Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I. Nr. 5. 30. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

James F. Norris, *Ira Remsen 1846—1927.* Nachruf mit einer von **J. C. W. Frazer** gegebenen Zusammenstellung der Veröffentlichungen von REMSEN. (Journ. Amer. chem. Soc. **50.** Mitt. d. American Chem. Soc. 67—86. Nov. 1928.) LESZYNSKI.

H. Reumuth, *Das Registrieren chemischer Verbindungen. Ein Beitrag zum Literatur-Organisationsproblem.* Beschreibung u. Abb. einer Kartei für As-Verbb. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 1264—67. 24/11. 1928. Cottbus.) GROSZFELD.

G. H. Cartledge, *Studien über das periodische System.* I. *Das Ionenpotential als periodische Funktion.* Vf. geht von dem Gedanken aus, daß dem period. System nach MENDELEJEFF die quantitative Vergleichsgröße fehlt, u. daß eine einzige atomare Eig. das komplizierte Verh. der Elemente nicht wiedergeben kann, insbesondere in Verbb. Er geht daher von mehreren Eigg., Ionenladung Z, Radius r u. Struktur aus u. verknüpft Z u. r zu einer neuen Funktion $\Phi = Z/r$, die er Ionenpotential nennt. Ionen mit gleicher Struktur werden dann zu Familien vereinigt. Die benutzten r-Werte sind meist nach PAULING (C. **1927.** II. 10) gegeben; für die Schätzung bisher nicht bekannter Radien werden einige Regeln gegeben. $\sqrt{\Phi}$ wird gegen die Ionennummer aufgetragen; darunter versteht Vf. die Zahl der Gesamtelektronen, soweit sie nicht zum Kern gehören; es haben also z. B. H^-, He, $Li^+ \ldots . N^{5+}$ dieselbe Ionennummer. Man erhält so eine der KOSSELschen (Ann. Physik **49** [1916]. 229) ähnliche Anordnung der Ionen. Dabei sind Übergangsionen zunächst weggelassen (z. B. Mn^{4+}, Mn^{3+} usw.); sie lassen sich jedoch in dem Schema ebenfalls unterbringen. — Die verschiedenen Ionentypen werden insbesondere nach der Vollständigkeit bzw. Nichtvollständigkeit der äußersten bzw. der beiden äußeren Schalen beurteilt. Ist nur eine Außenschale da, so werden nur latein. Zahlen gebraucht, z. B.: I: H^+, II: H^- bis N^{5+}; sind 2 Außenschalen vorhanden, die beide voll ausgebaut sind, wird mit A u. B unterschieden, z. B.: III A: C^{4-} bis Cl^{7+}; IV B: Cu^{+} bis Se^{6+}. Ein ′ bedeutet, daß eine, zwei ″, daß beide Außenschalen unvollständig sind, z. B.: IV A′: Si^{4-} bis Mn^{7+}; V A′: Ge^{4-} bis Ru^{8+}; V B′: Ag^+ bis J^{7+}; VI A′: Lu^{3+} bis Os^{8+}; VI B′: Au^+ bis Po^{6+}; VI A″: Sn^{4-} bis Ce^{4+}; VII A″: Ra^{++} bis U^{6+}. Wenn gleicher Ionentyp u. gleiches Potential zusammentreffen, z. B. Zr^{4+} u. Hf^{4+}, dann werden die Elemente besonders ähnlich sein. Verschiedene Einzelheiten werden im Zusammenhang mit dieser Einteilung besprochen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50.** 2855—63. Nov. 1928.) KLEMM.

