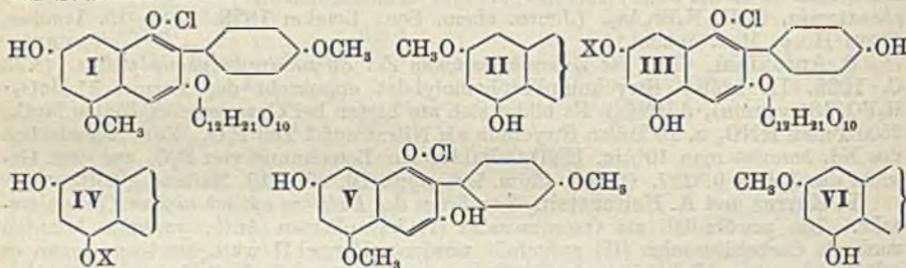


inakt. Chlorid zurückgewonnen. Ebenso ergab Spaltung mit alkoh.  $HCl$  einen inakt. Carbinoläther. Offenbar ist die Racemisierungsgeschwindigkeit des Carboniumsalzes zu groß. Daher ist

auch die Frage nach der Konst. der Anthocyanidine so nicht zu lösen.

Versuche. d- $\alpha$ -Methylglykosid-[phenyl-o-tolyldiphenyl]-methyläther,  $C_{33}H_{24}O_6$  (IV). Komponenten in Pyridin über Nacht stehen lassen, 2 Stdn. erwärmen, in Eiswasser gießen, Prod. aus  $CH_3OH$ -Eiswasser umfällen, mit  $Pae.$  auskochen, in  $CH_3OH$  lösen, mit  $W.$  bis zur Trübung versetzen, im Eisschrank krystallisieren lassen. Enthält auch nach Trocknen bei 100° unter 1 mm noch  $\frac{1}{2} H_2O$ . F. 121°,  $[\alpha]_D = +49,19^\circ$ , 52,75°, 55,80° in  $CH_3OH$  nach 3 Krystallisationen. — Phenyl-o-tolyldiphenylcarbinol-äthyläther,  $C_{28}H_{26}O$ . Aus IV ( $[\alpha]_D = 55,80^\circ$ ) u. 0,2%ig. alkoh.  $HCl$  (Raumtemp., über Nacht). F. 144°. — d-Camphylcarbinol-[phenyl-o-tolyldiphenyl]-methyläther,  $C_{37}H_{28}O_2$  (III). Darst. analog IV. Mkr. Nadelbüschel aus A., F. 134°, ansteigend bei 4-maligem Umkrystallisieren auf 148°,  $[\alpha]_D = +28,86^\circ$ , 26,53°, 22,40°, 13,92° in Bzl. nach 4 Krystallisationen. (Helv. chim. Acta 11. 842—47. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

**P. Karrer und Rose Widmer, Pflanzenfarbstoffe. VIII. Über die Konstitution des Monardaens.** (VII. vgl. C. 1928. II. 775.) Vff. haben früher (2. Mitt.) vermutet, daß sich der p-Oxyzimtsäurerest des *Monardaens* im Zuckerrest befindet. Zur Prüfung dieser Frage wurde der Farbstoff methyliert. Es entsteht ein alkaliunl. Prod., welches bei der Verseifung in p-Methoxyzimtsäure u. einen als Chlorid gut kristallisierenden *Monardindimethyläther* zerfällt. Dieser ist in Lauge ll., enthält also ein phenol. OH, welches vorher der Sitz des p-Oxycinnamoyls gewesen ist, u. besitzt daher die Konst. I oder II, woraus für Monardaen Formel III oder IV ( $X = CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ) folgt. Allerdings wurde schon früher (2. Mitt.) hervorgehoben, daß Monardaen stets etwas  $OCH_3$  enthält, u. vermutet, daß dieses von zurückgehaltenem  $CH_3OH$  herühre. Wahrscheinlicher ist Monardaen ein Gemisch eines  $OCH_3$ -freien u.  $OCH_3$ -haltigen Farbstoffs, wclch letzterer bei der alkal. Verseifung des rohen Farbstoffs verloren zu gehen scheint. — Durch saure Verseifung von I (II) entsteht ein *Pelargonidindimethyläther* (V oder VI), welcher beim  $H_2O_2$ -Abbau Anissäure liefert. — Formel III (IV) erinnert lebhaft an die Depside. Vff. halten es für möglich, daß solche Verb. in der Pflanze aus Depsidaldehyden gebildet werden. — Es wurde noch die Frage geprüft, ob der Zuckerrest ohne Abspaltung des p-Oxycinnamoyls entfernt werden kann. Wird III (IV) 3 Min. mit 20%ig. HCl gekocht, so fällt ein zuckerfreier Farbstoff aus, der noch p-Oxyzimtsäure enthält, denn diese kann nach Behandlung mit NaOH u. Ansäuern ausgeäthert werden. Der Farbstoff konnte jedoch nicht in reiner Form erhalten werden. Jedenfalls beweist auch dieser Vers., daß das p-Oxycinnamoyl nicht am Zuckerrest haftet.



**Versuche.** Die Isolierung des Farbstoffs aus dem Blütenmehl von *Monarda didyma* wurde verbessert, doch konnte auch jetzt weder das Pikrat noch das Chlorid kristallisiert erhalten werden. — *Monardindimethylätherchlorid*,  $C_{29}H_{35}O_{16}Cl$  (I oder II). Wss. Lsg. von Monardaenchlorid mit  $(CH_3)_2SO_4$ , darauf sehr langsam bei ca. 20° mit 40%ig. NaOH versetzen, harziges Prod. mit W. stehen lassen, mit 0,5%ig. NaOH verreiben, gelbes Pulver in A. mit 25%ig. methylalkoh. KOH versetzen, Nd. durch etwas W. lösen, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum verdunsten, in W. lösen, mit HCl ansäuern, p-Methoxyzimtsäure ausäthern, mehr HCl zusetzen. Rote Nadelchen aus verd. HCl. — *Pelargonidindimethylätherchlorid*,  $C_{17}H_{15}O_6Cl$  (V oder VI). Voriges 3 Min. mit 20%ig. HCl kochen. (Helv. chim. Acta 11. 837–42.) LINDENBAUM.

**P. Karrer und Kurt Schwarz, Über Pflanzenfarbstoffe. IX. Der gelbe Farbstoff der roten Rose.** Über die organischen Säuren einiger Blüten. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Vermutung CURREYS (C. 1922. I. 1043), daß der in der roten Rose neben dem Cyanin enthaltene gelbe Farbstoff ein Deriv. des *Quercetins* sei, hat sich als zutreffend erwiesen. Vff. haben das Quercetin als Acetat isoliert u. dieses dem Ozonabbau unterworfen, wobei sie Diacetylprotocatechusäure erhielten. Der zur Konst.-Best. von Flavon- u. Flavonolfarbstoffen, sowie von Anthocyanidinen bisher nicht benutzte Ozonabbau dürfte auch hier gute Dienste leisten. — Das gleichzeitige Vork. von Cyanidin- u. Quercetinglykosiden in der roten Rose ist pflanzenphysiolog. bemerkenswert, da beide Farbstoffe im Verhältnis von Red.- u. Oxydationsprod. stehen. — Der Säuregeh. gefärbter Blüten verdient im Zusammenhang mit den Anthocyanen Beachtung. Vff. haben in einigen Blüten die organ. Säuren, soweit möglich, bestimmt. Alle Blüten enthielten 1–2% Essigsäure u. 0,1–0,2% Ameisensäure, mehrere auch Citronensäure (bis zu 7%). Violetter Mohn enthielt ca. 2% Kaffeesäure, rote Päonien ca. 10% einer tanninähnlichen Gerbsäure.

**Versuche.** Blütenmehl von *Rosa rubra* mit ziemlich starker  $H_2SO_4$  verrieben, nach 3 Stdn. geschm.  $Na_2SO_4$  zugesetzt, mit Ä. extrahiert. Nach Entfernung

des Ä. scheidet sich beim Eindampfen anscheinend ein KW-stoff u. erst beim Erkalten der gelbe Farbstoff ab. Dieser wird nach Umkrystallisieren aus W. u. verd. A. acetyliert u. liefert *Pentaacetylquercetin*,  $C_{25}H_{20}O_{12}$ , aus A., F. 193°. Daraus durch alkal. Verseifung *Quercetin*. — Ozonisierung des Acetats in Eg. Das Rohprod. zeigte die blaugrüne  $FeCl_3$ -Rk. der *Protocatechusäure* u. wurde daher reacyliert. *Diacetylprotocatechusäure*, Nadeln aus W., F. 151°. (Helv. chim. Acta 11. 916—19.) LB.

**Kaoru Kondo**, *Zur Konstitution des Delphinins*. Vf. hat das von KARRER u. WIDMER (vorvorst. Ref.) beim Monardaen benutzte Verf. auf das *Delphinin* übertragen, um die Stellung der p-Oxybenzoesaurereste zu ermitteln. Die Methylierung verläuft hier wegen der gehäuften OH-Gruppen langsamer. Das alkaliunl. Rk.-Prod. zerfällt bei der Verseifung in *Anissäure* u. ein alkali. Anthocyan, welches durch saure Hydrolyse ein auf *Delphinidintrimethyläther* annähernd stimmendes Aglykon liefert. Die 3 freien OH (2 phenol. u. wahrscheinlich das 3-ständige) müssen im Delphinin durch den Zuckerrest u. die beiden p-Oxybenzoyl besetzt sein. Letztere haften also nicht am Zuckerrest.

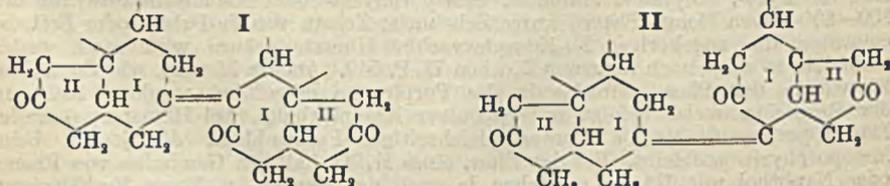
**Versuche**. *Delphininpentamethylätherchlorid*,  $C_{40}H_{49}O_{21}Cl$ . Wss. Lsg. von Delphininchlorid mit  $(CH_3)_2SO_4$  versetzen, sehr langsam 40%/ig. NaOH eintropfen (Rk. möglichst immer neutral), Prod. in 2%/ig. methylalkoh. HCl lösen, mit Ä. fällen, aus A. + Ä. umfällen. Hellrotes Pulver. — *Delphinidintrimethylätherchlorid*,  $C_{15}H_{17}O_7Cl$ . Voriges in A. mit 8%/ig. NaOH 1 Stde. stehen lassen, A. verdunsten, ansäuern, Anissäure ausäthern, nach Zusatz von konz. HCl 3 Min. kochen. (Helv. chim. Acta 11. 919—21. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

**O. Schumm**, *Über die Gewinnung von Häminderivaten durch Brenzreaktionen*. 2. Mitt. I. *Darstellung des Pyratins aus Hämin durch die Resorcinschmelze*. II. *Darstellung und Eigenschaften des Pyroporphyrins*. III. *Eisenung von Porphyrinen in der „Eisen-Phenolschmelze“ und Umwandlung von Eisenporphyratinen durch Phenole und Phenolschwefelsäure*. (1. Mitt. vgl. C. 1928. II. 1097.) Das aus Hämin in der Resorcinschmelze bei 180—190° hervorgehende kopratinähnliche Umlagerungsprod. des Hämins, das *Pyratin*, mit dem spektrometr. Hauptstreifen H. P. = 547 oder 545, liefert in hydrazinhaltigem Pyridin mit  $N_2H_4$ -Eg. ein dem Kopratoporphyrin nahestehendes oder mit ihm ident. Porphyrin, das *Pyroporphyrin*. Seine Bldg. erfolgt am leichtesten bei der Behandlung des in Phenol gel. Pyratins mit Oxalsäure. Pyratin kann auch aus Hämoglobin gewonnen werden. Erhitzt man Pyratin in der 100- bis 200-fachen Menge Paraffin auf 360°, so erfolgt wahrscheinlich Decarboxylierung. Das Rk.-Prod. liefert mit  $N_2H_4$ -Eg. ein dem Pyroporphyrin ähnliches Porphyrin, unl. in verd. KOH, l. in Chlf. HCl-Zahl 2. *Hämin*, *Uro-* u. *Koproporphyrin* erleiden in Paraffin eine ähnliche Veränderung, ebenso beim Erhitzen mit Benzidin auf etwa 340°. Auch die Fe-Verbb. des *Hämatoporphyrin-Nencki*, *Tetramethylhämatoporphyrins*, freies *Hämatoporphyrin* u. *Hämaterinsäure* werden durch sd. Resorcin ähnlich wie Hämin abgebaut. Das aus Hämaterinsäure erhaltene Prod. verhält sich wie Pyroporphyrin. *Mesohämin* u. *Mesoporphyrin* werden dagegen nicht angegriffen. Uroporphyrin verwandelt sich in Koproporphyrin. Brenzcatechin u. Hydrochinon verwandeln Hämin bei 200° nicht in Pyratin. Erst bei 280° liefert Hydrochinon ein dem Pyratin spekt. ähnliches Umwandlungsprod., Orcin schon bei 277°. Pyratin entsteht auch beim Erhitzen von Hämin in Pyrogallol u. Phloroglucin, ebenso in 2,7-Dioxynaphthalin. Phenol u. p-Kresol liefern Umlagerungsprodd. mit H. P. (H. P.-Wert = spektrometr. Wert für den Hauptstreifen eines Eisenporphyratins in hydrazinhaltigem Pyridin) 550,0. In  $\beta$ -Naphthol entsteht ein Prod. mit H. P. 546,5. Die hydroxylfreien cycl. Verbb. — Naphthalin, Anthracen, Campher — bewirken keine entsprechende Veränderung. Zusatz von  $CuO$  oder  $PbO_2$  zur Resorcinschmelze verhindert die Pyratinbldg. Kocht man die Pyro-, Koprato-, Hämato-, Mesoporphyrin- oder Hämaterinsäure mit der 100—200-fachen Menge Phenol kurze Zeit unter Zusatz von Fe-Pulver oder  $FeO$ , so entstehen die zugehörigen Fe-Komplexverbb. Hämaterinsäure wird rasch weiter verändert u. zeigt nach längerem Kochen H. P. 549. Andere Metalle, wie Cu u. Mn, können in der Phenolschmelze in die Porphyrine eingeführt werden. Auch in der Resorcinschmelze erfolgt mit Fe-Pulver Komplexbldg., bei Hämaterinsäure u. Hämatoporphyrin NENCKI unter gleichzeitiger Pyratinbldg., die jedoch beim Mesoporphyrin ausbleibt. Bei der Einw. eines  $H_2SO_4$ -haltigen Gemisches von Phenol oder Naphthol mit Hämin entstehen je nach den Mengen- u. Temp.-Verhältnissen Fe-haltige oder -freie Häminderivv. oder deren Gemische. Es scheint zunächst Enteisenung stattzufinden, worauf bei erhöhter Temp. wieder Fe in das Por-

phyrin eintritt. Phenol mit  $H_2CrO_4$  u. wenig  $H_2SO_4$  liefert aus Häm in ein Porphyrin von den spektrometr. Werten des Pyroporphyrins. Bei längerem Kochen mit viel  $H_2CrO_4$  entstehen urobilinartige Farbstoffe. Der Abbau des Hämins läßt sich auch mit einem Gemisch aus Phenol u.  $KHSO_4$  durchführen. — *Pyratin*. Das aus der Schmelze abgeschiedene Rohprod. wird durch Umlösen aus verd. Alkali von Beimengungen befreit, l. in Eg. u. Eg.-haltigem Ä. u. Chlf., unl. in Paraffin. — *Chlorid*,  $C_{30}H_{28}O_4N_4FeCl$ , aus Eg. + HCl. Rhomb., fast quadrat. Täfelchen, längliche 6-seitige Täfelchen, u. Übergangsformen. In konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l. — *Pyroporphyrin*. Das Rohporphyrin wird durch äth. HCl fraktioniert. HCl-Zahl 0,4. In konz.  $H_2SO_4$  violett. Spektrometr. u. sonstige Eig. wie beim Koproporphyrin. — *Methylester*,  $C_{32}H_{34}O_4N_4$ , F. 218—223°. Krystalle aus Chlf. +  $CH_3OH$ . (Ztschr. physiol. Chem. 178. 1—18. Hamburg, Univ., Eppendorfer Krankenh.) GUGGENHEIM.

**A. Hamsik**, *Über die Modifikationen des Oxyhämins*. (Vgl. C.1928. II. 1098.) Das im Blut in der  $\alpha$ -Form vorhandene Häm in wird als isoliertes  $\alpha$ -Oxyhäm in =  $\alpha$ -Häm atin von HCl,  $H_2SO_4$ , Eg., Kalilauge u. Pyridin leichter umgelagert als in seiner natürlichen Bindung. Bei milderer Einw. entstehen zunächst die  $\beta$ -Oxyhäm ine =  $\beta$ -Häm atine, bei intensiverer Einw. die *Pseudohäm atine*. Die auf verschiedenen Wege dargestellten  $\beta$ -Oxyhäm ine sind vielleicht nicht identisch. Von den  $\alpha$ -Oxyhäm atinen unterscheiden sie sich durch die größere Löslichkeit in verschiedenen Lösungsm., namentlich in Eg. u. in Pyridin. Die  $\beta$ -Chlorhäm ine haben das Cl weniger fest gebunden, sie können nach dem Lösen in Pyridin-Chlf. aus Eg. + NaCl umkrystallisiert werden. Ihre Löslichkeit ist größer als bei den  $\alpha$ -Häm inchloriden, ihre Krystallform anders. Die  $\beta$ -Oxyhäm ine besitzen nicht mehr die Fähigkeit, Anhydride zu bilden. Die Salze krystallisieren nicht so gut wie bei der  $\alpha$ -Modifikation. Bei der Enteisung mit Aceton-SNCl<sub>2</sub>-HCl geben sie weniger Protoporphyrin u. mehr Porphyrin, das durch sein l. Na-Salz, braunen Farbton u. alkal. Spektrum von dem Protoporphyrin abweicht. Die Pseudohäm atine unterscheiden sich von den  $\beta$ -Oxyhäm inen durch eine noch größere Löslichkeit u. weniger feste Bindung des Cl. Nach dem Lösen in Pyridin-Chlf. können sie aus Eg. + NaCl nicht umkrystallisiert werden. Sie krystallisieren nicht gut oder nur undeutlich u. geben bei der Enteisung noch weniger Protoporphyrin u. hauptsächlich braun-grünrotes Porphyrin. Die durch Lösen in wss. Basen u. Ansäuern entstandenen Prodd. sind Gemische (Häm atin nach W. KÜSTER). Unter den Pseudohäm atinen, welche krystallisierbare Häm ine geben, finden sich vielleicht chem. Individuen. (Ztschr. physiol. Chem. 178. 67—74. Brünn, Univ.) GU.

**W. Borsche und E. Feske**, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. XIV. *Über die Kondensation der Dehydrocholsäure mit sich selbst und mit aromatischen Aldehyden*. (XIII. vgl. C. 1928. II. 453.) Beim Erhitzen von *Dehydrocholsäure*,  $C_{24}H_{34}O_8$ , in  $CO_2$ -Atmosphäre auf 250° oder beim Erhitzen in Eg. + HCl entsteht *Anhydrodehydrocholsäure*,  $C_{48}H_{66}O_9$ , in einer Ausbeute von 50% des Ausgangsmaterials. Die Kondensation vollzieht sich zwischen der Carbonylgruppe in Ring I des einen u. der Methylengruppe in Ring II des anderen Mol. *Dehydrocholsäure* entsprechend Formel I oder II. Aus *Dehydrodesoxycholsäure*,  $C_{24}H_{36}O_4$ , entsteht unter den gleichen Bedingungen die *Säure*  $C_{48}H_{70}O_7$  (SHIMIZU, C. 1923. I. 454). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf *Dehydrocholsäure* bei 250° oder in HCl-haltigem Eg. entsteht eine  $\beta$ -*Dibenzaldehydrocholsäure*, welche sich von der früher von BORSCHKE u. FRANK (C. 1924. II. 2051) durch Einw. von  $C_6H_5CHO$  auf *Desoxycholsäure* bei Ggw. von Alkali erhaltenen  $\alpha$ -*Dibenzaldehydrocholsäure* unterscheidet. An ihrer Bldg. scheinen aber auch wieder die beiden Methylengruppen des Ringes I beteiligt zu sein, denn *Biliansäure*, in welcher dieser Ring aufgespalten ist, liefert keine Dibenzalverb. — *Anhydrodehydrocholsäure*,  $C_{48}H_{66}O_9$  (I oder II), flache, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 309—310°, wenig



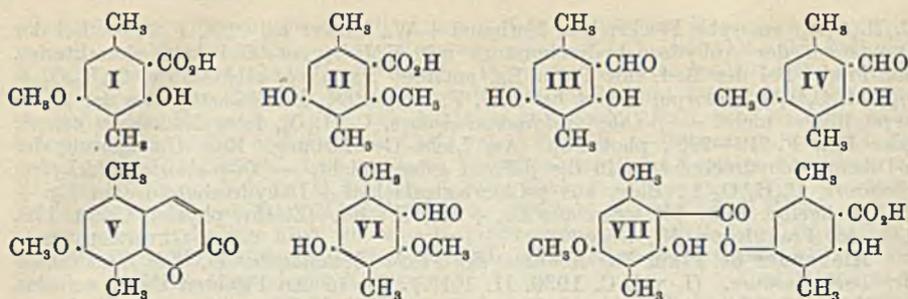
l. in A., Ä., Aceton u. Essigester, ll. in sd. Eg. — *Dimethylester*,  $C_{50}H_{70}O_9$ , an den Enden zugespitzte Nadelchen aus sd. Methanol, F. 265°. — *Pentoxim des Dimethylesters*,

$C_{50}H_{75}O_9N_5$ , amorphe Flocken aus Methanol + W., sintert bei  $210^\circ$ , F.  $229^\circ$ . Bei der Oxydation der Anhydrodehydrocholsäure mit  $KMnO_4$  entstand kein charakterist. Rk.-Prod. Bei der Red. mit Pt in Eg. entsteht *Pentaoxydicholansäure*,  $C_{48}H_{78}O_9 + \frac{1}{2}$  Mol.  $C_2H_4O_2$ , amorph, sintert bei  $220^\circ$ , F.  $245-246^\circ$ . Der *Dimethylester* der Säure krystallisiert nicht. —  $\beta$ -*Dibenzaldehydrocholsäure*,  $C_{35}H_{42}O_5$ , feine Nadelchen aus A. oder Eg., F.  $219-220^\circ$ , phototrop. Am Licht Gelbfärbung. Eine Umlagerung der  $\alpha$ -Dibenzaldehydrocholsäure in die  $\beta$ -Form gelang nicht. — *Di-p-chlorbenzaldehydrocholsäure*,  $C_{35}H_{40}O_5Cl_2$ , Bldg. aus p-Chlorbenzaldehyd + Dehydrocholsäure in Eg. + HCl, hellgelbe, mkr. Blättchen aus Eg. + W., F.  $249^\circ$ . (Ztschr. physiol. Chem. 178. 148—55. Frankfurt a. M., Univ.)

GUGGENHEIM.

Alexander St. Pfau, *Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. II. Die Konstitution der Barbatinsäure.* (I. vgl. C. 1926. II. 1019.) Die in den Flechten *Usnea ceratina* u. *Rhizocarpon geographicum* entdeckte *Barbatinsäure* (Rhizoninsäure),  $C_{19}H_{20}O_7$ , ist nach HESSE eine depsidartige Verb. aus *Rhizoninsäure* ( $\beta$ -Orcincarbon säuremonomethyläther, I oder II) u.  $\beta$ -Orcincarbon säure. SONN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 2589) hat Rhizoninsäure aus  $\beta$ -Orcinmonomethyläther durch Einführung der Aldehydgruppe nach GATTERMANN u. folgende Oxydation synthetisiert u. ihr daraufhin Formel II erteilt, weil er annehmen mußte, daß die Aldehydgruppe in p-Stellung zum OH tritt. Später hat NAKAO (C. 1925. II. 1768) aus der Flechte *Ramalina dilacerata* ebenfalls eine Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  mit den Eigg. der Rhizoninsäure erhalten, fand jedoch F.  $210^\circ$  statt  $186^\circ$ , gab derselben daher Formel I u. nannte sie *Isorhizoninsäure*. Vf. hat aus den flüchtigen Bestandteilen der Flechte *Evernia prunastri* eine Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  isoliert, welche violette  $FeCl_3$ -Rk. geb. u. leicht  $CO_2$  abspaltete. Als F. fand er auf dem Bloc ca.  $235^\circ$ , im Röhrcchen bei raschem Erhitzen  $210-211^\circ$ , nach kurzem Erhitzen auf  $190^\circ$  bereits  $195^\circ$ . Dieselben Schmelzerscheinungen zeigte eine aus Barbatinsäure (Originalpräparat) dargestellte Rhizoninsäure. Noch sicherer gelingt die Identifizierung mittels der Methylester (F.  $95^\circ$ ). Die Säuren  $C_{10}H_{12}O_4$  aus sämtlichen genannten Flechten sind daher ident. *Isorhizoninsäure* ist vorläufig zu streichen. — Formel II war wenig wahrscheinlich, weil Säuren dieser Konst. in der Natur nicht aufgefunden worden sind. Außerdem sind neuerdings Fälle von o-Oxyaldehyden geführt hat. Formel I konnte wie folgt bewiesen werden: Erstens liefert  $\beta$ -Orcincarbon säuremethylester mit  $(CH_3)_2SO_4$  neben dem völlig methylierten Prod. nur einen Monomethyläther, welchen man wohl als den Methylester von I ansprechen darf, da das andere OH ster. gehindert ist. Dasselbe Verb. entsteht durch Veresterung der Rhizoninsäure. Zweitens ließ sich zeigen, daß dem SONNSchen *Rhizoninaldehyd* Formel IV zukommt. Derselbe wurde auf 2 Wegen synthetisiert: durch Methylierung des nach dem Verf. von DIMROTH u. ZOEPRITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 993) dargestellten  $\beta$ -Orcylaldehyds (III) u. aus  $\beta$ -Orcinmonomethyläther nach dem von ADAMS u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 1189) vereinfachten GATTERMANNschen Verf. Schon die erstere Synthese spricht aus ster. Gründen (wie oben) für Formel IV, welche auch durch die Wasserdampflichkeit u. die violette  $FeCl_3$ -Rk. gestützt ist. Endgültig bewiesen wurde sie durch Überführung des Aldehyds in das *Cumarinderiv.* V. — Neben IV bilden sich bei der GATTERMANNschen Synthese 5—6% *Isorhizoninaldehyd* (VI), welcher mit W.-Dampf nicht flüchtig ist u. keine  $FeCl_3$ -Färbung gibt. Es ist dies wohl der erste Fall, in dem die GATTERMANNsche Synthese fast ausschließlich zum o-Oxyaldehyd führt. — Zur Ergänzung wurde die Synthese auch beim *Orcinmonomethyläther* durchgeführt. Hier entstanden 74% p- u. 26% o-Oxyaldehyd. — Folgender Zusammenhang zwischen Geruch u. Konst. ist zu erkennen: IV, der Methylester von I,  $\beta$ -Orcinmonomethyläther u. V sind geruchlos; *Everninaldehyd*, *Everninsäuremethylester* (Sparassol), *Orcinmonomethyläther* u. *5-Methylumbelliferonmethylester* riechen deutlich; p-Methoxysalicylaldehyd, p-Methoxysalicylsäuremethylester (Primulacampher), *Resorcinmonomethyläther* u. *Umbelliferonmethylester* riechen stark. o- u. m-ständige Alkyle schwächen den Geruch. — Für die Barbatinsäure ergibt sich Konst. VII aus folgenden Tatsachen: Bei längerem Kochen der Säure mit A. entstehen  $\beta$ -Orcin u. der Äthylester von I. Also greift das  $CO_2H$  von I in ein OH der  $\beta$ -Orcincarbon säure ein, u. zwar in das p-ständige, wie aus der Violettfärbung mit  $FeCl_3$  folgt. Barbatinsäure ist also ein Homologes der *Everninsäure*.

Versuche. (Teilweise mit Alfred Ofner.) *Rhizoninsäure*,  $C_{10}H_{12}O_4$  (I). 1. Durch Dampfdest. eines alkoh. Auszugs von *Evernia prunastri*. 2. Aus VII [F. 191°



(bloc)] mit sd. 2%<sub>ig</sub>. Ba(OH)<sub>2</sub> (30 Min.), mit HCl fallen. Aus verd. A. oder W., F. ca. 235° (bloc). — *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. 1. Aus vorigem in 10%<sub>ig</sub>. Soda mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2. Lsg. von β-Orcincarbonsäuremethylester (aus Atranorin, 1. Mitt.) in 10%<sub>ig</sub>. NaOH bei 30—40° mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen. Nadeln aus A., F. 95°. — *Methyläthermethyl-ester*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Mutterlauge des vorigen (2. Verf.) verdunsten, mit NaOH waschen. Kp.<sub>10</sub> 161—163°. — *Methyläthersäure*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorigem mit alkoh. KOH. Prismen aus W. oder PAc., F. 104,5°. — *Äthylester*. 1. Aus I mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2. Aus VII mit sd. A. (15 Stdn.), mit Dampf dest. Nadeln aus A., F. 82°. — β-Orcylaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (III). β-Orcin, Formanilid u. POCl<sub>3</sub> in Ä. kurz kochen, nach längerem Stehen Ä. entfernen, mit 10%<sub>ig</sub>. NaOH kochen, Anilin extrahieren, mit Säure fallen. Aus verd. A. oder Eg., dann durch Vakuumsublimation federartige Krystalle, F. 163—164°. Mit FeCl<sub>3</sub> in A. purpurviolett. *Oxim*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus W., dann durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 224—225° (bloc), mit FeCl<sub>3</sub> in A. schieferblau, auf Zusatz von W. violett. *Semicarbazon*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 285° (Zers.), mit FeCl<sub>3</sub> in A. schiefer-schwarz, auf Zusatz von W. violettblau. — β-Orcinmonomethyläther, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. 1. I (aus dem Methylester mit sd. 10%<sub>ig</sub>. NaOH im H-Strom) mit etwas Cu-Pulver auf 200° erhitzen. 2. Aus p-Xylidin nach SONN (l. c.); bei der Diazotierung des Methoxyxylidins entsteht als Hauptprod. eine Verb. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, braunschwarze Nadeln, F. 136°, deren Filtrat verkocht wird. Kp.<sub>10</sub> 135—138°, Nadeln aus viel W., F. 67,5—68°. [Unter gleichem Namen haben HERZIG u. WENZEL eine Substanz von F. 118—121° beschrieben.] — *Rhizoninaldehyd* (IV). 1. III in 5%<sub>ig</sub>. Soda mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erwärmen, nach längerem Stehen NH<sub>4</sub>OH zugeben, ausäthern, III mit Soda entfernen, mit Dampf dest. 2. β-Orcinmonomethyläther in Bzl. mit Zn(CN)<sub>2</sub> versetzen, HCl einleiten, allmählich AlCl<sub>3</sub> zugeben, nach Stehen über Nacht mit Eiswasser zers., mit Dampf dest. 3. Aus β-Orcinmonomethyläther, Formanilid u. POCl<sub>3</sub> wie oben mit mäßiger Ausbeute. Nadeln aus verd. A., F. 136°. Mit FeCl<sub>3</sub> in A. dunkelbraunviolett, auf Zusatz von W. rotviolett. *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus viel W., dann durch Vakuumsublimation gelbliches Pulver, F. 188—189°, mit FeCl<sub>3</sub> violett. — *Isorhizoninaldehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (VI). Aus dem Rückstand der Dampfdest. von IV (2. Verf.). Aus W., dann durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 150—150,5°. — *5,8-Dimethylumbelliferonmethyläther*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (V). IV mit Acetanhydrid in Pyridin acetylieren, Acetylderiv. mit Bromessigester, Zn u. Spur J in Bzl. 3 Stdn. kochen, Bzl. abdest., mit alkoh. KOH kochen, nach Entfernung des A. ansäuern, ausäthern, IV mit Dampf abblasen. Aus viel W., dann durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 128—129°, in verd. A. blau fluoreszierend. — Orcinmonomethyläther mit Zn(CN)<sub>2</sub> u. AlCl<sub>3</sub> in Bzl. wie oben umgesetzt. Dampfdestillat liefert nach Isolierung mittels des Semicarbazons *Everninaldehyd*, Nadeln aus verd. CH<sub>3</sub>OH, F. 64°. Rückstand der Dampfdest. liefert *Isoverninaldehyd*, aus 50%<sub>ig</sub>. Essigsäure, F. 194—195°. (Helv. chim. Acta 11. 864—76. Genf-Vernier, Lab. d. Firma GIVAUDAN & CIE.)

LINDENBAUM.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Joseph Berkson und Louis B. Flexner, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Enzym und Substrat*. Die Änderung der Viscosität eines Gemisches von Gelatine u. Pankreas läßt sich darstellen durch die Gleichung  $v_t - v_w = (v_f - v_w) / [1 - (v_0 - v_f) / (v_0 - v_w) \cdot e^{-rt}]$ , in der  $v_t$  = Durchlaufzeit der Mischung,  $v_w$  = Durchlaufzeit von W.,  $v_0$  bzw.  $v_f$  Durchlaufzeit bei Beginn bzw. bei Beendigung der

Rk.,  $t$  = Beobachtungszeit u.  $r$  eine Konstante bedeutet. Gleichungen derselben Form können auch auf andere Enzymrkk. angewandt werden. Diese Gleichung läßt sich ableiten aus der Annahme einer dem Massenwirkungsgesetz gehorchenden bimolekularen Rk. zwischen Enzym u. Substrat. (Journ. gen. Physiol. 11. 433—55. Baltimore, John Hopkins Univ.)

HESSE.

**Sergius Morgulis und M. Beber**, *Studien über die Wirkung der Temperatur auf die Katalasereaktion. VI. Hitzeinaktivierung der Katalase bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.* (V. vgl. C. 1927. I. 2553.) Die Inaktivierung erfolgt langsam bei 50°, sehr schnell bei 55°, besonders bei  $p_H < 6,0$  u. etwas langsamer bei  $p_H = 7,0$ . Bei  $p_H = 4,5$  u. Temp. über 50° erfolgt augenblickliche Inaktivierung, während bei  $p_H = 8$  diese erst bei 63° eintritt. Bei 65° wird unabhängig vom  $p_H$  augenblickliche Inaktivierung beobachtet. (Journ. biol. Chemistry 77. 115—26. Omaha, Univ. von Nebraska.)

HESSE.

**Nelly Neuschwander**, *Enzymchemische Studien an Weizenmehlen.* Untersucht wurde die Entfärbung von Methylenblau (THUNBERG) sowie der Sauerstoffverbrauch nach der respirometr. Methode (BARCROFT-WARDBURG). Weizenmehl hat nur eine geringe Entfärbungsgeschwindigkeit, die durch Co-Zymase nur wenig gesteigert u. durch Zymophosphat eher verzögert wird; gleichzeitige Zugabe von Co-Zymase + Zymophosphat (Aktivator + H<sub>2</sub>-Donator) erhöht dagegen die Enzymtätigkeit stark. Der Geh. an Oxydo-Reduktionsenzymen wächst mit dem Ausmahlungsgrad. Die einzelnen Weizensorten zeigen erhebliche Unterschiede. (Biochem. Ztschr. 199. 445 bis 450. Stockholm, Univ.)

HESSE.

**Juda Hirsch Quastel und Walter Reginald Wooldridge**, *Einige Eigenschaften des dehydrogenisierenden Enzyms der Bakterien.* Das Enzym in B. coli, welches Milchsäure als H-Donator aktiviert, vermag spezif. Verb. zu adsorbieren, welche die Anordnung  $-\text{CO}-\text{COH}^x-$  bzw.  $-\text{CHOH}-\text{COH}^x$  haben, wobei H<sup>x</sup> der Verb. saure Eigg. erteilt. Das die Bernsteinsäure aktivierende Enzym (oder akt. Zentrum) adsorbiert Verb. mit der Struktur  $-\text{C}-\text{CH}-\text{COOH}$  oder  $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Glucose als H-Donator wird nicht gehemmt durch Ggw. von Oxalsäure oder Oxymalonsäure. Die Red. von Methylenblau durch Glucose in Ggw. von Bakterien ist daher unabhängig von intermediärer Bldg. von Milchsäure. Toluol wirkt auf B. coli so, daß die Wrkg. auf manche Substanzen, welche von einem „akt. Zentrum“ adsorbiert werden, ausgeschaltet wird. Alle Beobachtungen stützen die frühere Theorie der Existenz eines „akt. Zentrums“. (Biochemical Journ. 22. 689—702. Cambridge, Biochem. Labor.)

HESSE.

**Hans v. Euler und Karl Myrbäck**, *Co-Zymase.* XV. (XIV. vgl. C. 1927. II. 2610.) Es wird berichtet über weitere Verss. zur Reinigung der Co-Zymase, wobei ein Präparat von A Co = 83 000 erhalten wurde. Sehr reine Präparate von A Co = 70 000 ± 10 000 weisen folgende Analysenwerte auf: N = 15,29 u. 15,45%, C = 39,22%, 39,27%, 38,78%, H = 5,40%, 5,36%, 5,00%, S = etwa 0,5%. Bei den Reinigungsverss. konnte Adenylthiomethylpentose isoliert werden. — Die reinsten Co-Zymasepräparate bestehen zum größten Teil (90%) aus einem Stoff, der aus Adenin nebst einem N-freien Rest vom Äquivalentgewicht etwa 350 besteht. Der Rest liefert bei Säurebest. etwas Furfurol. Die Zus. des Präparates entspricht annähernd der eines Nucleotids. — Co-Zymase ist erstaunlich stabil gegen oxydierende Einflüsse. Durchleiten eines Luftstromes bei 25° für 24 Stdn. bei  $p_H = 4$  bzw. 7 schädigt nicht. Permanganat ist in saurer Lsg. bei Zimmertemp. ohne Wrkg.; in alkal. Lsg. tritt möglicherweise langsame Zerstörung ein. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 237—47. Stockholm, Univ.)

HESSE.

**Karl Myrbäck**, *Die Co-Zymase und ihre Bestimmung.* Für das Zustandekommen der Gärung ist notwendig: das Enzymsystem (Apo-Zymase nach NEUBERG); anorgan. Phosphat (HARDEN); kleine Mengen Hexosediphosphat (MEYERHOF); Co-Zymase (HARDEN); passende Acidität soll innegehalten werden (EULER). Für die quantitative Messung der Gärungsgeschwindigkeit ist es notwendig, die Verss. bei konstanter Temp. auszuführen und die Gärungsgefäße zu schütteln, da sonst das CO<sub>2</sub> unter Umständen sehr unregelmäßig abgegeben werden kann. Zu verwerfen sind App., bei denen sich das ohne Schütteln abgegebene CO<sub>2</sub> direkt über der in einem Eudiometer befindlichen gärenden Lsg. sammelt. An der Existenz der zellfreien Gärung wird gegenüber den Verss. von KOSTYSCHEW u. Mitarbeitern (C. 1927. II. 2073) festgehalten. Es wurden die genannten einzelnen Faktoren der Gärung nochmals überprüft u. insbesondere noch einmal die Existenz der Co-Zymase nachgewiesen.