G. H. Cartledge, *Studien über das periodische System.* II. *Eigenschaften, die mit dem Ionenpotential in Beziehung stehen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht die Zusammenhänge einer Reihe von Eigg. von Ionen bzw. Verbb. mit dem „Ionenpotential" Φ. 1. Die *Hydratationswärme* von gasförmigen Ionen wächst, wie das die mathemat. Ausdrücke von BORN bereits vorhersagen lassen, mit Φ. 2. Die *Lösungswärmen* hängen von der Hydratationswärme (a) u. der Gitterenergie (b) ab; bei einem gemeinsamen Anion steigen beide Größen mit dem Φ-Wert des Kations, a jedoch stärker als b, so daß insgesamt die Lösungswärme mit Φ steigt. Eine Ausnahme bilden die Fluoride. Bei diesen Dingen spielt neben dem Ionenpotential noch das Verhältnis der Ionenradien eine wesentliche Rolle (vgl. PAULING, C. **1928.** I. 3030). 3. Auch die *saure* bzw. *bas. Natur* der *Hydroxyde* hängt eng mit dem Wert von Φ zusammen; ist $\sqrt{\Phi} < 2{,}2$, so sind die Hydroxyde in wss. Lsg. bas., zwischen 2,2 u. 3,2 amphoter u. für $\sqrt{\Phi} > 3{,}2$ Säuren. $Zn(OH)_2$ fällt hier heraus (vgl. auch 5.). 4. Die *Elektrodenpotentiale* in wss. Lsgg. hängen von einer Reihe von Faktoren ab, die nicht sehr leicht zu übersehen sind. Einfacher liegen die Verhältnisse in geschmolzenen Salzen; hier fallen die von NEUMANN u. RICHTER (C. **1925.** II. 895) gefundenen kathod. Entladungspotentiale regelmäßig mit steigendem Φ-Wert ab. 5. Die *elektr.*

Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze (vgl. W. Biltz u. Klemm, C. **1926**. II. 349) fällt für die meisten Chloride linear mit steigenden Werten von $\sqrt{\Phi}$ des Kations; völlig abseits stehen $ZnCl_2$ u. $HgCl_2$. Ist $\sqrt{\Phi} > 2,2$, dann werden flüchtige, nichtleitende Chloride gebildet. Bei den Alkalimetallhalogeniden dagegen führt der Einfluß der verschiedenen Beweglichkeiten zu steigender Leitfähigkeit mit steigenden Φ-Werten. 6. Der Einfluß des Φ-Wertes des Kations auf *Kontrapolarisation* komplexer Anionen u. auf die *Deformation* der Anionen wird besprochen. Es wird dabei darauf hingewiesen, daß Steigen der Temp. u. Wachsen des Φ-Wertes des Kations für die Stabilitäts- u. Polymorphieverhältnisse von Verbb. mit gemeinsamem Anion ähnliche Werte haben. 7. *Binäre Krystalle* sind um so härter, je größer die Φ-Werte ihrer Konstituenten sind. Schließlich werden die Bildungswärmen kurz behandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2863 bis 2872. Nov. 1928. Baltimore, Maryland, John Hopkins Univ.) Klemm.

E. Brüche und **W. Littwin**, *Ähnliche Eigenschaften und ähnliche Radiometerkurven von N_2-CO* und *CO_2-N_2O*. Als neues Beispiel für die Ähnlichkeit der physikal. Eigg. der Paare N_2-CO u. CO_2-N_2O werden die Druckkurven des Rußflügelradiometers angeführt, deren Gestalt durch eine Reihe verschiedener Erscheinungen bestimmt sind. Die im Original angegebenen Radiometerkurven wurden mit Hilfe eines primitiven, durch Bestrahlung mit einer Glühlampe betriebenen Rußflügelradiometers gewonnen. (Ztschr. Physik **52**. 334—35. 4/12. 1928. Berlin u. Danzig.) Leszynski.

Witold Jazyna (Jacyno), *Über den Umkehrpunkt zweiter Ordnung. (Bestimmung von T_0-Werten)*. II. Mitt. (I. vgl. C. **1928**. II. 1985.) (Ztsch. f. Physik **51**. 292—307. 12/10. 1928. Leningrad, Technolog. Inst.) Krüger.

Noboru Nagasako, *Über Enantiotropie und Monotropie*. II. (I. vgl. C. **1928**. II. 1521.) Die Umwandlungsaffinität u. die Umwandlungswärme der Systeme: *Diamant-Graphit* u. *weißer Phosphor-roter Phosphor* werden auf Grund des Nernstschen Theorems ausgewertet. Beide Systeme sind unter Atmosphärendruck monotrop; während aber das System weißer Phosphor-roter Phosphor auch bei hohen Drucken monotrop bleibt, wird wahrscheinlich das Diamant-Graphitsystem bei hohen Drucken enantiotrop. Für die Umwandlungsaffinität wird eine Näherungsformel abgeleitet, deren Anwendung auf den Dimorphismus von *Ä.*, *JCl*, *Benzophenon*, *Phthalid*, *Bromnitrobenzol*, *Acetamid*, *Monochloressigsäure*, von einer im Original mit *nitro-p-toluide* bezeichneten Verb. u. von *Erythrit* diese Systeme als monotrop erkennen läßt. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 209—17. Sept. 1928. Tokyo, Imp. Univ., Chem. Inst., Fac. of Science.) Leszynski.

J. N. Brönsted und **W. T. Richards**, *Die Bestimmung der Reaktionsaffinität in Systemen von festen Salzen*. Es wird gezeigt, wie man aus Dampfdruckmessungen von Lsgg., die an *A B* gesätt. sind u. *A* bzw. *B* in wechselnden Konzz. enthalten, die Affinität der Rk. $A + B \longrightarrow A\,B$ berechnen kann (vgl. dazu auch C. **1920**. I. 404). Dabei wird der „kongruente" u. „inkongruente" Fall besonders behandelt. Zu dem 2. Typus gehört das untersuchte Beispiel $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$. Die Dampfdruckmessungen erfolgten bei 19,93° derart, daß die Tension mittels eines mit Bromnaphthalin gefüllten Differentialmanometers mit der einer gesätt. Lsg. von NH_4Cl verglichen wurde. Die Konz. der Lsgg. wurde dadurch variiert, daß man in ein abnehmbares Gefäß wechselnde Mengen W. abdunsten ließ. Die Sättigungsdrucke für $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ allein u. bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH_4Cl u. $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ im Bodenkörper werden gegeben; die Drucke bei wechselnden NH_4Cl- bzw. $CuCl_2$-Konzz. in der Lsg. sind in Tabellen angeführt. Das ganze System wurde ferner bei Ggw. von NaCl als Bodenkörper untersucht. Es ergeben sich für die Rk.:

$$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O_{fest} + 2\,NH_4Cl_{fest} = CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O_{fest}$$

als Affinität 3494 bzw. bei Anwesenheit von NaCl 3630, d. h. im Mittel 3560 cal. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3028—35. Nov. 1928. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) Klemm.

N. v. Raschevsky, *Über Gleichgewichte in Systemen, welche flächenhaft verteilte Phasen enthalten, im Zusammenhang mit der Frage nach der spontanen Oberflächenvergrößerung von mikroskopischen Gebilden*. Es werden die sich unter Umständen an der Oberfläche von Lsgg. ausbildenden Monomolekularschichten als selbständige Phasen behandelt, u. es wird das Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System, bestehend aus einer räumlich ausgedehnten Phase u. einer zweidimensionalen Flächenphase untersucht, unter der Annahme, daß die beiden Phasen in chem. Wechselwrkg. stehen.

(Eine Flächenphase ist nicht nur als Grenzphase zwischen verschiedenen Volumenphasen möglich, sondern auch als Grenze zwischen Teilen derselben Volumenphase, Beispiel: Schaum.) Es werden die Veränderungen des Systems bei langsamen Veränderungen der Gesamtmassen der vorhandenen Komponenten untersucht. Es können spontane Vergrößerungen der Oberfläche auftreten, die sich entweder in einer Streckung oder in einer Teilung des Systems äußern. (Ztschr. Physik **51**. 571—83. 27/10. 1928. East Pittsburgh, Pa., Res. Dep., Westinghouse Electric and Mfg. Co.) Leszynski.