Insbesondere setzen sich die Vff. mit der Dissertation von STRUYK (Delft 1918) auseinander. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 168—69. Stockholm, Univ.) HESSE.

**Carl Oppenheimer**, *Die biologische Oxydation und das Warburgsche Atmungsferment*. Zusammenfassung der Arbeiten von WARBURG, WIELAND u. a. (Chem.-Ztg. 52. 709—11. Berlin.) HESSE.

**L. R. Johnson** und **A. Wormald**, *Kaliumrhodanid und die diastatische Wirkung von Speichel und Pflanzendiastasen*. Speichelamylase wird durch KCNS auch in den Konzz., wie sie im Speichel vorliegen, aktiviert. Die Wrkg. ist besonders deutlich bei der Stärkespaltung, während bei Glykogen- oder Dextrinspaltung der Einfluß von KCNS auch in Ggw. von NaCl sehr viel geringer, aber deutlich wahrnehmbar ist. Es wird stets nur die Anfangsgeschwindigkeit beschleunigt. Der stimulierende Einfluß von KCNS auf das Keimen von Kartoffeln u. Gerste scheint mit der Wrkg. des Salzes auf die diastat. Wrkg. zusammenzuhängen. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 1. 318—23. Leeds, Univ.) HESSE.

**Holger Erdtman**, *Über Nierenphosphatase und ihre Aktivierung*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1782.) Nierenphosphatase scheint auch nach Abtrennung des Aktivators eine gewisse Wirksamkeit zu behalten. — Die Rk.-Konstante der Phosphatasewrkg. wird durch Aktivator (Fleischextrakt) verändert u. die Spaltung nähert sich einer Rk. erster Ordnung. — Es zeigt sich, daß die Wrkg. des Aktivators weder in einer Schutzwrgk. besteht, noch eine Hemmung des Enzyms durch das entstehende Phosphat verhindert, sondern daß der Enzym-Aktivator-Komplex von Phosphat weniger gehemmt wird als das Enzym allein. Die Affinität des Aktivators zum Enzym ist also größer als zum Phosphat, u. die Affinität zwischen der Enzym-Aktivator-Verb. u. dem Phosphat ist klein oder gleich Null. Der Aktivator wirkt also als eine Art Puffer gegen das Phosphat. — Die Spaltung von Zymophosphat (weitgehend gereinigt) wird nicht so stark aktiviert wie die Spaltung von Glycerophosphat, was wohl auf kleine Beimengungen von Aktivator im Zymophosphat zurückzuführen ist. — Aus Analysen des Aktivators u. aus vergleichenden Aktivierungsverss. scheint sich der Aktivator als Magnesiumsulfat zu ergeben. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 211 bis 220.) HESSE.

**Holger Erdtman**, *Über Nierenphosphatase*. III. (II vgl. vorst. Ref.) Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Aktivierung der Phosphatase durch Fleischextrakt nicht nur durch Mg-Salze, sondern auch durch andere Stoffe bedingt ist. — Es werden Verss. zur Reinigung der Nierenphosphatase beschrieben. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 231—36. Stockholm, Univ.) HESSE.

**Richard Truszkowski**, *Struktur und Enzymreaktionen*. IV. *Das System Glykogen-Amylase-Lipide*. (III. vgl. C. 1928. I. 3081.) Amylase (MERCK) wird von Lipoiden zu 67% adsorbiert u. kann quantitativ durch Propyl- oder Butylalkohol, teilweise durch Glykogen u. kaum durch W. eluiert werden. Glykogen wird nicht von Lipoiden adsorbiert. Zusatz von Lipoiden zum System Glykogen-Amylase hemmt die Hydrolyse. Amylase wird an Lipoiden in unwirksamer Form adsorbiert u. kann wieder wirksam eluiert werden. — Es wird erörtert, daß die bei Ggw. von A. erhöhte Sekretion der Amylase aus Speicheldrüsen durch diese Befunde erklärt werden könnte. (Biochemical Journ. 22. 767—72.) HESSE.

**Stanislaus John Przylecki**, **Wenceslaus Giedroyć** und **Ernest Alexander Sym**, *Struktur und Enzymreaktionen*, V u. VI. *Die Systeme Glucose-Enzym und Ester-Katalysator*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die theoret. Erörterungen eignen sich nicht zur Wiedergabe in einem kurzen Ref. u. müssen im Original nachgelesen werden. (Biochemical Journ. 22. 811—25. Warschau, Univ.) HESSE.

Die Methodik der Fermente. Hrg. von Carl Oppenheimer u. Ludwig Pincussen. Lfg. 4. (7 S., S. 945—1264.) Leipzig: G. Thieme 1928. 4°. = Oppenheimer: Die Fermente u. ihre Wirkgn. 5. Aufl. Bd. 3. M. 28.—

## E., Pflanzenchemie.

**Achille Cremonini**, *Untersuchungen über die Früchte von „Schinus Mollis“*. Vorl. Mitt. Vf. untersucht die reifen Früchte von „Schinus Mollis“, eines im südlichen Italien vorkommenden Baumes, der auch unter dem Namen *falscher, roter oder peruvianischer Pfeffer* bekannt ist. Die Früchte werden zunächst mit sd. A. versetzt u. 1/2 Stde. in Ggw. von Ca-Carbonat (zur Neutralisierung der sich bildenden Säuren) gekocht. Durch Dest. der getrockneten u. in Stücke geschnittenen Frucht mit W.-Dampf

wird das äth. Öl A gewonnen. Der Rückstand wird so lange mit w. W. gewaschen, bis dieses letztere FEHLING-Lsg. nicht mehr reduziert. Der zuckerhaltigen Lösung B wird, um jegliche Spaltung zu vermeiden, ein wenig Toluol zugesetzt. Der Rückstand von B wird mit warmem A. extrahiert, Lsg. C. — Das durch Waschen mit 10%ig. KOH von phenol. Substanzen befreite u. getrocknete äth. Öl A ist eine bewegliche, lichtbrechende Fl., die in A. u. A. l. ist, u. deren Geruch an den des Terpentins u. des gewöhnlichen Pfeffers erinnert. Bei der fraktionierten Destillation findet Vf. in der Fraktion 165—175°  $\beta$ -Phellandren (Nachweis durch die Nitrosoverb., F. 105 bis 106°) u. Pinen (Chlorhydrat, F. 131—132°), in der Fraktion 175—185° außer diesen beiden Verbb. *Transterpin* vom F. 158—160°, das sich nach Durchleiten eines HCl-Stromes durch die mit wenig A. versetzte Lsg. nach etwa einem Monat in farblosen Prismen ausscheidet. Starker Geruch dieser Fraktion nach Limonen, das jedoch nicht isoliert werden kann. Die dritte Fraktion 185—200° wird wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht. Der phenol. Extrakt der Fraktion I enthält *Carvacrol*. — Die Lsg. B wird mit bas. Pb-Acetat versetzt u. nach Fällen des überschüssigen Bleis durch H<sub>2</sub>S mehrmals mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Extrakt enthält eine in A. l., in Prismen kristallisierende, N-freie Substanz von starkem Mentholgeruch. Aus der essigsäuren Lsg. braune, linksdrehende Zuckermasse. Wird deren wss. Lsg. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, so zeigt sie im Polarimeter Rechtsdrehung. Vf. vermutet, daß die ursprüngliche Substanz ein *Glucosid* oder *Polysaccharid* ist, das durch Hydrolyse in Hexosen gespalten wird. Fructose u. Mannose können nicht nachgewiesen werden, doch enthält die angesäuerte Lsg. *d-Glucose* (Nachweis durch ihr Phenylsazon, F. 210°). — Der alkoh. Extrakt C hinterläßt ein rotgelbes, harziges Prod., das neutral reagiert u. einen leicht arom. Geruch hat, unl. in W., wl. in Alkalien u. organ. Lösungsm. ist. Es enthält keinen N. Nach Reinigung durch Lösen in KOH u. Wiederausfällen mit HCl schmilzt es bei 102°. (Annali Chim. appl. 18. 361—65. Bari, Univ.) BENCK.

S. Fachini und G. Dorta, *Die chemische Zusammensetzung des Öles in Beziehung zum morphologischen und physiologischen Charakter der Pflanze*. Die krit. Sichtung des Schrifttums zeigt, daß man aus gewissen Kennzahlen des Öles auf den Reifezustand u. die Erntezeit, aus gewissen charakterist. Inhaltsstoffen auf die Zugehörigkeit zu bestimmten Pflanzenfamilien wichtige Rückschlüsse machen kann. (Giorn. Chim. ind. appl. 10. 460—62. Mailand.) GRIMME.

Marguerite Henrici, *Der Chlorophyllgehalt von Bechuanalandgräsern*. Der Chlorophyllgehalt der untersuchten Gräser war nicht konstant, sondern fiel von einem relativ hohen Werte im Jugendstadium mit fortschreitender Entw. u. steigender Dürre, um bei Regen wieder anzusteigen. Hohe Nachttemp. wirkt erhöhend, hohe Tagestemp. erniedrigend bei gleichbleibender Bodenfeuchtigkeit. (Dpt. of agriculture. Union of South Africa 1927. 259—71. Sep.) GRIMME.

Nugehalli Narayana und Roland V. Norris, *Untersuchungen über die Proteine von indischen Nahrungsmitteln*. I. *Die Proteine von Ragi (Eleusine coracana): Eleusinin, das alkohollösliche Protein*. Eleusine coracana, „Ragi“, ist das Hauptgetreide des Staates Mysore. Der Nährwert ist dem von Weizen gleich, höher als von Reis. Der N-Geh. beträgt 1,1—1,7%, der Proteingeh. 6—11%. Durch Extraktion der geruchlosen Körner mit 70%ig. A., einengen des gelben Filtrats unter Vakuum bei weniger als 45° erhält man ein lederartiges Rohprolamin, welches nach dem Trocknen u. Entfetten durch Extraktion mit Ä. 13,9% N enthält. Durch geeignete Reinigungsmethoden läßt sich der N-Geh. auf 15,9% steigern. Das so erhaltene *Eleusinin* gibt die üblichen Proteinrkk. u. enthält Tyrosin u. Tryptophan. Es ist P-frei. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 91—95. Bangalore.) GRIMME.

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

N. I. Middleton, *Der Einfluß von ionisierter Luft auf den Atmungsverlauf bei Gerstenkeimpflanzen*. Wechselweise einstündige Behandlung von Gerstenkeimpflanzen mit gewöhnlicher u. durch Polonium ionisierter Luft zeigte ausgesprochene Atmungssteigerung bei letzterer. Größte Steigerung 29,11 ± 5,62%. Mit der Steigerung läuft eine Verringerung der Ionisierung parallel. (Annals of Botany 41 [1927]. 345—56. London, Sep.) GRIMME.

Kurt Mothes, *Die Wirkung des Wassermangels auf den Eiweißumsatz in höheren Pflanzen*. Wassermangel bewirkt zunächst Welken der unteren, älteren Blätter, während die jüngeren oberen turgeszent bleiben. Hierbei wandert nicht nur W. sondern auch l. Stoffe, vor allem abgebautes Reserveeweiß in Form von Asparagin u. Glutamin

aus den unteren Blättern in die oberen. Die Saugwrkg. des oberen Pflanzenteils erstreckt sich somit nicht nur auf W., sondern vor allem auch auf osmot. wirksame Substanz. Bei plötzlicher u. starker Abgabe von W. beobachtet man die gleichen Verhältnisse, wenn auch nicht so stark in den jüngsten Blättern. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 46. 59—67. Halle a. S.) GRIMME.

**S. Ranganathan, jr., Kohlenhydratveränderungen während des Reifens von Bananen.** Extrakte von Bananen in verschiedenen Reifungsstadien zeigten keine diastat. Wrkg., wirkten nicht amyloplast. Die negative Wrkg. ist nicht durch den nachgewiesenen Tanningeh. bedingt. Die Umwandlung von Stärke in Zucker während der Reifung ist abhängig vom O<sub>2</sub>-Geh., trotzdem ist die Abwesenheit von Enzymen nicht bewiesen. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 80—83. Bangalore.) GRIMME.

**R. E. Brooks und John H. Mac Gillivray, Untersuchungen über die Qualität von Tomaten. II. Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Trockensubstanzgehalt der Frucht.** (I. vgl. Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 23. 208—15.) Mit steigender Bodenfeuchtigkeit (30, 50, 70%) steigt die Ernte u. die Größe der Früchte; spezif. Gewicht u. Trockensubstanz der Früchte nehmen jedoch ab. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 11. 389—93. Lafayette, Agric. Exp. Stat.) TRENEL.

**Carl Neuberg und Maria Kobel, Milchsäurebildung in Blättern grüner Pflanzen.** (Vgl. auch C. 1927. I. 3095.) Gärungsverss. mit Blätterbrei von Buchen, Dahlien, Ginkgo biloba, Platanen, wildem Wein u. Wirsingkohl ergaben in allen Fällen die Vergärung von zugesetztem Methylglyoxalhydrat zu opt. inaktiver Milchsäure, wodurch die Anwesenheit einer *Ketonaldehydmutase* nachgewiesen ist. Die zur Vergärung nötige Zeit schwankte zwischen 18 Stdn. u. 4 Tagen. (Festschrift Stoklasa 1928. 269 bis 278. Sep.) GRIMME.

**L. Dienes, Unspezifische Aktivierung des alkohollöslichen Antigens des Tuberkelbacillus.** Während alkoh. Extrakte von Tuberkelbazillen nur durch in A. gel. Lecithin aktiviert werden können, werden anders bereitete Antigene auch durch wss. Suspensionen aktiviert. Bei Zusatz des alkoh. gel. Lecithins besteht ein deutliches Optimum bei 0,002—0,004 mg. Von anderen Lipoiden wirkte nur „petrolatum jelly“ in schwachem Maße aktivierend. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1926]. 25—26. Sep. Asheville, Von Ruck Lab.) SCHNITZER.

**Esmond R. Long und Lucy L. Finner, Die Beziehung von Glycerin in Kulturen zum Wachstum und zu der chemischen Zusammensetzung von Tuberkelbacillen.** Steigert man den Glyceringeh. von 0,5 auf 12,5%, so wird die Ausbeute an getrockneten Bacillen verzehnfacht u. das Trockengewicht an Lipin 2 $\frac{1}{2}$ -mal so groß. Letzteres wird nur wenig größer, wenn der Glyceringeh. von 0,5 auf 5% steigt, welche Konz. gewöhnlich zur Kultivierung des Bacillus benutzt wird. (Amer. Rev. of Tuberculosis 16 [1927]. 523—29. Sep. Chicago, Univ.) ENGEL.

**C. Bidault und Aoh. Urbain, Wirkung von neutralem o-Oxychinolinsulfat auf den Tuberkelbacillus.** Neutrales o-Oxychinolinsulfat hat eine sehr starke hemmende Wrkg. auf den Tuberkelbacillus. In einer Glycerinkultur die 1:200 000 dieser Substanz enthält, tritt keine Entw. des Bacillus ein. Die Virulenz des KOCHSchen Bacillus, der 6 Wochen in Kontakt mit Chinosollsgg. geblieben ist, verschwindet vollkommen in Lsgg. von 1:500 bis 1:1000, sie ist abgeschwächt in solchen von 1:5000. (Compt. rend. Soc. Biol. 99. 461—64.) REWALD.

**J. Bordas und P.-H. Joesse, Über die Reduktionskraft der Pilze der Gattung Fusarium und Verticillium, Parasiten der Gefäße des Holzes.** Vff. impften Nährlsgg. aus 10 g Kaliumnitrat, 5 g Kaliumphosphat, 2,5 g Magnesiumsulfat, 50 g Rohrzucker, 1000 ccm dest. W., 5 ccm Methylenblaulsg. (0,125%ig) mit den folgenden Pilzen, um ihre Reduktionskraft festzustellen. *Fusarium eumartii* entfärbte Methylenblau in 3 Tagen; Farbumschlag ins Grüne, später völlig entfärbt. *Fusarium vasinfectum* gab gleichfalls nach 3 Tagen Farbumschlag; die grüne Färbung war nach 1 Monat noch nicht völlig verschwunden. *Verticillium albo-atrum*, *V. Dahliae*, *V. Lycopersici*, ein *Verticillium* unbekannter Art, von einem eingehenden Pfirsichbaum isoliert, gaben sämtlich nach 5 Tagen Umschlag nach Grün u. waren nach 1 Monat völlig entfärbt. *Polyporus fulvus* u. *Stereum hirsutum* var. *neator* gaben nach 10 Tagen Umschlag ins Lila durch sekundäre Reoxydation. *Schizophyllum commune* gab keine merkbare Rk. *Fusarium* u. *Verticillium* scheinen demnach auf die Kulturfl. eine recht energ. Red.-Wrkg. auszuüben. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 574—76.) ENGEL.

**Vera Lester, Untersuchung über lactoseverägende Dysenteriebazillen.** (Sonnes Gruppe III.) Die Unterss. ergaben, daß die zur Gruppe III — SONNE — gehörenden

Dysenteriebacillen sich sowohl serolog., als biochem. von den anderen Gruppen unterscheiden lassen. Die biochem. Unterschiede sind jedoch bedeutend charakteristischer, so daß Vf. die Diagnose vor allem auf die Gärprobe aufgebaut sehen will. (Acta pathologica et microbiologica Scandinavica 3 [1926]. 696—710. Sep.) GRIMME.

**N. Ishiyama**, *Über die Bindungsverhältnisse der Nucleinsäure in der Hefe.* Aus den Verss. ergibt sich, daß in Hefe kein protaminähnlicher Körper vorhanden ist, u. daß die Bindungsverhältnisse der Hefenucleinsäure wesentlich anders sind als diejenigen in den Fischspermen oder in den Kernen der Thymusdrüse. Über die Art der Bindungen kann nichts gesagt werden. (Ztschr. physiol. Chem. 177. 295—97. Berlin, Univ.) HESSE.

**Masakazu Yamada**, *Über den Ursprung der Aldehyde in Gärungserzeugnissen. I. Acetaldehyd.* Der Acetaldehyd, der bei der alkoh. Gärung von Zucker als Nebenprod. entsteht, stammt zum größten Teil von der sekundären Oxydation des A. Die Umstände, die die Bldg. des Acetaldehyds beeinflussen, sind die Art u. Menge der Mikroben, die Temp., die Zuckerkonz., das Alter der Kultur u. die Lüftung. Die Anstellung der Verss. (Acetaldehydbldg. bei der alkoh. Gärung von Zucker u. bei der Oxydation von A. durch Mikroben) u. ihre Ergebnisse werden besprochen (vgl. nachf. Ref.) (Bull. of the agricult. chem. Soc. of Japan 3 [1927]. 76—80. Sep.) RÜHLE.

**Masakazu Yamada**, *Über den Ursprung der Aldehyde in Gärungserzeugnissen. II. Oxydation von Alkoholen durch Mikroben.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. versuchte Alkohole mittels 2 Arten Hefe zu oxydieren u. erhielt aus den entsprechenden Alkoholen Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl- u. Isovaleraldehyd u. Aceton aus Isopropylalkohol. Die Schwierigkeit der Oxydation scheint umgekehrt proportional der Löslichkeit des Alkohols in W. zu sein. Weiter wurde beobachtet, daß Sakehefe A. bis zu Essigsäure oxydieren kann u. daß Essigsäurebakterien Propylalkohol bis zu Propionsäure über Propylaldehyd oxydieren können. (Bull. of the agricult. chem. Soc. of Japan 3 [1927]. 80—83. Sep.) RÜHLE.

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

**E. Barral und Ph. Barral**, *Calciumgehalt der Kaninchenorgane.* Der mittlere Ca-Geh. von Niere, Lunge, Leber, Herz, Muskel, Blut bei Kaninchen wurde bestimmt. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 519—20. Lyon, Analyt.-chem. u. allgemein patholog. Labor. d. medicin. Fakultät.) REWALD.

**A. Cade und Ph. Barral**, *Vergrößerung des Calciumgehalts in den Kaninchenorganen bei Tieren, die einer Naphthalinfütterung unterworfen waren.* Wenn auch der Geh. der Kaninchenorgane an Ca selbst sehr schwankend ist, so scheint doch eine Vergrößerung der Ca-Mengen nach Naphthalinfütterung eingetreten zu sein. Eine bemerkenswerte histol. Veränderung trat nicht ein. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 520—22.) REWALD.

**Kiyoshi Morizawa**, *Über die Extraktivstoffe von Oktopus Oktopodia.* Nach näher beschriebener Verf. konnten isoliert u. identifiziert werden Guanin, Adenin, Hypoxanthin, Xanthin, Histidin, Guanidin, *Oktopin* (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>), dessen Pikrat, lange gelbe Nadeln ohne Krystallwasser F. 225° hat. Die Lsg. der freien Base ist gegen Lackmus stark alkal., wird durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Ammoniummolybdat, HgCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>6</sub> u. AuCl<sub>4</sub> nicht, wohl aber durch Phosphorwolframsäure, AgNO<sub>3</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub> gefällt. Lsg. der Base in HCl dreht stark rechts. Das Pikrolonat bildet mkr. kleine gelbe Nadeln ohne Krystallwasser, wl. in k. W., l. in h. W., F. 234°. Ferner wurden nachgewiesen Cytosin, Carnitin, Betain, Taurin, Milchsäure, Kreatinin, d-Alanin. (Acta Scholae medicinalis 9 [1927]. 285—98. Sep.) GRIMME.

**Kiyoshi Morizawa**, *Die Hydrolyse der Oktopusmuskeln.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrolyse von Oktopusmuskeln wurden Tyrosin, Glykokoll, d-Alanin, d-Valin, l-Leucin, l-Prolin, Glutaminsäure, Phenylalanin u. Tryptophan festgestellt. Zum Nachweis von Tryptophan wurden 300 g getrocknete Oktopusmuskeln in 3 l Chlf.-W. nach Zusatz von 12 g Pankreatin 10 Tage lang bei 37° digeriert. Kolieren, Kolat schwach mit Essigsäure ansäuern, aufkochen u. filtrieren. Filtrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 5% versetzen, mit 10%ig. Lsg. von HgSO<sub>4</sub> in 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausfällen, Nd. nach 24 Stdn. abfiltrieren, in W. suspendieren u. mit H<sub>2</sub>S zers. Filtrat gibt Tryptophanrk. (Acta Scholae medicinalis 9 [1927]. 299—302. Sep.) GRIMME.

**Ch. Dhéré und Chr. Baumeler**, *Über Rufin, das Hauptpigment von Arion Rufas.* Das rote Pigment befindet sich nur in der Epidermis. Zur Darst. werden die jungen

bis einige Tage alten Schnecken gut gewaschen u. mit Ä.-haltigem H<sub>2</sub>O leicht anästhetisiert. Dann werden die Tiere auf den Rücken gelegt u. mit einem Messer die rote Epidermis herauspräpariert. Diese Epidermis wird dann sofort entweder mit absol. Ä. oder mit H<sub>2</sub>O, das 3—5% Eg. enthält, behandelt. In beiden Fällen erhält man eine orange-rote Fl. Hieraus konnte das Pigment bisher nicht in kristallisierter Form erhalten werden, sondern nur in Globuliten. Hinzufügen von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt die alkoh. Lsg. noch mehr. Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt Umschlag in Wiesengrün. Neutralisieren mit Alkali in schwacher Lsg. bewirkt Färbung ins Violette. Mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt Entfärbung ein, die durch O-Zufuhr aufgehoben wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 492—96. Freiburg [Schweiz], Physiolog. Inst.)

REWALD.

**Concettina Scordia**, *Über das Vorhandensein von Melaninpigment bei narbenförmigen Neubildungen der Dekapoden-Krustentiere und eines Alcionarius*. Das Melanin absorbiert alle strahlende Energie u. setzt sie in Wärme um, welche die kinet. Aktivität der Gewebszelle anregt u. den Vernarbungsprozeß begünstigt u. evtl. bis zur Regeneration bringt. (Boll. dell'Istituto zoologico della R. Università di Messina 1927. 11 Seiten Sep.)

OTT.

**L. und M. Lapicque**, *Zur Kenntnis des Curare*. Die Natur des Curare ist bisher nicht aufgeklärt, man weiß noch nicht einmal, ob es pflanzlichen oder tier. Ursprungs bzw. gemischten Ursprungs ist. Unterss. in Brasilien haben das Rätsel auch bisher nicht aufklären können. Es ist notwendig, die Bereitung des Curare aufzuklären, ehe die Kenntnis hiervon, die die Eingeborenen noch besitzen, ganz aufhört. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 486—88.)

REWALD.

**Marcelle Lapicque und Catherine Veil**, *Vergleich der toxischen Wirkung verschiedener Curarearten*. Es wurden vier verschiedene Curarearten untersucht, die sich bis auf eine als sehr wirksam erwiesen. Diese Sorten entstammten in verschiedenen Gefäßen befindlichen Mustern, die noch von dem Kaiser DON PEDRO von Brasilien den französ. Museen geschenkt waren. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 488 bis 490.)

REWALD.

**Maurice Renaud**, *Neutralisationsvermögen der Seifen für Cobragift („Gift — Kryptotoxin“)*. Cobragift verbindet sich infolge seiner biolog. Eig. mit den Diastasen u. bildet in H<sub>2</sub>O eine kolloidale Lsg. Unter dem Einfluß von Seifen verliert es seine tox. Wrkkg. u. man kann einem Kaninchen unbeschadet eine 400 g Mischung injizieren, die einer Dosis von 40 tödlichen Einheiten entspricht. Die Einw. der Seifen auf Cobragift vollzieht sich viel langsamer wie bei Tetanus-, Diphtherie- u. Colibacillusgift; erst nach 4—6 Tagen ist die Giftigkeit prakt. aufgehoben. Die experimentelle Immunisierung durch das „Gift-Kryptotoxin“ ist möglich ebenso wie bei den Mikrokryptotoxinen. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 496—98. Epidemiolog. Labor. du Collège de France.)

REWALD.

### E. Tierphysiologie,

**Fritz Laquer**, *Über den gegenwärtigen Stand der Hormonforschung*. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1028—1033.)

WADEHN.

**Alfred Fröhlich**, *Kreislaufshormone*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wchschr. 78. 1186—87. Wien.)

FRANK.

**L. Randoin und H. Simonnet**, *Hormone und Vitamine. Eine neue Bezeichnung für die Vitamine*. Übersichtsreferat. Die eigentlichen Hormone werden als „Endhormone“, die Vitamine als „Exhormone“ bezeichnet. Die neue Bezeichnung wird begründet. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 745 bis 756.)

WADEHN.

**Ernst Laqueur und S. E. de Jongh**, *Über weibliches (Sexual-)Hormon, Menformon*. X. Mitt. *Weitere Erfahrungen über Wirkung oraler Gaben*. (IX. vgl. C. 1928. I. 2184.) Verss. an Mäusen u. Kaninchen. Mit dem weit gereinigten weiblichen (Sexual-)Hormon in der Form des *Menformons* (die Einheit in ca.  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$  mg per M.E.) lassen sich außer Brunst bei kastrierten Tieren, Wachstum unentwickelter weiblicher Genitalien, ferner antimaskuline Wrkkg. bei männlichen Tieren hervorrufen, u. endlich Mammawrkkg., d. h. Wachstum der Drüse u. Milchsekretion auch beim erwachsenen, intakten männlichen Tier, so daß man ein Junges anlegen konnte. In der Tatsache, daß die Wrkkgg. vom Zuführungswege unabhängig sind, kann ein Hinweis auf die Einheitlichkeit des Hormons gesehen werden. Die therapeut. Bedeutung oraler Gaben für sämtliche Wrkkgg. des Menformons wird erwähnt. (Klin. Wchschr. 7. 1851—53. Amsterdam, Univ.)

FRANK.

**Lutz Horneffer**, *Die hormonale Sterilisierung weiblicher Tiere*. Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. 7. 1845—48. Gießen, Univ.)

FRANK.

**Ladislaus Takács**, *Untersuchungen über die Wirkung der adrenalinähnlichen Alkaloide: Ephedrin und Ephetonin*. Die auch peroral unvermindert wirksamen Alkaloide Ephedrin u. Ephetonin erhöhen ähnlich wie Adrenalin den Blutdruck. Die Blutdruckerhöhung dauert viel länger als die durch Adrenalin verursachte u. ist eine Folge der Gefäßkontraktion, die durch die Reizung der peripheren sympath. Nervenendigungen bedingt ist. Ephedrin u. Ephetonin wirken nicht nur auf den Sympathicus, sondern in höheren Dosen auch auf den Parasympathicus reizend. Die Reizschwellen für Sympathicus u. Vagus liegen einander näher als beim Adrenalin, so daß es im Tiervers. am LANGENDORFFSchen Frischherzen nicht immer gelingt, die Grenze einzuhalten. Durch Ephedrin u. Ephetonin wird die Entleerung des Magens verzögert. Der Einfluß auf die Magensekretion ist vom Gleichgewichtszustand des vegetativen Nervensystems abhängig u. ermöglicht die Ermittlung einer Tonussteigerung des parasympath. Systems. Therapeut. wird Ephedrin u. Ephetonin mit Erfolg zur Kupierung u. Verhinderung bzw. Milderung der Asthmanfälle u. zur Behebung bronchit. Dyspnoe verwendet. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1375—78. Budapest, Univ.)

FRANK.

**Willy König**, *Schilddrüsenfunktion und Blutdruckwirkung des Adrenalins*. Wird Thyroxin gleichzeitig mit Adrenalin gespritzt, so ist eine Aktivierung der Adrenalinwrkg. weder am n., noch am schilddrüsenlosen Tier wahrzunehmen. Werden n. Tiere längere Zeit mit Thyroxin vorbehandelt, so ist die Adrenalinwrkg. nicht einheitlich verändert; wohl aber ist die Adrenalinwrkg. bei schilddrüsenlosen Tieren, die sonst sehr herabgesetzt ist, bei längerer Vorbehandlung mit Thyroxin fast bis zur Norm gesteigert. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 36—43. Münster, Pharmakol. Inst. Univ.)

WADEHN.

**Hans Handovsky**, *Zur Theorie der Insulinwirkung*. I. Mitt. Die Zuführung von Insulin (10—20 Einheiten intravenös) bewirkt stets eine Verminderung des Muskelglykogens bei Kaninchen u. zwar von durchschnittlich 435 mg-% (Mittel aus 68 Verss.) auf 320 mg-% (Mittel aus 16 Verss.). Dieser Abbau des Glykogens ist nicht nur bei gut genährten Tieren, sondern ebenso u. stärker bei Hungertieren zu beobachten. Bei Hungertieren ist schon etwa 10 Minuten nach der Injektion eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Erniedrigung des Muskelglykogens nachzuweisen, d. h. zu einer Zeit, in der der Blutzucker noch nicht abgesunken ist. Wird 40% Glucoselsg. Kaninchen injiziert, so erhöht sich der Glykogengeh. der Muskeln in kurzer Zeit u. bleibt längere Zeit auf dieser Höhe. Gleichzeitige Zuführung von Insulin mit Traubenzucker hindert zwar ein anfängliches Steigen des Glykogenwertes nicht, bewirkt aber dann einen sehr schnellen Abfall unter die Norm. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 324—38. Göttingen, Pharmakol. Inst. Univ.)

WADEHN.

**Hans Handovsky**, *Zur Theorie der Insulinwirkung*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Da die Aktivität der Insulinpräparate von ihrem S-Geh. abhängig erscheint, wurde dithioglykolsaures Ca — als Paradigma einer Thiolschwefel enthaltenden Substanz — Kaninchen peroral verabreicht, um den Einfluß auf den Kohlehydratstoffwechsel zu studieren. Der Kohlehydratgeh. des Muskels insbesondere das Glykogen war nach 14-tägiger Fütterung von 260 mg pro Tag wesentlich erhöht. Die Tiere vertrugen diese Dosis auch längere Zeit hindurch sehr gut. Bei stärkerer Dosierung, 330 mg pro Tag 21 Tage lang, blieb die Erhöhung des Muskelglykogens aus. — Intravenös gegebene Glucose verschwindet bei den behandelten Tieren schneller aus dem Blut als n.; die Wrkg. von Insulin wird durch Verabreichung des Präparates begünstigt u. verstärkt; die Muskeln der behandelten Tiere sind wasserreicher als n.: alles Erscheinungen, die denen entgegengesetzt sind, die beim Diabetes zu beobachten sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 134. 339—46. Göttingen, Pharmakol. Inst. Univ.)

WADEHN.

**Giuseppe Solarino**, *Über die hemmende Wirkung des Insulins auf die Hyperglykämie durch Glucose*. Das Insulin hat bei Hunden eine deutliche aber an Intensitätsdauer variable Hyperglykämie zur Folge, die in Beziehung steht zum HCl-Geh. des Magensaftes u. der mehr oder weniger raschen Spaltung des Insulins. Damit werden auch die negativen Verss. der peroralen Darreichung von Insulin bei Diabetikern erklärlich, weil der Hund bedeutend mehr HCl im Magen hat als der Mensch. Der die Hyperglykämie hemmende Einfluß des Insulins ist mit dem der Lävulose vergleichbar. Die angeführte Glucose im Verein mit Stärke oder Insulin wird von den behandelten

Tieren vollständig ausgenutzt von dem Moment an, wo eine Zuckerausscheidung durch den Urin nicht mehr nachzuweisen ist. Diese Ausnutzung steht in Verb. mit der Anreicherung der inneren Sekretion des Pankreas durch Stärke oder Insulin. (Boll. della Soc. Italiana di Biologia sperimentale 3. 108—11. Sep. Messina, Pathol. Inst. d. Univ.) OTT.

**Maria Maxim**, *Cholingehalt des dänischen Insulin „Leo“ und des Vitamin B (amerikanisches Präparat)*. Zwei Proben des dän. Insulinpräparates „Leo“ enthalten 0,0504 g bzw. 0,0486 g Cholin im l. Die Beeinflussung der Herzfunktion (Blutdruckerniedrigung) durch Insulin könnte vielleicht durch den Cholingeh. bedingt sein. Das amerikan. Vitamin-B-Präparat, ein gelbliches, trockenes, leicht wasserl. Pulver, enthält 0,0336 g Cholin  $\frac{1}{100}$  g. (Chem.-Ztg. 52. 711. Bukarest, Chem.-med. Labor. „Bios“.) HS.

**Ezio Polacco und Renzo Pecco**, *Über den diagnostischen Wert der Glykämie und der Diastasebestimmung auf akute und chronische Pankreaserkrankungen*. Bei 32% der Magen- u. Duodenalgeschwürkranken u. bei 42% der Gallensteinkranken war eine sekundäre Schädigung des Pankreas mit Erhöhung der Blut- u. Urindiastase nachweisbar. Derartige Pankreaserkrankungen können mit Pankreasinsuffizienz bzw. Störung des Zuckerstoffwechsels verbunden sein. (Klin. Wchschr. 7. 1867—68. Turin, Univ.) FRANK.

**Hsi-Chun Chang und Wen-Chao Ma**, *Weitere Beobachtungen über Tryptophan und die Schilddrüse*. Bei Ratten finden sich vom Ernährungs- u. Wachstumszustande abhängige Veränderungen der Schilddrüse, Tryptophanmangel hat keine spezif. schädigende Wrkg. auf die Schilddrüse. (Chinese Journ. Physiol. 2. 329—33. Peking, Peking Union Med. College. Dep. of Physiol. and Anatomy.) MEIER.

**H. K. Barrenscheen**, *Methylglyoxal als intermediäres Spaltungsprodukt bei der Glykolyse des Blutes*. Bei der Glykolyse des Blutes wurde Methylglyoxal durch Abfangen mit Semicarbacid nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. 193. 105—08. Wien, Inst. f. med. Chemie.) MEIER.

**H.-K. Barrenscheen und Karl Hübner**, *Beiträge zum Problem des Blutzuckers*. IX. Mitt. *Die Beeinflussung der Glykolyse des Blutes durch die Hofmeisterschen Reihen*. (VIII. Mitt. vgl. C. 1928. I. 815.) Kationen, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, haben keinen Einfluß auf die Glykolyse gewaschener Blutkörperchen, Anionen Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, CNS, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> haben ebenfalls keine Wrkg., SO<sub>4</sub><sup>==</sup> wirkt beschleunigend fast so stark wie PO<sub>4</sub><sup>==</sup>. (Biochem. Ztschr. 196. 488—94. Wien, Med. chem. Inst.) MEIER.

**Ralph H. Major und C. J. Weber**, *Die mögliche Erhöhung des Guanidins im Blut von gewissen Personen mit Hypertension*. Mit einer Farbrk., die nicht durchaus spezif. für Guanidin ist, wird im Blut von Patienten mit erhöhtem Blutdruck, besonders bei solchen mit chron. Nephritis u. Uramie, ein erhöhter Guanidingeh. gefunden. Bei Hunden bewirkt Injektion von Guanidin lang dauernde Blutdruckerhöhung. (Arch. of Internal Medicine 40 [1927]. 891—99. Kansas City, Dep. of Internal Med.) MEIER.

**Botho E. Brüda**, *Über einen die Blutgerinnung hemmenden Stoff im Pepton*. Aus Wittepepton wird durch Fällung mit Aceton, Reinigung durch Methylalkoholextraktion, mehrfaches Aufnehmen mit W., Filtrieren u. Eindampfen eine Substanz gewonnen, die in Menge von ca. 3—4 mg 10 ccm Blut ungerinnbar macht. Die Substanz ähnelt dem Heparin von HOWELL, l. in W. u. Alkali, fällbar durch Säure, schwache Biuretrk., direkte Molischrk., Fehlingrk. nach Hydrolyse mit schwachen Säuren. (Klin. Wchschr. 7. 1742. Graz, Inst. f. allgemeine u. experiment. Pathol.) MEIER.

**C. I. Reed**, *Über den Zustand des Plasmacalciums bei Nebenschilddrüsenlosen Hunden*. Die Diffusibilität des Ca ist manchmal vermehrt, manchmal vermindert, es ist keine eindeutige Veränderung vorhanden. Bei akut einsetzender Tetanie ist häufig das Verhältnis Ca: P erniedrigt. (Journ. biol. Chemistry 77. 547—54. Dallas, Dep. of Physiology BAYLOR Univ. Med. School.) MEIER.

**E. Nathan und Fr. Stern**, *Über Kalium- und Calciumschwankungen im Blutserum bei Dermatosen*. Hauterkrankungen können von Veränderungen im Mineralstoffwechsel des Serums begleitet sein. K- u. Ca-Best. im Blut zeigt, daß bei Erythemen K abfällt, Ca ansteigt, während bei von Ödem begleiteten Dermatosen K ansteigt, während Ca sich etwas schwankend verhält. Ca-Best. nach DE WAARD, K-Best. nach KRAMER. Normalwerte für Ca im Blut 10,4—12,6 mg-%, für K im Blut 15,9—19,2 mg-%. (Arch. Dermat. Syphilis 156. 446—64. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) SCHNITZER.

**Mona Spiegel-Adolf**, *Eiweißveränderungen unter der Einwirkung kurzwelliger Strahlen*. Nicht nur Seralbumin, sondern auch Serum, die übrigen Bluteiweißkörper

u. Eialbumin erfahren nach Einw. von ultravioletten Strahlen eine Zunahme ihres Absorptionsvermögens innerhalb eines bestimmten Wellenbereiches im Ultraviolett. Weitere Zusätze sowohl von Laugen als auch von Säure führten noch zu einer Verstärkung dieser Erscheinung. Dagegen bringt Säurezusatz zu unbestrahltem Protein die entgegengesetzte Wrkg. hervor, eine Verschiebung der Absorption gegen den kürzerwelligen Teil des Spektrums. Beim radiumbestrahlten Präparat war eine Zunahme des Absorptionsvermögens gegenüber der unbestrahlten Kontrollprobe nachweisbar, diese Absorptionszunahme erscheint dagegen beim radiumbestrahlten Präparat mehr gegen das kurzwellige Ende des Spektrums verschoben. Die Einw. von kurzwelligen Strahlen u. von Erhitzen bis auf 100° führte zu einem verschiedenen Endprod. (Klin. Wchschr. 7. 1592—96. Wien.) FRANK.