N. v. Raschevsky, *Beitrag zur Theorie der physikalisch-chemischen Periodizität.* Es wird gezeigt, daß eine Reaktionsfolge, welche zur Entstehung aus einer zusammenhängenden, im Laufe der Zeit sich weiter teilenden Tropfen bestehenden Struktur führt, unter gewissen, ziemlich allgemeinen Umständen einen gewissen Rhythmus in der Bldg. dieser Struktur aufweisen wird. (Ztschr. Physik **52**. 372—81. 4/12. 1928. East Pittsburgh, Pa., Res. Dep. Westinghouse Electric and Mfg. Co.) Leszynski.

M. Polanyi, *Theoretische und erfahrungsmäßige Festigkeit.* (Vgl. C. **1928**. II. 419.) Im Anschluß an die Arbeiten von Smekal (vgl. C. **1928**. II. 1609) u. Joffé (C. **1928**. II. 418) erörtert Vf. die Unterschiede zwischen seinen Anschauungen u. denen von Joffé. Nach Joffé reißen Krystalle bei Ausschluß von Haarrissen, ebenso wie die amorphen Körper, nur bei so hohen Spannungen, wie sie sich aus Oberflächenspannung u. molekularem Wirkungsbereich ergeben. Nach der Ansicht des Vfs. ist es eine grundsätzliche Eigentümlichkeit des krystallisierten Zustandes, daß im unverformten Krystall wesentlich kleinere Kräfte genügen, u. daß er erst durch Verformung fester wird u. sich dem Festigkeitsverh. des Amorphen nähert. Die bisherige Gittertheorie der Krystalle enthält diese Eig., die vom Vf. als Grundeig. angesprochen wird, bisher nicht. (Naturwiss. **16**. 1043—44. 7/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) Leszynski.

Miriam E. Dice und **J. H. Hildebrand**, *Löslichkeit. XI. Die Löslichkeit von flüssigem Zinnjodid in mehreren flüssigen Paraffinen.* (X. vgl. C. **1927**. I. 2793.) SnJ_4 ist eine der wenigen unpolaren Substanzen, die einen genügend hohen inneren Druck besitzt, um im fl. Zustande mit fl. KW-stoffen nur teilweise mischbar zu sein. Untersucht wurde die Löslichkeit in n-Hexan, n-Heptan, n-Octan u. Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan). Die krit. Lösungstempp. t_c u. die zugehörigen Molenbrüche an SnJ_4 sind: i-Octan: 195,3°; 0,50; n-Hexan: 149,4°; 0,42; n-Heptan: 136,8°; 0,48; n-Octan: 132,0°; 0,52. Es ergibt sich, daß die t_c-Werte ungefähr den gleichen Gang zeigen wie die näherungsweise gemäß $(5200 + 30\, t_{Kp.})/V$ berechneten inneren Drucke. Für n. KW-stoffe steigt der innere Druck mit dem Mol.-Gew.; für n-Octan ist er größer als für i-Octan; es dürfte dies für alle n- u. iso-Paraffine zutreffen. — Schließlich wird auf eine — in einer späteren Abhandlung näher zu erläuternde — Gleichung betreffend die gegenseitige Löslichkeit von nichtpolaren Fll. hingewiesen:

$$\log [(1 - N_1')/N_1'] = k/T \cdot (1 - 2\, N_1');$$

dabei ist N_1' der Mol.-Bruch einer Komponente in einer Phase, k hängt von der Differenz der inneren Drucke ab. Diese Gleichung gilt nur für symm. Systeme, deren krit. Zus. 0,5 ist. Für i-Octan wird gezeigt, daß der aus Löslichkeitsbestst. bei 25° abgeleitete k-Wert die Beobachtungen bei höheren Tempp. ausgezeichnet wiedergibt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3023—27. Nov. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) Klemm.