**Kehnosuke Yasui**, *Über den begünstigenden Einfluß des Lecithins auf Komplementbindungserscheinungen.* Lecithinzusatz zu alkoh. Bakterienextrakten erhöht deren Empfindlichkeit gegen komplementbindende Antikörper. Die Resultate sind abhängig von den quantitativen Verhältnissen in dem Antigenmischung. Auch die Mischung der beiden Komponenten spielt eine Rolle. Eine Antigenfunktion des Lecithins kommt dabei nicht in Betracht. Organextrakte u. Eiweißantigene werden nicht verstärkt. Eine Ausnahme bilden intakte Tuberkelbazillen. Sogar Morphinslg. wird durch Lecithin reaktionsfähig; zum Unterschied von echter Antigenwrkg. aber kommt bei 0° keine Bindung zustande (Pseudoantigen). (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 57. 205—18. Heidelberg, Krebsinst.) SCHNITZER.

**R. Uhlmann**, *Versuch der Diabetesbehandlung mit ungeraden Fettsäuren.* Die ausschließliche Verabreichung von *Diafett* (Glyceride der Fettsäuren mit 11 u. 13 C-Atomen) verhindert beim Diabetiker das Auftreten einer Ketonurie auch dann, wenn die Kohlehydratnahrung stark eingeschränkt wird. Toxische Stoffwechselprod. scheinen bei einer derartigen Diät nicht aufzutreten. Eiweiß ist nur bei gleichzeitiger Zuführung von gewöhnlichem Fett ein starker Ketonbildner; wird nur *Diafett* gegeben, so werden selbst beträchtliche Mengen Fleisch vertragen, ohne daß das Aceton im Harn wesentlich ansteigt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 161. 165—73. Firth [Bayern].) WADEHN.

**D. Adlersberg und O. Porges**, *Über die Behandlung des Diabetes insipidus mit Pituitrin-Schnupfpulver.* *Pituitrin-Schnupfpulver* (Herst. Sanabo-Chinois u. Chemosa n. A.-G.) ist ein Hypophysenhinterlappen-Trockenpulver. Durch Schnupfen dieses Pulvers konnten die Symptome des echten Diabetes insipidus vollständig beseitigt werden. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1467—68. Wien, Univ.) FRANK.

**H. Hirsch-Kaufmann und A. Wagner**, *Zur Frage der Milchsäureproduktion bei Synthalingebrauch.* Sowohl beim Diabetiker wie auch beim n. u. pankreasdiabet. Hunde erfolgt nach längerem *Synthalingebrauch* in wirksamer, aber nicht tox. Dosis keine Steigerung des Milchsäurespiegels im Blut u. der Milchsäureausscheidung im Urin. (Klin. Wchschr. 7. 1866—67. Breslau, Univ., Wenzel-Hanke-Krankenh.) FK.

**E. Frank, M. Nothmann und A. Wagner**, *Über die experimentelle und klinische Wirkung des Dodekamethyldiguanids (Synthalin B).* Die Indicationen für das *Synthalin B* sind die gleichen wie für das *Synthalin*. Zur Behandlung geeignet sind Diabetesfälle leichten u. mittelschweren Grades, sowie solche Fälle von Diabetes, bei denen die *Synthalinmedikation* nicht ausreicht, in Kombination mit Insulin. Ein Hauptvorteil ist das seltener Auftreten u. die milde Form der Nebenwrkg. (Klin. Wchschr. 7. 1996—2000. Breslau, Univ., Wenzel-Hanke-Krankenh.) FRANK.

**Yukitaka Hotta**, *Der Einfluß der Ernährung auf die natürliche Resistenz.* Die Unterss. wurden an weißen Mäusen ausgeführt. Von einer Mischgrundnahrung ausgehend (1. Pulver von geschältem Reis 77,4%; 2. Casein 10,0%; 3. COLLUMSche Salzmischung 3,6%; 4. Lebertran 2,0%; 5. Oryzaninextrakt 1,0%; 6. Rettichsaft 6,0%), entzog Vf. nacheinander der Nahrung einzelne Komponenten, u. stellte fest, welchen Einfluß diese Veränderungen auf das Körpergewicht u. auf die natürliche Resistenz gegen Infektion mit *Mäusetyphusbacillen* ausübten. Die Widerstandskraft der Tiere nahm bei jedem Entzug ab, doch sank sie nicht in einem bestimmten Verhältnis zur Gewichtsabnahme. Hungerverss. schwächten auch die natürliche Widerstandskraft. — Durch Mehrangebot einzelner Substanzen (Salz, Fett, Eiweiß oder Vitamine) in der Mischgrundnahrung wurde die Resistenz nicht erhöht. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 108. 413—30. Wien, Serotherapeut. Inst.) ENGEL.

**E. T. Halnan**, *Verdaulichkeitsversuche bei Hühnern.* II. Die Verdaulichkeit von Weich- und Hartweizen und ihr Wert für die Hühnerfütterung. III. Die Verdaulichkeit

von *Ganzmais und Maisflocken*. Ausnützungsvers. bei weißen Leghornhennen mit Weich- u. Hartweizen ergaben keine Unterschiede in der Verdaulichkeit. Bei Mais erhöht die bei der Herst. von Maisflocken angewandte Dampfbehandlung entschieden die Verdaulichkeit u. Ausnutzbarkeit. (Journ. agricult. Science 18. 421—31. Cambridge.) GRIMME.

**Hans Mautner**, *Vitamine*. Zusammenfassende Darst. der Bedeutung der verschiedenen Vitamine. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1315—19.) MEIER.

**E. Vogt**, *Über die Bedeutung der Vitamine für die erste Lebenszeit*. Der Vitaminbedarf ist in der ersten Lebenszeit ganz besonders groß. Der Vitaminhaushalt des Neugeborenen ist dadurch gesichert, daß er über eine Vitaminreserve, welche das Neugeborene von der Mutter übernommen hat, verfügt u. außerdem noch über den Vitamingeh. der in den ersten Lebenstagen zugeführten Milchnahrung. Künstliche Verarmung der Nahrung der Mutter an den Vitaminen A, B, D u. E führt im Tierexperiment zu einer Störung der Schwangerschaft oder zu einem Zurückbleiben der Entw. der Früchte. Anreicherung der Nahrung der Mutter in der Schwangerschaft mit Lebertran u. damit Zuführung der Vitamine A u. D begünstigt die intrauterine Entw. der Frucht u. beugt einem habituellen Absterben der Kinder vor. Das Colostrum ist für das neugeborene Kind ganz besonders wertvoll, weil sein Vitamingeh. sogar den der Milch erheblich übertrifft. Milch, Butter u. Milchprodd. von Weidetieren sind bei der Ernährung des neugeborenen Kindes zu bevorzugen, weil sie durch einen maximalen Vitamingeh. ausgezeichnet sind. Zulage von *Vigantol* während der ganzen Dauer der Schwangerschaft oder Zulage von *Levurinese*, die reich an Vitamin B u. D ist, in den letzten Wochen der Schwangerschaft, können sich in einer günstigen Beeinflussung des Körpergewichts der Mutter, des Geburtsgewichts des Kindes u. der Stillfähigkeit äußern. (Klin. Wchschr. 7. 1941—44. Tübingen, Univ.) FK.

**John E. Rutzler jr.**, *Vitamine und vitale Elemente, welche auf eine mögliche chemische Basis für die Vitaminaktivität hinweisen*. Zusammenfassende Übersicht über die Geschichte, Klassifikation, physikal.-chem. u. physiolog. Eig. der Vitamine. (Journ. Oil Fat Ind. 5. 267—72.) GUGGENHEIM.

**Alexander Sturm**, *Beiträge zur Kenntnis des Jodstoffwechsels*. III. Mitt. *Der Jodstoffwechsel des schilddrüsenlosen Hundes*. (II. vgl. C. 1925. II. 1187.) Nach Schilddrüsenentfernung sinkt bei Hunden der J-Spiegel im Blut von 12—17  $\gamma$ -‰ auf 3—10  $\gamma$ -‰ innerhalb von 7 Tagen ab u. bleibt dann im wesentlichen unverändert. Mit dem Fallen des J-Wertes im Blut steigt die J-Ausscheidung im Harn stark an um nach 10 Tagen wieder n. Werte zu zeigen. — Der alimentäre Einfluß auf den Blutjodspiegel ist beim thyreopriven Hund ein viel ausgesprochener als beim n. Tier. Während des Hungers sinkt beim n. Hund die J-Ausscheidung nur unwesentlich, beim schilddrüsenlosen Hund hört sie fast ganz auf. In größerer Menge peroral zugeführtes KJ wurde vom operierten u. nicht operierten Hund in etwa gleicher Weise nach Zeit u. Menge ausgeschieden. Die Schilddrüse ist als das Zentrum des J-Regulationsmechanismus anzusprechen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 161. 129—42. Jena, Med. Univ. Klin.) WADEHN.

**Alexander Sturm und Bruno Buchholz**, *Beiträge zur Kenntnis des Jodstoffwechsels*. IV. Mitt. *Jodverteilung im menschlichen und tierischen Organismus in ihrer Beziehung zur Schilddrüse*. (III. vgl. vorst. Ref.) Der J-Geh. der wichtigsten Organe von Menschen, Hunden u. Meerschweinchen wurde festgestellt. In jedem Gewebsgebiet des tier. oder menschlichen Organismus war J nachweisbar. Die endokrinen Organe, die Haut u. die Haare sind am J-reichsten, eine Ausnahme machen Hoden u. Pankreas, in denen der J-Geh. den des allgemeinen Körpergewebes nicht übersteigt. Die absol. Zahlen für gleiche Gewebe auch innerhalb derselben Art können außerordentlich verschieden sein: so bewegt sich der J-Geh. der menschlichen Milz in den 7 untersuchten Fällen von 14,4—429  $\gamma$ -‰, der des Skelettmuskels von 8—111,5  $\gamma$ -‰. Eine Regelmäßigkeit scheint insofern zu bestehen, als daß der J-Geh. des Gesamtorganismus im Frühjahr stark ansteigt, eine Erscheinung, die nicht auf vermehrte J-Zufuhr durch Verzehrung grünen Gemüses gedeutet werden kann, da die Steigerung bereits im Februar einsetzt. — Auffallend ist, daß nur funktionstüchtige Ovarien einen hohen J-Geh. haben (30—160  $\gamma$ -‰), im Ovar der Menopause ist in manchen Fällen überhaupt kein J nachzuweisen. — Absol. genommen enthält die Muskulatur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  des Gesamtjods des Organismus, die Schilddrüse  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ . Die Entfernung der Schilddrüse ruft eine Senkung des Jodgeh. der endokrinen Organe hervor, während das J der übrigen Gewebe unverändert bleibt. Es ist also „endokrines Jod“, abhängig u. reguliert von der Schilddrüse u. „allgemeines Gewebsjod“, das von der Schilddrüse unabhängig ist,

zu unterscheiden. — Die Schilddrüse tuberkulöser Meerschweinchen war sehr J-arm. Infektionskrankheiten scheinen eine Verminderung des J fast aller Organe herbeizuführen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 161. 227. Jena, Med. Univ. Klin.) WADEHN.

**Victor C. Myers und Emma L. Wardell**, *Der Einfluß der Zuführung von Methylxanthin auf die Ausscheidung von Harnsäure*. Bei Zufuhr von Kaffein u. Theophyllin erfolgt eine erhöhte Ausscheidung von Stoffen, die colorimetr. als Harnsäure bestimmt werden, dies erfolgt nicht nach Zufuhr von *Theobromin*. Ob es sich hierbei um Ausscheidung von Harnsäure oder aus den zugeführten Prodd. entstandenen methylierten Harnsäuren handelt, ist unentschieden. Die methylierten Harnsäuren verhalten sich in ihren Farbrrk. (BENEDIKT-FRANCKE, BENEDIKT-HITCHCOCK-Rk.) verschieden. 1-Methylharnsäure, 1,3-Methylharnsäure geben ebenso intensive Rk. wie Harnsäure, 7-Methylharnsäure u. 3—7-Methylharnsäure nicht. (Journ. biol. Chemistry 77. 697 bis 722. Iowa City, Dep. of Biochem. State Univ. Iowa City.) MEIER.

**F. Rosenthal und H. Licht**, *Die Resorption der Gallensäuren in der normalen und entzündeten Gallenblase*. Bei den Formen der experimentellen Cholecystitis nach intravenöser Zufuhr von DAKINscher Lsg. zeigte sich, daß innerhalb gleicher Vers.-Zeit die Gallensäurenresorption um fast das Doppelte bis 2 $\frac{1}{2}$ -fache gegenüber den Resorptionsleistungen der n. Blasenwand gesteigert war. Nach Terpentinölinjektionen waren bereits nach 2 Tagen Gallensäuren im gestauten Gallenblaseninhalte nicht mehr nachweisbar. (Klin. Wehschr. 7. 1952—54. Breslau, Univ.) FRANK.

**Concettina Scordia**, *Resistenz einiger Meeresorganismen gegen Salzkonzentrationen*. Keines der untersuchten Tiere fiel bei der Einw. auch von stark hyperten. W. in Anabiose, es treten keinerlei Symptome von Anästhesie auf, die Rk. auf mechan. Reize bleibt bis wenige Stdn. vor dem Tode. (Boll. della Soc. di Biologia sperimentale 1 [1926]. 4 Seiten Sep. Messina, Univ.) OTT.

**Hans Molitor**, *Moderne Arbeitsmethoden der experimentellen Pharmakologie*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wehschr. 78. 1200—02. Wien.) FRANK.

**E. Starkenstein**, *Therapeutischer Wert und chemische Wertigkeit der Eisenpräparate*. Besprechung der in der Therapie angewendeten Fe-Verbb. u. Gruppierung in Verbb. gemäß der Zustandsform des Fe in ihnen, Fe<sup>+</sup>, Fe<sup>++</sup>, komplexes Fe usw. (Therapie d. Gegenwart 69. 394—98. Prag, Pharmakol.-pharmakognost. Inst.) MEIER.

**Rudolf L. Mayer**, *Die Überempfindlichkeit gegen Körper von Chinonstruktur*. 10 Fälle von Hautüberempfindlichkeit gegen Pellidol in Form der Scharlachrotsalbe, Ursol bei gefärbtem Pelzwerk u. photograph. Entwickler wurden an einer Reihe von *Aminophenolen*, *Phenylendiaminen* u. *Chinonen* geprüft. Ferner wurden noch ca. 60 Azoverbb. zur Prüfung herangezogen. Es zeigte sich, daß allen diesen Fällen eine gemeinsame Überempfindlichkeit gegen Körper von Chinonstruktur zugrunde liegt. Im Pelzwerk entsteht durch den Färbungsprozeß *Chinonimin* u. *Chinondiimin*, die direkt die Reizung verursachen. Bei den anderen, nicht oxydierten Körpern entsteht die reizende Substanz durch die Atmungstätigkeit der lebenden Zelle durch Red. Vf. nimmt an, daß auch die Azofarbstoffe in dieser Weise über Aminophenole u. Phenylendiamine zu Chinonkörpern umgewandelt werden. Dabei gibt es Formen der Überempfindlichkeit, die mehr auf die Imine u. solche, die mehr auf die Diimine des Chinons ansprechen. Die Überempfindlichkeit ist nicht parallel der pharmakolog. Eig. der Methämoglobinbdg. dieser Körper. *Hydroxylamine* gaben keine Hautreizung. (Arch. Dermat. Syphilis 156. 331—54. Klin. Wehschr. 7. 1958—59. Breslau, Hautklinik.) SCHNITZER.

**Hans Hoff und Paul Wermer**, *Neue Anwendungsgebiete der Schlafmittel*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wehschr. 78. 1187—89. Wien, Univ.) FRANK.

**C. N. H. Long**, *Der Einfluß der Anästhesie auf den Erholungsprozeß im Skelettmuskel des Säugetiers*. Allgemeine Narkose hemmt die Resynthese von Milchsäure zu Zucker, so daß in dem unter der Narkose gereizten Muskel der gleiche Geh. wie im Kontrollmuskel erst nach ca. 2 Tage langer Erholung erreicht wird. Bei Lokalanästhesie u. bei Decerebrierung sind diese Veränderungen des Muskelstoffwechsels nicht vorhanden, sondern der Anfangsgeh. an Glykogen ist nach 3-std. Erholung nach der Reizung wieder erreicht. Die Bldg. der Milchsäure durch die Muskelkontraktion wird nicht verändert. (Journ. biol. Chemistry 77. 563—79. Montreal, Canada. Univ. Clinic, Mc GILL Univ.) MEIER.

**Friedrich Nestmann**, *Klinisches und pharmakologisches zur Avertinnarkose*. Bei der Ä.- u. CHCl<sub>3</sub>-Narkose erfolgt die Ausscheidung der Gifte unverändert durch die Lunge, u. zwar so rasch, daß kurz nach dem Aufhören der Narkose der Ä.- u. CHCl<sub>3</sub>-

Geh. im Blute unter den für die Narkose erforderlichen Wert sinken. Ausscheidung u. Entgiftung sind demnach gleichbedeutend. Bei *Avertin* erfolgt die Ausscheidung erst, nachdem die Entgiftung schon stattgefunden hat. Die Reversibilität der Avertin-narkose hängt nicht ab von der Geschwindigkeit der Ausscheidung des Mittels, sondern von der seiner Entgiftung. Diese erfolgt unabhängig von äußeren Faktoren, es sei denn, daß eine Traubenzuckerinfusion den Glykogenreichtum der Leber u. somit ihre Bindungsfähigkeit für Avertin hebt. (Klin. Wechschr. 7. 1901—04. Münster, Univ.) FRANK.

**E. Fuld**, *Amigren, eine wasserlösliche Acetylsalicylsäure*. *Amigren* (Herst. Chemisches Institut Remedium, Berlin), ein in W. I. Acetylsalicylsäurepräparat, bewährte sich als gut brauchbares Analgetikum ohne schädliche Nebenwrkgg. (Dtsch. med. Wechschr. 54. 1720. Berlin.) FRANK.

**Wilfried Loewenstein und Kunnien Fee**, *Über Kollargolbehandlung des chronischen Gelenkrheumatismus*. Klin. Bericht über erfolgreiche Behandlung des chron. Gelenkrheumatismus mit *Kollargol*. Vff. warnen jedoch vor der Verwendung größerer Dosen, ohne dauernde Beobachtung des Patienten. (Klin. Wechschr. 7. 1860—64. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

**Rudolf Fleckseder**, *Über chemische Mittel bei septischen Krankheiten*. Übersichtsreferat. (Wien. med. Wechschr. 78. 1184—86. Wien.) FRANK.

**Richard Weibel**, *Über „Chloramin-Heyden“*. Günstiger Bericht über die desinfizierende Wrkg. des *Chloramin-Heyden* in der Wundbehandlung. (Vgl. vorst. Ref.) (Wien. med. Wechschr. 78. 1331. Linz a. d. Donau, Krankenh. d. Barmherz. Brüder.) FK.

**Franz Penninger**, *Über antiseptische Wundbehandlung mit Chloramin-Heyden*. Bericht über günstige Erfahrungen bei der antisept. Wundbehandlung mit *Chloramin Heyden*. (Wien. med. Wechschr. 78. 1330. Linz, Spital d. Barmherz. Brüder.) FRANK.

**Nikolaus Busch**, *Über Olobintin*. Klin. Bericht über gute Erfolge mit *Olobintin* (Herst. I. D. RIEDEL, Berlin) bei Behandlung von Furunkulose, Ekzemen u. anderen Hautkrankheiten. Auch bei der Behandlung gonorrhöischer Komplikationen bewährte sich das Mittel. (Münch. med. Wechschr. 75. 1682—83. Kiel, Univ.) FRANK.

**M. Oppenheim und Ferd. Freund**, *Die Trypaflavinbehandlung der Gonorrhoe*. Bei Behandlung von komplizierten u. unkomplizierten Fällen von Gonorrhöe mit Trypaflavin, 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid, wurde nur in einigen Fällen vollkommene Heilung mit Verschwinden der Kokken beobachtet. (Wien. med. Wechschr. 78. 1157—60. Wien, Wilhelminenhospital.) MEIER.

**F. W. Oelze**, *Praxis der Myosalvarsanbehandlung der Syphilis*. Klin. Bericht. (Therapie d. Gegenwart 69. 353—55. Leipzig, Univ.) FRANK.

**H. Hornung**, *Über die Möglichkeit der Verwendung des Salyrgan zur Mischspritzenbehandlung*. *Salyrgan* eignet sich ausgezeichnet zur einseitig kombinierten intravenösen Behandlung der Syphilis. Das Neosalvarsan-Salyrganmischung hat vor anderen Hg-Gemischen den großen Vorteil, daß die Lsg. klar bleibt u. sehr gut vertragen wird. (Dtsch. med. Wechschr. 54. 1719—20. Stuttgart, Städt. Katharinen-Hospit.) FRANK.

**Arthur M. Master**, *Der Einfluß von Natriumsalicylat auf das normale menschliche Elektrokardiogramm*. Am n. Herzen treten nach Na-Salicylat keine elektrokardiograph. Veränderungen auf. (Amer. Heart Journ. 3 [1927]. 180—91. Sep. New York, Dep. of Med. CORNELL Univ.) MEIER.

**J. J. Bouckaert und Edw. Czarnecki**, *Einwirkung des Ergotamins auf die Blutdrucksteigerung bei Asphyxie*. Wird bei kurarisierten Hunden mit der künstlichen Atmung ausgesetzt, so steigt der Blutdruck stark an. Ergotamin verhindert diese Blutdrucksteigerung, auch dann, wenn dem Hunde die Splanchnicusnerven durchschnitten u. die Nebennieren entfernt worden sind; in allen diesen Fällen tritt eine Blutdrucksenkung nach Ergotamininjektion auf. (Ann. Soc. scient. Bruxelles Serie C 47 [1927]. I. Teil. 91—98. Sep.) WADEHN.

**Floyd de Eds und Edward M. Butt**, *Weitere Beweise der nicht-sympathischen Wirkung des Ephedrins*. (Vgl. auch nachst. Ref.) Bei Katzen, die mit so viel Ergotamin behandelt sind, daß der Sympathicus gelähmt ist, löst Adrenalin keine Blutdruck-erhöhung mehr aus, wohl aber Ephedrin. Auf den ausgeschnittenen Meerschweinchen-uterus u. auf die Bronchialmuskulatur von Hunden wirken Adrenalin u. Ephedrin unter bestimmten Bedingungen nicht gleichsinnig ein. Ephedrin dürfte im Gegensatz zu Adrenalin nicht am Sympathicus angreifen, sondern direkt auf die Muskulatur einwirken. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 800—02. Sep. San Francisco, Stanford Univ. School of Med.) WADEHN.

**Floyd de Eds**, *Umkehr der Blutdruckwirkung von Ephedrin durch Cocain*. Cocainisierten Tieren gegenüber verhält sich Ephedrin prinzipiell anders als Adrenalin. Während bei n. Tieren beide Substanzen eine Erhöhung des Blutdrucks bewirken, ist dies bei cocainisierten Tieren nur bei Adrenalin der Fall; nach Ephedrin ist nicht nur keine Erhöhung des Blutdrucks zu beobachten, sondern häufig sogar eine Blutdrucksenkung. Ephedrin ist also Adrenalin pharmakodynam. nicht gleichwertig. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 24 [1927]. 551—52. Sep. Stanford Univ. School of Med., Calif.)

WADEHN.

**F. Mattausch**, *Über Jaborandenzextrakt (Neopankarpine)*. Neopankarpine (Herst. Laboratoire de Pathologie generale de Paris), ein wss.-alkoh.-äth. Totalextrakt der Folia Jaborandi, bewährte sich organspezif. auf Sensibilitätsstörungen im Parasympathikus. Vorzügliche Dienste leistete es bei Behandlung von Asthmatikern. (Wien. klin. Wechschr. 41. 1380—81. Wien, Behandlungsstelle f. Lungenkranke der Betriebskrankenkasse der städt. Straßenbahnbediensteten.)

FRANK.

**A. C. Curtis und L. H. Newburgh**, *Die toxische Wirkung von Cystin auf die Niere*. Unter Mitarbeit von **F. H. Thomas**. Bei Fütterung von Cystin zu einer Kost aus Casein, Stärke, Vitaminen usw. gedeihen Ratten bei einem Geh. der Nahrung von 8% Casein u. 0,021% Cystin schlecht, bei 18% Casein u. 0,047% Cystin gut. Wird der Cystingeh. auf über 0,5% erhöht, so treten nach längerer Zeit degenerative Erscheinungen an den Nieren auf. Zufuhr von 20% Cystin führt schon in wenigen Tagen Nekrose der Nierenepithelien herbei. (Arch. of Internal Medicine 39 [1927]. 817 bis 827. Sep. Ann Arbor, Mich.)

MEIER.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**J. M. Watt und Marie G. Brandwyk**, *Suto-(Basuto-)Heilmittel*. Beschreibung von 20 bei den Basutos als Heilmittel benutzten Pflanzen in bezug auf Vork., Verwendung bei den Eingeborenen u. für die Wrkg. in Frage kommende Bestandteile letztere an der Hand des Schrifttums. (Bantu Studies 1927. 73—100. Witwatersrand. Sep.)

GRIMME.

**Adolfo Albanese und Antonio Pedroni**, *Experimentaluntersuchungen über Fluidextrakte*. II. *Über Extractum fluidum Hydrastis canadensis*. (I. Vgl. C. 1928. II. 76.) Fortführung der Berichte über Fluidextrakte. Ausführliche Angaben über physikal. u. chem. Eig., Rkk., Alkaloide u. Analyse des Extr. fl. Hydrast. canad. (Boll. chim. farmac. 67. 513—18.)

OTT.

**I. Terletzki**, *Über die Mischung der Fowlerschen Lösung mit der zusammengesetzten Chinatinktur*. Vf. stellte an verschiedenen Tinkturen fest, daß die oft beobachtete Trübung der genannten Mischung eine Ausfällung der Alkaloide ist; um sie zu vermeiden, empfiehlt Vf. die FOWLERsche Lsg. mit HCl zu neutralisieren oder schwach anzusäuern. (Pharmaz. Journ. [russ.] 89. 449—50. Kiew.)

FERREIN.

**M. Tropp**, *Zur Frage der Möglichkeit des Ersatzes von Mandelöl durch Pfirsichöl*. Bei Gegenüberstellung des Mandelöls u. des Pfirsichöls ist Vf. auf Grund ihres ähnlichen Verh. gegenüber verschiedenen Agenzien sowie ihrer nahezu gleichen chem. u. physikal. Konstanten zu der Ansicht gelangt, daß sie auch eine ähnliche Zus. besitzen müssen. Selbst nach der BIEBERSchen Rk. (Ztschr. analyt. Chem. 17 [1873]. 264) läßt sich das Pfirsichöl im Mandelöl erst bei einem Geh. von 30% nachweisen. Ein Ersatz des Mandelöls durch Pfirsichöl wäre daher durchaus am Platze. (Pharmac. Journ. [russ.] 1928. 170—74. Charkow, Pharmazeut. Inst.)

SCHAPIRO.

**Hugo Janistyn**, *Beryllium- und Titanverbindungen in der Kosmetik*. Vf. weist auf die Verwendbarkeit von Beryllioxyd, Berylliumcarbonat, Berylliumsilicat, Berylliumstearat u. die Doppelverb. von Beryllium mit Al u. Mg, sowie von Titandioxyd für Puder u. Schminken, von Titandioxyd auch für Zahnpasta hin, u. gibt eine Anzahl Rezepte. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 430—31.)

ELLMER.

**Harold Borchardt**, *Terpenhaltige Badesusätze (Kiefernadelextrakte) und Idiosynkrasie*. Das Auftreten eines Terpeninexzems bei Anwendung eines terpenhaltigen Badesusatzes bei einem Fall von Terpenidiosynkrasie gibt Vf. Anlaß, vor der Verordnung derartiger Badesusätze ohne gewisse Vorsichtsmaßregeln zu warnen. (Klin. Wechschr. 7. 1915. Berlin.)

FRANK.

**Thomas Daniel Kelly**, London, *Alkoholisches Stimulans*. Äthylalkohol oder eine solche enthaltende M. wird mit einer geringen Menge Glycerin (unter 10%) gemischt

u. etwa 20—60 Min. der Einw. *ultravioletter Strahlen* unterworfen. Zwecks Vermeidung von Säurebdg. wurden etwa 0,5—5% eines in der Fl. l. alkal. Stoffes, wie Ca-Phosphat zugesetzt. Das Prod. wird zwecks Überführung in feste Form mit einem kolloid- oder mehlartigen Stoff versetzt u. auf 50—80° erhitzt. (E. P. 295 822 vom 29/7. 1927, ausg. 13/9. 1928.) SCHÜTZ.

E. Merck, Darmstadt, *Gewinnung eines antirachitisch wirksamen Mittels* durch Bestrahlung von *Ergosterin* oder ergosterinhalt. Extrakten mit ultravioletten Strahlen. Das Prod. ist mehr als tausendmal wirksamer als bestrahltes Cholesterin. (E. P. 283 557 vom 19/2. 1927, Auszug veröff. 7/3. 1928. D. Prior. 14/1. 1927.) M. F. MÜLLER.

Perolin-Fabrikation A. Brick G. m. b. H., Berlin, *Herstellung eines Desinfektionsmittels in fester Form* unter Verwendung von Permanganat u. Paraformaldehyd, dad. gek., daß man Reisstärke mit in W. gel. Permanganat übergießt, den so entstehenden Teig trocknet, pulvert; mit einer Geruchskomposition von äth. Ölen versetzt, die erhaltene braune M. mit die Ölfeuchtigkeit bindenden Stoffen, wie Kieselgur, Reismehl, Seifenflocken u. -pulver vermengt, nach inniger Mischung mit Paraformaldehyd versetzt u. die M. formt. — Der Paraformaldehyd kann auch gesondert geformt u. der Permanganatmischung in irgendeiner Weise angepreßt oder beigegeben werden. (D. R. P. 466 141 Kl. 30 i vom 16/2. 1926, ausg. 4/10. 1926.) KÜHLING.

General Zeolite Co., Chicago, V. St. A., übert. von: Arthur Schreier, Wien, *Sterilisierende Filter*. Die Filterstoffe wie Sand, Steinklein, Filterkerzen, -tücher u. dgl. werden mit einer Lsg. von AgNO<sub>3</sub> oder einer verd. Halogensilberemulsion getränkt, belichtet, gegebenenfalls entwickelt u. von unreduzierter Silberverb. befreit. (A. P. 1 685 204 vom 3/11. 1921, ausg. 25/9. 1928. Oe. Prior. 8/10. 1920.) KÜHLING.

J. Mindes, Pharmazeutisch-medizinisches Wörterbuch in lateinischer, deutscher, französischer und englischer Sprache f. Apotheker u. Studierende d. Pharmazie. Wien: M. Perles 1928. (IV, 162 S.) kl. 8°. M. 3.80.

## G. Analyse. Laboratorium.

August Rauch, *Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie im Jahre 1927*. (Chem.-Ztg. 52. Nr. 86 Fortschrittsber. 124—30.) JUNG.

Carl Hütter, *Ein neues Laboratoriumsstativ*. Beschreibung eines neuen *Universalstativs*, das an jeder beliebigen Stelle des Reagenzienaufsatzes mittels Holzschrauben befestigt u. dessen Stativstange von der Senkrechten bis zur Wagerechten in jede beliebige Stellung gebracht werden kann, wodurch ein Umkippen bei einseitiger Belastung vermieden wird. Die Gewichtsplatte fällt fort. (Chem. Fabrik 1928. 609—10. Bitterfeld.) JUNG.

Hans Schmalfluss und Wilhelm Peschke, *Wie läßt sich der Luftsauerstoff mit Hilfe von Übersichtungsmitteln fernhalten?* Mitbearbeitet von Heinrich Lindemann u. Karl Spitzer. O<sub>2</sub>-freies W. wurde mit verschiedenen Fl. übersichtet u. festgestellt, daß *Amylalkohol* am meisten, *Anisol* am wenigsten den Luft-O<sub>2</sub> fernhält. Der Einfluß der Temp. zeigt sich in einem stark ausgeprägten Minimum bei 20—30°. Der Einfluß der Schichthöhe ist auffällig gering. Die Luft dringt vorwiegend zwischen Glaswand u. Übersichtungsmittel ein. Nachweis durch Pyrogallol + KOH. Die dauernde Fernhaltung des O<sub>2</sub> gelingt bei niedriger Temp. am besten durch Übersichtung mit schnell erstarrtem Paraffin, bei höherer Temp. durch eine bei der betreffenden Temp. sd. Fl. (Biochem. Ztschr. 198. 487—93. Hamburg, Chem. Staatsinst.) SCHNITZER.

W. Tschernyschew, *Schnellmethode zur Trocknung der Einwage*. Die Substanzeinwage wird auf ein Stück vorher getrocknetes Filtrierpapier in dünner Schicht gestrichen. Das Papier wird mit der 15 Min. lang bei 105° getrockneten Einwage zusammengerollt u. in einen mit einem geschliffenen Stopfen verschließbaren Zylinder von 2—3 cm Durchmesser gebracht u. nach dem Erkalten gewogen. Der %-Geh. an Feuchtigkeit wird gefunden nach der Formel: 100—(b—a) 100/c, wo a das Gewicht des Zylinders samt Filtrierpapier, b dasselbe Gewicht + das Gewicht der getrockneten Einwage u. c die Einwage bedeuten. Dauer des Verf. 20 Min. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 117—18.) SCHAPIRO.

S. W. Ferris, *Ein Präzisionspipettenviscosimeter*. Beschreibung eines Pipettenviscosimeters aus Glas für hohe Genauigkeit unter Verwendung kleiner Mengen von

Fl. Alles Nähere durch die Figur des Originals. (Ind. engin. Chem. 20. 974—77. Philadelphia [PA.].)

GRIMME.

**G. Jaeger**, *Eine einfache Methode zur Konzentrationsbestimmung von Lösungen*. Das Verf. gründet sich auf die Erscheinung, daß 2 Fll. mit verschiedenem Brechungsindex beim Vermischen Schlieren bilden; man ermittelt die Konz., indem man die Lsg. unbekannter Konz. mit Lsgg. bekannten Geh. mischt u. das Auftreten von Schlieren bzw. ihr Ausbleiben beobachtet. Notwendig ist nur, daß es sich um reine Stoffe in reinen Lösungsm. handelt, u. daß keine Temp.-Unterschiede vorhanden sind. Die Fehlergrenze liegt bei 0,2% in bezug auf die Konz., u. zwar unabhängig von ihrem Absolutwert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1654—59.)

AMMERLAHN.

**C. V. Raman** und **C. M. Sogani**, *Ein Photometer zur Bestimmung der kritischen Absorption für die Untersuchung des Comptoneffektes*. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. 526—30.)

WILKE.

**Clarke E. Davis** und **Glenn M. Davidson**, *Untersuchungen über Wasserstoffionen-Konzentrationsbestimmungen. I. Meßmethoden*. Von mehreren Autoren ist zur Messung von EKK. eine Apparatur verwendet worden, die mit einem Kondensator u. einem ballist. Galvanometer arbeitet (z. B. BEANS u. OAKES, C. 1921. II. 1086). Mit dieser Einrichtung haben DAVIS, OAKES u. SALISBURY (C. 1923. IV. 789) zahlreiche Vers. durchgeführt, wobei sich Unstimmigkeiten herausstellten, die auf method. Fehler hindeuteten. Vff. prüfen systemat. die Fehlerquellen der Methode u. finden, daß diese sowohl in der Apparatur selbst, wie auch in äußeren Bedingungen (Feuchtigkeit) u. in der für die Berechnung der unbekannt. EKK. verwendeten Formel liegen. Der Einfluß dieser Fehler bei der Titration von  $H_2SO_4$  bzw.  $H_3PO_4$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird an Diagrammen gezeigt, in denen die Titrationskurven der Kondensatormethode mit denen der potentiometr. Methode verglichen werden. Die Kondensatormethode dürfte sich für solche Fälle, bei denen es auf hohe Genauigkeit ankommt (Titationen, Best. von Gleichgewichtskonstanten u. dgl.), nicht eignen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2053—65. New York, Research Lab., National Biscuit Company.)

STAMM.

**E. J. Roberts** und **F. Fenwick**, *Die Antimon-Antimontrioxydelektrode und ihre Verwendung zur Aciditätsmessung*. Die von UHL u. KESTRANEK (C. 1923. IV. 865) zuerst angewandte Sb-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektrode, die inzwischen von mehreren Autoren beschrieben wurde, wird einer eingehenden Unters. in bezug auf Arbeitsweise u. Verwendbarkeit unterzogen. Es wird festgestellt, daß zur Erreichung der größtmöglichen Genauigkeit erforderlich ist, daß das System keine instabile feste Phase enthält (es darf insbesondere nur kub., kein orthorhomb. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anwesend sein); ferner darf die Lsg. nicht dem Luftsauerstoff ausgesetzt werden; schließlich muß man sich dem Gleichgewichtszustand von der alkal. Seite her nähern (Vorbehandlung der Elektrode mit einer etwas alkalischeren Lsg.). Werden diese Bedingungen eingehalten, so ist das Potential der Elektrode eine lineare Funktion des Logarithmus der Aktivität der H-Ionen mit der theoret. erwarteten Kurvenneigung (bei  $pH = 1-10$ ). Die Differenz zwischen der Sb-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektrode u. einer Wasserstoffelektrode beträgt in einer Lsg. von gleicher Acidität 0,1445 Volt  $\pm$  0,2 Millivolt bei 25°. Wenn die Elektrode mit 2 oder 3 Lsgg. von bekannter Acidität geeicht wird, so erreicht man auch ohne Luftabschluß die gleiche Genauigkeit. In dem Falle ist das Arbeiten mit dieser Elektrode bequemer als das mit der Wasserstoffelektrode. Allerdings dürfen die Konz. der Säuren oder Basen in der mit dem Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Berührung stehenden Lsg. gewisse Grenzen nicht überschreiten, damit keine neue feste Phase entsteht. Zur apparativen Anordnung der Elektrode vgl. auch ROBERTS u. FENWICK, C. 1928. I. 725. Die Umwandlungstemp. (kub.  $\rightarrow$  orthorhomb.) von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird zu  $570 \pm 10^\circ$  bestimmt. Unterhalb dieser Temp. ist die kub. Modifikation stabil. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2125—47. New Haven, Connecticut; Yale Univ.)

STAMM.

**Besemann**, *Über die Verwendung von Methylorange zum Nachweis von freiem Chlor und Chloraminen*. Beim Studium der Ursachen des Verh. von Methylorange gegen Cl stellt der Vf. fest, daß Salze der unterchlorigen Säure nicht auf Methylorange wirken, sondern daß Methylorange erst zerstört wird, wenn freie unterchlorige Säure vorhanden ist. Bei Zugabe von NH<sub>3</sub> wird die Rk. des Methylorange gegenüber sonst wirksamem Chlor unterbunden, u. es tritt auch nach dem Ansäuern keine Zerstörung des Methylorange ein, während Jodkaliumstärkelsg. starke Blaufärbung ergibt; es entsteht also keine freie unterchlorige Säure, sondern Chloramin. Harnstoff, Anilin, Asparagin verhalten sich wie NH<sub>3</sub>. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit mit

Methylorange *Chloramin* von freiem wirksamem Chlor zu unterscheiden. (Chem.-Ztg. 52. 826. Bitterfeld.)

JUNG.

C. Bülow und W. Dick,  *$\beta$ -Methyl-umbelliferon als fluorescierender Indicator.*  *$\beta$ -Methylumbelliferon* zeigt in alkal. Lsg. blaue Fluorescenz u. eignet sich daher als Indicator für gefärbte Fl., bei denen farbige Indicatoren unbrauchbar sind. Ganz schwache Säuren, wie Kohlensäure, lassen sich damit nicht titrieren. Bei weniger schwachen (z. B. Essigsäure) ist der Umschlag etwas unscharf. Für die Titration von starken Säuren mit starken Basen eignet sich der neue Indicator jedoch sehr gut. Man nimmt 2—3 Tropfen einer 0,3%ig. Lsg. von  *$\beta$ -Methyl-umbelliferon* in A. u. stellt die zu titrierende Fl. am besten auf einen dunklen Untergrund. Bei Titration von 10,0 ccm 0,1-n. HCl mit 0,1-n. NaOH trat Fluorescenz nach Zusatz von 10,03 ccm, bei  $p_H = 7,2$  ein. (Ztschr. analyt. Chem. 75. 81—86. Tübingen, Univ.)

WINKELMANN.

A. L. Bakke und J. M. Aikman, *Äthylenglykol als Atomometerreagens zur Messung der Verdunstung gegen die Umgebung bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt.* Die Atomometer-Faktorkurve wird für eine 20%ig. wss. Lsg. von Äthylenglykol bei  $-15^\circ$  gegeben. Da Äthylenglykol billig u. leicht zu beschaffen ist, wird es für die kalten Tage bei Beginn u. zum Ende der Vegetationsperiode empfohlen. (Science 68. 162—64. Iowa, State College.)

KLEMM.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

W. D. Collins, H. V. Farr, Joseph Rosin, G. C. Spencer und Edward Wichers, *Empfohlene Kennzeichnung chemischer Analysenreagentien.* (Vgl. C. 1928. I. 944.) Reinheitskriterien u. -prüfungen für Citronen- u. Weinsäure, 95%ig. u. absol. A.,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ , Methylalkohol, Kaliumferro- u. ferricyanid, geschmolzenes Na-Bisulfat, NaCl u.  $ZnCl_2$ . (Ind. engin. Chem. 20. 979—83.)

GRIMME.

A. Rius und V. Arnal, *Die elektrometrische Titration von Hypochlorit und Hypochlorit-Carbonatgemischen.* Die Potentialänderung der Zelle Pt/Chlorwasser (abgemessenes Volum), gegen eine  $1/10$ -n. Kalomelektrode über KCl als Zwischenelektrolyt geschaltet, bei Titration mit  $1/10$ -n. NaOH wird elektrometr. verfolgt. Die Titrationskurve zeigt zwei Umschlagspunkte. Der erste davon entspricht dem Vorgang:  $Cl_2 + H_2O + ClO \rightleftharpoons Cl^- + 2HClO$ , zeigt also die Menge des freien  $Cl_2$  an (+HCl, wenn das Chlorwasser nicht frei von HCl ist). Der zweite Knick der Potentialkurve zeigt die Neutralisation des nach obiger Gleichung entstandenen HClO an. Weiterhin beschreiben Vff. eine Methode zur Best. von Hypochlorit, Alkalicarbonat u. freiem Hydroxyd in einer einzigen Titration, unter Verwendung der von VANINO (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 3 [1891]. 83) zur Best. von Hypochlorit vorgeschlagenen Rk.:  $NaClO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + NaCl$ . Eine Lsg., die neben Hypochlorit noch Alkalicarbonat u. -hydroxyd enthält, wird elektrometr. titriert mit einer Lsg., die  $1/10$ -n. ist in bezug auf  $H_2O_2$  u. auf  $H_2SO_4$ . Der Zusatz von  $H_2SO_4$  erfolgt, weil ein Alkaliüberschuß die Rk. zwischen  $H_2O_2$  u. NaClO für die Messung ungünstig beeinflusst. In der alkal. Hypochloritlsg. befindet sich ein Pt-Streifen als Elektrode; gemessen wird gegen eine n-Kalomelektrode. Die drei Knickpunkte der Titrationskurve entsprechen der Reihe nach 1. der Neutralisation von NaOH +  $1/2 Na_2CO_3$  durch  $H_2SO_4$ , 2. der Neutralisation der zweiten Hälfte des Carbonates, 3. dem Ende der Rk. zwischen NaClO u.  $H_2O_2$  (hierbei ein Potentialabfall um mehrere 100 Millivolt). Von den drei Werten stimmt der Hypochloritwert am besten mit der Theorie überein. Man kann auch mit einem  $H_2O_2$ -Überschuß im Reagens arbeiten; dann liegt der NaClO-Umschlagspunkt vor den beiden anderen, also in alkal. Lsg. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 8 Seiten Sep. Saragossa [Spanien], Elektrochem. Lab. der Industrieschule.)

STAMM.

M. D. Knapheide und Alvin R. Lamb, *Eine genaue Methode zur Bestimmung von Jod in mineralischen Gemischen.* Es handelt sich um eine Modifikation der von KENDALL (C. 1920. IV. 598) angegebenen Methode. Die Substanzprobe wird mit NaOH u.  $KNO_3$  unter stufenweiser Temp.-Steigerung während mehrerer Stunden geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit W. extrahiert. In der Lsg. neutralisiert man das überschüssige Alkali teilweise mit  $H_3PO_4$ , filtriert, zerstört das Nitrit mit  $NaHSO_3$  in der Hitze u. neutralisiert nach dem Abkühlen mit  $H_3PO_4$  gegen Methylorange. Nach dem Wegkochen des etwa noch vorhandenen  $SO_2$  wird mit Bromwasser oxydiert u. nach Beseitigung des Br-Überschusses nach KENDALL (l. c.) mit Thio-sulfat titriert. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2121—25. Quincy, Illinois, MOORMAN Mfg. Co.)

STAMM.

**A. Rius**, *Die elektrometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und den begleitenden Persäuren*. Die zur Best. von CAROSCHER Säure bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 853) vorgeschlagene Methode sowie ihre Verbesserungen durch andere Autoren arbeiten insofern ungenau, als das Resultat von der Titrationsgeschwindigkeit abhängt. Vf. führt die Best. auf dem Wege der elektrometr. Titration aus. Die eine Methode beruht auf der Tatsache, daß  $\text{FeSO}_4$  in der Kälte nur von  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (u. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) schnell oxydiert wird, dagegen nur langsam von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; sind  $\text{H}_2\text{SO}_5$  u.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in gleicher Menge vorhanden, so beträgt der Fehler, der durch die langsame Rk. mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  verursacht wird, immerhin mehr als 1%. Bei der Titration muß etwas  $\text{Mn}^{II}$ -Salz zugesetzt werden. Bei der anderen Methode werden  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reduziert, während  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wie bekannt ist, nicht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reagiert; das Fortschreiten der Rk. wird elektrometr. verfolgt. Die Anwesenheit von 10 Moll.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_5$  verursachte bei einem Kontrollvers. einen Mehrverbrauch von nur ungefähr 3% an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Die zur Titration verwendete  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. wird durch Zusatz von 5% A. vor Titeränderung bewahrt. Zur Best. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  neben den Persäuren führt Vf. die Methode von BIRKENBACH (Titration mit  $\text{KMnO}_4$ ) in abgeänderter Form aus; er findet nämlich, daß der Permanganatverbrauch mit zunehmender Titrationsgeschwindigkeit steigt, wenn größere Mengen von  $\text{H}_2\text{SO}_5$  neben dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden sind; deshalb werden mehrere Titrationen von Proben derselben Lsg. nacheinander vorgenommen, wobei die jeweils verbrauchte Permanganatmenge bei der darauffolgenden Titration auf einmal zugefügt wird; so gelangt man mit dem dritten oder vierten Vers. zu dem höchsten  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch, u. dem entspricht der richtige Wert. Zur Analyse eines Gemisches von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_5$  u.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  titriert man  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Permanganat,  $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  elektrometr. mit Sulfit u. berechnet  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als Differenz zwischen dem Gesamt-oxydationswert (nach TREADWELL, Analyt. Chem.) u. der Summe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . Die elektrometr. Titration mit Sulfit ist auch für die Best. von Monoperphosphorsäure zu verwenden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 54. 14 Seiten Sep. Saragossa, Spanien, Industrieschule.) STAMM.

**O. Swjaginzew**, *Über Analysen des Iridiums*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi chimii] 1. Nr. 1. 54—55. — C. 1927. II. 1597.) RÖLL.

**E. Fritzmann**, *Die Bestimmung des Osmiums in seinen Verbindungen*. (Ann. Inst. Platiné [russ.] 6. 116—22. — C. 1928. I. 1895.) RÖLL.

**Hans Krug**, *Schnellanalyse von normalem Rotguß (Bronze, Messing u. dgl.) ohne Anwendung der Schnellelektrolyse*. Vf. teilt einen Analysengang mit, bei dem nach der Abscheidung des Sn als Zinnsäure Pb, Cu, Fe, Mn u. Zn nebeneinander bestimmt werden können. (Chem.-Ztg. 52. 842. Bochum.) JUNG.

#### Organische Substanzen.

**Ralph T. K. Cornwell**, *Quantitative organische Mikroanalyse*. Vf. schildert die Entw. der quantitativen organ. Analyse von LAVOISIER bis PREGL, der im Jahre 1910 die mikroanalyt. Verff. einführte, u. hebt die große Bedeutung der letzteren, namentlich in bezug auf Material- u. Zeitersparnis, hervor. (Journ. chem. Education 5. 1099—1108. Pittsburgh [Pennsylvania], Univ.) BÖTTGER.

**A. Pamfilow und V. Kisseljewa**, *Zur Lehmannschen Methode der Anilinbestimmung*. Vff. halten das Verf. von K. B. LEHMANN, gasförmiges Anilin durch Durchleiten der Luft durch 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Rücktitration mit Bromlauge zu bestimmen (G. LUNGE u. E. BERL, Chem.-techn. Unters.-Meth. 1921), besonders bei kleineren Konz. für sehr geeignet, wenn die Rk. durch Bromidzugabe zur Probe beschleunigt wird, u. Kolben mit eingeschlifftem Stopfen, noch besser solche mit Flüssigkeitsverschluß, angewendet werden. Vielleicht wäre noch direktes Titrieren vorzuziehen. (Ztschr. analyt. Chem. 75. 87—92. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) WINKELM.

**F. Pirrone**, *Neue Bestimmungsmethode von Citronensäure und Weinsäure*. In einen Ballon von 300—400 ccm Inhalt werden 0,0500 g Weinsäure oder 0,0388 g Citronensäure, 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumjodatlsg., 25 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. zum Kochen erhitzt, bis der Inhalt auf ca. 30 ccm reduziert ist; nach dem Erkalten werden 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben u. nochmals auf 30 ccm verdampft. Nach dem Erkalten gibt man 100 ccm dest.  $\text{H}_2\text{O}$  u. 10 ccm einer 30%ig. JK-Lsg. zu. Mit einer bestimmten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhyposulfitlsg. wird das in Freiheit gesetzte J gebunden u. durch Rücktitration des überschüssigen Natriumhyposulfits mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. die dem frei-

gewordenen J entsprechende Menge Säure bestimmt. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 101—02.) ELLMER.

**Mich. Dimitroff Hadjieff**, *Bestimmung der Zuckerarten durch die Sauerstoffmenge des Cupriocydes*. Vf. wägt den nach MEISZL-ALLIHN erhaltenen Nd. nach Oxydation als CuO, reduziert u. wägt zurück. Differenz, mal 3,9731, ergibt die genaue Cu-Menge. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 613—14. Sofia, Univ.) GROSZFELD.

**Mich. Dimitroff Hadjieff**, *Eine neue acidimetrische Methode zur Bestimmung der Glucose mittels Fehlingscher Lösung*. Der nach ALLIHN erhaltene Cu<sub>2</sub>O-Nd. wird nach folgender Gleichung in 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie 0,25-n. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gel.:  $Cu_2O + H_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 3H_2O$  u. der Verbrauch an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Titration mit 0,5-n. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegen Methylorange nach besonderer Vorschrift gemessen. Prakt. Vorteile. Das Gemisch von 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25-n. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist ziemlich beständig. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 615—18. Sofia, Univ.) GROSZFELD.

**San-Yin Wong**, *Farbproben einfacher Zucker*. Durch Bereitung der Lsgg. von  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, Phloroglucin u. Orcin in Eg. u. Ausführung der Rk. in Eg. lassen sich zum Nachweis u. zur Differenzierung verschiedener Zucker stabile u. konstante Farbrkk. ausführen, die sich auch zum spekt. Vergleich eignen. (Chinese Journ. Physiol. 2. 255—57. Hongkong, Biochem. Lab. Univ. of Hongkong.) MEIER.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Riichiro Kôketsu**, *Über den Gehalt an Trockensubstanz und Asche in einem bestimmten Volumen Gewebepulver als Indizium für den Gehalt des Pflanzenkörpers an denselben Konstituenten*. Gesamt- u. Trockengewicht des Materials werden nach den üblichen Methoden bestimmt, letzteres bei 100—102°. Zur Herst. von Gewebepulver wurde das getrocknete Material fein gepulvert u. durch  $\frac{2}{5}$  mm-Sieb gesiebt. Die Best. des Pulvervolumens erfolgt in Meßzylinder von 1 cm Durchmesser. Es zeigte sich, daß die Berechnung des Trockensubstanz- u. Aschengewichts auf % des Gewebepulvers die am besten übereinstimmenden Resultate gab. (Dpt. of Agriculture, Kjusiu Imperial Univ. 1 [1924]. 151—62. Sep.) GRIMME.

**Riichiro Kôketsu**, *Über die Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit der „Pulvermethode“ für die Bestimmung des Wassergehaltes im Pflanzenkörper*. (Vgl. vorst. Ref.) Vergleichende Bestst. nach den verschiedenen Methoden ergaben die Überlegenheit der „Pulvermethode“ zur Feststellung des Wassergeh. im Pflanzenkörper. (Botanical Magazine, Tokyo 39 [1925]. 169—75. Sep.) GRIMME.

**Riichiro Kôketsu und Sadao Yasuda**, *Über den Effekt der Anwendung der „Pulvermethode“ für die Bestimmung des Stoffgehaltes im Pflanzenkörper*. I. *Bestimmung des Wassergehaltes im Pflanzenkörper in den ökologischen und vergleichend-physiologischen Studiengebieten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmen im Blatt von 30 verschiedenen Pflanzen den Wassergeh. u. berechnen in % des Gesamt- u. Trockengewichts als auch pro Volumeinheit des Gewebepulvers. Die „Pulvermethode“ gibt die besten Werte, darauf folgt die Trockengewichtsmethode. Die Gesamtgewichtsmethode liefert nur schlecht übereinstimmende Werte. (Bulteno scienca de la Fakultato Terkultura, Kjusiu Imperia Universitato 2 [1927]. 208. Sep.) GRIMME.

**Riichiro Kôketsu und Sadayoshi Fukaki**, *Über den Effekt der Anwendung der „Pulvermethode“ für die Bestimmung des Stoffgehaltes im Pflanzenkörper*. II. *Vergleichende Bestimmung des Trockensubstanz- und Aschengehaltes an den Samen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Best. des spez. Pulvergewichtes ist fast frei von Fehlern, liefert also möglichst eindeutige Resultate. Sie ist nichts anders als D. der Trockensubstanz. (Bulteno scienca de la Fakultato Terkultura, Kjusiu Imperia Universitato 2 [1927]. 285—86. Sep.) GRIMME.

**Riichiro Kôketsu und Hiroshi Kosaka**, *Über den Effekt der Anwendung der „Pulvermethode“ für die Bestimmung des Stoffgehaltes im Pflanzenkörper*. III. *Vergleichende Bestimmung des „spezifischen Pulvergewichtes“ an den Samenkörnern von verschiedenen Reisplantensippen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das spezif. Pulvergewicht von Reiskörnern nimmt mit fortschreitender Reifung zu. Reichliche Düngung drückt das Pulvergewicht, so daß wahrscheinlich die Körner von weniger gut gedüngten Mutterpflanzen stoffdichter sind. Bewässerung mit Seewasser wirkt herabsetzend. Hohes spezif. Pulvergewicht deutet auf guten Reifezustand u. gute Kulturmöglichkeit. (Bulteno scienca de la Fakultato, Terkultura, Kjusiu Imperia Universitato 3. 47 bis 48. Sep.) GRIMME.

**O. Weltmann und F. Jost**, *Über die Adsorption des Bilirubins an das Eiweiß, ihre Bestimmung und klinische Verwertung*. Zur Best. des Gesamtbilirubins werden 0,5 ccm Diazoniumlsg. mit 3,9 ccm A. gemischt u. 1 ccm des zu untersuchenden Serums hinzugegeben u. durchgeschüttelt. Die Kupplung tritt sofort ein. Es wird eine Frise  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugesetzt, geschüttelt u. filtriert; vom Filtrat 1,8 ccm mit 0,2 ccm konz. HCl versetzt. — Nicht adsorbierbares Bilirubin: 0,5 ccm Serum + 3 ccm A. +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  schütteln, filtrieren. 1 ccm Filtrat + 0,25 ccm Diazoniumlsg.; nach erfolgter Kupplung 0,2 ccm HCl + 0,55 ccm A. hinzu. — Das adsorbierbare Bilirubin beträgt beim n. Serum 0—10%, bei Ikterus zwischen 5—50%, beim abklingenden Ikterus bis 100% des Gesamtbilirubins. — Für die Bilirubinurie ist das nicht adsorbierbare Bilirubin maßgebend; das adsorbierbare Bilirubin scheint nur durch die Leber, aber nicht durch die Niere ausgeschieden zu werden. (Dtsch. Arch. klin. Med. 161. 203—226. Wien, III. Med. Klin.)

WADEHN.

**Fritz Bischoff und L. C. Maxwell**, *Die Fällung des Blutcalciums durch Blei*. Wenn man zum Serum Bleiacetat bei Ggw. von  $\text{CO}_2$  oder ohne  $\text{CO}_2$  hinzugibt, so fällt ein Mol.-Äquivalent von Ultrafiltrablem Ca u. eine gewisse Menge anorgan. P., die erforderlich ist, um Tricalcium- u. Triplephosphat zu bilden. Die ausgefallte Menge Ca ist unabhängig von der pH (zwischen 6,9 u. 8,3), von der Konz. von Phosphat-, Carbonat- u. Ca-Ionen. (Journ. biol. Chemistry 79. 5—17. St. Barbara, POTTER Metabol. Clinic; St. Barbara Cottage Hosp. Cancer Res. Dept.)

FRANZ MÜLLER.

**W. Laves**, *Über histochemischen Harnstoffnachweis*. Das zu untersuchende Material wurde auf 6 Stdn. in eine 6%ig. Lsg. von Xanthydrol (KAHLBAUM) in Eg. eingelegt. Nach der üblichen weiteren Preparation der Schnitte konnten in Fällen von Uramie in den Randzonen der Präparate außerordentlich dichte Ansammlungen kleinster Dixanthylnachweiskristalle nachgewiesen werden. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1403—04. Graz, Univ.)

FRANK.

**E. Meyer**, *Quantitative Traubenzuckerbestimmung im Harn*. Vf. beschreibt ausführlich die Best. von Traubenzucker im Harn mit FEHLINGScher Lsg. Tabellen. (Apoth.-Ztg. 43. 1279—80.)

A. MÜLLER.

**K. Hinsberg und K. Lang**, *Eine colorimetrische Mikrobestimmung für Phosphate*. Im Harn wird  $\text{PO}_4$  mit einer überschüssigen Menge Uranylacetat in essigsaurer Lsg. u. bei Anwesenheit von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällt. Der Überschuß von Uranylacetat wird durch Zusatz von Ferrocyankaliumlsg. colorimetr. bestimmt. (Biochem. Ztschr. 196. 465—70. Freiburg i. Br., Chem. Lab. Med. Univ.-Klinik.)

MEIER.

**H. Baggesgaard-Rasmussen, K. A. Jackerott und S. A. Schou**, *Zur Bestimmung von Wismut im Harn*. (Vgl. auch C. 1927. II. 1183.) Nach Veraschung des Harns mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$  wird der Rückstand mit W. aufgenommen u. filtriert. Nach Zusatz von KJ 10%, Na-Citrat 15% (Maskierung der vorhandenen Fe) u.  $\text{NaHSO}_4$  10%, je 1 ccm, wird das entstehende  $\text{BiJ}_{3+n}^{n(-)}$  colorimetr. gegen Standardlsg. bestimmt. Säurekonz. soll ca. 1—2-n. sein. Harnsalze stören nicht. (Biochem. Ztschr. 193. 53—61. Kopenhagen, Pharmazeut. Inst.)

MEIER.

**Jeanette Allen Behre**, *Eine schnelle quantitative Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure im Harn*. (Vgl. C. 1928. II. 374.) 10 ccm Harn werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. etwas verd., darauf 10 ccm abdest. unter W.-Kühlung, 2 ccm einer 32%ig. NaOH u. 2 Tropfen Salicylaldehyd zugesetzt. Nach 6 Min. Stehen im Wasserbad u. Schütteln vergleicht man colorimetr. mit Standardlsgg., die von 0,001—0,01% Aceton, außerdem  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u. von Cobaltchlorid 0,6—3,8 g steigend auf 100 enthalten. — Die Ggw. von Formaldehyd im Harn stört. Wenn Urotropin eingenommen war, muß man bei fast neutraler Rk. arbeiten. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 1155—58. Cincinnati, Union Central Life Ins. Co., Biochem. Lab.)

FRANZ MÜLLER.

**D. Ferdmann**, *Zur Frage der Kreatinphosphorsäure und ihrer Bestimmungsmethode*. Bei der traumat. Beschädigung des Muskels erfolgt eine außerordentlich rasche Spaltung der Kreatinphosphorsäure. Diese fermentative Spaltung kann verhindert werden, wenn zugleich mit der Zerreibung des Muskels eine rasche Alkalisierung vorgenommen wird. Die Verreibung des Muskels in der Reibschale mit Quarzsand in einer Lsg. von borsaurer Na von pH = 9,15 gibt die Möglichkeit einer quantitativen Best. der Kreatinphosphorsäure. In vitro ist für die Synthese von Lactacidogen auf Kosten einer Verminderung der vorhandenen anorgan. Phosphorsäuremenge des Muskelbreies die Anwesenheit von Kreatinphosphorsäure nicht unbedingt erforderlich. (Ztschr. physiol. Chem. 178. 52—61. Charkow, Ukrain. Biochem. Inst.)

GUGGENHEIM.

**Heinz Kockel**, *Hat der Zusatz von Natriumcitrat Einfluß auf die üblichen Kohlenoxydproben?* Zusatz von Na-Citrat ändert den Nachweis von CO-Hämoglobin durch chem. Proben u. durch Spektroskopie nicht. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1310—11. Wien, Univ., Inst. f. gerichtliche Med.) MEIER.

**H. Baumann und S. Lauter**, *Über die Brauchbarkeit der Äthyljodidmethode (Henderson-Haggard) zur Ermittlung des Herzschlagvolumens.* Verss. an Hunden. Es wurde der sichere Beweis für die Zuverlässigkeit u. Richtigkeit der Äthyljodidmethode zur Ermittlung des Herzschlagvolumens erbracht. (Klin. Wchschr. 7. 2000—01. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

**Norbert Henning**, *Histaminprobe und Prognostik der Achylien.* Klin. Verss. des Vfs. ergaben, daß es nicht immer berechtigt ist, aus dem negativen Ausfall der *Histaminprobe* auf eine Achylie zu schließen. (Münch. med. Wchschr. 75. 1752—53. Leipzig, Univ.) FRANK.

**Stuart Mudd**, *Eine verbesserte Anordnung für Bakterienfilter.* Abbildung u. Beschreibung der Apparatur. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine 25 [1927]. 60—63. Sep. Philadelphia, HENRY PHIPPS Inst.) ENGEL.

**A. Rosenfeld und S. Bolotnikow**, *Über die Anwendung der Analysenquarzlampe bei pharmazeutischen Untersuchungen.* Die Analysenquarzlampe wurde vom Vf. bei pharmazeut. Unterss. mit Erfolg angewandt. So konnten die Präparate aus dem amerikan. u. dem russ. *Viburnum* leicht voneinander unterschieden werden. Der erste fluoresciert im ultravioletten Licht mit rötlich blauer Farbe, während der zweite eine hellgrüne Fluoreszenz aufweist. Auch *Mutterkornpräparate* können unter der Quarzlampe untersucht werden, da sie alle eine blaue, für *Ergotamin* charakterist. Fluoreszenz aufweisen. An äth. Extrakten, die auf Streifen von Filtrierpapier aufgesogen wurden, konnten Vff. an Hand der Intensität der Fluoreszenz rohe quantitative Bestst. machen. — Für *Convallamarin*, *Digitoxin*, *Digitalin*, *Digitonin*, *Strophantin* u. *Scillotoxin*, die nur schwach fluorescieren, geben Vff. eine tabellar. Aufstellung der Fluoreszenzfarben in verschiedenen Verdünnungen. (Pharmac. Journ. [russ.] 1928. 31—34. Charkow, Pharmazeut. Inst. des. Ukrain. Narkomsdraw.) SCHAP.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**M. Garcia**, *Wärmeübertragung in durch Röhren fließenden Ölen.* Mathemat. Deduktion der in Frage kommenden Verhältnisse. (Ind. engin. Chem. 20. 889—91. Port Arthur [Texas]) GRIMME.

**Ludwik Silberstein**, *Quantitative Beziehungen im Gegenstromwaschverfahren.* Mathemat. Deduktionen der Verhältnisse im Gegenstromwaschverf. u. Erläuterung der aufgestellten Gleichungen an einem prakt. Beispiel. (Ind. engin. Chem. 20. 899 bis 901. Rochester [N. Y.]) GRIMME.

**K. Bergl und J. Reitstötter**, *Notiz zur Technik der mechanischen Herstellung hochdispenser Lösungen fester Stoffe in Kugelmöhlen.* (Vgl. REITSTÖTTER, C. 1928. I. 2167.) Bewegt man beim Naßmahlen eine Kugelmühle nur mit solcher Geschwindigkeit, daß die Mahlkörper überhaupt nicht zum freien Fall kommen, so wird nahezu die gesamte aufgewandte Energie zur Überwindung der Reibung verwendet, wobei das zwischen den Mahlsteinen befindliche Gut zermalmt wird. Bei diesem Betrieb der Kugelmühle als Reibvorr. lassen sich in explosiven, stark flüchtigen u. leicht entzündlichen Dispersionsmassen Zerteilungen herstellen, u. der Zerteilungsgrad kann bis zur kolloiden Zerteilung getrieben werden. Ultramkr. Bestst. von so gewonnenen *Graphitsolen* in A.-A. ergeben für den Radius der kugelförmig gedachten Teilchen Werte unter 0,0002 mm, für  $Cr_2O_3$  in Leichtbenzin Werte um 0,0001 mm. In Benzin oder Celluloseesterlsgg. ließen sich *Erdfarben* zu Buntlacken zerteilen, die infolge des hohen Zerteilungsgrades des dispergierten Farbstoffs mit Hochglanz auftröckneten. (Kolloid-Ztschr. 46. 53—54. Berlin-Friedenau.) KRÜGER.

**A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges.**, Halle a. S., *Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben und innigen Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen*, wobei die zu mischenden Stoffe unter Druck durch Düsen stetig in einen Mischraum gepreßt u. aus diesem durch Düsen oder Zerstäubungsvorr. irgendwelcher Konstruktion wieder herausgedrückt werden, dad. gek., daß das Ausdrücken aus dem Mischraum

period. vorgenommen wird. — 2. Vorr., bestehend aus zwei senkrecht zueinander stehenden Zuführungsdüsen für Fl. u. Gas, aus dem Mischraum, den Austrittsöffnungen u. gegebenenfalls einer Zerstaubungsdüse, dad. gek., daß zwischen Mischraum u. Austrittsöffnungen ein period. wirkender Unterbrecher eingeschaltet ist. (D. R. P. 466 355 Kl. 12 e vom 23/3. 1926, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

Niels Bendixen, Hampstead, England, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Emulsionen u. dgl.* (D. R. P. 466 353 Kl. 12 e vom 13/1. 1925, ausg. 5/10. 1928. Engl. Priorr. 27/8. u. 11/11. 1924. — C. 1925. II. 1884.) KAUSCH.

Frank Bureau, Frankreich, *Apparat zur industriellen Verwendung ultrafilternder Membranen.* Man montiert diese Membranen über ein rotierendes Filter vom Typus „Vallez“ u. verbindet damit Vorr., die die Ndd. nach der Peripherie der Membranen zu beseitigen. (F. P. 642 673 vom 22/3. 1927, ausg. 1/9. 1928.) KAUSCH.

Pfandler Co., New York, *Rührer.* 1. Umlaufrührer, dad. gek., daß er eine röhrenförmige am einen Ende zur Aufnahme einer Welle offene u. am anderen Ende geschlossene Nabe hat u. um sie herum mehrere getrennt ausgebildete röhrenförmige Flügel, die je am einen Ende mit der Nabe verschweißt u. am anderen Ende geschlossen sind, u. daß der äußere Teil jedes Flügels vorzugsweise quer zur Drehungsebene flachgedrückt u. in ihr gekrümmt ist. — 2. dad. gek., daß die inneren Enden der Flügel dem Umriß der Nabe angepaßt u. mit ihr über verteilten Öffnungen der Nabe verbunden sind, u. daß die im offenen Ende der Nabe aufgenommene Welle eine Außenverb. bildet, die in Verb. mit allen Teilen des Hohlraums ist, um Temp.- u. Druckverhältnisse während des Emailierens auszugleichen. — 3. dad. gek., daß das geschlossene Endstück der Hohlprobe eine Reihe radialer Öffnungen hat u. die getrennt ausgebildeten röhrenförmigen Flügel abgeflachte, außen abgeschlossene Teile u. zylindr. Enden haben, die mit der Hohlprobe um die Öffnungen herum verbunden u. daran durch Schweißung derart befestigt sind, daß ein stückiger dichter Hohlkörper gebildet wird. — 4. dad. gek., daß jeder Flügel aus einem einzigen Metallrohrstück besteht, das auf ein Stück von der Schweißfuge zwischen Flügel u. Nabe kreisförmigen Querschnitt hat u. auf dem Rest der Länge quer zur Drehungsebene flachgedrückt u. im wesentlichen spiralg in der Drehungsebene gekrümmt ist. (D. R. P. 466 354 Kl. 12 e vom 20/1. 1928, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

Huth & Röttger G. m. b. H., Dortmund, *Vorrichtung zum Reinigen von Gasen, Luft u. dgl.*, mittels in einem Behälter, in den das zu reinigende Medium unter Druck eingeführt wird, konzentrierte angeordnete Filterhauben, 1. dad. gek., daß die konzentrierte angeordneten Filterhauben, jede mit einem besonderen Antriebe ausgerüstet, Drehbewegungen ausführen können, die in bezug auf Geschwindigkeit u. Drehungsrichtung voneinander unabhängig sind, wobei die Filterhauben ausgewichtet aufgehängt sind, so daß sie bei wechselndem Gasdruck in senkrechter Richtung verstellt werden. — 2. dad. gek., daß die Höheneinstellung der Filterhauben mechan. durch Abfließen auf einer Kurvenbahn erfolgt. (D. R. P. 466 351 Kl. 12 e vom 2/2. 1926, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

Erzröst-Gesellschaft m. b. H., Köln, Wilhelm Lindheimer, Köln-Braunsfeld und Josef Walmrath, Köln-Ehrenfeld, *Vorrichtung zum Waschen und Reinigen von Gasen* mittels eines in mitten des Waschers eingebauten, die Waschl. hebenden u. herumschleudernden Sprühkreisel, dad. gek., daß der Wascherboden vom äußeren Rand zum Sprühkreisel hin glatt oder treppenförmig stark ansteigt. (D. R. P. 466 435 Kl. 12 e vom 7/1. 1926, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

Hertha Möller, Arnold Luyken, Gertrud Luyken, Ernst Luyken, Nora Lamping, Brackwede, Wesf., Ilse Vogt-Castendyk, Dornach b. Basel, Irmgard Freude, Magdeburg, Fritz-Karl Castendyk, Bielefeld, Hendrich Luyken, Gerda Luyken, Elisabeth Luyken und Johann Luyken, Reinbek, *Elektrische Ausscheidung von Schwabekörpern aus isolierenden, insbesondere gasförmigen Flüssigkeiten im elektrischen Hochspannungsstromfeld*, dad. gek., daß die Ausströmerelektroden durch künstliche Wärmeentziehung unter Ausschluß der Benetzung der dem zu reinigenden Fluidum zugekehrten Flächen unter der Temp. des umgebenden Fluidums gehalten werden. (D. R. P. 466 343 Kl. 12 e vom 7/9. 1916, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren, endlose Ausströmerelektroden für elektrische Gasreiniger durch Abstreifer zu reinigen*, dad. gek., daß die Elektrode absatzweise entweder fortlaufend in einer Richtung oder hin u. her in zwei Richtungen relativ zum Abstreifer bewegt wird. (D. R. P. 466 357 Kl. 12 e vom 4/6. 1920, ausg. 5/10. 1928.) KAUSCH.

**Emmanuel Aumont, Joseph Baudot und Louis Lefrançois**, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Flüssigkeitsgemischen durch fraktionierte Destillation*, wobei Destillatdämpfe nach Kompression zum Wärmeaustausch mit dem Destilliergut verwendet werden. Die gesamten Destillatdämpfe der Rektifizierkolonne werden einer Verdichtung unterworfen u. im verdichteten Zustand in ihrer Gesamtheit dem Wärmeaustausch mit dem Destilliergut unterzogen u. durch diesen gleichzeitig auch verflüssigt. (Oe. P. 110 533 vom 5/12. 1924, ausg. 10/9. 1928. F. Prior. 11/12. 1923.) M.F.MÜLLER.

**Alexander Folliet**, Frankreich, *Kontinuierliche, selbsttätige Destillation* durch h. Gase. Man läßt die zu behandelnde M. in dünner Schicht auf einer Transportschnecke den Ofen herabsinken u. h. Gase im Gegenstrom hierzu bei 400° von unten nach oben strömen. (F. P. 642 518 vom 18/10. 1927, ausg. 30/8. 1928.) KAUSCH.

**Julien Pieters**, Frankreich, *Vertikaler Ofen für kontinuierliche Destillation* aller Stoffe. Die (Längs)-Wände der einzelnen Retorten oder Kammern bestehen aus Rohren prismatischer Form aus feuerbeständigem Stoff. (F. P. 642 769 vom 30/3. 1927, ausg. 4/9. 1928.) KAUSCH.

**Antoine-Raoul Évariste Grimard**, Frankreich, *Aufhalten der Verdampfung in Verdampfgefäßen*. Man bringt plötzlich in den Verdampfer eine größere Menge Fl. ein, als gewöhnlich darin zur Verdampfung gelangt. (F. P. 641 877 vom 10/3. 1927, ausg. 13/8. 1928.) KAUSCH.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Robert Engström**, *Industriegasmasken*. Eine Beschreibung. (Teknisk Tidskr. 58. Allmänna avdelningen 285—90.) W. WOLFF.

**C. v. Hoff**, *Prüfung der Kohlenoxyd bindenden Degea-Patrone*. Die Bauart u. Arbeitsweise des Degea-CO-Filtergeräts wird beschrieben. Die Patronen machen das CO nicht nur bei trockner, sondern auch bei feuchtwarmer Luft einwandfrei unschädlich u. zwar sowohl bei hohem CO-Geh. (4%) als auch bei geringen (1/2%). Die Temp. der Einatmungsluft war bei hohem CO-Geh. sehr hoch. Die Eignung des Geräts für den Bergbau wird erörtert. (Glückauf 64. 1414—18. Essen.) WILKE.

**Rudolf Hanslian**, *Über ein neues Kohlenoxyd-Filtergerät der Vereinigten Staaten*. An Hand einer Veröffentlichung von FIELDNER, KATZ u. REYNOLDS vom Bureau of Mines bespricht Vf. eine neue CO-Schutzmaske der Vereinigten Staaten, den M.S.A.-CO-Selbstretter. Das CO wird hierbei, wie bei früheren Masken, auf katalyt. Wege durch Hopalite (besonders präpariertes CuO u. MnO<sub>2</sub>) zu CO<sub>2</sub> oxydiert. Die Prüfung des Selbstretters im Laboratorium u. am Menschen, sowie ein App. zum Prüfen von Filtereinsätzen u. CO-Patronen in CO-haltiger Luft werden beschrieben. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 23. 285—86. 325—329.) METZ.

**Henry Field Smyth und Henry F. Smyth jr.**, *Atmungsversuche mit gewissen Lacklösungsmitteln*. Tierverss. mit Dämpfen von Toluol, Xylol, Gasolin, Äthyl-, Butyl-, Amylacetat, denat. Äthylalkohol, Butylalkohol, dampfdestill. Terpentinöl, Spritz- u. Streichlackdestillaten. Nach den Ergebnissen werden diese Lösungsmm. ungefähr in 3 Gruppen geteilt: 1. In Lösungsmm., die ohne schädliche Wrkg. in üblicher oder etwas erhöhter Konz. für Streich- u. Spritzlacke verwendbar sind (Äthyl-, Amyl-, Butylacetat). 2. In Lösungsmm., die mit über die übliche Konz. zunehmender schädlich sind (Gasolin, Terpentinöl, Xylol). 3. In Lösungsmm., deren übliche Anwendung für Spritzlacke die obere Sicherheitsgrenze darstellt (Toluol u. Butylalkohol). (Journ. ind. Hygiene 10. 261—71.) KÖNIG.

**Jos. Sommer**, *Verhütung belästigender Dünste in der Lackindustrie*. Vergleichende Abhandlung über die heutigen Systeme zur Verhütung u. Beseitigung störender Dämpfe unter besonderer Berücksichtigung der im Ausland üblichen Verff. Die wirksamste Art der Dämpfebeseitigung durch Verbrennen erwies sich zu kostspielig u. zu explosionsgefährlich. Die chem. Beseitigung der Dämpfe hat noch zu keiner befriedigenden Lsg. geführt, am besten wird die Kondensation bislang mit Hilfe von W.-Streudüsen bewerkstelligt. Nach dem Urteil des Vfs. stehen die deutschen Lackfabriken in bezug auf die apparative Einrichtung ihrer Lackküchen an der Spitze aller Nationen. (Farbe u. Lack 1928. 449—50.) KÖNIG.