Georg-Maria Schwab und **Emil Berninger**, *Invasion und Solvatation von Gasen in Wasser.* Es wird eine Methode beschrieben, die aus der Druckänderung einer durch W. aufsteigenden Gasblase Löslichkeit u. Invasionskoeffizienten von Gasen in W. bei Tempp. von Zimmertemp. bis 80° rasch zu bestimmen erlaubt. Die Best. wird an O_2, H_2, N_2O, CO_2, C_2H_4 u. C_2H_2 durchgeführt. Die absol. Lösungsgeschwindigkeiten verhalten sich hinsichtlich ihrer Größe u. ihres Temperaturkoeffizienten sehr verschieden. CO_2 u. C_2H_2 durchlaufen ein Löslichkeitsminimum, die Löslichkeit von N_2O fällt rasch, die von C_2H_4 ändert sich wenig mit der Temp. Die Invasionskoeffizienten liegen bei 20° für alle Gase in derselben Größenordnung, weisen jedoch verschiedene Temperaturkoeffizienten auf. Die Unterschiede werden auf Unterschiede in der Wasserhülle zurückgeführt. Eine Näherungsrechnung, die für jede Temp. zusammengehörige Wertegruppen von Hydratationszahlen verschiedener Gase liefert, zeigt, daß CO_2 u. C_2H_2 gegenüber den übrigen Gasen abnorm hohe positive Temperaturkoeffizienten der Hydratation besitzen müssen. Dies wird damit in Zusammenhang gebracht, daß gerade diese Gase Minima der Löslichkeit aufweisen. Eine Abschätzung des Einflusses der inneren Reibung des W. führt dazu, daß jedenfalls für alle be-

trachteten Gase der Temperaturkoeffizient der Hydratationszahl positiv ist, analog dem der Löslichkeit in dem Gebiete höherer Tempp., in dem der Einfluß der dynam. Allotropie des fl. W. verschwindet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **138**. 55—74. Okt. 1928. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ. u. München, Chem. Lab. d. Staates.) Le.

R. Dubrisay, *Bemerkungen zur thermodynamischen Theorie der Katalyse.* Vf. versucht eine thermodynam. Theorie der katalyt. Erscheinungen zu geben u. sie mit den Forderungen des 2. Hauptsatzes in Einklang zu bringen. (Journ. Chim. physique **25**. 581—86. 25/10. 1928.) Schumacher.

S. Roginsky und **E. Schulz**, *Katalytische Vorgänge in fester Phase.* I. *Die Zersetzung des Kaliumpermanganats.* Vff. untersuchen die therm. Zers. von $KMnO_4$ u. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in fester Phase. Verss. über den Einfluß der Zers.-Prodd. u. über die Zers. bei verschiedenen Korngrößen des Ausgangsmaterials zeigen den autokatalyt. Charakter der Rkk. auf. Die Zurückführung der Selbstbeschleunigung auf die Selbstzerkleinerung der Krystalle u. die dadurch bewirkte Oberflächenvergrößerung (Hinshelwood u. Bowen, C. **1922**. III. 951) ist nach den Verss. der Vff. nicht haltbar. Durch Pulvern der Krystalle wird scheinbar eine Änderung in der Beständigkeit der einzelnen Krystalle hervorgerufen, die nicht für jeden Zerkleinerungsgrad u. nicht für alle Krystalle gleichzeitig erreicht wird.

Die Gleichung von Ostwald für die homogene Autokatalyse zweiter Art ist nur anwendbar, wenn zwischen Oberfläche u. Menge des Autokatalysators Proportionalität besteht. Dies ist im Falle der Autokatalyse in fester Phase nicht zutreffend, hier ist also die Ostwaldsche Gleichung nicht anwendbar. Ausgehend von der Betrachtung der Neubldg. u. Verbreitung von Reaktionskeimen in einem einzigen Krystall wird eine neue Reaktionsgleichung aufgestellt, deren Anwendbarkeit auf die $KMnO_4$-Zers. gezeigt wird.