**A. Burstein**, *Die gravimetrische Bestimmung des von Arbeitern eingeatmeten Staubs*. Die gewöhnlich angewandten Methoden zur Best. des Staubes in der Luft geben keine genauen Resultate, weil sie nicht die am Arbeitsplatz vorhandene Staubmenge angeben. Die im Filter zurückgehaltene Staubmenge hängt von dem Unterdruck an der

Filtereingangsstelle u. deren vertikaler oder horizontaler Lage ab. Zwecks Erzielung übereinstimmender Werte muß der Staubbestimmungsapp. genau die Funktion des menschlichen Atmungsorgans nachahmen. In diesem Falle ist es erwünscht, den Begriff „*Staubkoeffizient*“ einzuführen, zu dessen Ermittlung der im Aufsatz beschriebene App., das „*Koniogravimeter*“ mit zugehöriger Pumpe dienen kann. (Journ. ind. Hygiene 10. 279—91. Gigena Truda 1926. 27—45. Odessa.) KÖNIG.

Patrick Heffernan und A. T. Green, *Die Art der Wirkung von Kieselsäurestaub auf die Lungen*. Kieselsäure ist ein gewöhnlicher Bestandteil tier. u. pflanzlicher Gewebe u. wird im Urin gefunden. Die Erfahrung spricht gegen die tox. Wrkg. des Kieselsäureions auf Tiere. Kieselsäure in fester Bindung u. in krystallin. Form scheint unschädlich zu sein, dagegen ist kolloidale SiO<sub>2</sub> gewissen tier. Geweben schädlich, wenn sie damit in oberflächliche Berührung kommen. Im akt. Zustande u. in genügend großen Dosen intravenös gegeben, kann sie infolge ihrer kräftigen Wirksamkeit als Kolloid sofort tödlich wirken. Lungen-Silicose wird wahrscheinlich durch die kolloidale Wrkg. von hydrat. SiO<sub>2</sub> verursacht, deren Wrkg. in den Lungen vorgebeugt werden kann, wenn man sie mit einer Schicht koagulierender Substanz, wie Ton, Kohle usw. versieht. Andere Kolloide, wie Zinnsäuresol, können in den Geweben wie hydrat. SiO<sub>2</sub> wirken. (Journ. ind. Hygiene 10. 272—78.) KÖNIG.

## V. Anorganische Industrie.

S. Kasmin, *Über die Norm für Natriumnitrit*. Zwischen dem einzigen russ. Produzenten für NaNO<sub>2</sub>, der Akt.-Ges. „Koksobenzol“ u. dem einzigen Konsumenten, dem Anilitrust, wurde eine Norm für NaNO<sub>2</sub> festgesetzt, die einen Geh. von 94% im Handelsprod., bestimmt durch Oxydation mit Permanganat in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fordert. (Nachr. Standardisierung [russ.: Westnik Standartisazii] 1928. 1. 30.) RÖLL.

G. Fauser, *Die Gewinnung von konzentrierter Salpetersäure durch Oxydation von Ammoniak unter Druck*. (Vgl. C. 1928. II. 1250.) Energieberechnungen, Beschreibung der App. für die große Technik. Für die App. benutzt man am besten Chromstahl mit einem Geh. von 0,1% C, 0,18% Cr, 6,0% Ni, 0,4% Si, 0,25% Mn, 0,025% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 0,025% S. (Notiziario chim.-ind. 3. 483—86.) GRIMME.

I. Larjukow, *Nafreinigung des Wasserstoffs von Schwefelverbindungen*. Den App. bilden im wesentlichen zwei kaskadenartig übereinander aufgebaute Türme. In den höherstehenden Turm wird von unten her das zu reinigende Gas eingeleitet, das auf seinem Wege einer von oben herabrieselnden 5%ig. Sodalslg. begegnet, von der der H<sub>2</sub>S gebunden wird. Die mit H<sub>2</sub>S gesätt. Sodalslg. fließt dann in den zweiten Turm, wo ihr durch Einleiten von warmer Luft der H<sub>2</sub>S entzogen wird, wonach das Gasgemisch ins Freie gelangt. Die regenerierte Sodalslg. wird mittels einer Pumpe wieder in den oberen Turm gebracht, wo sie weiteren Gasmengen den H<sub>2</sub>S zu entziehen vermag. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 2. 6—7.) SCHAR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Koppe, Neu Rössen), *Gewinnung von Schwefel aus Rohschwefel* gemäß D. R. P. 428 087, dad. gek., daß man in Roh-S oder andere S-haltige Massen, zweckmäßig unter Druck, in h. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Lsg. auflöst u. die erhaltene Polysulfidlg. nach dem Verf. des D. R. P. 428 087, insbesondere der Ausführungsform des D. R. P. 457 221, auf reinen S verarbeitet, wobei das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S im Kreislauf benutzt wird. (D. R. P. 466 037 Kl. 12 i vom 9/7. 1927, ausg. 1/10. 1928. Zus. zu D. R. P. 428 087; C. 1926. II. 286.) KAUSCH.

William H. Howard, Salt Lake, City, Utah, *Schwefel aus SO<sub>2</sub> enthaltenden Ofengasen*. Man leitet die Gase durch W., führt einen Luftstrom durch die Lsg. u. das Gemisch von SO<sub>2</sub> u. Luft durch glühende Kohle. (A. P. 1 685 231 vom 20/8. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

I. E. Weber, Leagrave, H. E. Alcock, und B. Laporte Ltd., Luton, Bedfordshire, *Phosphorsäure*. Man läßt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wenigstens solcher Menge auf ein Mineralphosphat einwirken, daß sich Superphosphat bildet, u. erhitzt auf wenigstens 150° (150—200°), aber nicht so hoch, daß sich Pyrophosphorsäure bilden kann. (E. P. 295 848 vom 22/9. 1927, ausg. 13/9. 1928.) KAUSCH.

Cassel Cyanide Co., Ltd. und T. Evan, Glasgow, *Kohlenstoff*. Man erhält C durch katalyt. Zers. von CO in Ggw. massiver Kontaktstoffe (Fe, Ni, Co oder deren Oxyde). Stahl, der als Kontaktstoff in Plattenform angewendet wird, kann durch

Eintauchen in geschmolzenes NaCN, Waschen mit W., Reduzieren mit CO oder H<sub>2</sub> u. längeres Erhitzen auf 500—700° in CO oder wiederholte Oxydation u. Red. in CO bei 600—700° aktiviert werden. (E. P. 294 759 vom 5/7. 1927, ausg. 23/8. 1928.) KAUSCH.

**Edmund Kuchler**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Krczil**, Jüterbog), *Verfahren zur Herstellung einer kiesel säurehaltigen hochaktiven Kohle* nach D. R. P. 453 972, dad. gek., daß man von gewöhnlicher gekörnter Kohle beliebiger Herkunft ausgeht, die mit SiO<sub>2</sub>-Gel belegt ist. (D. R. P. 466 358 Kl. 12 i vom 23/5. 1926, ausg. 5/10. 1928. Zus. zu D. R. P. 453 972; C. 1908. I. 833.) KAUSCH.

**Pacific Coast Borax Co.**, Nevada, übert. von: **Thomas M. Cramer**, Long Beach, Californ., *Handelsborax aus Rasorit auf nassem Wege*. Das Mineral, das 4 Moll. W. auf 2 Moll. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, wird mit W. irgendeiner Form auf etwa 212° F. erhitzt. (A. P. 1 685 214 vom 22/1. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Weißer bei Rotglut beständige Titansäure*. Bei der Hydrolyse setzt man einen das Fe<sup>III</sup> in Fe<sup>II</sup> umwandelnden u. alle anderen außer Ti<sup>IV</sup> reduzierenden Stoff in so genügender Menge zu, daß immer Reduktionsmittel im Endprod. verbleibt. (F. P. 641 712 vom 1/10. 1927, ausg. 9/8. 1928.) KAUSCH.

**Pécheux**, Les acides et les chlorures décolorants. Paris: J.-B. Bailliére et fils 1928. (96 S.) Br.: 5 fr.

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

**K. I. Scharaschkin** und **W. E. Bromley**, *Die Temperaturverhältnisse beim Kühlprozeß in der Fourcault-Maschine*. (Sprechsaal 61. 790—91.) SALMANG.

**Richard Aldinger**, *Das Haftens des Emails auf Eisen*. Vf. gibt eine ausgezeichnete kurze Zusammenstellung der wesentlichen Ergebnisse der Emailforschung, ferner eigene Verss. über den Einfluß der Art des Einbrennens auf die Haftkraft des Emails auf Eisen. (Keram. Rdsch. 36. 757—58.) SALMANG.

**S. Stein**, *Zur Frage der Verbrennungsvorgänge im automatischen Schachtofen*. (Vgl. hierzu KÜHL, C. 1928. II. 98, u. HAUENSCHILD, C. 1928. II. 1927.) Bei genügend starkem Luftzug u.mäßigem Brennstoffverbrauch werden die besten Brennergebnisse erzielt. (Zement 17. 1474.) SALMANG.

**M. Gurewitsch**, *Die Normalisierung in der Glasindustrie*. Die Erzeugnisse der russ. Glasindustrie stehen bei 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-3-fachem Friedenspreis qualitativ unter dem schon nicht sehr hohen Friedensniveau. Vf. sieht eine Verbesserungsmöglichkeit in wirtschaftlicher u. qualitativer Hinsicht nur in einer Normung der unzähligen Arten u. Großen sowohl der Öfen u. Wannen, als auch der produzierten Ware. Er gibt eine Einteilung der Glassorten (Tafelglas, Flaschen, Geschirr, Apparate- u. Laboratoriumsglas, Lampenglas u. techn. Glas) u. bespricht die Gesichtspunkte, von denen aus eine Normung vorzunehmen wäre. (Nachr. Standardisierung [russ.: Westnik Standartizazii] 1928. 1. 15—21.) RÖLL.

**P. Tietze jr.**, *Die theoretischen Grundlagen der chemischen Angreifbarkeit des Glases auf Grund seines Verhaltens gegen Wasser*. Vf. stellt einfache Formeln für den Lösungsvorgang auf, die die Vorgänge beim Angriff des Glases durch W., Säuren u. Alkalien zu erklären gestatten. Auf Grund seiner Lösungsverss. an 18 Gläsern konnte Vf. nachweisen, daß 2 Arten von Kieselsäure im Glase vorhanden sind, die das Gerüst bildende „Magma“-Kieselsäure u. die in Form von Silicaten vorliegende, die ionisierbar ist. Borate neigen sehr zur Bldg. hochpolymerisierter unl. Komplexe, die zum Gerüst zu rechnen sind. (Sprechsaal 61. 809—10. Auszug aus der Dissertation Univ. Breslau 1928.) SALMANG.

**Josef Tischer**, *Beiträge zur Fabrikation der Gläser für elektrische Glühlampen*. Zur Feststellung der Verschmelzbarkeit zweier Gläser kann folgende Methode benutzt werden: Man formt aus beiden Gläsern 2 kleine Plättchen, die man zusammen oder einzeln mit einem Vergleichsglase unter genau inne gehaltenen Bedingungen zu Fäden auszieht. Bei gleichen Ausdehnungskoeffizienten sind die Fäden gleich lang. Anderenfalls ist einer gekrümmt. Vf. gibt mehrere Ausführungsbeispiele. (Sprechsaal 61. 788—90.) SALMANG.

**A. Anable**, *Dorr-Schlammapparat für Tonreinigung*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 791—94. New York City, The DORR Co.) SALMANG.

**Samuel J. McDowell** und **Remington M. Murphy**, *Mitteilungen über den Brand von Terrakotta*. Es wird über den Brand in einem Ofen mit einer Muffel von 3,50 m Durchmesser berichtet. Es fehlt an Angaben über das Brennverh. in period. beheizten Öfen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 745—52. Corning, N. Y. Corning Terra Cotta Co.)

SALMANG.

**C. L. Deeds**, *Mitteilung über die Wasserdampfadsorption einer gebrannten Irdenmasse*. Die Irdenmasse wurde bei 3 Tempp. gebrannt, 36 Tage lang über 10% Schwefelsäure gestellt u. die Gewichtszunahme bestimmt. Bis zu einem gewissen Porositätsgrade war die W.-Aufnahme der Porosität proportional, aber die M. mit der höchsten Absorption, 20,25%, hatte mehr W.-Dampf aufgenommen. Bei einer Absorption von 8,81% wurde 0,13% Dampf adsorbiert. Bei 10,8% Absorption wurde 0,16 u. bei 20,25% Absorption 0,54% Dampf adsorbiert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 769—70. Newell, W. Va. The HOMER LAUGHLIN China Co.)

SALMANG.

**W. C. Hansen**, *Phasengleichgewichte in dem System 2 CaO · SiO<sub>2</sub> - MgO - 5 CaO · 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Die Unters. dieses Systems wurde im Zusammenhang mit Studien über die Konst. des *Portlandzementes* durchgeführt, um festzustellen, ob MgO u. 2 CaO · SiO<sub>2</sub> in dem System als individuelle Verbb. existieren oder ob sie unter Bldg. anderer kristallin. Phasen reagieren. Zur Vers.-Anordnung vgl. HANSEN u. BOGUE (C. 1928. I. 1995). Es zeigte sich, daß MgO weder mit 2 CaO · SiO<sub>2</sub> noch mit 5 CaO · 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> feste Lsgg. bildet, u. daß es auch nicht imstande ist, CaO in diesen Verbb. zu ersetzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2155—60. Washington, D. C., Portland Cement Assoc. Fellowship, Bureau of Standards.)

STAMM.

**Gustav F. Hüttig** und **Mathias Lewinter**, *Der Prozeß des Kalkbrennens. Ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Gleichgewichte*. Die Temp. der vollständigen Dissoziation des CaCO<sub>3</sub> wird von verschiedenen Autoren verschieden zwischen 800° u. 1100° angegeben. Die Vff. haben durch ihre Verss. ermittelt, daß dieser Vorgang nicht so einfach vonstatten geht, wie bisher angenommen wurde. Bei hoher Temp. sind vorhanden: CaCO<sub>3</sub>, CaO u. eine Phase variabler Zus. Da nach der Phasenregel diese drei Phasen nicht nebeneinander bestehen können, muß eine instabil sein, d. i. CaCO<sub>3</sub>, das sich zu langsam zers. Die Erhitzungsbedingungen dürften von großem Einfluß auf die Menge u. Zus. der variabel zusammengesetzten Phase sein. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1034—43. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.)

SALMANG.

**J. Arnauld**, *Feuerfester Zement und Beton*. Der sog. Kestner-Zement ist ein Tonerzement, der erst bei 1400° erweicht u. bei 1500° schmilzt. Schwindung 0,5 bis 1,5%. Ausdehnungskoeffizient  $5,3 \times 10^{-6}$ . D. 1,8 oder 1,5. Seine Verwendung in Feuerungen usw. wird empfohlen. Er bindet langsam ab, aber erhärtet schnell. (Chaleur et Ind. 9. 536.)

SALMANG.

**Peter Budnikow**, *Zur Prüfung des halbsauren feuerfesten Steins für Rohöl- und Kohlenfeuerungen*. Wiedergabe einer Begutachtung eines solchen Steines. (Tonind.-Ztg. 52. 1636—38. Charkow, Rußl. Ukrainischer Silicattrust.)

SALMANG.

**Compagnie Centrale des Émeris et Produits à polir**, Frankreich, Seine, *Schleifkörper*. Schleifkörper, die auch in wss. Medium verwendbar sind, werden hergestellt aus einer aus *Kautschuk* bestehenden Klebmasse, die durch Erwärmen oder durch Behandlung mit einem Lösungsm. evtl. unter Zusatz anderer plast. Massen erweicht wird. Diese viscoso u. pastenförmige Grundmasse wird auf einen geeigneten Träger (Papier, Holz, Gewebe u. a.) aufgebracht, mit dem Schleifmaterial bestäubt u. schließlich bei geeigneter Temp. vulkanisiert. Zwischen Träger und Klebmasse können noch eine oder mehrere Kautschukschichten eingeschaltet werden. Der Träger kann nach Herst. des Schleifkörpers z. B. durch Abwaschen oder Abbürsten entfernt werden, wodurch man einen brauchbaren Schleiffilm erhält. (F. P. 641 078 vom 17/9. 1927, ausg. 27/7. 1928.)

RADDE.

**E. Goffart**, Brüssel, *Zement*. Den Rohstoffmischungen des Portlandzementes wird vor dem Brennen Bauxit oder nach dem Brennen vor oder während des Mahlens Calciumaluminat zugesetzt; ferner wird ein Schutzkolloid, wie Eiweiß, Gummi, Stärke o. dgl. während oder nach dem Mahlen des gesinterten Gutes oder mit dem Anmachwasser zugegeben. Es erfolgt langsames Abbinden, die Erzeugnisse besitzen hohe Anfangsfestigkeit. (E. P. 294 111 vom 13/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 16/7. 1927.)

KÜHLING.

**Otto Lellep**, Reval, *Brennen von Zement mit Granulierung des Rohstoffs vor dem Brennen*, dad. gek., daß das Rohmehl ohne Brennstoffzusatz granuliert u. die erhaltenen Körner dann in einem Drehofen zu Klinkern gesintert werden, dessen Abgase vorzugsweise zum Vorbrennen des Rohstoffs vor Eintritt in den Drehofen benutzt werden. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. gemäß Anspruch 1, gek. durch eine Granuliertrommel, einen Wanderrost o. dgl. u. einen Drehofen, wobei das Brenngut auf dem Wanderrost durch Abgase des Drehofens erhitzt wird, welche der Rostoberseite zugeführt werden. — Es wird hochwertiger Zement u. gute Ausnutzung des Brennstoffs erzielt. (D. R. P. 466 298 Kl. 80c vom 3/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) KÜHL.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**C. V. Ramaswami Ayyar**, **T. S. S. Perumal** und **Roland V. Norris**, *Die Oxydation von Schwefel in Mischung mit aktiviertem Schlamm und ihr Einfluß auf die Löslichmachung von Mineralphosphaten*. In Ggw. von aktiviertem Schlamm verläuft die Oxydation von S sehr energisch, so daß in Abwesenheit neutralisierender Verbb. pH bis 1,6 fällt infolge Bldg. von  $H_2SO_4$ . Letztere wirkt energ. aufschließend auf zugegebenes Rohphosphat, wobei pH bis 4,6 steigt. Beigabe von geringen Mengen katalyt. wirkender Salze ( $MnSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ) erhöht den Grad der Oxydation. Allgemein ist das beste Verhältnis 4 S:1 Phosphat. In Ggw. von Katalysatoren verengt sich dies Verhältnis auf 1:1. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 85—90. Bangalore.) GRIMME.

**Zschetzsche**, *Die Bedeutung von Jod bei der künstlichen Düngung*. Hinweis auf Superphosphat, in dem je nach Herkunft bis 40 mg/kg Jod enthalten sind. (Kunst-dünger- u. Leim-Ind. 25. 356.) TRÉNEL.

**Frank B. Rue** und **Chas. A. Mazzuchelli**, *Mangansulfat*. Sammelbericht über die Wichtigkeit von  $MnSO_4$  als Stimulans u. Mn als wichtigen Pflanzennährstoff. Die Erntemehrerträge waren stellenweise sehr bedeutend. (Amer. Fertilizer 69. No. 5. 24—25.) GRIMME.

**S. Gericke**, *Kalkdüngungsversuche auf Hoch- und Niedermoor*. Topfverss. mit Hafer auf saurem Hochmoor u. neutralem kalkreichen Niedermoor. Auf dem sauren Hochmoor wurde durch die Kalkung der Ertrag um 507% gesteigert. Bei Voll-düngung betrug die Steigerung 387% bei 50 dz CaO/ha u. 429% bei 150 dz CaO/ha. Der Kalkgeh. in der Trockensubstanz der Pflanze stieg durch die starke Kalkgabe auf das Dreifache. Ohne Kalk kamen die Nährstoffe der Volldüngung auf dem sauren Boden nicht nennenswert zur Wrkg. — Auf dem nährstoffreichen Niedermoor traten durch die Kalkung mit Brantkalk Depressionen ein. Am stärksten war der Ernterückgang bei der Düngung mit  $P_2O_5$ . Kali wurde gut ausgenützt, obwohl der Boden 1,8%  $K_2O$  enthielt, durch die Kalkung wurde die Kaliausnützung zunächst herabgesetzt, durch stärkere Kalkgaben jedoch wieder etwas gesteigert. Die Ausnützung der Bodennährstoffe war sehr klein. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 874—76. Berlin-Dahlem.) TRÉNEL.

**F. Honcamp** und **H. Wießmann**, *Kritische Untersuchungen zur Neubauer Methode*. Vff. prüfen die Frage, ob die Nährstoffaufnahme durch die Keimpflanze den l. Nährstoffvorrat des Bodens erschöpft. In Sandverss. werden ll. K-Salze quantitativ aufgenommen. Wird  $K_2O$  in Form von Glimmer oder Boden gegeben, so steigt die  $K_2O$ -Aufnahme proportional mit der gegebenen Menge. Von den ll. Phosphaten werden nur die kleinsten Gaben vollständig ausgenutzt. Die Ausnützung sinkt mit steigenden Gaben; die Abnahme ist bei den verschiedenen  $P_2O_5$ -Formen verschieden; am günstigsten schnitt hier das Superphosphat ab. Da nach 18 Tagen die im Boden vorhandenen l.  $K_2O$ - u.  $P_2O_5$ -Vorräte nicht erschöpft werden, kann der Keimpflanzenvers. keinen quantitativen Aufschluß über den Nährstoffvorrat des Bodens geben. Bei mehrfacher Wiederholung des Neubauvers. bleibt die Rangordnung hinsichtlich der aufgenommenen Nährstoffmengen jedoch bestehen. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 931—34. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) TRÉNEL.

**Selman A. Waksman** und **Kenneth R. Stevens**, *Beitrag zur chemischen Zusammensetzung verschiedener Torfprofile*. (I. vgl. C. 1928. II. 1734.) Im Niedermoor werden die wasserlöslichen Substanzen schnell zers., alsdann Pentosane u. Cellulose, während Lignine u. gewisse Hemicellulosen erhalten bleiben. Fett u. Öle werden schnell zers., Wachse dagegen langsam. Im Hochmoor wird der größte Teil der stickstoff-

haltigen Substanz schnell zers. u. die KW-stoffe langsam, Cellulose u. Hemicellulose bleiben länger erhalten als im Niederungsmoor. Lignine u. Wachssubstanzen werden langsam zers. Das Hochmoor muß nach seiner Meliorierung gekalkt u. mit Stickstoff u. künstlichen Düngemitteln gedüngt werden, damit die Cellulose zers. werden kann. Drainage des Niederungsmoors führt zu einer starken Entw. aerob. Actinomyces u. Bakterien. Die Folge ist eine schnelle NH<sub>3</sub>-Entw. mit anschließender Nitrifikation. (Soil Science 26. 239—51. New Jersey, Agric. Exp. Stat.) TRENEL.

**A. Kaufmann**, *Beitrag zur Frage der Bestimmung des Kalkbedarfs saurer Böden auf Grund von Laboratoriums- und Vegetationsversuchen*. Vf. vergleicht an 5 verschiedenen Böden folgende Methoden: Best. der hydrolyt. Acidität (mit Ca-Acetat), der Austauschacidität, der Rk. in W. u. KCl, der austauschbaren Basen nach HISSINK, GEDROIZ, GEHRING, BOBKO-ASKENASI. Die Kalkgaben in den Vegetationsvers. mit Hafer u. Gerste wurden nach DAIKUHARA u. durch potentiometr. Titration mit 0,1-n. Kalkwasser auf p<sub>H</sub> 7 ermittelt. Der Vergleich der chem. Methoden ergab keine Übereinstimmung. Die nach DAIKUHARA sowohl als auch die potentiometr. bestimmten Kalkgaben reichten zu Höchsterten nicht aus. Nach der Methode GEHRING wurden prakt. Vollernten erzielt; eine weitere Steigerung nach HISSINK auf 55% Sättigungsgrad ergab nur noch eine geringe Erntesteigerung. Depressionen durch die 3—9-fache Kalkgabe traten nur auf dem Dahlemer Boden ein. Erst durch die dreifache Kalkgabe zeigt sich der Boden nach der Ernte neutral. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 12. 156—74. Berlin, Landwirtsch. Hochsch.) TRENEL.

**Harold E. Annett, A. R. Padmanabha Aiyer und Ram Narayan Kayasth**, *Stickstoffbilanz eines indischen Bodens in Beziehung zur jahreszeitlichen Zusammensetzung des Brunnenwassers und ihre Bedeutung für die behauptete Verschlechterung der Bodenfruchtbarkeit*. Vff. haben im Laufe von 2 Jahren zu verschiedenen Zeiten den Nitratgeh. eines ind. schwarzen Tonbodens u. des Drainagewassers bestimmt. Im Brunnenwasser, das zur Bewässerung diente, wurden Gesamtsalzgeh., Nitrate, Carbonate u. Bicarbonate bestimmt. Zu Beginn der Regenzeit war der Nitratgeh. des Bodens u. entsprechend der des Drainagewassers am höchsten. Ein ungedüngter u. nicht bewässerter Boden verlor in 1 Jahr 1000 Pfd. NaNO<sub>3</sub>/p. acre. Durch Düngung u. Bewässerung steigt der Verlust auf das Dreifache. Da jedoch der untersuchte Boden während 25 Jahren in Wirklichkeit den gleichen Nitratgeh. behalten hat, wird der Verlust durch Fixation aus der Luft ausgeglichen. Vff. empfehlen, den NO<sub>2</sub>-Mangel am Ende der Regenzeit durch Kopfdüngung mit Stickstoffdüngern auszugleichen oder aber den Anbau der Baumwolle durch „Kaltwetterpflanzen“ zu ersetzen, weil die Nitratverluste durch Bodenbearbeitung am Ende der Regenzeit ausgeglichen werden können. (Mem. Agr. Chemical Series 9. 155—234. Nagpur, Indien.) TRENEL.

**Ch. Cornu**, *Das Pyrethrum-Insektenmittel — seine Zukunft — seine Kultur*. Vf. unterscheidet zwei Typen von Insektenmitteln: 1. Gifte, die, eingenommen, für alle Lebewesen tödlich sind (z. B. Arsenik, Blausäure usw.), 2. für Warmblüter unschädliche Mittel, die aber Insekten durch äußere Berührung töten. Der Prototyp der letzteren ist das Pyrethrum (Stammpflanze: Pyrethrum cinerariaefolium), dessen wirksames Prinzip das Pyrethrin (STAUDINGER u. RUZICKA, C. 1924. II. 181) ist; Geh. der Blüten 0,4—0,6%. Pyrethrin, ein Ester von ölg. Konsistenz, ist wenig haltbar, besonders leicht verseifbar, weshalb Emulsionen mit Seifenlsg. im landwirtschaftlichen Gebrauch sich nicht bewährt haben. Vf. regt deshalb die Herst. einer neutralen Emulsion an. Die insektentötende Kraft des Pyrethrin ist 10—15mal größer als die von Nicotin. Die Beurteilung von Pyrethrumpulver sollte nach dem Geh. an Pyrethrin erfolgen. — Vf. macht Angaben über seine Erfahrung mit der Anpflanzung von Pyrethrum cinerariaefolium u. empfiehlt dessen Kultur für Frankreich, die gute Aussicht, nach Erfüllung gewisser Voraussetzungen, für die Zukunft bietet. (Chim. et Ind. 19. Sonder-Nr. 849—58.) A. MÜLLER.

**Derrill M. Daniel**, *Biologie und Kontrolle des Heidelbeerblattbohrers*. Die Larven des Heidelbeerblattbohrers werden bei Spritzungen mit Mineralölemulsionen relativ leicht abgetötet, weniger gut wirkte Nicotinseifenlsg., während Insektenpulver fast wirkungslos war. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1928. No. 133. 3—38. Geneva [N. Y.]) GRIMME.

**S. Winogradsky**, *Über die landwirtschaftliche Anwendung einer mikrobiologischen Prüfung*. Schwerer Boden wird mit 3—5% Stärkepulver, leichter Boden mit 1% Mannit u. 20% gewaschenem Kaolin versetzt. In 3 Teile teilen. Teil 1, bezeichnet mit O, mit W. anfeuchten, Teil 2, bezeichnet mit Ca, mit 2—3% CaCO<sub>3</sub> versetzen, an-

feuchten, Teil 3 bezeichnet mit P mit einer  $1\frac{1}{100}$ g. Lsg. von Ca-mono- u. -diphosphat ( $p_H = 7-7,1$ ) durchfeuchten. Mischungen in Petrischalen von 4—6 cm Durchmesser bis zum Rande einfüllen, Oberfläche mit feuchtem Glasspatel gut glätten. 48 Stdn. bei  $30^\circ$  stehen lassen u. beobachten auf *Azotobakter*kolonien. Zeigen alle 3 Proben einen gleichen Befall, so ist der Boden gut versorgt mit  $P_2O_5$  u. CaO, kein Befall bei O u. P, aber bei Ca zeigt Armut an CaO oder Säuregeh. im allgemeinen, kein Befall bei O u. Ca, aber bei P zeigt Armut an  $P_2O_5$ . Man fertigt am besten Photographien an, um für später Beweismaterial zu haben. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 161 bis 165.) GRIMME.

**Antonin Némec**, *Ein neues rasches Verfahren zur Ermittlung der Phosphorsäure-düngungsbedürftigkeit der Ackerböden*. Zusammenfassender Bericht über die Erfahrungen mit der colorimetr. Best. der  $P_2O_5$  in wss. Bodenauszügen, die Vf. 1926 vorgeschlagen hat (Vgl. C. 1926. II. 2343) Da Vf. bei der Red. der  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  durch  $C_6H_4(OH)_2$  bei Ggw. von  $Na_2SO_3$  auch die in den Bodenauszug übergegangene  $SiO_2$  mitbestimmte, hat er sein Verf. abgeändert. Vf. bestimmt die  $P_2O_5$  außerdem nach der Methode von ATKINS (vgl. C. 1924. II. 1625), in der die Red. mit frisch bereiteter  $SnCl_2$ -Lsg. erfolgt, u. zieht von seinem  $P_2O_5 \cdot SiO_2$ -Wert den reinen  $P_2O_5$ -Wert nach ATKINS ab. Die Differenz wird mit 0,4097 multipliziert. In diesem Faktor ist die Färbungsintensität von Si: P = 1:0,44 u. die Umrechnung auf  $SiO_2$  berücksichtigt. Der reine  $P_2O_5$ -Geh. der Bodenauszüge stellte sich in der Regel als sehr gering heraus. Bei der Prüfung dieser so gewonnenen Löslichkeitszahlen der  $SiO_2$  mit Feldvers. zeigte es sich, daß die ertragsteigernde Wrkg. der  $P_2O_5$ -Düngung mit steigendem  $SiO_2$ -Geh. der Bodenauszüge fällt. Die nach ATKINS gewonnenen Zahlen zeigen nur lose Beziehungen zur  $P_2O_5$ -Bedürftigkeit des Bodens. Die vom Vf. früher angegebenen Grenzzahlen (l. c.) werden bestätigt. In 11% der Fälle versagte die Methode. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 919—24. Landw. Vers.-Stat. Prag.) TRÉNEL.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, *Düngemittel*. Rohphosphat wird mit  $HNO_3$  von solcher Stärke aufgeschlossen, daß das Erzeugnis weniger W. enthält als dem n. Wassergeh. des kristallisierten  $Ca(NO_3)_2$  entspricht, zweckmäßig weniger als zur Bldg. von  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  erforderlich ist. Es kann auch mit 60% $_0$ ig.  $HNO_3$  aufgeschlossen u. die Wassermenge auf den erwähnten Betrag durch Überleiten von trockener Luft bei Temp. von weniger als  $40^\circ$  verringert werden. Entstehung von Stickoxyden wird mittels kleiner Mengen Harnstoff verhindert. Die Erzeugnisse sind ziemlich beständig. (E. P. 294 117 vom 16/7. 1928, Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 14/7. 1927.) KÜHLING.

**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York, N. J., V. St. A., übert. von: Gösta Osvald, Stockholm, Schweden, *Saatgut-trocknenbeize*. Bestäuben des Saatgutes mit einem Pulver, das aus einer Mischung von fein verteilten, inakt. Verdünnungsmitteln (Talk,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  u. a.) mit 2—10% polymerem Formaldehyd (Paraformaldehyd, Polyoxymethylen u. a.) als Desinfiziens besteht. (A. P. 1 670 980 vom 14/11. 1925, ausg. 22/5. 1928. Schwed. Prior. 26/1. 1925.) RADE.

**Michel Josef Pouey**, Frankreich, *Insekten vertilgendes Pulver aus Tabakextrakt*. Das Pulver, das man durch Eindampfen von Tabakbrühen gewinnt, enthält nur geringe u. zu vernachlässigende Mengen Nicotin, hat aber eine Insekten tötende Kraft, die ebenso stark ist, als ob es größere Mengen von Nicotin enthalten würde. Zur Herst. können herangezogen werden die Abfallaugen der Nicotinsulfatgewinnung, der Tabakfabriken u. die Brühen, die man aus Tabakstengeln erzielt. Die Aufarbeitung dieser Laugen wird im einzelnen beschrieben. Das Pulver hat für die Bedürfnisse der Landwirtschaft besondere Bedeutung. (F. P. 641 062 vom 17/9. 1927, ausg. 27/7. 1928.) ENGEROFF.

**H. Gouthière et Cie.**, Frankreich, *Masse mit Kupferlactat als Grundstoff zum Behandeln von Weinstöcken*. Man erhält das Kupferlactat durch doppelte Umsetzung von Calciumlactat mit  $CuSO_4$  als l., nicht scharfes, in hohem Maße wirksames Salz, das als solches in Form eines Breies oder als Pulver verwandt werden kann. Es kann auch gemischt werden mit Talk, Gips, Schwefel, arsenhaltigen Stoffen, zwecks Sichtbarmachung der Behandlung, zur Erhöhung der Haftfestigkeit der M. u. zur gleichzeitigen Behandlung von *Pflanzenkrankheiten*. Auch als *Unkrautertilgungsmittel* findet Kupferlactat Verwendung. (F. P. 642 699 vom 23/3. 1927, ausg. 1/9. 1928.) ENGEROFF.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Otto Johannsen**, *Alte geschmiedete Geschützkugeln*. Die im Saargebiet gemachten Funde sind für die Geschichte des Eisens von Bedeutung. Es handelt sich um verrostete Roheisenstücke, Wrackgüsse u. um geschmiedete Geschützkugeln. Eine dieser Kugeln wurde durchschnitten u. metallograph. untersucht. Sie bestand aus Flach-eisen, das zusammengefaltet u. aufgewickelt war. (Stahl u. Eisen 48. 1379.) KALPERS.

**Henry E. Wood**, *Frühere Anstrengungen bei der Flotation von trockenen Mineralien*. Die geschichtliche Entw. der Flotation u. die prakt. Mitarbeit des Vf. werden geschildert. (Engin. Mining Journ. 126. 571—73. Berkeley, [Calif.]) WILKE.

**E. Peetz**, *Über den Einfluß der Adsorption im Schwimmaufbereitungsverfahren*. Zur quantitativen Erfassung der Adsorptionseffekte beim Schwimmaufbereitungsprozeß untersuchte Vf. die Systeme Quarz-Caprylsäure u. Bleiglanz-Caprylsäure, u. bestätigt die Annahme, daß das Schwimmvermögen durch das Adsorptionsvermögen bedingt ist. Aus den Verss. ergeben sich neue Folgerungen u. Gesichtspunkte für die Praxis. (Metall u. Erz 25. 494—99. Clausthal i. H.) LÜDER.

**G. Bulle**, *Der Betrieb des Siemens-Martin-Ofens mit Koksofengas*. Nach einer geschichtlichen Einleitung über die ersten Verss., Koksofengas zur Beheizung von Siemens-Martin-Öfen zu verwenden, behandelt Vf. die Eigenarten des Koksofengases im Vergleich mit anderen für SIEMENS-MARTIN-Öfen verwendeten Brennstoffen, indem er auf die Analyse von Gaszuss. der Koksofengase verschiedener Werke eingeht, auf den Heizwert der Gase, auf die Wärmelieferung u. Temp., auf die Vorwärmung, das spezif. Gewicht, den S-Geh. Bei dem Mischgasbetrieb ist zu unterscheiden der Dreigasbetrieb (Generatorgas, Gichtgas, Koksofengas), der Zweigasbetrieb (Gichtgas, Koksofengas) u. der Betrieb mit Zusatzgas (zeitweise Verwendung von Koksofengas durch Zuleitung von Koksofengas in die Generatorgaskanäle). Manche Werke betreiben ihre Öfen mit Kaltgas, wobei k. Gas eingeblasen wird. (Stahl u. Eisen 48. 1353 bis 1362. Düsseldorf.) KALPERS.

**Otto Glaser**, *Neuere Untersuchungsverfahren zur Erkennung des Schlackenaufbaues*. Die für die Ermittlung der Viscosität üblichen Verff. sind: die Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus Platincapillaren, die Messung der Dämpfung eines in der Schlacke schwingenden Körpers, die Best. des Widerstandes eines in der Schlacke absinkenden Körpers. Von ternären Eutekticis liegen im Bereich der Hochofenschlacke: Tridymit-Anorthit-Pseudowollastonit, Gehlenit-Anorthit-Pseudowollastonit, Gehlenit-Justit-Pseudowollastonit. Für die Erkenntnis der Hochofenschlacke ist das quaternäre System Kalk-Magnesia-Tonerde-Kieselsäure wesentlich. Der Thomasschlacke liegt das ternäre System Kalk-Phosphorpentoxyd-Kieselsäure zugrunde. (Stahl u. Eisen 48. 1373—74. Saarbrücken.) KALPERS.

—, *Reaktion zwischen Stahl und Schlacke*. Die Herst. von Tiegeln, die den verschiedenen Schlacken bei hohen Temp. widerstehen, war eine schwierige Aufgabe. Für bas. Schlacken wurden die Tiegel aus geschmolzener Magnesia hergestellt, die mit Hilfe von HCl geformt wurden. Kleine Tiegel aus geschmolzener Magnesia ohne Bindemittel werden in Graphit im kleinen Induktionsofen gewonnen. Eine Schmelze aus reinem Fe, die mit Eisenoxyd gesätt. u. mit einer reinen Eisenoxydschlacke bedeckt war, hatte nach 4 Stdn. u. 1550—1700° nur 3% MgO in der Schlacke. SiO<sub>2</sub>-Tiegel wurden bei sauren Schlacken benutzt, aber es war fast unmöglich, eine Erosion der Tiegel bei sauren Schlacken mit hohem Eisenoxydgeh. zu verhindern. Graphittiegel wurden bei reduzierenden Schlackenarten angewandt, u. wenn der C-Geh. des Metalles nicht niedrig sein mußte. Der prakt. Gesichtspunkt für solche Schlackenunterss. ist schon aus dem Satz zu erschen: Stahl stellt man her, indem man eine gute Schlacke macht u. den Stahl sich selbst überläßt. Das Bureau of Mines führte solche wissenschaftliche Arbeiten aus. (Iron Age 122. 825.) WILKE.

**J. B. Kommers**, *Die physikalischen Prüfungen des Gußeisens geben interessante Daten*. Von 10 Fe-Sorten, deren Herst. tabellar. angegeben ist, wurden alle nur möglichen Unterss. ausgeführt. Im allgemeinen kann aus den Ergebnissen der Schluß gezogen werden, daß die Zug-, Schlag- u. Ermüdungsverss. Materialverschiedenheiten eher anzeigen als die Härte- u. Druckproben. An Hand von Kurven wurde untersucht, ob eine Beziehung zwischen Dauerfestigkeit u. den anderen mechan. Eig. besteht. Sie wächst mit erhöhter Zugfestigkeit u. Härte, scheint aber bei den höheren Werten der Festigkeit u. Härte sich einem asymptot. Wert zu nähern. Ein ungefährer Wert der Dauerfestigkeit kann aus einigen Kurven geschätzt werden. Der einfachste Weg ist,

die Brinellhärte zu bestimmen u. die Dauerfestigkeit aus der Dauerfestigkeit-Härte-Kurve abzuleiten. Jedoch sind augenblicklich die Informationen über die Wrkg. der verschiedenen Faktoren auf die Eigg. des Guß-Fe so dürftig, daß solche ungefähren Bestst. zur Sicherheit im Experiment nachzuprüfen sind. Auch nach einem Zusammenhang zwischen Dauerfestigkeit u. chem. Zus. wurde geforscht, doch war keine Beziehung zum gebundenen C, graphit. C usw. feststellbar. (Foundry 56. 708—11. 755 bis 759. Madison [Wis.], Univ. Wisconsin.) WILKE.

**Raymond H. Hobrock**, *Probenahme bei Graugußeisen*. Nach einer Schilderung der beim Grauguß vorliegenden Verhältnisse werden die Schwierigkeiten einer guten Probenahme gezeigt. (Foundry 56. 797—98.) WILKE.

**V.-N. Svetchnikoff**, *Der Stickstoff im technischen Eisen*. (Vgl. C. 1928. II. 1029.) Auf den N-Geh. in dem nach dem Bessemerverf. erhaltenen Stahl wirken ein der Si- u. Mn-Geh. im Roheisen, die Temp. des Bades, die Blasdauer u. der Winddruck. Die Steigerung des Winddruckes begünstigt in besonderem Maße die Zunahme des N-Geh. im Stahl. Der Einfluß dieses Faktors wurde eingehend untersucht u. auf Grund zahlreicher Sondergüsse bestätigt. (Rev. Métallurgie 25. 289—97.) KALPERS.

**J. Seigle**, *Wirkungen, die mit dem Sauerstoff und den desoxydierenden Zusätzen bei der Martinstahlherstellung und im Konverter verknüpft sind*. Von vielen Seiten wird an der Ausarbeitung der Verff. der O<sub>2</sub>-Zugabe gearbeitet u. versucht, experimentell oxydierte Stähle herzustellen, um ihre Eigg. zu studieren. Die wichtigsten neueren Arbeiten werden behandelt u. manchmal einige persönliche Erfahrungen zugegeben. Um sich besser verständlich zu machen, gibt Vf. erst die Unterschiede der verschiedenen Stahlsorten an, für die die Frage des Oxydationseinflusses sich erheben könnte. Er unterscheidet 5 Arten. Auf die sehr ausführliche Zusammenstellung kann nur verwiesen werden. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 344—61. Nancy, Ecole de la Métallurgie et des Mines.) WILKE.

**F. Lepersonne**, *Die Herstellung von basischem Siemens-Martin Stahl in den Vereinigten Staaten*. In Amerika scheint man von den kippbaren Siemens-Martin-Öfen abzugehen u. den festen Öfen von 100 t Inhalt ein größeres Interesse zu widmen. So wurden auf einem Werk 3 kippbare Öfen von 150 t in feste umgebaut. Auf einem anderen Werk wird zwar der kippbare Ofen beibehalten, doch dies nur, weil er im Verein mit 2 Konvertern nach dem DUPLEXverf. arbeitet. Die festen Öfen mit 100—130 t Fassungsvermögen sind am häufigsten anzutreffen. Ofenherde aus Dolomit werden als überholt betrachtet, solche aus Magnesit gelten als neuzeitlich. Die Staubkammern erhalten große Abmessungen. Das ISLEY-Verf. soll sich an mehreren Öfen bewährt haben. Die Bemühungen für Brennstoffersparnisse sind erfolgreich. Auf allen Neuanlagen wird die Abhitze für die Beheizung von Röhrenkesseln verwertet. (Rev. universelle Mines, Métallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 5—21.) KALPERS.

**F. G. Martin**, *Die Nichteisenmetalle in der Schiffsindustrie*. Eine der größten Schwierigkeiten für die Verwendung der Nichteisenmetalle in der Schiffsindustrie, die durch den Gebrauch fl. Brennstoffe eingeführt wurden, scheint überwunden worden zu sein. Das gewöhnliche elektr. Kabel besteht ganz innen aus Cu, dies wird von Kautschuk umgeben. Dazwischen liegt eine Sn-Schicht. Außen kommt eine Pb-Schicht u. schließlich Stahldraht. Diese Kabel wurden durch fl. Brennstoffe schnell zerstört. Gelöst wurde die Schwierigkeit dadurch, daß an Stelle von Kautschuk ein Celluloseprod. angewandt wurde; so fiel die Verzinnung des Cu-Drahtes u. die Anwendung des Pb fort, außerdem war nun das Kabel gegen die fl. Brennstoffe sehr widerstandsfähig. Ni hat sich in den Auspuffgasen der Dieselmotoren bewährt. Bei der Behandlung des Seewasserangriffs wird zuerst der Messingpropeller besprochen. Eine typ. Analyse des Propellermetalls der Handelsmarine ist 59,64% Cu, 36,15% Zn, 0,91% Fe, 1,56% Mn u. 1,74% Al, Festigkeit 33 t/sq. in. u. Dehnung bei 2 in 28%. Das Admiralitätspropellermetall enthält 55,62% Cu, 41,90% Zn, 1,08% Sn, 0,91% Fe, 0,25% Mn u. 0,24% Al, Festigkeit 36 t/sq. in. u. Dehnung 25%. Weiter werden behandelt: Admiralitäts-Kanonmetall, Pumpendichtungen, Getriebe mit endloser Schraube, Weiß-, Lagermetall- u. besonders eingehend die Schwierigkeiten beim Beheben der Korrosion von Kondensatorröhren. Der neueste Vers., diese Korrosion aufzuheben, ist das Verchromen der Innenseite der Röhren. Die fabrikator. Schwierigkeiten scheinen überwunden zu sein. Die Verchromung hat außerdem noch einen weiteren Vorteil bei der n. Temp. der Kondensatorröhren u. bei der n. W.-Geschwindigkeit von 5—6 Fuß je Sek.: eine bedeutend erhöhte Wärmeleitfähigkeit (etwa 20%). (Metal Ind. [London] 33. 247—49. 275—78. 303. 304.) WILKE.

**Bureau of Standards, Thermische Ausdehnung von Magnesium und einiger Legierungen davon.** Hinweis auf eine demnächst erscheinende Veröffentlichung. Die Ausdehnung von Mg ist zwischen  $-183$  u.  $+500^{\circ}$  nach verschiedenen Methoden bestimmt. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt zwischen  $20$  u.  $100^{\circ}$   $0,000260/\text{Grad}$ . (Journ. Franklin Inst. 206. 387—88.) KLEMM.

**F. Michel, Elektrolytische Edelmetallraffination.** Entgegnung auf die Arbeit von CHEMNITIUS (vgl. C. 1928. I. 3109). (Chem.-Ztg. 52. 642.) SIEBERT.

**F. Chemnitius, Elektrolytische Edelmetallraffination.** Entgegnung auf vorst. ref. Arbeit. (Chem.-Ztg. 52. 642.) SIEBERT.

**F. P. Raschig, Die Chemie der Cyanlaugung von Silbererzen.** Über das Verh. von Ag in KCN-Lsgg. sind Unterr. angestellt worden von MORGAN, BODLÄNDER, BÖTTGER u. TRUTHE, während sich mit der Chemie der Lsg. metall. Ag befassen die Arbeiten von ELSNER, BODLÄNDER, MACLAURIN, CHRISTY, JULIAN, SMART u. AUSTIN. Vf. geht näher auf den Lsg.-Vorgang ein u. bespricht weiter die Lsg. des Silbersulfids. (Metall u. Erz 25. 467—72. Osnabrück.) KALPERS.

**J. Henderson, Bemerkung über das Rösten von Rand-Refinery-Geckrätz, das Silberchlorid enthält.** Bei der Aufarbeitung AgCl-haltiger Erze aus Leadville (Engin. Mining Journ. 125. Nr. 10) treten stets große Ag-Verluste auf. Nach dem Rösten eines solchen Erzes mit Eisenpyrit wurde das Cl verflüchtigt, da der S eine größere Affinität zum Ag hatte als das Cl. Die Verluste wurden so auf eine n. Höhe reduziert. Die Watersrand Co-operative Smelting Works, Ltd., arbeiteten hierauf ähnlich mit dem AgCl-haltigen Rand Refinery Geckrätz u. den Pyritkonzentraten der West Rand Consolidated Gold Mine. Das Rösten wurde bei mittlerer Rotglut während 2 Stdn. ausgeführt. Das Au wurde prakt. durch die Röstarbeit nicht beeinflusst. Der Pyrit enthielt  $48,5\%$  S. Bei einer Mischung von  $60\%$  Geckrätz mit  $40\%$  Pyrit ( $137,6$  oz Ag je t ungeröstet,  $136,1$  g geröstet) betrug der Verlust  $1,1\%$ , dagegen bei reinem Geckrätz  $12,7\%$ . (Journ. South African chem. Inst. 29. 31—32.) WILKE.

**E. R. Richards, Salzröstung und Cyanbehandlung bei Acholla, Mexiko.** (Vgl. C. 1928. II. 1814.) An Hand von Skizzen werden beschrieben: die Zerkleinerung, das Mischen, die Öfen, das W.- u. Cyanidlaugen, die Abscheidung, die Zutaten u. Kosten. Eingehend werden zum Schluß die anfänglichen Schwierigkeiten bei Inbetriebnahme des Werkes besprochen. (Engin. Mining Journ. 126. 370—75. Monterey, Mexiko, Cia. Minerva de Peñoles.) WILKE.

**E. S. Leaver und J. A. Woolf, Wiederbehandlung von Komstockabfällen.** Eine durchschnittliche Zus. von Comstockgangerz ist:  $87,73\%$  SiO<sub>2</sub>,  $1,19\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $2,10\%$  MgO,  $1,13\%$  CaO,  $0,65\%$  MnO,  $0,36\%$  Na<sub>2</sub>O,  $0,80\%$  K<sub>2</sub>O,  $1,00\%$  Fe,  $0,64\%$  Zn,  $0,24\%$  Cu,  $0,34\%$  Pb,  $1,50\%$  S u.  $1,46\%$  W. Je t sind enthalten  $145$  Unzen Ag u.  $2,92$  Unzen Au. Eine kurze Beschreibung der Bearbeitungsmethoden wird als Grundlage zur Unters. der Schwierigkeiten, die bei der Behandlung der Rückstände auftreten, gegeben. Die „DOUGLAS-Abfälle“, die sich aus den verschiedenen Behandlungsarten der ursprünglichen COMSTOCK-Erze ergeben, haben eine ganz andere Zus. als das ursprüngliche Erz. Der Metallgeh. ist etwa  $2,8$  oz. Ag,  $0,055$  oz. Au,  $0,5$  lb Hg u.  $0,12\%$  Cu. Konz. nach der D. ergeben nur eine geringe Wiedergewinnung der wertvollen Metalle. Cyanidbehandlung gab gute Au- u. Ag-Ausbeuten, aber der Cyanidverlust aus dem l. Cu war groß. Eine vorausgehende Säurebehandlung mit Luftoxydation gab gute Cyanidresultate, aber die Edelmetallwiedergewinnung machte nicht die Säurebehandlung bezahlt. Mittels KRAUT- u. CALLOW-App. läßt sich eine Konz. durchführen von  $0,5$  lb Hg je t auf  $27$  lb je t. Das nasse Konzentrat wird im Flammenofen auf  $800^{\circ}$  erhitzt u. etwa  $50\%$  des Hg gewonnen. Der Rückstand aus dem Ofen u. den Retorten enthält  $140$  oz. Ag,  $2,5$  oz. Au u.  $3\%$  Cu u. ergibt im Schmelzofen etwa  $50\%$  Ausbeute. Zum Schluß wird die Regeneration des Cyanids u. die Ergebnisse der Flotation der Abfälle diskutiert. (Engin. Mining Journ. 126. 448—50. Rare and Precious Metals Experiment Stat., Bur. of Mines.) WILKE.

**M. Schied, Dichter Neusilberguß.** Vf. gibt eine Reihe von Betriebserfahrungen über das Schmelzen u. Gießen von Neusilber bekannt, die bei der Erzeugung von einwandfreiem Guß beachtet werden müssen, insbesondere: Wahl eines geeigneten Abdeckmittels, Schmelzen in einer Hitze ohne Nachsetzen, Desoxydieren mit Mg u. Phosphorkupfer bei etwa  $1450^{\circ}$ . (Metall 1928. 162—63. Berlin.) LÜDER.

**A. Grigorjew, Über die Legierungen des Platins mit Gold.** Vf. untersucht Pt-Au-Legierungen hinsichtlich ihres therm. Verh., ihrer metallograph. Struktur u. ihrer Brinellharte. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß Pt u. Au im Gebiet  $0-25\%$

Au u. über 80% Au in einander l. sind. Im Gebiet mit 25—80% Au existieren nur mechan. Gemenge der Legierungen mit 25 bzw. 80% Au. Schmelzdiagramme u. Mikrophotogramme von Schliffen erläutern die gefundenen Resultate. (Ann. Inst. Platine [russ.] 6. 184—94. Leningrad, Chem. Lab. des Berginst.) RÖLL.

**W. Mayer**, *Metallurgische Vorbedingungen für das Warmwalzen von Messing*. Das Warmwalzen von Messing ist nur möglich, wenn bei der Walztemp. nur eine Krystallart vorhanden ist (C. 1928. I. 401). Es hat sich gezeigt, daß sämtliche Legierungen, die im  $\alpha$ -Gebiet verwalzt werden, nicht mehr als 0,03% Pb als oberste Grenze haben dürfen, jene jedoch, die im reinen  $\beta$ -Gebiet ihre Walztemp. besitzen, mit fallendem Cu-Geh. immer mehr Pb vertragen, ohne Randrissigkeit zu bekommen (z. B. M 64 bis 0,05%). Die beim Walzen auftretenden Randrisse sind auf gehemmtes Fließen der Krystalle zurückzuführen, was erläutert wird. In zweiter Linie hängt aber auch die Randrissigkeit, ebenso wie die Oberflächenbeschaffenheit, mit dem Grade der Warmsprödigkeit bei der Walztemp. zusammen, u. diese Sprödigkeit ist bei den Messinglegierungen in hohem Grade vom Pb-Geh. abhängig. (Metallbörse 18. 2218—19. Dornach, Schweiz.) WILKE.

**Kaiser**, *Das Verhalten von Metallen und Legierungen während des Warm Schmiedens*. Vf. berichtet über Vers. zur Prüfung der Stauchbarkeit von Sn, Pb, Zn, Al, Cu u. Messing, bei denen Probestäbe dieser Metalle bei verschiedenen Temp. von dem Bar eines Fallwerkes verformt wurden. Dann wurde die Härte der gestauchten Proben gemessen. Aus den aufgestellten Kurven erkennt man das Verh. der Metalle beim Warm-schmieden. (Ztschr. Metallkunde 20. 331—33. Berlin.) LÜDER.

**Sinkiti Sekito**, *Röntgenuntersuchung der inneren Spannung von Kohlenstoffstählen*. Untersucht wurden in der vorliegenden Arbeit k. gezogene Kohlenstoffstähle mit einem C-Geh. von 0,1, 0,3 u. 0,5% C. Die Stähle wurden von einem Durchmesser von 3 mm unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, um Erwärmung zu vermeiden, auf einen Durchmesser von 0,67 mm gezogen u. hieraus bei verschiedenen Temp. getempert. Die Gitterverschiebungen  $\Delta a/a$  wurden berechnet nach der Formel  $\Delta a/a = (\cotg \vartheta/D) \Delta b$ , worin  $D$  den Kameradurchmesser,  $\vartheta$  den Beugungswinkel u.  $\Delta b$  die halbe Differenz der Breite der Spektrallinien bedeutet. Trägt man die gefundenen Werte von  $\Delta a/a$  als Funktion der Temperungstemp. graph. auf, so zeigt sich, daß die inneren Spannungen, die durch die Kaltbearbeitung hervorgerufen wurden, durch 30 Min. Temp. bei 400° zum größten Teil nachlassen. Dies ist deswegen besonders interessant, weil sich bekanntlich die Härte k. gezogener Proben sehr stark über 580° vermindert. Es erscheint also sehr wahrscheinlich, daß die Härte, die durch die Kaltbearbeitung bedingt ist, nicht direkt mit den inneren Spannungen zusammenhängt. — Als größte Parameteränderung der Gitterkonstante wurde ein Wert von  $1/1000$  gefunden. Die berechnete innere Spannung beträgt 84 kg/qmm u. ist etwas kleiner als die Reißspannung, die 88 kg/qmm beträgt. (Ztschr. Kristallogr. Mineral. 67. 563 bis 569. Sendai, Japan, Tōhoku Imperial Univ.) GOTTFRIED.

**Jean J. Trillat**, *Die röntgenographische Untersuchung von Drucktexturen*. Vf. untersucht die Gefügeveränderungen beim Drücken von Fe-Blechen, u. fand, daß sich die Krystalle dabei nach der Richtung der Flächendiagonale (110) orientieren, natürlich um so stärker, je stärker die Formveränderung ist. Diese Orientierung läßt also Schlüsse auf die vorhandenen inneren Spannungen zu, eine Tatsache, die mit Hilfe einer geeigneten Apparatur auch für die Überwachung des prakt. Betriebes nutzbar gemacht werden kann. (Metall-Wirtschaft 7. 1057—60. Paris.) LÜDER.

**H. Weiss**, *Die Spektrographie der Legierungen mittels Röntgenstrahlen*. Ausführlicher Vortrag über die Grundlagen, Methoden u. die hauptsächlichsten Ergebnisse der Strukturunters. von Metallen u. Legierungen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 697—711.) GOTTFRIED.

**R. Zoja**, *Einfluß der Strukturverschiedenheit auf das Aussehen von Bruchstellen und auf die Widerstandsfähigkeit von Eisen- und Stahlstäben*. Querschnitte der Stäbe werden mit ammoniakal. CuCl<sub>2</sub>-Lsg. nach HEYN, mit OBEROFFERScher u. LE CHATELIERScher Lsg. u. was. Jodjodkalilsg. behandelt; Bruchstellen werden auf Form, Aussehen u. Einheitlichkeit des Bruches geprüft, außerdem werden Dehnungs- u. Reißfestigkeitsproben sowie die Brinellprobe angestellt. An zahlreichen Bildern wird gezeigt, daß sich nach dem Ausfall der Prüfungen das Material in 3 Klassen teilen läßt, welche für die Beurteilung des Materials von großem Werte sind. (Notiziario chim.-ind. 3. 571—76. Turin.) GRIMME.

**C. H. M. Jenkins**, *Die Festigkeit eines Cadmium-Zink- und eines Zinn-Blei-Lots*. Da Sn-Pb-Lote etwas über Raumtemp. an Festigkeit einbüßen, so hoffte man, mit Cd-Zn-Lote bessere Festigkeit bei höherer Temp. zu erlangen. Etwas ist in dieser Hinsicht schon von DEELEY veröffentlicht worden (C. 1926. I. 2401), die Beanspruchung, auf die es ankommt, ist aber die Festigkeit bei sehr langer Versuchsdauer. Die Belastungsverss. wurden daher längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. u. bei 120° durchgeführt. Beträchtliche Unterschiede in der Festigkeit u. im Widerstand gegen anhaltenden Zug sind zwischen den Cd-Zn- u. Sn-Pb-Legierungen festzustellen. Der gewöhnliche Zugvers. zeigt nicht die entsprechenden Vorzüge der beiden Materialien an. Das gewalzte Sn-Pb-Lot besitzt einen geringeren Widerstand gegen Zug; eine Zugkraft unter 100 lb./sq. in. genügt, um innerhalb eines Jahres ein Versagen hervorzurufen. Bei 120° beträgt der Widerstand dieser Legierungen gegen andauernden Zug etwa  $\frac{1}{10}$  der Werte bei Raumtemp. Auch die relative Festigkeit unter Dauerbelastung wurde ermittelt. Die Cd-Zn-Legierung braucht 6-mal so viel Last als ein Sn-Pb-Probstück, um die gleiche Deformation zu erleiden. Keins der Cd-Zn-Stücke zeigte interkristallinen Bruch, wohl aber ein Sn-Pb-Stück bei 120°. Bei beiden Materialien war auch ein großer Unterschied in den Ergebnissen von gewalzten u. gegossenen Legierungen festzustellen. Zum Teil wird dies durch die anhaltende Erniedrigung der Rekristallisationstemp. als Folge der Bearbeitung der Legierungen bewirkt. Auch eine kleinere Korngröße hat das gewalzte Material, was für ein schnelleres Fließen günstig sein mag. Die gegossenen eutekt. Legierungen besitzen auch eine größere Härte als die aus dem Mischungsgesetz errechnete. Längeres Anlassen des gewalzten Materials erhöht den Widerstand der Cd-Zn-Legierung gegenüber den üblichen Festigkeits- u. Dauerzugvers., aber beim Sn-Pb vermindert eine ähnliche Behandlung die Festigkeit. Ein Altern des gewalzten Materials vor der Unters. beeinflusst nicht die Festigkeit bei Raumtemp.; das gealterte Probstück hielt aber bei 120° u. Dauerbelastung größeren Zug bei gleicher Deformation aus. Die vorstehende Unters. behandelt nur die Festigkeit der Legierungen unter verschiedenen Bedingungen. Die Festigkeit des Oberflächenhäutchens der Legierung in einer gesunden Lötverb. ist sicherlich der der gegossenen Legierung gleich, soweit nicht Änderungen in der Größe u. Temp. sehr große Unterschiede in der Festigkeit der Gußlegierung hervorrufen. (Metal Ind. [London] 33. 304. Teddington, National Physical Laboratory.) WILKE.

**E. A. Ollard**, *Eine neue Theorie der Verchromung*. (Vgl. C. 1928. I. 402.) Vf. kritisiert zunächst die verschiedenen Theorien der Verchromung u. stellt dann eine neue Theorie auf: Der Elektrolyt muß folgende Bestandteile enthalten: 1. Doppelschwefelsäure [worunter vermutlich  $\text{Cr}(\text{HCrO}_4)_3$  zu verstehen ist], 2. Chrombichromat,  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ , 3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder ein Sulfat, 4. eine kolloidale Cr-Verb. vom Typus  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{CrO}_3$ . Die hauptsächlichsten Vorgänge an der Kathode sind: 1.  $\text{Cr}(3) \rightarrow \text{Cr}(2) + \ominus$ , 2.  $\text{H}^+ \rightarrow [\text{H}] + \ominus$ , 3.  $\text{Cr}(3) \rightarrow [\text{Cr}] + 2 \ominus$ . Auf Grund dieser Erwägungen werden dann die prakt. Bedingungen der Verchromung erörtert. (Korrosion u. Metallschutz 4. 208—09. Berlin.) LÜDER.

—, *Chromniederschläge zur Verhütung der Korrosion*. Es wird eine Zusammenstellung der Fehler u. ihrer Quellen gegeben, die an Cr-Überzügen zu beobachten sind. Dies sind hauptsächlich: Mattwerden des polierten Überzuges, Vorhandensein von Poren, grünen oder braunen Schichten u. Ablösen des Nd. in verschiedener Weise. (Korrosion u. Metallschutz 4. 208. Berlin.) LÜDER.

**Wallace G. Imhoff**, *Herstellung einer zufriedenstellenden Verzinkung*. Gutes Western Slab-Zink, das nach den Vorschriften nicht über 1,60% Pb u. 0,08% Fe enthalten soll, wird zum Verzinken benutzt. In dem h. Metall des Verzinkungsbades werden aber noch mehr Metalle gefunden, die teils mit Absicht zugesetzt, teils so hineingelegt sind. Es sind dort noch vorhanden: Cd, Al, Sn u. manchmal Sb. Zuerst wurden Verss. mit reinem Zn ausgeführt, das einmal 0,80% Pb, 0,02% Fe u. das andere Mal 0,52% Pb enthielt. Sehr schöne Flitter wurden auf den Blechen erhalten, was erkennen läßt, daß man ohne Zusatz von Al oder anderen Metallen dies hervorrufen kann. Nach 4-tägiger Benutzung waren Anzeichen der Vermischung des Zn mit Fe vorhanden. Es zeigte sich eine ZnO-Schicht auf der Oberfläche des Bades, die vorher spiegelähnlich glänzte. Die Verzinkung war dabei noch zufriedenstellend, wurde aber nach weiteren Tagen schlecht. HANNAH u. READ (C. 1924. I. 1708) haben schon festgestellt, daß das Pb beim Verzinken keine Schädigungen hervorruft. Wenn von einem hohen Pb-Gehalt abgeraten wird, so ist dafür der Preis maßgebend, u. daß es sich zu Boden setzt. Fe dagegen ist nicht so harmlos. Es kann leicht entdeckt werden, denn die Bruch-

fläche des Schirbels ist bei höherem Fe-Gehalt von messinggelber Farbe, das Korn hat ein feines, sandiges Aussehen, u. der höchste Fe-Gehalt ist im Innern. Die Anwesenheit von Cd u. Sb ist zu vermeiden. (Iron Age 122. 811—14. Pittsburgh.) WILKE.

**Ulick R. Evans**, *Korrosion an Unterbrechungen der metallischen schützenden Schichten*. Es ist nicht gut, die Schutzüberzüge als vollkommen gleichmäßig anzusehen, viele enthalten Poren oder Blasen, wenn sie das erstmalig benutzt werden, aber auch nicht poröse Schichten können beim Gebrauch brechen usw. Daher ist es von großer prakt. Bedeutung, eine deutliche Festlegung des Charakters der Korrosion zu erlangen, wenn das Grundmetall teilweise freiliegt. Nur bei 2 Gruppen von Schutzüberzügen ist einiges in dieser Hinsicht nicht bekannt (C. 1927. II. 1892 u. 2105). Der Hauptgegenstand vorliegender Unters. war, ähnliche Informationen für Überzüge aus Nicht-eisenmetallen auf Fe zu erhalten. Im 1. Teil wird das Verh. der Überzüge verschiedener Metalle u. in verschiedener Stärke besprochen, die durch eine einzige Methode hergestellt worden waren, nämlich durch Versprühen. Diese Methode wurde gewählt, weil man mit ihr leicht die Stärke kontrollieren u. Überzüge jeden gewünschten Grades an Porosität erhalten kann. Teil 2 beschreibt die Wrkg. der verschiedenen Verff. des Auftragens der Überzüge, wobei als einziges Metall Zn angewandt wurde. Die Brüche, die durch Biegen hervorgerufen werden, sind gefährlicher als die gleichmäßig verstreuten Poren. Ist das Überzugsmetall kathod. zum Stahl, so wird der Stahl korrodiert; Cu verursacht unter einigen Bedingungen erhöhte Beschleunigung der Korrosion des Fe an den freien Stellen, Ni ist weniger gefährlich. Ist das Überzugsmetall anod. zum Stahl, so wird meistens der Überzug angegriffen u. der Stahl dabei geschützt; so erleidet z. B. verzinkter Stahl für gewöhnlich keine Korrosion, auch nicht an den Brüchen, bis das Zn erschöpft ist. Stark verzinktes Fe ist meistens günstiger daran, als schwach verzinktes, ungeachtet der erhöhten Neigung zum Brechen; alte verzinkte Bleche haben mehr Zn als das moderne Material u. halten auch meistens länger. Überzüge aus Al oder Zn-Fe-Legierungen werden selbst weniger angegriffen als die aus freiem Zn, aber aus dem gleichen Grunde gewähren sie wenig verlustreichen Schutz dem Grundmetall in einigen Wässern. Zn selbst wird schnell angegriffen, wenn es teilweise in eine Chloridlsg. eingetaucht wird, während abwechselndes Bestreichen u. Trocknen eine Schutzschicht aufbaut; diese Tatsache erklärt einige Feststellungen, die beim Verh. von verzinktem Fe im Gebrauch gemacht worden sind. (Metal Ind. [London] 33. 229—32. 254—57. 281—83. 300—02. Cambridge, Univ.) WILKE.

**Stanley S. Cook**, *Erosion durch Wasserstoß*. Vf. untersuchte früher (Report of the Propeller Sub-Committee [section III] of the Board of Invention and Research — Erosion of Propellers 1917) die hydrodynam. Eigg. zusammengedrückter Hohlräume in einer unzusammendrückbaren Fl. u. stellte Berechnungen über den Druck an, der sich bei den zusammendrückenden Wirbeln von Hohlräume enthaltenden Propellern bilden kann, die darauf durch Experimente bestätigt werden konnten. Es zeigte sich, daß die Erosionszerstörung der Propellerflügel bei Kreuzern u. Zerstörern durch die Wrkkg. des W.-Stoßes verursacht wird, der durch die Wirbel hervorgerufen wird. An Beispielen wird nun gezeigt, daß das Phänomen des W.-Stoßes u. die Bldg. u. das Zusammenfallen von Wirbeln im W., die den W.-Stoß verstärken, viel Material für die Erklärung der Korrosion u. Erosion an metall. Oberflächen unter diesen Arbeitsbedingungen liefern. Schnelle Erosion desselben Charakters wie bei Propellerflügeln tritt auch bei Pumpen, Turbinen usw. ein. In der gleichen Weise kann die Erosion der Dampfturbinenflügel dem Stoß der W.-Tropfen zugeschrieben werden, die in einem hohen Vakuum auf die Oberfläche der Flügel fallen. Um die Erosion zu untersuchen, die durch eine große Anzahl kleiner Tropfen, die auf Metall bei hoher Geschwindigkeit auftreffen, stattfindet, wurde ein App. benutzt, der 18 Stdn. mit einer Schnelligkeit von 8800 Umdrehungen je Min. lief. Die Schnelligkeit des Stoßes schwankte so von 140 m/Sek. am Grunde der Flügel bis zu 233 m/Sek. an den Enden u. der W.-Stoßdruck von 12,4—20,7 t/sq. in. Die Flügel bestanden aus 5 verschiedenen Materialien: „Hecla A.T.V.“-Stahl (unangegriffen), W-Stahl (verrostet u. etwas erodiert), „Stayberite“-Stahl (beträchtlich erodiert), Monelmetall (beträchtlich erodiert) u. Flußeisen (geätzt wie beim Sandgebläse). Auch der punktförmige Angriff in Kondensatorröhren ist nach CHARLES PARSONS neuerdings als Wrkg. der Erosion zu betrachten u. ist keine Korrosion. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 119. 481 bis 488.) WILKE.

**P. Höfer**, *Angreifbarkeit des Eisens durch Brom*. Es wurde der Angriff von verschiedenen Br-Sorten auf Fe unter verschiedenen Bedingungen in einer größeren Anzahl

von Vers. beobachtet, deren Ergebnisse in Zahlentafeln u. Kurven zusammengestellt sind. Es zeigte sich, daß die Korrosion des Fe in trockenem Br so gering ist, daß ein Versand dieses Stoffes in Fe-Gefäßen durchführbar erscheint. (Mitt. Kali-Forschungs-Anst. 1928. 7—10. Berlin.) LÜDER.

**S. Wernick**, *Die Schutzwirkung von Metallüberzügen auf Eisen*. Vf. erläutert die Herst. u. die Eigg. von metall. Schutzüberzügen auf Fe; im einzelnen werden Zn, Ni, Co, Cd u. Cr aufgeführt, von denen Zn u. Cd als die besten bezeichnet werden. Sehr vorteilhaft ist auch eine Kombination von Cd u. Cu, sowie eine solche von Cu-Ni unter Cr. (Korrosion u. Metallschutz 4. 207—08. Berlin.) LÜDER.

**H. W. R.**, *Einige Rostschutzmaßnahmen für eiserne Rohrleitungen*. Es haben hierfür fast ausschließlich die elektrolyt. u. die feuerverzinkten Überzüge u. die Anstriche mit Rostschutzfarbe Verwendung gefunden. Auch das SCHOOPSsche Spritzverf. ist zu hoher Vollkommenheit ausgebildet worden. (Ztschr. ges. Brauwesen 51. 158—60.) RÜHLE.

**Karl Gebauer**, *Die Anwendung von Cadmium als Rostschutzmittel nach dem Udyliiteverfahren*. Vf. erläutert den guten Rostschutz, der dem Fe durch Cd-Überzüge verliehen wird. Diese Ndd. werden auf galvan. Wege erzeugt, u. zwar aus einem KCN-Elektrolyten, dem mehrere Kolloide zugesetzt werden. Die Stromdichte kann innerhalb der Grenzen 0,3 u. 2 Amp./qdm gewählt werden. Ein Nd. von 0,005 mm Dicke ist für die meisten Zwecke ausreichend. (Korrosion u. Metallschutz 4. 201—04. Berlin.) LÜDER.

**E. Staemmler**, *Zweckmäßiger Schutz gegen Säuren und Alkalien*. Zum Schutz gegen Säuren u. Alkalien empfiehlt Vf. die Auskleidung von Metallgefäßen mit der Ebonitmasse der AEG, einem gummihaltigen Erzeugnis, das, wie die mitgeteilten Ergebnisse von Korrosionsverss. zeigen, gegen  $H_2SO_4$ , HCl, HF,  $NaHSO_4$ -Lsg., Essigsäure, KOH,  $NH_3$  u. NaCl-Lsg., die mit Cl gesätt. ist, hohe Beständigkeit aufweist. Die M. dient nicht nur zum Auskleiden von Gefäßen, sondern man fertigt daraus auch ohne Zuhilfenahme anderer Werkstoffe kleinere Apparate an. (Korrosion u. Metallschutz 4. 204—05. Berlin.) LÜDER.

**Carl Bärenfänger**, *Versuche über Schutzanstriche im Seewasser*. Zur Unters. der Brauchbarkeit von Schutzanstrichen wurden eine große Anzahl von Fe-Platten nach sorgfältigem Entrosten, wobei sich das Sandstrahlgebläse am besten bewährte, mit 45 verschiedenen Überzügen versehen u. 1 Jahr lang der Einw. von Seewasser ausgesetzt. Die Überzüge bestanden aus Leinölfarben, Teerfarben, Bitumen, Metall u. Cellulose. Die Ergebnisse über das Verh. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Korrosion u. Metallschutz 4. 193—200. Kiel.) LÜDER.

**O. Diener**, Breslau, *Werkzeuge*. Zur Herst. der Werkzeuge wird W verwendet, welches mehr als 3% gebundenen C u. gegebenenfalls bis 0,2% B, bis 1,5% Si oder B u. Si in beliebigem Verhältnis, aber einer Gesamtmenge von höchstens 1,5% enthält. Der pulverförmige Rohstoff wird in hitzebeständigen Formen schnell auf 2000° erhitzt u. einem Druck von 150—200 Atm. ausgesetzt. (E. P. 294 086 vom 15/2. 1928, ausg. 9/8. 1928.) KÜHLING.

**Amedeo Menghini**, Italien, *Reinigungsmittel für Gegenstände aus Metall, Glas usw.*, bestehend aus Tripel o. dgl., der mit W., dem Oxal- u. Salicylsäure zugesetzt sind, gemischt ist. (F. P. 642 039 vom 6/10. 1927, ausg. 17/8. 1928.) KAUSCH.

**Gaston Gosset** und **Jean Schwartz**, Frankreich, Indre-et-Loire, *Korrosionsschutz für Akkumulatorklemmen und andere Metallgegenstände*. Ein fl., mit dem Pinsel auftragbares Schutzmittel, das einen geschmeidigen, wasserdichten, von Säuren, A., Ölen, W. u. a. nicht angreifbaren, auf Metall gut haftenden Überzug bildet, wird erhalten aus 150 g Celluloid, 750 g Aceton, 10 g  $NH_3$ , 100 g A. denaturiert, 2 g Anilinfarbstoff. (F. P. 640 935 vom 25/8. 1927, ausg. 24/7. 1928.) RADDE.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Ch. Dorn** und **S. Jakubowitsch**, *Über den Einfluß der Adsorption des Pigments in verriebenen Farben*. Vf. kommt auf Grund vorläufiger Verss. zum Ergebnis, daß zwischen der Trocknungszeit u. der Adsorption des Sikkativs aus dem Firnis eine Beziehung besteht. Daraus kann aber noch kein Schluß über die Adsorption von anderen Stoffen gezogen werden. Das Schüttvol. an u. für sich ist noch kein Maß der Adsorptionsfähigkeit. Auch andere Faktoren spielen hier eine Rolle. Eine Ad-

sorption von Autokatalysatoren aus dem Leinöl konnte nicht festgestellt werden. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboiino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 7. 31—32. Moskau.) GOINK.

**P. Victorow**, *Der Einfluß der Anionen der Beizen auf die Nuance des Alizarin-rollacks*. Der Einfluß der Anionen der Beizen ist sehr verwickelt, es kommen dabei ihre reduzierenden Eigg., die reduzierenden Eigg. der beim Dämpfen in Ggw. der Beizen entstehenden Verdickungsmittel, die Hydrolyse der Beizen usw. in Betracht. Die der Druckfarbe zur Erhöhung der Lebhaftigkeit zugesetzten Stoffe wie bas. AlCl<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. zeigen ihre Wrkg. in verschiedener Weise, sie wirken als Reduktionsmittel, sie regeln die Schnelligkeit der Hydrolyse der Beizen usw. Sulfoeyanide schützen die Farbe vor der Einw. von Fe-Salzen, sind diese aber bereits vorhanden, so können sie die Wrkg. des Fe auf die Farbe des Lackes nicht mehr ändern. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 253—59. Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. Nr. 1. 21—27. Moskau.) SÜVERN.

**T.-E. Irving**, *Das Färben im Kupferapparat*. Die schädliche Einw. von Cu auf manche Farbstoffe kann durch Verwendung von Essigsäure statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durch Benutzung infolge längeren Gebrauchs mit einer Schutzschicht überzogener App. sowie durch Mitverwendung von NH<sub>4</sub>CNS hintangehalten oder vermieden werden. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 202. Nach Dyer and Calico Printer 1927. 94.) SÜVERN.

**A. Batchenkow**, *Farben von Leinen mit Naphthol AS*. Genaue Färbvorschrift. Die Färbungen sind egal, lebhafter u. echter als Färbungen mit direkten Farbstoffen. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 283. Nach Comptes Rendues de l'Industrie Textile et du Commerce de l'U. R. S. S. 1928. 77.) SÜVERN.

**A. J. Hall**, *Prüfung von Farbstoffen auf ihre Brauchbarkeit für Viscosekunstseide*. Zur Beurteilung von Farbstoffen auf ihre Brauchbarkeit zum Färben von Viscose-seide hat man den capillaren Aufstieg von Farbstofflsgg. in Viscoseidensträngen u. die Affinität bei verschiedenen Temp. herangezogen. Schneller auszuführen ist eine Prüfung, die sich darauf gründet, daß mit Alkali behandelte Viscoseide unegal aufziehende Farbstoffe stärker aufnimmt als egal aufziehende. Man behandelt Viscose-seide mit NaOH-Lsg. von 5% etwa 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., wäscht gut aus, säuert, wäscht säurefrei u. trocknet bei 50°. So behandelte Viscoseide färbt man dann zusammen mit unbehandelter; zieht der Farbstoff stärker auf die behandelte Probe, so gibt er ungleichmäßige Färbungen. Besonders für diese Prüfung geeignet sind Stoffe, die aus Baumwollkette u. Schuß aus unbehandelter u. mit Alkali behandelte Viscoseide bestehen. Die Prüfung selbst kann in 5 Min. durchgeführt werden. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 585—86.) SÜVERN.

**Paul Szulman**, *Der Pantonedruck*. Vf. wendet sich aus gewerbehygien. (Giftigkeit des Hg) u. techn. Gründen gegen die Einführung des im Original eingehend beschriebenen *Pantone-Verf.* Das Verf. beruht — wie die Lithographie — auf zwei sich abstoßenden Faktoren: *Chrom u. Quecksilber*. Die beiden Metalle sind in ihrer Wrkg. gegenüber Farbe derart verschieden, daß jedes sozusagen das abstößt, was das andere aufnimmt. (Ztschr. Deutschl. Buchdrucker 40. 755—57. Berlin.) LESZYNSKI.

—, *Das Oxydieren der Zinkätzungen*. Die Oxydstellen, die in Größe von Stecknadelköpfen die Ätzungen verderben u. den Buchdruck zum Teil unbrauchbar machen, kommen in erster Linie durch Säurespuren, die in dem billigen, weichen u. daher porösen Zn nach dem Ätzen zurückbleiben, in zweiter Linie durch vermehrte Feuchtigkeit, die sich in Tropfenform zusammengezogen hat, u. dann mit der Zeit das Zn angreift u. zers. Die zu ereignenden Gegenmaßnahmen werden erörtert. (Ztschr. Deutschl. Buchdrucker 40. 744.) WILKE.

—, *Basische Zwischenprodukte für Farbstoffe*. Diphenylamin und seine Derivate. Die techn. Herst. des Diphenylamins ist näher beschrieben, ferner die des Methyl-diphenylamins. Einig. Derivv. sind erwähnt. (Chem. Age 19. Dyestuffs Monthly Suppl. 29—30.) SÜVERN.

**E.-J. Rath**, *Azofarbstoffe*. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 260—62. — C. 1928. I. 1582.) SÜVERN.

**Gustav Arnold**, *Beiträge zur Kenntnis der Kalk- und Zinkweißunechtheit mancher Teerfarbstoffe*. Verss. mit als wirklich lichtecht geltenden Pigmentfarben in Mischung mit 1. Zinkweiß u. Leinöl, 2. Bleiweiß u. Leinöl, 3. Lithopone u. Leinöl u. 4. Blanc fixe u. Leinöl zeigten bei Mischung 1. schon nach wenigen Tagen den Einfluß von Sonne u. Licht, während bei Mischungen 2.—4. keine Veränderungen während 12 Wochen festzustellen waren. Der Vf. hält es für möglich, daß die Feuchtigkeit des Glases mit Zinkweiß eine alkal. Rk. gibt, durch die die Farbstoffe so schnell ausbleichen. Bei

der Anwendungsweise als Kalkanstrich mit einer neutralen Caseinlg. u. Kalk als Bindemittel ergab sich dasselbe Resultat wie bei der Mischung 1. Sämtlichen Versuchsbedingungen hielten nur stand Litholorange R, Pigmentgrün B, Indanthrenblau, Fanalrosa, Auramin, Methylenblau BB, Viktoriareinblau BO. (Chem.-Ztg. 52. 815. Rio de Janeiro.) JUNG.

**Emilio Crespi**, Crespi-sur-l'Adda, Bergamo, Italien, und **Marius Paul Otto**, Paris, *Bleichen von Textilfasern mittels ozonisierter Luft*. (D. R. P. 466 220 Kl. 8i vom 12/2. 1925, ausg. 2/10. 1928. — C. 1928. I. 2887 [F. P. 622646].) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Netzmittel*. Man verwendet monoacidilylierte oder unsymm. diacidilylierte Diamine oder die entsprechenden quaternären Ammoniumverbb., wie Oleyldiäthylendiamin. Hierdurch wird das Durchdringungsvermögen von sauren Fl. beim Carbonisieren, Walken, Bleichen, Waschen, Beizen der tier. u. pflanzlichen Faser, Chromgerbung der Häute usw. erhöht. (E. P. 294 890 vom 30/7. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 28/7. 1927.) FRANZ.

**Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges.**, übert. von: **Chem. Fabr. Milch Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung halogenhaltiger Sulfonsäuren durch Sulfonierung von aliph., arom. oder hydroaromat. Verbb., wie Carbonsäuren, Fette, Öle, Mineralöle, Alkohole oder Laktone, mit Cl-SO<sub>3</sub>H in Ggw. eines Halogenüberträgers, z. B. MnO<sub>2</sub>*. — Z. B. wird Ricinusöl oder ein Gemisch von Erdnußöl, Wollfett u. Bzn. mit Cl-SO<sub>3</sub>H in Ggw. von MnO<sub>2</sub>-Pulver behandelt. (E. P. 289 841 vom 3/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 3/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges.**, übert. von: **Chem. Fabr. Milch Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung eines Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmittels, bestehend aus halogenhaltigen Sulfonsäuren (vgl. vorst. Ref.)*. Die Prodd. finden insbesondere in der Textil- u. Lederindustrie Verwendung, als Boröle etc. Die Sulfonsäuren u. ihre Salze dienen ferner als Schutzmittel bei der Behandlung von Wolle, künstlicher und natürlicher Seide, Baumwolle, Leinen, Jute, Haaren, Federn, Häuten, Leder und anderem pflanzlichen oder tierischen Fasermaterial, insbesondere beim Waschen, Bleichen, Färben, Imprägnieren, Gerben dieser Stoffe. (E. P. 289 863 vom 4/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 4/5. 1927. E. P. 289 898 vom 5/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 6/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **J. G. Kern** und **C. J. Sala**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Dispersionsmittel*. Man erhält seifenähnliche Prodd. durch Einw. von aliph. Säuren, ihren Deriv., wie Glyceriden oder Sulfonsäuren auf Oxyalkylamine. Man behandelt Ölsäure mit Triäthanolamin, einem Gemisch von Di- u. Triäthanolamin, 1-Amino-2,3-dioxypropan oder Monomethylendioxyäthylamin, oder Stearinsäure mit Triäthanolamin. Die Prodd. besitzen ein größeres Lösungs- u. Dispersionsvermögen als gewöhnliche Seifen oder sulfonierte Öle. Beim Lösen von Metallhydroxyden oder -oxyden, wie HgO, in Ggw. von A. erhält man antisept. Seifen. Man behandelt rohes sulfoniertes Ricinusöl mit Monoäthanolamin oder einem Gemisch von Di- u. Triäthanolamin, oder reine Ricinusölsulfosäure, hergestellt aus Ricinusölsäure u. Chlorsulfosäure mit Triäthanolamin. Beim Färben mit Küpenfarbstoffen unter Zusatz dieser Stoffe erhält man gleichmäßigere Färbungen als ohne diesen Zusatz; sie können auch zur Herst. von Farbstoffdispersionen zum Färben von Celluloseacetat-seide verwendet werden. (E. P. 295 024 vom 27/7. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. vom 4/8. 1927.) FRANZ.

**Karl Schmidt**, Lichtenfels, Bayern, Deutschland, *Färben der pflanzlichen Faser mit Anilinschwarz*. Man klotzt die Faser mit einer Mischung aus Anilinsalz, Oxydationsmitteln, einem oder mehreren metall. Katalysatoren, einem oder mehreren organ. Katalysatoren u. Salzen von schwachen oder leicht oxydierbaren die Faser schützenden Säuren. — Man verwendet eine Lsg., die 12 Teile Anilinchlorhydrat, 1 Teil konz. HCl, 1 Teil CuSO<sub>4</sub>, 5 Teile NaClO<sub>3</sub>, 9 Teile W., 6 Teile Kaliumthiocyanat u. 2 Teile p-Phenylendiamin enthält, man verhängt in einem warmen Dampfraum u. chromiert dann. Man erhält ein unvergrünlisches Schwarz, eine Schwächung der Faser wird vermieden. (E. P. 294 554 vom 24/1. 1927, ausg. 23/8. 1928.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, V. St. A., *Mustern von Geweben oder Fäden*. Glanzlos gemachte Gewebe aus in der Wärme plast. werdenden Cellulosederiv., wie Celluloseacetat, -formiat, -propionat oder -butyrat oder Methyl- oder Äthylcellulose oder mit Naturseide, Wolle oder Baumwolle gemischte Gewebe werden zur Wiederherstellung des Glanzes in feuchtem Zustande gebügelt

oder kalandert. Durch teilweises Anfeuchten kann man Muster erzeugen. (E. P. 295 043 vom 3/8. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 4/8. 1927.) FRANZ.

**Hans Bucherer**, München, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man die aus der 2,1-Naphtholsulfosäure u. ihren Deriv. erhältlichen Diazoxyverb. auf dem Druck- oder Klotzwege auf die Faser bringt u., unter völliger Ausschaltung des Dämpfens oder sonstiger Anwendung erhöhter Temp., lediglich durch k. Absäuern mit verd. Mineralsäuren den augenblicklichen Übergang der l. u. unbeständigen Diazoxyverb. in die unl. u. beständigen Oxazofarbstoffe herbeiführt. — Man erhält nach diesem Verf. lebhaft, klare u. reine Drucke, das Weiß zeichnet sich vor dem bekannten mittels  $\beta$ -Naphthol hergestellten Weiß durch Reinheit aus. (D. R. P. 466 033 Kl. 8m vom 26/11. 1922, ausg. 29/9. 1928.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corp. Ltd., James Baddiley, Percy Chorley und Rainald Brightman**, Manchester, *Herstellung von Disazofarbstoffen*. Man vereinigt die Tetrazoverb. von m-Mononitrobenzidin oder von m,m'-Dinitrobenzidin mit 2 Moll. einer 2-Amino-8-naphtholsulfosäure oder einem ihrer N-Substitutionsprodd. Die Farbstoffe färben Kunstseide aus regenerierter Cellulose in gleichmäßigen Tönen; einige der Farbstoffe liefern walkechte Färbungen auf Wolle. — Man vereinigt 1 Mol. des tetrazotierten 2-Nitrobenzidins mit 1 Mol. Salicylsäure in alkal. Lsg. u. 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure in saurer Lsg., der Farbstoff färbt Viscoseseide u. Wolle rot. Der Disazofarbstoff aus 1 Mol. tetrazotiertem 2-Nitrobenzidin u. 1 Mol. 1-[2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon in neutraler Lsg. u. 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure in alkal. Lsg. färbt Viscoseseide u. Wolle gelbbraun; mit 1-[4'-Sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon erhält man einen rotstichiger färbenden Farbstoff. 1 Mol. tetrazotiertes 2-Nitrobenzidin gibt mit 1 Mol. Naphthionsäure in schwach saurer Lsg. u. 1 Mol. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure einen Viscoseseide Marron, Wolle kupferbraun färbenden Farbstoff. Tetrazotiertes 2-Nitrobenzidin wird in alkal. Lsg. mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure u. dann mit Resorcin gekuppelt, der Farbstoff färbt Viscoseseide u. Wolle violettbraun. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle des Resorcins m-Phenylendiamin verwendet. Wendet man an Stelle des Resorcins 1-Naphthol-4-sulfosäure, so erhält man einen braunviolett färbenden Farbstoff. Beim Kuppeln der Tetrazoverb. des 2-Nitrobenzidins mit 2 Moll. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, so entsteht ein Viscoseseide scharlachrot, Wolle rotbraun färbender Farbstoff. Der Farbstoff aus tetrazotiertem 2,2'-Dinitrobenzidin mit 1 Mol. Salicylsäure u. 1 Mol. 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure färbt Viscoseseide gelbbraun, die 2-[4'-Chlor-phenylamino]-8-naphthol-6-sulfosäure erhält man durch Kondensation von p-Chloranilin mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure in Ggw. von Bisulfit. (E. P. 294 922 vom 28/4. 1927, ausg. 26/9. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Man kondensiert 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure mit 4-Aminoformanilid mit einer Alkylgruppe in dem Formylaminoest. 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure gibt mit 4-Amino-1-methylformanilid in Ggw. von W. u. CuSO<sub>4</sub> bei erhöhter Temp. einen sauren Wollfarbstoff, an Stelle der Methylverb. kann man auch die entsprechende Äthyl- oder Benzylverb. verwenden. (E. P. 294 986 vom 1/8. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 3/8. 1927. Zus. zu E. P. 282 409; C. 1928. I. 1720.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Aminoanthrachinon- $\omega$ -sulfonsäuren*. Man läßt die Bisulfitverb. eines Aldehydes mit mehr als 1 C-Atom oder den Aldehyd u. ein Bisulfit auf prim. oder sek. Aminoanthrachinone einwirken. Die Verb. dienen zum Bedrucken von Baumwolle u. Seide u. zum Färben von Celluloseacetatseide. Man kondensiert 1-Amino-4-oxyanthrachinon mit Ammoniumbisulfit u. Benzaldehyd, oder 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon mit Natriumbisulfit u. Benzaldehyd; als Aldehyde verwendet man Furfurol, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, als Aminoanthrachinone 1,4-, 1,5- u. 1,8-Diamino-, 1-Methylamino-4-amino-, 1-Phenylamino-4-amino-, 1-Amino-4-(4'-aminophenylamino)-, 1,5-Diamino-4-phenylamino-, 1,5-Diamino-4,8-diphenyldiamino-, 1,5-Diamino-4,8-dioxy- u. 5-Chlor-1,4-diaminoanthrachinon. (E. P. 295 257 vom 7/8. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 4/8. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Farwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung von Zwischenprodukten und von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe*. Man kondensiert Halogensubstitutionsprodd. der Benzanthronylmercaptane, Benzanthronylsulfide oder Benzanthronyl-

disulfide mit NH<sub>3</sub>; die erhaltenen Kondensationsprodd. geben beim Erhitzen mit Alkali in Ggw. von A. Küpenfarbstoffe. Man erhitzt *Monobrom-Bz.1-Bz.1'-benzanthronylsulfid* im Autoklaven 20 Stdn. bei 170—180° mit konz. wss. NH<sub>3</sub> u. CuSO<sub>4</sub>, nach dem Abkühlen wird das Kondensationsprod., wahrscheinlich *Amino-Bz.1-Bz.1'-dibenzanthronylsulfid* durch Umkrystallisieren aus hochsd. organ. Lösungsm., wie Nitrobenzol, gereinigt, F. über 340°. *Dibrom-Bz.1-Bz.1'-benzanthronylsulfid* liefert hiernach wahrscheinlich *Diamino-Bz.1-Bz.1'-benzanthronylsulfid*. *Amino-Bz.1-Bz.1'-dibenzanthronylsulfid* liefert beim Erhitzen mit KOH u. Isopropylalkohol einen Farbstoff, wahrscheinlich *Aminoisodibenzanthron*, der Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe violettblau färbt, durch Nachbehandeln mit verd. Hypochloritlsg. geht die Färbung in Blau über. (E. P. 294 360 vom 4/5. 1927, ausg. 16/8. 1928. Zus. zu E. P. 249 891; C. 1926. II. 1203.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Honold, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen aus Benzanthronderivaten*, darin bestehend, daß man die Arylsulfoverbb. von Aminobenzanthronen, ihren Deriv. u. Substitutionsprodd. mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. — 2. Ausführungsform des nach Anspruch 1. geschützten Verf., darin bestehend, daß man im Falle der Verwendung von Benzanthronderiv., welche Arylsulfaminogruppen in anderen Stellen als in der 2- bzw. Bz.1-Stellung enthalten, die bei der alkal. Kondensation zunächst entstehenden Arylsulfaminoverbb. zwecks Abspaltung der Arylsulforeste mit verseifenden Mitteln behandelt. — Beim Verschmelzen des *Bz.1-Benzolsulfaminobenzanthron* mit KOH u. A. erhält man einen Baumwolle rötlichblau färbenden Küpenfarbstoff. Das *Bz.1-Benzolsulfaminobenzanthron* gelbe Krystalle aus organ. Lösungsmitteln, F. 273°, erhält man entweder durch Behandeln von *Bz.1-Aminobenzanthron* mit Benzolsulfochlorid oder durch Kondensation von *Bz.1-Halogenbenzanthron* mit Benzolsulfamid. Verwendet man an Stelle von *Bz.1-Benzolsulfaminobenzanthron* das *6-Chlor-Bz.1-benzolsulfaminobenzanthron*, gelbe Krystalle, F. 287°, so erhält man einen blaviolett färbenden Farbstoff. *6-Bz.1-Dibenzolsulfaminobenzanthron* gibt mit KOH u. A. einen Farbstoff, der Baumwolle nur schwach färbt; nach dem Verseifen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle in grauen bis schwarzen Tönen von großer Echtheit anfärbt. Verwendet man an Stelle des *6-Bz.1-Dibenzolsulfaminobenzanthron* durch das *6-Benzolsulfamino-Bz.1-brombenzanthron* so erhält man einen gleichartigen Farbstoff. Das *6-Bz.1-Dibenzolsulfaminobenzanthron*, gelbgrüne Krystalle aus Nitrobenzol, F. 287°, erhält man durch Erhitzen von *6-Bz.1-Diaminobenzanthron* mit Benzolsulfochlorid oder durch Einw. von Benzolsulfamid auf *6-Bz.1-Dihalogenbenzanthron*. *6-Benzolsulfamino-Bz.1-brombenzanthron*, gelbe Krystalle, F. über 300°, erhält man durch Nitrieren von *Bz.1-Brombenzanthron* in Nitrobenzol-lsg., Red. u. Behandeln des Aminoderiv. mit Benzolsulfochlorid. (D. R. P. 465 834 Kl. 22 b vom 3/10. 1926, ausg. 26/9. 1928.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kalischer, Heinz Scheyer, Frankfurt a. M., Paul Nawiasky und Emil Krauch, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Bz.1-Nitro-2-methylbenzanthron*. (D. R. P. 465 506 Kl. 22 b vom 29/6. 1926, ausg. 28/9. 1928. — C. 1928. II. 1390 [F. P. 636 268].)

FRANZ.

**L. B. Holliday & Co. Ltd. und C. Shaw**, Deighton, Huddersfield, *Dibenzanthronfarbstoffe*. Man oxydiert Dibenzanthron oder seine niederen Oxydationsprodd. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Salzen, die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unbeständige hoch oxydierte Säuren oder Peroxyde liefern, wie NaClO<sub>3</sub> oder KMnO<sub>4</sub>. Die so erhaltenen Oxydationsprodd. des Dibenzanthrons sind graue bis schwarze Küpenfarbstoffe. (E. P. 295 506 vom 28/7. 1927, ausg. 6/9. 1928.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenzanthronreihe*. (D. R. P. 465 988 Kl. 22 b vom 28/11. 1926, ausg. 27/9. 1928. Schwz. Prior. 8/12. 1925. — C. 1927. I. 2365 [E. P. 262 774].) Fr.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von chlorierten Violanthronfarbstoffen*. Man behandelt Violanthron mit solchen Mengen FeCl<sub>3</sub>, daß ein Baumwolle aus der Küpe wasserecht blau färbender Farbstoff gebildet wird. Der erhaltene Farbstoff kann in ein Leukoderiv. oder Leukoester übergeführt werden, das dann zum Färben u. Drucken verwendet werden kann. — Man erhitzt Violanthron mit 6 Teilen wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> auf 140—150° in Trichlorbenzol. (E. P. 294 486 vom 23/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 21/7. 1927. Zus. zu E. P. 262 774; C. 1927. I. 2365.)

FRANZ.

**J. R. Geigy A.-G.**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 1,6-Disulfonsäuren alkylierter Isorosinduline und ihrer Derivate.* (D. R. P. 465 581 Kl. 22c vom 28/12. 1926, ausg. 20/9. 1928. — C. 1928. I. 2010 [E. P. 282803].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Eckert, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die durch Oxydation aus 6-Nitro-5-arylacenaphthen u. dessen Substitutionsprodd. erhaltlichen Naphthalincarbonsäuren oder deren Anhydride mit aromat. Basen, vornehmlich o-Diaminen, kondensiert. — Das durch Oxydation von 6-Nitro-5-acetylacenaphthen mit Bichromat erhaltliche Oxydationsprod. liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Nitrobenzol einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe violett färbt; verwendet man an Stelle des o-Phenylendiamins das 4-Nitro-1,2-diaminobenzol, so entsteht ein grau färbender Küpenfarbstoff. (D. R. P. 466 103 Kl. 22 e vom 29/12. 1925, ausg. 1/10. 1928.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von grauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen.* (D. R. P. 466 585 Kl. 22 b vom 13/1. 1926, ausg. 9/10. 1928. — C. 1927. II. 337 [E. P. 264 502].) FRANZ.

**Wilhelm Rinau**, Bremen, *Knet- und Mischmaschine, insbesondere für flüssige, mit pulverigen oder körnigen Stoffen durchsetzte Massen*, 1. dad. gek., daß ein oder mehrere Mischvorr. im Behälter mit Knetern, die z. B. auf u. ab bewegbar sind, zusammenarbeiten. — 7 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Maschine. — Die Maschine eignet sich z. B. für die Bearbeitung von Farben (Öl- u. Lackfarben). (D. R. P. 466 293 Kl. 75c vom 12/5. 1927, ausg. 3/10. 1928.) KAUSCH.

**Alexander Ritschke**, Düneberg, Deutschland, *Überzugsmassen*. Man vermischt Nitrocellulose mit einem oxydierbaren Öl, Harz u. Weichmachungsmittel. (Can. P. 267 639 vom 7/10. 1925, ausg. 18/1. 1927.) FRANZ.

**E. Elöd, und W. Blüchel**, Karlsruhe, *Konservieren von Pflanzenblüten, -blättern usw.* Man überzieht die frischen Pflanzenteile mit Lsgg. von Lacken oder lackähnlichen Stoffen, insbesondere mit Weichmachungsmitteln oder mit Plastizierungsmitteln versetzte Celluloseesterlacke. (E. P. 295 052 vom 4/8. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 6/8. 1927.) FRANZ.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**Ener**, *Die Anwendung von Dampfsammlern in Kautschukfabriken.* (Caoutchouc et Guttapercha 25. 14009—11. — C. 1928. II. 191.) HÜNEMÖRDER.

**Alfred A. Perks**, *Vulkanisationsprobleme*. Ein zusammenfassender Bericht über die Vulkanisation u. die in der Industrie hierbei zu beachtenden Faktoren. (Trans. Rubber Ind. 4. 123—36.) HAUSER.

**B. Bysow**, *Über die Alterung des Kautschuks*. Vf. gibt eine Übersicht über die Methoden zur Best. der Alterung von Kautschuk u. zeigt, daß der gefundene Grad der Alterung nicht eindeutig ist, sondern abhängt von der Wahl der Eigg., an deren Änderung die Alterung gemessen wird. Es kann daher bei Verfolgung mehrerer Eigg. nach der einen „Alterung“ nach einer anderen „Verjüngung“ gefunden werden. Vf. benutzte zur Alterungsprüfung 10 mm breite, 50 mm lange Kautschukstreifen, die 10—60 Min. vulkanisiert worden waren. Sie wurden in einem elektr. Trockenschrank 24, 48, 72 u. 96 Stdn. auf 70° erhitzt u. danach die Änderungen des Elastizitätsmodul, der Quellfähigkeit in Amylacetat u. der „Arbeitsfähigkeit“ (= Elastizitätsmodul × nützliche Festigkeit) gemessen. Ausführliche Tabellen s. Original. — Der Vulkanisationsgrad ist für die Alterung von Bedeutung. Am Vulkanisationsoptimum sind die Änderungen durch Alterung am geringsten. Nicht ausvulkanisierter Kautschuk zeigt große Abweichungen nach beiden Seiten; es kann durch die Alterung sowohl eine Erhöhung wie Verminderung seiner Eigg. eintreten. Im allgemeinen scheint die Abhängigkeit der Alterungserscheinungen vom Vulkanisationsgrad nicht in einer Richtung zu verlaufen, sondern ein period. Phänomen zu sein. Auch vermutet Vf., daß bei den Alterungsverss. bei 70° eine langsame Weitervulkanisation stattfindet. Es ist überhaupt die künstliche Alterung von der natürlichen grundlegend verschieden. Die Alterungsprüfungen der Technik, die mit Temp.-Erhöhungen arbeiten, geben ein der natürlichen Alterung nicht entsprechendes Bild u. sollten durch solche ersetzt werden, die keine erhöhte Temp. brauchen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. Nr. 1. 7. Leningrad, Lab. d. Fabrik „Krassnyj Treugolnik“.) RÖLL.

**E. P. Rydings**, *Einseitige Kautschukimprägnierung*. Die heute für die Herst. einseitiger Gummigewebe meist angewandte Technik wird diskutiert u. die Eigg. der hierbei hauptsächlich zur Anwendung gelangenden Textilien erörtert. (Trans. Rubber Ind. 4. 161—69.) HAUSER.

—, *Organische Farbstoffe für Kautschuk. Eine Übersicht über die gegenwärtige Lage*. Angaben über das Färben von Latex, Weichgummi, Ebonit, die Erzielung legerfarbiger, z. B. marmorierter Waren, von transparentem Gummi u. den Einfluß des Lagerns auf gefärbte Ware. (Chem. Age 19. Dyestuffs Monthly Suppl. 27—29.) Stv.

**Wilhelm Ludwig Utermark**, Niederlande, *Herstellung von haltbarem Kautschuk*. Mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  stabilisierter Latex wird durch *Zentrifugieren* in einem DE LAVALschen Separator in drei Fraktionen getrennt: 1. Stabiler Latex mit dem größten Teil des Kautschuks u. der antikoagulierenden Enzyme, jedoch mit nur wenig Harzen u. Proteinen, 2. eine fast keinen Kautschuk enthaltende Fraktion, die aber reich an Proteinen ist u. die Harze der 1. Fraktion enthält, 3. eine schleimige M., die alle festen Bestandteile u. den Rest der Proteine der 1. Fraktion enthält. Die erste Fraktion liefert nach der Koagulation einen alle auf andere Weise erhaltenen Kautschuksorten in den physikal. Eigg. übertreffenden Kautschuk, der auch ohne nachfolgende Vulkanisation die Herst. von haltbaren Gegenständen, z. B. *Crepesohlen*, ermöglicht. (F. P. 639 961 vom 24/8. 1927, ausg. 3/7. 1928.) RADDE.

„Cogedex“ *Compagnie Générale d'Exploitation (Soc. anon.)*, Frankreich, *Seino, Kautschukhohlkörper*. Ein einfaches Verf. zur Herst. von Hohlkörpern besteht darin, daß eine S. Füllstoffe u. a. enthaltende, durch Erwärmen plast. gemachte Kautschukmischung in die Vulkanisationsform gebracht u. darin durch Verwendung einer Gegenform oder eines Stempels ein Hohlkörper gebildet wird, der dann vulkanisiert wird. Bei der Herst. von Bällen arbeitet man mit zwei entsprechenden Halbformen. Dadurch, daß man eine etwas größere Menge an Kautschuk, als zur Herst. eines Gegenstandes von einer gewünschten Dicke erforderlich ist, in die Form einfüllt, läßt sich mit Sicherheit erreichen, daß der durch das Einsetzen der Gegenform oder des Stempels gebildete Hohlraum vollständig mit Kautschuk ausgefüllt wird. Das Verf. läßt sich auch zur Herst. von Schläuchen benutzen. (F. P. 638 304 vom 27/7. 1927, ausg. 22/5. 1928.) RADDE.

**Hood Rubber Co.**, Watertown, übert. von: **Howard A. Hands**, Watertown, Massachusetts, *Herstellung von Kautschukflaschen*. Hartgummigewinde für die Verschlußschrauben werden im Hals von Heißwasserflaschen aus Weichkautschuk mittels eines Kautschukkittes befestigt u. darauf vulkanisiert, wobei die Vulkanisationstemp. durch einen einschraubbaren, aus gut leitendem Material (Messing, Bronze u. a.) bestehenden Heizapp., der an einen elektr. Lötkolben angeschlossen ist, erzeugt wird. Beschädigungen der Weichkautschukteile durch die Vulkanisation werden durch die durch die Außenluft bewirkte Kühlung verhindert. (A. P. 1 682 223 vom 21/3. 1927, ausg. 28/8. 1928.) RADDE.

**Textile Rubber Co.**, übert. von: **Earl S. Teed**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von aus Hart- und Weichgummi zusammengesetzten Rädern und anderen Kautschukgegenständen*. Das Verf. ermöglicht es, aus verschiedenen Kautschukmischungen zusammengesetzte Gegenstände, z. B. Spielzeugräder, die bis auf eine Weichkautschuklaufdecke aus Hartgummi bestehen, durch gemeinsame, gleichzeitige Vulkanisation in einer geeigneten Form zu Gegenständen zu verarbeiten. Die Form besteht aus zwei Deckplatten für die Hartgummimischung u. hat eine Aussparung, die durch die ringartige Weichkautschukform ausgefüllt wird, wobei durch geeignet angebrachte Zwischenräume zwischen der Hartgummiform u. dem Weichkautschukformring ein Austreten der Kautschukmasse während der Vulkanisation in besondere Hohlräume ermöglicht u. dadurch ein Vermengen der beiden Mischungen verhindert wird. (A. P. 1 680 823 vom 2/11. 1927, ausg. 14/8. 1928.) RADDE.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**W. Warenzow**, *Über das neue Prinzip der Schätzung der Rohstoffe in der Produktion der ätherischen Öle*. Vf. schlägt vor, bei der Schätzung der Rohstoffe die Größe der Früchte in Betracht zu ziehen. In jedem Muster wird der Geh. an Verunreinigungen bestimmt u. das gereinigte Muster durch eine Reihe von Sieben mit verschiedenen Maschen gesiebt. Dadurch findet man den Prozentgeh. an Früchten mit bestimmtem

Durchmesser. Zu diesem Zweck wurde ein besonderes Universalsieb konstruiert, das die Breite der Maschen regulieren läßt. Außerdem wird das Gewicht von einer Frucht in jeder Gruppe u. die Zahl der Früchte in 1 g bestimmt. Dann bestimmt man noch das Vol. der Früchte durch Messen des von ihnen verdrängten W., woraus sich die Oberfläche der Früchte ausrechnen läßt. Mittels dieser Werte kann leicht die Gesamtoberfläche der Früchte in jeder Gruppe gefunden werden, die als Konstante angenommen werden kann. Das Verhältnis dieser Konstanten stimmt überein mit den im Betriebe beobachteten Verhältnissen in den Ausbeuten. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] 1928. 203—08.)

GOINKIS.

**B. Rutowski und N. Makarowa-Semljanskaja**, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles von der kaukasischen Lavandula Spica*. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] 1928. 168—76. — C. 1928. I. 2467.)

GOINKIS.

**O. Ssobilewskaja**, *Die Ausbeuten und Eigenschaften des Pfefferminzöls aus dem Gouvernement Ssaratow*. Es wird der Einfluß der Wachstumsbedingungen der Pflanze auf die chem. Eig. des Öles u. den Geh. der Pflanze an Öl untersucht. Nach Vf. ist dabei einer der wichtigsten Faktoren die Zus. der meteorolog. Bedingungen in der Vegetationsperiode der Pflanze. Die Resultate der Unterss. sind in Tabellen (vgl. Original) zusammengestellt. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] 1928. 186—95.)

GOINKIS.

**G. Dupont und M. Barraud**, *Zusammensetzung des Terpentinsöles von Pinus sylvestris*. Zur Nachprüfung der von SIMONSEN (Journ. chem. Soc., London 127. 2. 494—99) gefundenen Resultate wurde ein Muster aus Mittelfrankreich untersucht u. neben  $\alpha$ -Pinen (60,6%) u. Nopinen (17,4%) das Caren (16,9%), ferner 5,1% Alkohole, Ester, Sesquiterpen u. Oxydationsprodd. gefunden. Für die Darst. des Nitroschlorids des Carens wird folgende Methode angegeben: Man mischt 5 ccm der zu untersuchenden Fraktion mit 5 ccm Essigsäure, 5 ccm A. u. 10 ccm Athylnitrit, fügt langsam während 1 Stde. bei  $-5^{\circ}$  4—5 ccm HCl unter Röhren hinzu. Das Nitroschlorid fällt nach mehr oder weniger langem Stehen in ca. 20%ig. Ausbeute aus; F. aus Äther 102—103°; es bildet mit Na Nitrosocaren, F. 89—90°, u. mit Aminen eine Reihe gut krystallisierter Nitrosamine. Die durch Sieden des Ausgangsmaterials erhaltenen Fraktionen u. deren Eig. werden durch Tabellen u. Kurven veranschaulicht. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 559—61.)

ELLMER.

**B. Rutowski und I. Winogradowa**, *Über die Zusammensetzung des Fichtennadelnöls der in der Krim angepflanzten Pinus halepensis Mill.* Das Öl bcsa folgende Konstanten:  $D_{20}^{20}$  0,8960;  $\alpha_D$  =  $-49,44^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  = 1,4940; SZ. 1,13; EZ. 18,8; EZ. nach Acetylierung 54,83 (Gesamtalkohol  $C_{10}H_{18}O$  15,7%); in 90%ig. A. ist das Öl unl. Wie die fraktionierte Dest. ergab, enthält das Öl:  $\alpha$ -Pinen als Gemisch der linksdrehenden u. rac. Verb. (ca. 10%), Camphen (ca. 6%), tertiäre Alkohole (ca. 15%) u. Sesquiterpene, anscheinend ein Gemisch von isomeren Carophyllenen (ca. 8%). Der schwer flüchtige Rest nach der fraktionierten Dest. (ca. 50%) enthält wahrscheinlich eine stark opt. akt. Verb. Borneol sowie Phenyläthylalkohol fehlen. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] 1928. 109—14. Moskau, Wissenschaftl. Chem.-Pharmaceut. Inst.)

GOINKIS.

**B. Rutowski und K. Gussewa**, *Untersuchung des ätherischen Öles von Siler trilobum Scop.* (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] 1928. 144—52. — C. 1928. I. 267.)

GOINKIS.

**Harry Mortimer Specht**, Pelham, New York, V. St. A., *Verfahren, Geweben dauernden Wohlgeruch zu verleihen*. Zunächst wird die Rückseite des Gewebes mit einer Lsg. eines geeigneten, wohlriechenden natürlichen oder künstlichen Harzes (Benzoe, Styrax, Peru-, Tolu-Balsam u. a.) überzogen, im Vakuum getrocknet u. darauf die Oberseite mit derselben Lsg. imprägniert, die außerdem noch einen flüchtigen Riechstoff enthält. So behandelte Gewebe finden Verwendung zur Herst. von Puderquasten. (A. P. 1 683 849 vom 1/9. 1925, ausg. 11/9. 1928.)

RADDE.

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

**G. Benin**, *Die Aufbewahrung der Rüben durch Trocknen*. Es genügt das Trocknen auf 8—9%. (Zapiski [1928/29] 6. 68; Ztrbl. Zuckerind. 36. 1067—68.) RÜHLE.

**Alois Rak**, *Der zukünftige Betrieb der Diffusionsbatterie mit Rücksichtnahme auf die Schwerkraft*. Der Arbeitsvorgang in der ununterbrochen arbeitenden Diffusions-

batterie muß derart sein, daß in den einzelnen Diffusionsräumen Schnitzel u. Saft in dauernder Bewegung gehalten werden, u. zwar entsprechend den sich ändernden Gewichtsverhältnissen derart, daß sich der schwerer werdende Saft nach unten, die leichter werdenden Schnitzel nach oben bewegen. Die Überleitung aus einem in den andern Raum erfolgt für jeden der beiden Stoffe getrennt für sich, u. zwar für die Schnitzel in den Unterteil des nächsten Diffuseurs, für den Saft in den Oberteil. (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 53. 52.)

RÜHLE.

Eugen Sommer, *Der Einfluß der Basizität des Bleiessigs bei der Klärung von Melasslösungen*. Vf. hat die Polarisationsverhältnisse u. die Farbtonung bei der Klärung von Melassesslg. mit verschiedenbas. Bleiessigslg. verfolgt. Um die Einw. einzelner Umstände hierbei näher untersuchen zu können, wurden die bei den natürlichen Melassen erhaltenen Ergebnisse bei Saccharosesslg., die mit den wichtigsten Nichtzuckerstoffen in den entsprechenden Mengen versetzt wurden, zu reproduzieren versucht. Es wurde dabei das Verh. organ. Nichtzuckerstoffe (Glutaminsäure, Betain, Asparagin, Farbstoffe) sowie einiger anorgan. Salze bei der Klärung mit verschiedenbas. Bleiessigslg. studiert u. die Einw. des alkal. Mittels verfolgt. Der bei den einzelnen Melassen verschiedene Polarisationsabfall wurde als Funktion des  $p_H$  der ursprünglichen Melassesslg. erkannt. Weiter wurde die beste Klärkraft verschiedenbas. Bleiessigslg. bestimmt u. die prakt. Anwendungsmöglichkeit stärkerbas. Bleiessigslg. betont. Die Einzelergebnisse sind in Tabellen u. Schaubildern zusammengefaßt. (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 53. 45—52.)

RÜHLE.

Vladimir Zafouk, *Studie über Inversion mittels schwacher Säuren*. Es wurde hauptsächlich versucht, die Inversion der Saccharose durch reine Lsgg. schwacher Säuren u. ihrer Salze zu prüfen u. zu ermitteln, ob Lsgg. verschiedener Säuren derselben  $p_H$ , bei gewöhnlicher Temp. bestimmt, bei höherer Temp. in gleichem Maße invertieren. Zur Best. der  $p_H$  diente das elektrometr. Verf., das auch die Verfolgung der Änderungen der elektromotor. Kraft der Kette mit der Temp. zuließ. Zu den Messungen dienten Glutaminsäure, Asparaginsäure, Bernsteinsäure u. zu einigen Messungen Glutaminsäure. Vf. erörtert die Bereitung der Säuren, das Verf. der  $p_H$ -Messung u. das Studium der Inversion u. zwar zunächst das Schrifttum u. die bisherigen Ergebnisse u. schließlich seine Verss. über die Inversion bei verschiedener Konz. der H-Ionen. Vf. bestimmte die Inversionsgeschwindigkeit mittels Bernsteinsäure, Glutaminsäure u. Asparaginsäure bei 70° u. bei einer bei 20° bestimmten  $p_H$ . Bei allen Verss. (Best. der Titrationskurven, der Temp.-Koeffizienten u. der Inversionsgeschwindigkeit) wurde die Konz. der Säuren auf  $m/37,5$  gehalten. Die Ausführung der Verss. wird genau angegeben, die Ergebnisse sind in Schaubildern u. in einer Tabelle zusammengefaßt. Es zeigte sich eine unterschiedliche Inversionsgeschwindigkeit bei gleichem  $p_H$  u. gleicher molarer Konz. der Säuren. (Listy Cukrovarnické 46. 419; Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 53. 33—42.)

RÜHLE.

V. Zafouk, *Die Bedeutung und die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten beim Studium der Inversion*. Vf. hat versucht, die vor kurzem gemachte Feststellung, daß unter gleichen Bedingungen, nämlich gleicher  $p_H$ , Temp. u. Molarität der Säuren, die Inversionsfähigkeit der Asparaginsäure, Bernsteinsäure u. Glutaminsäure verschieden ist (vgl. vorst. Ref.), aufzuklären, was ihm auch an Hand der Temperaturkurven gelungen ist; wegen der Einzelheiten der Ergebnisse, die in Tabellen u. Schaubildern zusammengefaßt worden sind, muß auf das Original verwiesen werden. Für die Zuckerindustrie ergibt sich, daß eine schwache k. bestimmte Phenolphthaleinalkalität genügt, um die Inversion zu verhindern, wenn die Lsg. keine Antriebe für eine Erhöhung der Acidität im Verlaufe der Zeit u. beim Erhitzen enthält. (Listy Cukrovarnické 46. 505; Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Rep. 53. 73—80.)

RÜHLE.

S. R. Trotman, *Kaltwasserstärke*. Kurze Übersicht über die Verf. zur Herst. von in k. W. quellbarer Stärke. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 399—400.) LESZ.

W. Ekhard, *Der „Raffinator“ der Firma W. H. Uhland-Leipzig, ein neuer Apparat der Kartoffelstärkefabrikation*. Der App. ermöglicht eine vollkommene u. schnelle Trennung des Fruchtwassers von der Rohstärke; er gibt die Stärke als zur Entwässerung fertig ab. Der Arbeitsvorgang vom Einwurf der Kartoffeln in die Waschmaschine an gerechnet bis zu der für die Entwässerung fertigen Stärke soll 3—4 Stdn. dauern. (Ztschr. Spiritusind. 51. 284—85.)

RÜHLE.

—, *Anleitung zur Ausführung chemischer Untersuchungen in Zuckerfabriken nach einheitlichen Methoden*. Die in Rohzuckerfabriken u. in Raffinerien erforderlichen

Unterss. werden genau beschrieben. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 53. 53 bis 72.) RÜHLE.

**J. J. Weiss**, *Der Einfluß der Art der Filtration von Zuckerlösungen auf die Filtration*. Vf. macht auf die demnächst zu veröfentlichenden verbindlichen Beschlüsse des Ausschusses für einheitliche Verff., hier der Filtration, bereits aufmerksam unter Hinweis auf die von ihm (C. 1915. II. 378) u. von KAGL (C. 1927. II. 1210) veröfentlichten Arbeiten. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 53. 42—43.) RÜHLE.

**K. E. Skärblom**, *Die Verteilung des Zuckers bei der Arbeit auf dem Zuckerboden*. Die Berechnung der Verteilung des reinen Rohrzuckers in den verschiedenen Prodd. der Fabrikation wird angegeben u. empfohlen. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 1066—67. Stockholm.) RÜHLE.

**Heinrich Trogmayer**, *Vorschlag zum Umbau der Polarisationsapparate*. Er bezieht sich auf eine Verfeinerung des Antriebsmechanismus für die Bewegung des Rotationskompensatorkeiles. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 1090. Zuckerfabrik Acs, Ungarn.) RÜHLE.

**J. Brown, J. E. Sharp und A. R. Nees**, *Genau Bestimmung der Trockensubstanz in Rübenzuckersirup*. Mit HCl behandelter Seesand wird säurefrei gewaschen, getrocknet u. gegläht. 25 g Sand werden in Al-Schale von 35 mm Höhe u. 50 mm Durchmesser nach Mischung mit 0,5 g ölfreiem Graphit zur Gewichtskonstanz getrocknet u. mit einer 0,5—0,7 g Trockensubstanz entsprechenden Menge Sirup versetzt, im Vakuumofen bei 90° u. unter 125 mm Druck im CO<sub>2</sub>-Strom 72 Stdn. erhitzt, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erkalten lassen u. wägen nach dreitägigem Stehen im Exsiccator. (Ind. engin. Chem. 20. 945—48. Denver [Colo.]) GRIMME.

**Camille Deguide**, Enghien (Frankreich), *Reinigen von zuckerhaltigen Säften und Melassen*. (D. R. P. 465 488 Kl. 89c vom 15/10. 1925, ausg. 25/9. 1928. — C. 1926. I. 3283 [A. P. 1579090].) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Masakazu Yamada**, *Über den Mechanismus der Fruchtesterbildung durch Willia anomala Sp.* Der durch Williaarten in zucker- oder alkoholhaltigen Nährsgg. entstehende Fruchtestergeruch blieb oft aus, wenn Vf. aldehydbindende Substanzen hinzufügte. Weitere Verss. ergaben, daß bei der Esterbildg. die Säure sich über die Zwischenstufe des Aldehyds bildet, gleichgültig, ob man von Zucker oder Alkohol als C-Quelle ausgeht. Dies gilt nicht nur für Essigester, sondern auch für andere Alkohole, die leicht durch Hefen von den entsprechenden Aldehyden oxydiert werden, z. B. Propylpropionat aus Propylalkohol u. Butylbutyrat aus Butylalkohol. Verschiedene Ester entstehen aus Alkoholgemischen. — Die beste Essigesterausbeute war bei 20—25% Zucker nach 8 Tagen, bzw. bei 4% Alkohol nach 20 Tagen. Bei mehr als 12% Alkohol wurde kein Estergeruch mehr wahrgenommen. Enthielt die Nährsg. Ammoniumacetat, so entstand weder Aldehyd, noch Ester. (Bull. of the agricult. Chem. Soc. of Japan 3 [1927]. 73—76. Sep.) ENGEL.

**J. Grüß**, *Saccharomyces Winlocki*, die Hefe aus den Pharaonengräbern. Sie fand sich in großer Menge auf den Scherben eines Bierkruges eingetrocknet, die neben einem Sarge aus der 11. Dynastie, etwa 2000 v. Chr., in einem Grabe der alten Gräberstadt Thebens lagen. Dieselbe Hefe fand Vf. auch in Brotresten, die neben dem Sarge des Mentuhetep der 11. Dynastie gefunden wurden. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 68. 1341.) RÜHLE.

**E. Ehrich**, *Gerstentrocknung*. Sie wird als durchaus wirtschaftlich den Mälzereien angelegentlich empfohlen; es sollte sie aber jeder Lagerhalter anwenden, da die gut getrocknete Gerste unbeschadet ihrer Güte u. ohne weitere Bearbeitung in Silos gelagert werden kann. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 68. 1383—84.) RÜHLE.

**R. Schlenk**, *Das „Darren“ von Malz*. (Vgl. C. 1927. II. 1104.) Vf. berichtet über eine Reihe von Unterss. über die Vorgänge im Malze während des Darrens, die angestellt wurden, um der Technik des Darrens u. deren Einw. auf die Qualitätsbildg. durch mathemat. Behandlung der Trocknungsgeschwindigkeit eine zufriedenstellende Grundlage zu geben. Um den Zusammenhang mit der Praxis nicht zu verlieren, wurden die Unterss. an Hand prakt. Verss. an im Betriebe befindlichen Malzdarren, die verschiedenster Bauart angestellt. Wegen aller Einzelheiten muß das Original eingesehen werden. (Wchschr. Brauerei 45. 415—18. 426—30. 436—40. 451—56.) RÜHLE.

**E. Lühder**, *Verarbeitung von Kartoffelflocken*. Das bei der Verarbeitung von *Kartoffelflocken* auf *Spiritus* anzuwendende Verf. wird besprochen. Ein wirtschaftlicher Vorteil dieses Verf. gegenüber der Maisverarbeitung besteht indes nicht. (Ztschr. Spiritusind. 51. 289—90.) RÜHLE.

**H. Wüstenfeld** und **H. Kreipe**, *Das Verhalten von Spritessig und Essigessenz im ultravioletten Licht der Hanauer Quarzlampe*. *Spritessig* zeigt hierbei ihm eigenartige Lumineszenzerscheinungen; die lumineszierenden Stoffe müssen bei der Gärung in den Essigbildnern im Zellinnern gebildet u. an den Essig abgegeben werden. Durch Verb. der Hanauer Quarzlampe mit dem HAHNSchen Chrometer u. den OSTWALDSchen Farbtafeln (Best. des Farbtons der Lumineszenzerscheinung) u. mit dem Nephelometer (Best. der Leuchtstärke der Lumineszenzerscheinung) konnte das Verf. quantitativ ausgestaltet u. an Hand einer umfangreichen Statistik auf eine sichere Grundlage gestellt werden. Danach gelingt es, den Spritessig von reiner mit W. verd. Essigsäure u. bis zu einem gewissen Grade auch von Verschnitten beider zu unterscheiden. Die Lumineszenzerscheinung des Spritessigs spricht für eine ganz andere innere Zus. als sie die Essigessenz hat. Nur der Spritessig, der ein echtes Lebensmittel ist, verdient die Bezeichnung „Essig“ schlechthin. (Dtsch. Essigind. 32. 345—47.) RÜHLE.

**Hermann Rabe**, *Hahnmesser oder Meßhahn in der Essigherstellung?* Die schlechten Erfahrungen mit der rohen Hahnverstellung mit dem Hahnmesser haben Vf. dazu geführt, zum Meßhahn mit absol. genauer Verstellung (Abbildung, D.R.P.-Konstruktion) überzugehen. Vf. weist noch auf einen von ihm konstruierten Ablaufregler (D.R.P.) u. eine Flüssigkeitsverteilung (D.R.P.) hin. (Dtsch. Essigind. 32. 357—58. Berlin-Charlottenburg.) BEHRLE.

**E. M. Müller**, *Die Bedeutung der Saponine*. Saponine befördern die Darmresorption; beim Menschen genügen dazu 0,1 g. Durch Verwendung von Saponin wird die Wrkg. der Salze des Mineralwassers u. der Geruch- u. Geschmackstoffe der Brauselimonaden stark gefördert. Vf. fragt, ob man nicht auch künstlichen Mineral- u. Heilwässern Saponin zur Erhöhung ihrer Wrkg. zusetzen solle. (Kohlensäure u. Mineralwasser 1928. 175. Breslau.) RÜHLE.

**P. Kolbach**, *Über die Ausführung der Formoltitration*. Gelegentlich der Unters. zahlreicher Malze aus 1925er Gersten hat sich Vf. näher mit den Schwierigkeiten befaßt, die ihm bereits früher an dem Verf. in seiner bisherigen Ausführungsform entgegengetreten sind. Hauptsächlich war es die mangelnde Sicherheit bei der Best. des Endpunktes der Titration. Vf. hat deshalb im Laufe der Zeit die Vorschrift nicht unwesentlich abgeändert u. damit sicherer u. einfacher gestaltet. Die Begründung der Abänderungen u. die vorgeschlagene Arbeitsvorschrift werden eingehend besprochen. (Wechschr. Brauerei 45. 446—51.) RÜHLE.

**Karl S. Felix**, Großharthau b. Dresden, und **Ernst Klapp**, Oberlößnitz b. Dresden, *Verfahren zum Hopfen von Malzextrakt*. Das Extrakt wird zusammen mit zerkleinertem Hopfen in eine Vorratsdose gefüllt u. in der verschlossenen Dose einige Zeit mit kochendem W. erhitzt. (D. R. P. 466 433 Kl. 6b vom 15/5. 1925, ausg. 5/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Gottfried Jakob**, Perlach b. München, *Verfahren zum Zerkleinern des Hopfens* vor der Zugabe in die Braupfanne unter Zusatz von Würze, Nachguß oder h. W. (D. R. P. 465 812 Kl. 6a vom 23/3. 1926, ausg. 27/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**J. Grosser**, *Neutralfettverseifung oder Fettspaltung?* Die Entscheidung dieser Frage hängt nicht nur von Rentabilitätsgründen ab, sondern auch von den vielfach ungerechtfertigten Wünschen der Konsumenten nach hellen Seifen; diese Ansprüche verhindern oft eine Ausnutzung der Fettspaltungsanlagen. — Erwiderung auf die Ausführungen von CAZAFURA (C. 1928. I. 2676). (Seifensieder-Ztg. 55. 328—29. 339.) RIETZ.

**A. Sinowjew**, *Zur Frage der Reinigung pflanzlicher Öle*. Die Schwierigkeiten, die bei der vollständigen Entfernung der Schleimmassen aus den pflanzlichen Ölen durch Erhitzen auf höhere Temp. entstehen, können nach Vf. leicht behoben werden. Dies geschieht dadurch, daß die zeitraubende Filtration des zusammengeballten Schleimes umgangen wird. Vf. stellte fest, daß das zu reinigende Öl unter zwei Bedingungen seine Fähigkeit verlieren kann, die Schleimmassen auszuschleiden, auch wenn sie nach-

träglich auf noch so hohe Temp. erhitzt werden. Dies wird erreicht: 1. durch teilweise Oxydation des Öles, 2. durch längeres Erhitzen des Öles auf eine Temp., welche unterhalb der Temp.-Grenze liegt, bei der sonst die Schleimausscheidung erfolgt. Die Reinigung erfolgt danach so, daß das Öl durch Einblasen von Luft bei 80—100° zunächst geklärt wird; dann werden die Farbstoffe durch Erhitzen auf 300° zerstört. Dabei kommt es, wie Vf. durch Verss. feststellt, auf die Natur des eingeleiteten Gases nicht an, da auch CO<sub>2</sub> u. a. dasselbe erzielen können. Vielmehr ist dem Gas eine mechan. Rolle zuzuschreiben, indem es die durch Erhitzen entstandenen Zers.-Prodd. mit fortreibt. Auch die Entfernung der Feuchtigkeit spielt eine Rolle, denn durch Einleiten von feuchten Gasen in das Öl konnten die gewünschten Resultate nicht erzielt werden. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 3. 11—15. Moskau.)

SCHAPIRO.

**M. Bauman**, *Alkalisches Raffinieren des Ricinusöls*. Das Öl wird mit dem gleichen Vol. Extraktionsbenzin bei 20° gut vermischt. Die Viscosität der so entstandenen Miscelle sinkt von 103° nach ENGLER auf 2,5° u. das spezif. Gewicht sinkt von 0,958 auf 0,850. Dann wird die Miscelle wie üblich mittels wss. NaOH-Lsg. raffiniert: Zugabe von NaOH unter ständigem Rühren u. allmählicher Erhöhung der Temp. auf 50°; Absetzenlassen, Trennung der Miscelle, Waschen der Öl-Benzinschicht mit w. W., Neutralisieren der Miscelle u., wenn nötig, Entfärben mit Kohle. Trennung von Bzn. bei 110°. Das erhaltene Öl war fast farblos u. ganz durchsichtig. Spezif. Gewicht 0,9682 (22°), Jodzahl 82,4, Aschegeh. unter 0,01%, Entzündungstemp. gegen 300° (nach BRENNEN). (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 7. 12—14. Krasnodar.)

GOINKIS.

**S. Kober**, *Zur Theorie der Bleichwirkung von Bleicherden*. Die Diskussionen über Adsorptionswrkg. u. Eignung von Bleicherden kranken meistens an mangelhaften wissenschaftlichen Voraussetzungen. Schon die vergleichende Auswertung von Beobachtungen an Bleicherden in verschiedenartigen Medien (z. B. W., Mineralöl, pflanzliches Öl) ist falsch. Es fehlt die grundlegende Erforschung der Adsorptionsbedingungen möglichst einfacher Substanzen für definierte Adsorptive. (Seifensieder-Ztg. 55. 330—31.)

RIETZ.

**A. Ssaslatschew**, *Benzin und Alkohol als Lösungsmittel für Ricinusöl*. Es wurde Ricinussamen u. -kuchen mit verschiedenen Lösungsm. extrahiert. Dabei ergab sich, daß Bzn., entgegen den Literaturangaben, bei einer Temp. in der Nähe des Kp. ein vorzügliches Lösungsm. für Ricinusöl ist u. das Öl voll u. tadellos rein extrahiert. Bzl., CCl<sub>4</sub> u. CS<sub>2</sub> sind in bezug auf ihr Extraktionsvermögen dem Bzn. gleich, das extrahierte Öl hat aber, besonders bei CS<sub>2</sub>, eine dunkle Färbung. A. gibt bei der Extraktion falsche Werte, da es mit dem Öl auch andere Stoffe extrahiert, die das Extraktionsgut verunreinigen. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 7. 15—20. Krapotkin.)

GOINKIS.

**A. Ssaslatschew**, *Extraktion des Ricinusöls mit Benzin*. Entgegen den Angaben von HEFTER (C. 1928. I. 88—89) u. von UBELLOHDE (C. 1928. I. 143), weist Vf. nach, daß Ricinusöl in warmem Benzin gut l. ist. Die Ausbeuten an Ricinusöl bei der Extraktion des Ricinus mit Benzin ergab eine um 1½—2% geringere Ausbeute als die Alkoholextraktion. Sie betrug 43,68% bei einem Ölgeh. des Ricinus von 45,62%. Wegen des hohen Sauregeh. des erhaltenen Öles wurde dieses mit NaOH neutralisiert. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 3. 9—11. Krapotkin.)

SCHAPIRO.

**N. Spasski**, *Verwendung von Ricinusöl zur Seifenfabrikation*. Durch Zusatz von Ricinusöl bei der Seifenfabrikation wird die Schaumbldg. der Seife erhöht. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 2. 34—35. Moskau; Lab. d. Technolog. Inst. v. G. PLECHANOW.)

SCHAPIRO.

**W. Skworzow**, *Anwendung von Ricinusöl zur Herstellung von Kernseife*. Entgegen den Angaben von HEFTER, sowie von UBELLOHDE, wonach das Ricinusöl höchstens bis zu 5—10% in der Kernseife enthalten sein darf, wandte Vf. mit gutem Erfolg 15% Ricinusöl an. Diesen Unterschied führt Vf. auf die Verschiedenheit der Qualität der zur Verarbeitung gelangten Fette zurück. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 3. 15—17. Moskau.)

SCHAPIRO.

**N. Pantjuchow**, *Seife aus Ricinusöl*. Ricinusöl verseift sich leicht, dabei wird ein heller, durchsichtiger Leim erhalten. In diesem Stadium kann es leicht in verschiedenen Seifen Verwendung finden. Ganz anders ist es nach dem Aussalzen. Schon das Aussalzen ist schwierig u. gelingt nur durch abwechselnde Einw. von konz. kaust.

Sodalslg. u. NaCl-Lsg. Die so erhaltene Seife (Kern) ist sehr hart, enthält 56—57% reine Seife, 1% freies Alkali u. 6—7% NaCl. Trotz seiner Härte beginnt der Kern bei den geringsten Schleifverss. mit W. zu zerfließen u. es gelingt nicht, einen Leimnd. zu bekommen. Die Ricinusseife löst sich in Salz- oder Alkalilsg. ebenso leicht, wie andere Ölseifen in W. Vf. schlägt vor, Ricinusöl mit anderen Ölen zu kombinieren. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 7. 11—12. Leningrad.)

GOINKS.

**Josef Augustin**, *Lösungsmittelseifen*. Andeutung der verschiedenen Möglichkeiten, Seifen durch Lösungsmm. zu aktivieren. Eine möglichst angenehm oder gar nicht riechende Lösungsmittelseife für den Hausgebrauch ist noch nicht gefunden. (Seifensieder-Ztg. 55. 339—40.)

RIETZ.

**Josef Augustin**, *Erfahrungen mit der Verarbeitung von türkischrotölartigen Seifenzusätzen*. (Vgl. C. 1928. II. 199.) Arbeitsvorschriften für derartige Zusätze zu Fein-, Rasier- u. fl. Seifen. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 468—69. München.)

RIETZ.

**Josef Augustin**, *Sauerstoffwaschmittel oder Seife*. Besprechung der Vor- u. Nachteile. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 441—42.)

ELLMER.

**Hans Hollub und Arno Müller**, *Über einige praktische Erfahrungen mit Physiol*. Vf. erzielten gute individuelle Urteile über Fein- u. Rasierseifen, die im Pilierteil mit 2% Physiol vermischt worden waren. Eine Stearatreame mit 5% Physiol A I erwies sich als heilend; in Verb. mit Vaseline oder Ozokerit gibt Physiol kein geeignetes Prod. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 456. Genf.)

RIETZ.

**W. H. Thomas**, *Die Analyse sulfonierter Öle*. Die Best. der Asche, des Gesamtalkalis u. der gebundenen Fettsäure, der Gesamtfettsäure, der freien u. gebundenen, des nicht flüchtigen Alkalis u. des NH<sub>4</sub>OH sowie der gebundenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach der Methode der American Leather Chemists' Association ist geschildert. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 587—89.)

SÜVERN.

**K. H. Bauer**, *Über die Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure in sulfurierten Ölen*. Abweichend von den Beobachtungen HERBIGS (vgl. Collegium 1925. 103) u. analog den amerikanischen Vorschriften. (Die Fette u. Öle in der Textilindustrie, Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie, Bd. 3, 268) stellte Vf. fest, daß organ. gebundenes SO<sub>3</sub> in sulfurierten Ölen ebensogut mit  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie mit  $\frac{1}{1}$ -n. HCl bestimmt werden kann. Die zusammenhängende Best. von Gesamtalkali, organ. gebundenem SO<sub>3</sub>, SZ. u. Feuchtigkeit wird beschrieben. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 25—26. Leipzig.)

RIETZ.

**C. Bergell**, *Über Alkalitätsbestimmung in Seifen*. Adsorptiv wirkende Ndd. verursachen bei Alkalitätsbest. in Seifen (z. B. bei der BaCl<sub>2</sub>-Methode) Fehlschlüsse; das gleiche soll auch für die Best. in Schmierseifen unter Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz zutreffen; — Amylalkohol bietet nachweisbare Vorteile für die Alkalitätsbest.; Vf. empfiehlt, dies für eine einheitliche Untersuchungsmethode nutzbar zu machen. (Seifensieder-Ztg. 55. 327—28. 338—39.)

RIETZ.

**Erba Akt.-Ges., Zürich**, *Herstellung von hochsulfonierten pflanzlichen und tierischen Ölen* durch Sulfonierung derselben in Ggw. von in saurer Lsg. O<sub>2</sub>-entwickelnden Substanzen, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Peroxyde, z. B. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Alkali- oder Erdalkaliperoxyde, Perschwefelsäuren, Alkalipersulfate, -percarbonate oder -perborate, Superoxyde organ. Säuren, z. B. Acetyl- oder Benzoylsuperoxyd, ferner H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbb. mit organ. Verbb., wie Benzoesäure u. Harnstoff. — Zu 100 kg Ricinusöl werden 3 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig) zugesetzt u. die M. mit 25 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96—98%ig) bei 70—80° 4 Stdn. lang sulfoniert. Nach dem Neutralisieren mit Alkali bei Temp. nicht über 25° u. nach vorherigem oder gleichzeitigem Zusatz von 10 l A. wird von dem ausgeschiedenen Salz abfiltriert u. ein klares Öl erhalten. (E. P. 292 574 vom 15/12. 1927, Auszug veröff. 15/8. 1928. D. Prior. 23/6. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**Erba, Akt.-Ges., Zürich**, *Herstellung eines türkischrotölähnlichen Präparates* durch Sulfonierung von Ricinusöl unter gleichzeitiger Einw. eines oxydierenden Bleichmittels, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Peroxyde, Persäuren, Peralze etc., u. nachfolgender Einw. eines reduzierenden Bleichmittels, wie Sulfite, Hydrosulfite, Verbb. aus HCHO u. Alkalihydrosulfit oder -sulfoxylat, evtl. in Ggw. von nascentem H<sub>2</sub>. — 100 kg gebleichtes Ricinusöl werden innerhalb 4 Stdn. mit 18 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96—98%ig) bei 40—50° sulfoniert u. dabei 16 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig) in Mengen von 4 kg von Zeit zu Zeit zugesetzt. — Im zweiten Beispiel werden nur 12 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt u. das Rk.-Prod. nach der Neutralisation einer Nachbleiche unterworfen durch Verrühren  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 60° mit

2½ kg Alkalihydrosulfid oder Na-, K- oder Ca-Hypochlorit. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann auch durch Na-, K- oder NH<sub>4</sub>-Persulfat oder Percarbonat oder Perborat ersetzt werden. (E. P. 294 621 vom 15/12. 1927, Auszug veröff. 19/9. 1928. D. Prior. 28/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Grigori Petrow**, Moskau, *Verfahren zur Gewinnung von Seifen aus flüssigen, trocknenden und halbtrocknenden Ölen und Fetten*, 1. dad. gek., daß diese Öle u. Fette bei gewöhnlicher Temp. einer Bearbeitung mit CaCrO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub> oder PbCrO<sub>4</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder anderen Säuren, deren Ca-, Ba- oder Pb-Salze in W. unl. sind, unterworfen u. nachher in an sich bekannter Weise verseift werden. — 2. dad. gek., daß nach der Verseifung Metalle, wie Zn oder Al, in pulverigem oder kolloidalem Zustande, die mit anderen neutralen Füllungen, wie Cellulose oder Ton, vermischt sein können, zugegeben werden. (D. R. P. 465 836 Kl. 23<sub>c</sub> vom 22/12. 1925, ausg. 26/9. 1928.) ENGER.

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

**Richard Loewenthal**, *Fortschritte in der chemischen Technologie der Spinnfasern in den Jahren 1919—1927*. (Chem.-Ztg. 52. Nr. 86. Fortschrittsber. 105—18.) JUNG.

**Fred. Grove-Palmer**, *Bleichen und Färben von Muga-Seide*. Muga-Seide, neben Tussah- u. Eriseide eine Wildseide, stammt von *Antherea assamensis*, *frithii* u. *roylei*, die Raupen werden hauptsächlich auf *Machilus odoratissima* gezogen. Die Aufzucht der Raupen ist beschrieben. Die Gewinnung der Seide ist in Indien Hausindustrie, gebleicht wird mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ameisensäure, Na-Phosphat u. Türkischrotöl, es wird aber auch viel ungebleichte Seide in ihrer ursprünglichen schönen Goldfarbe verwendet. Gefärbt wird mit den für Seide üblichen Farbstoffen. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 589—90. 605—06.) SÜVERN.

**Willi Schacht**, *Zur Technologie der Strohzellstofferzeugung*. (Papierfabrikant 26. 649—52. — C. 1928. II. 1837.) BRAUNS.

**Carl G. Schwalbe und Werner Lange**, *Beiträge zum Aufschluß von Fichtenholz mittels Sulfiten*. Es werden eine Reihe von Versuchskochungen beschrieben, bei denen Fichtenholz mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nach vorheriger Tränkung mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. gekocht wurde, weiter ein Kochvers. durch schnelle Kochung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nach vorheriger kurzer Durchtränkung mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. u. eine Schnellkochung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. bei hoher Temp., ferner einige Dampfkochvers., bei denen das Holz nach vorheriger Tränkung mit NaHSO<sub>3</sub>, Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- u. mit Mg(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lauge bei 145° gedämpft wurde. Anschließend werden noch die Unters.-Ergebnisse der erhaltenen Halbstoffe mitgeteilt. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 641—44. Eberswalde-Charlottenburg.) BRAUNS.

**Ludwig Kaul**, *Will die Cuprammoniumkunstseide die Acetatkunstseide überflügeln?* Die Nachfrage nach Kupferseide ist infolge ihrer großen Ähnlichkeit mit der Naturseide im ständigen Wachsen begriffen. Auch in England hat die British Cuprammonium Silk Spinners Ltd. eine neue Fabrik gegründet. (Metallbörse 18. 2249.) BRAUNS.

**John Wallace**, *Bestimmung der bei der Erschwerung von Seide angewendeten Stoffe*. Angaben über die Best. von Fettkörpern, Seife, Glycerin u. Zucker. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 287—88. Nach Textile Colorist. 1928. 111.) SÜVERN.

**J.-R. Spencer**, *Untersuchung über die Beschwerung schwarzer Seide*. Die Best. der organ. Erschwerungsmittel ist geschildert. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 243—44. Nach Textile Colorist. 1928. 109.) SÜVERN.

**Arthur S. Eicklin**, *Verfahren zur Bestimmung von Kupferseide*. Mehrere in der Literatur beschriebene Rkk. zur Erkennung von Kupferseide sind besprochen. (Melliands Textilber. 9. 842—43.) SÜVERN.

**W. T. Schreiber und A. H. Hamm**, *Verfahren zur Unterscheidung zwischen Viscose- und Kupferseide*. Zeigt sich nach längerem Erhitzen des zu untersuchenden Musters mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Pb-Acetatzpapier eine braune oder schwarze Färbung, so liegt Viscoseseide vor. Eine zur Ausführung der Probe geeignete Scheidewandflasche ist abgebildet. (Melliands Textilber. 9. 840—42.) SÜVERN.

**Bleachers Association, Ltd.**, Manchester, **W. Kershaw**, Cheadle Hulme, **F. L. Barrett**, Devonport, **C. J. Whitelegg**, Broomege und **G. D. Sutton**, Birkdale,

*Mercerisieren.* Man mercerisiert ein gemischtes Gewebe aus Baumwolle u. regenerierter Cellulose, wie Viscose oder Kupferammoniakseide, unter Spannung mit Alkalien in der üblichen Weise, wäscht die Mercerisierlauge bei über 50° aus, hierbei wird der Glanz der Viscose nur wenig angegriffen. (E. P. 295 062 vom 9/5. 1927, ausg. 30/8. 1928.) FRANZ.

*Carl Distel, Nürnberg, Verfahren zum Verbinden von Metallteilen mit Werkstücken aus Celluloid oder ähnlichen, in der Wärme erweichenden Stoffen,* bei dem die Metallteile erhitzt u. in das Werkstück hineingepreßt werden, dad. gek., daß der Metallteil durch das Werkstück von Hand an ein ortsfestes, ihn erhaltendes Widerlager angegedrückt wird. (D. R. P. 465 898 Kl. 39a vom 19/12. 1926, ausg. 27/9. 1928.) FRANZ.

*N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Holland, Textilprodukte mit mattem Glanz aus Acetylcellulose oder anderen Celluloseäthern oder -estern.* Man führt den Trockenspinprozöß durch Verdampfung in Ggw. von W. oder Wasserdampf durch. (F. P. 640 446 vom 5/9. 1927, ausg. 12/7. 1928. Holl. Prior. 28/5. 1927.) KAUSCH.

*Gustav Bonwitt, Deutschland, Matzglänzende Textilstoffe aus Viscose.* Man setzt der zu verspinnenden Viscose Stoffe zu, die mit ihr eine Emulsion geben, aber während des Verspinnens keine Gase entwickeln (1% Monochlorbenzol gegebenenfalls gemischt mit Dichlorbenzol). (F. P. 640 644 vom 7/9. 1927, ausg. 18/7. 1928. Holl. Prior. 11/2. 1927.) KAUSCH.

*G. Bonwitt, Charlottenburg, Herstellung künstlicher Seide von mattem Glanz aus Viscose,* der mit ihr emulgierbare Stoffe zugesetzt werden, die beim Spinnverf. prakt. kein Gas entwickeln u. bei der Trocknung des fixierten Fadens verdampfen, z. B. Mono- oder Dichlorbenzol, Xylol, hydrierte Naphthaline etc. bzw. Mischungen dieser oder mit anderen Stoffen. Das Mischverhältnis wird so gewählt, daß das spez. Gew. der Zusätze prakt. mit demjenigen der zu verarbeitenden Viscose übereinstimmt. (E. P. 285 066 vom 7/9. 1927, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 11/2. 1927.) M. F. MÜ.

*F. A. W. Kühne, Dresden, Deutschland, Faserstoffe enthaltende Massen.* Man vermischt Flocken oder Schnitzel aus Papier oder Geweben mit einem Überschuß an Bidentmittel aus kautschuk-, harz- oder leimähnlichen Stoffen; man läßt dann absetzen, zieht die Fl. ab, u. preßt die zurückbleibende Schicht zu Platten oder Gegenständen. (E. P. 294 515 vom 25/4. 1927, ausg. 23/8. 1928.) FRANZ.

*Otto Gerngroß, Berlin-Grunewald, Herstellung plastischer Massen aus Proteinen,* dad. gek., daß man den pulverförmigen Proteinmassen als Härtungsmittel vor der Plastizierung eine wss. Lsg. zusetzt, welche Alkali- oder Erdalkalisulfid oder Mischungen von solchen Sulfiten mit Bisulfiten nebst CH<sub>2</sub>O oder seinen Polymeren enthält. — Durch diesen Zusatz leidet die Plastizierung nicht, die Ggw. von NaHSO<sub>3</sub> drängt die Härtung des Caseins durch CH<sub>2</sub>O zurück. (D. R. P. 466 052 Kl. 39b vom 19/11. 1926, ausg. 29/9. 1928.) FRANZ.

*Pfenning-Schumacher-Werke G. m. b. H., Barmen, Verfahren zur Herstellung wasserbeständiger, plastischer Massen aus Trockenblut,* 1. dad. gek., daß man Trockenblut nach Zusatz von Phenolen in Ggw. eines Katalysators mit CH<sub>2</sub>O behandelt u. das Rk.-Gemisch unter Druck u. Wärme preßt. — 2. dad. gek., daß man Trockenblut mit den noch l. u. schmelzbaren Kondensationsprodd. aus Phenol u. CH<sub>2</sub>O innig mischt u. die Mischung unter Druck u. Wärme nachbehandelt. — 3. daß man wasserlösliches Trockenblut mit wasserhaltigem Phenol mischt u. in Ggw. eines Katalysators mit CH<sub>2</sub>O behandelt. — 4. daß die elast. Massen auf Temp. über 100° längere Zeit erhitzt u. sodann unter Druck u. Wärme nachbehandelt werden. — 5. daß man den Massen zur Erhöhung der Elastizität Alkohole oder überschüssiges Phenol zusetzt. — 6. daß man die Massen gegebenenfalls nach Zusatz von weißen Körperfarben (Lithopone usw.) mit Bleichmitteln behandelt. — Die so erhaltenen Massen eignen sich zur Herst. von elektr. Isolierkörpern, Klaviertasten, Messergriffen usw. (D. R. P. 466 053 Kl. 39b vom 28/4. 1926, ausg. 29/9. 1928.) FRANZ.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

*H. Hoffmann, Die makroskopischen Gemengteile der Saarkokskohle.* Sie werden hinsichtlich ihres Auftretens sowie ihrer chem. u. physikal. Eig. gekennzeichnet. Tiegelkoksproben von wechselnden Mischungen der einzelnen Gemengteile lassen den Einfluß der schlecht backenden Bestandteile auf die Verkokungsfähigkeit erkennen. Weiterhin wird versucht, die für die Koksbeschaffenheit schädlichen Anreicherungen an Fusit u. Durit aufzufinden u. annähernd mengenmäßig zu erfassen. Die zu diesem

Zweck an dem Flotationskonzentrat sowie an der unzerkleinerten Koks-kohle durchgeführten Versuchsreihen haben ergeben, daß von der in die Öfen eingeführten Koks-kohle 25—30% aus den für die Verkokungsfähigkeit schädlichen Anreicherungen bestehen. (Glückauf 64. 1237—43. Völklingen.) NAPHTALI.

**Vittorio Molinari**, *Die moderne Destillation von Teer und Naphthalin*. Beschreibung moderner industrieller Anlagen. (Giorn. Chim. ind. appl. 10. 357—63. Mailand.) GRIMME.

**Horst Brückner**, *Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteers*. Die qualitativen u. quantitativen Verf. zur Best. der Teerphenole wurden geprüft u. aus ihnen das Verf. von RASCHIG (D. R. P. 114 975) im Laboratoriumsmaßstab angewendet, das auf einer Trennung der z. B. aus den Kresolen durch  $H_2SO_4$  erhaltenen Sulfonsäuren durch überhitzten W.-Dampf bei bestimmten Temp. beruht, so daß bei 120—130° m-Kresol infolge Spaltung seiner Sulfosäure überdest., während zur Spaltung von p-Sulfosäure 140—160° notwendig sind. — In dieser Weise wurden die genauen Spalttemp. für sämtliche Phenolsulfosäuren zwischen 100 u. 135° ermittelt u. die einzelnen Spaltungsfractionen durch Überführung in die gut kristallisierenden Arylglykolsäuren identifiziert bzw. getrennt. So konnten vom Vf. hergestellte Phenolgemische nahezu quantitativ bestimmt werden. Danach wurde ein techn. Phenolgemisch aus Steinkohlenskokereiteer (Kp. 180—210°) in 8 Fractionen zerlegt, jede der Fractionen nach der Sulfosäuretrennungsmethode aufgearbeitet u. die folgende Zus. des Phenolgemisches ermittelt: 7,4% Phenol, 31,5% o-Kresol, 32,5% m-Kresol, 24,9% p-Kresol, 0,16% 1,2-4-, 0,32% 1,3-4- u. 0,42% 1,3-5-Xylenol. — Ein techn. Xylenolgemisch aus Kokereiteer wurde einer gleichen Trennung unterworfen. Äthylphenole sind im Steinkohlenteer nicht enthalten. Daher eignet sich das Verf. besonders zur quantitativen Best. des 1,3-5-Xylenols. Insgesamt wurden nachgewiesen: 18,1% 1,2-4-, 11,1% 1,3-4-, 36,6% 1,3-5- u. 21% eines Gemisches von 1,2-3- u. 1,4-2-Xylenol. Einzelheiten, Tabellen u. Diagramme im Original. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1043—46. 1062 bis 1066.) NAPHTALI.

**J. Gwosdz**, *Die Herstellung von Stadt- und Industriegas aus Braunkohlen auf der Grundlage der Braunkohlenverschmelzung unter Gewinnung von Schwelteeer und Schwelkohle*. Vor- u. Nachteile der Braunkohlengas-erzeugung im Vergleich mit der Steinkohlengasherst. werden geschildert u. die Entw. der modernen Braunkohlenschwelverf. an Hand des verbesserten ROLLE-Ofens, der Verf. von SEIDENSCHNUR, HELLER, WINKLER (gemeinsam mit der I. G. Farbenindustrie), HILLEBRAND beschrieben. Es wird angenommen, daß die Braunkohlenschwelerei durch die Verb. mit der Gasverwertung bedeutsame Förderung erfährt. Bzgl. der gegebenen zahlreichen techn. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Asphalt-Teerind.-Ztg. 28. 1086—89. 1106—08.) NAPHTALI.

**K. Atsuki**, *Die mandchurische Schieferölindustrie*. Eine neue Anlage der South Manchurian Railway Co. soll jährlich 53 000 tns Schweröl, 18 000 tns  $(NH_4)_2SO_4$ , 9500 tns Paraffin u. 5000 tns Koks erzeugen. Das Paraffin u. seine Kristallisationsbedingungen hat TANAKA untersucht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 109 B.) NAPHTALI.

**H. B. Thompson**, *Fortschrittsbericht über Naphthaforschung im Jahre 1927*. Chemie. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 505—09.) NAPHTALI.

**Michael Freund**, *Über technische Fragen und Fabrikationsmethoden der Petroleumindustrie*. I. Zusammenfassende Übersicht über eine Reihe von Fragen u. Verf.: Motorbetriebsstoffe, Vorteile enger Fraktionierung, das Klopfen u. die Kompression, in Verb. damit die Raffination mit  $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$  usw.; EDELEANU-Verf.; Raffination mit selekt. Lösungsm., mit Silicaten, desgleichen in Dampfphase; Entschwefelung, Gasolingerwinnung aus Erdgas, Emulgierung von Erdölprodd. zu Schmierzwecken u. zur Herst. von Asphalt u. Bitumenemulsionen für Kaltasphalt, Zerstörung von Emulsionen durch chem. u. physikal. Mittel (Superzentrifuge u. a.), Röhrenöfen mit fraktionierter Kondensation der Öldämpfe, Hochvakuumdest., Crackverf., Elektrifizierung der Bohr- u. Pumpapp. (Petroleum 24. 1269—76. Budapest.) NAPHTALI.

**Jacobsohn**, *Über die Raffination der unter Druck geackten Destillate*. Vf. bespricht die einzelnen Reinigungsverf. für Crackbenzine u. gibt an Hand von Kostenaufstellungen einen Vergleich über Rentabilität u. Anwendungsgebiet der verschiedenen Verf. (Auto-Technik 17. Nr. 16. 11—12, Nr. 17. 8.) RÖLL.