Vff. untersuchen die katalyt. Wirksamkeit der unten angeführten Oxyde auf die $KMnO_4$-Zers. Die untersuchte Rk. wird stark katalysiert durch NiO, Co_3O_4, MnO_2, Fe_2O_3, CuO; etwas schwächer durch Mn_3O_4, Ag_2O, SnO_2, PbO; viel schwächer durch Sb_2O_5, Cr_2O_3, ZnO, Al_2O_3, CdO, PbO_2; gar nicht oder sehr schwach wirken: WO_3, MgO, TiO_2, HgO, CaO, U_3O_8, SiO_2. Innerhalb der einzelnen Gruppen sind die Oxyde nach abnehmender Aktivität geordnet. Die der ersten Gruppe nähern sich in ihrer Aktivität der der Zers.-Prodd., in akt. Form zeigen sie merkliche katalyt. Wrkgg. bereits unter 140° (akt. Präparate von NiO u. Co_3O_4 schon bei 100—105°). Die Katalysatoren der beiden folgenden Gruppen beginnen zwischen 140 u. 200° wirksam zu werden, einige der letzten Gruppen zeigen kleine Beschleunigungen oberhalb 200°. Die Abstufung der katalyt. Wirksamkeit verschiedener Fe_2O_3-Präparate geht parallel mit anderen physikal. Eigg., wie Löslichkeit, Farbe, Korngröße etc.; analog verhalten sich auch die anderen Oxyde. Die typischsten der untersuchten Katalysatoren sind intensiv schwarz, schwarzbraun oder braun, viele sind Leiter 1. Ordnung, die Mehrzahl ist paramagnet., Eigg., die nach Fajans Kennzeichen einer Auflockerung des Gitters bei der Deformation der Elektronenbahnen sind. Ein Zusammenhang zwischen katalyt. Wirksamkeit u. physikal. Eigg. ist nicht festzustellen. An Hand einer Literaturzusammenstellung wird gezeigt, daß die untersuchten Oxyde als Gruppenkatalysatoren für mit O_2-Entw. verbundene Zers. in allen drei Aggregatzuständen anzusehen sind. Aus noch unveröffentlichten Verss. von Roginsky u. Mitarbeitern über die Wrkg. der Oxyde auf die Zers. von HgO u. Ag_2O folgt, daß sowohl für die Größe der Aktivität, als auch für die Gruppenanordnung der Katalysatoren die Verhältnisse mit denen bei der $KMnO_4$-Zers. völlig ident. sind. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **138**. 21—41. Okt. 1928. Dnjepropetrowsk [Ukraine], Wiss. Inst. f. physikal. Chem.) Leszynski.

A. B. Goggs, *Untersuchung der Ceriumoxyd-Thoriumoxydkatalysatoren.* Die Geschwindigkeit der CO_2-Bldg. beim Leiten von CO-O_2-Gemischen über CeO_2-ThO_2-Katalysatoren bei 485° erreicht ein Maximum bei Katalysatoren mit 1% CeO_2. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2667—69. Okt. London, Royal Coll. of Science.) Krü.

E. Charabot et **C. Milhau**, Cours de chimie. Paris: Dunod 1928. (X, 372 S.) Br.: 17 fr.; cart.: 19 fr.; rel.: 22 fr.

Hugo Döbling, Die Chemie in Jena zur Goethezeit. Jena: G. Fischer 1928. (XII, 220 S.) 8°. = Beiträge zur Geschichte d. Universität Jena. H. 2. = Zeitschrift d. Vereins f. thüring. Geschichte u. Altertumskunde. N. F. Beih. 13. M. 8.—.

R. Hocart, Problèmes et calculs de chimie générale. Recueil destiné aux élèves des grandes écoles et aux étudiants en chimie. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (186 S.) 8°.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. Faber, *Vorläufer der Quantentheorie.* FECHNER hat in seiner „Physikal. u. philosoph. Atomlehre" 1855 bereits die Möglichkeit einer diskontinuierlichen Beschaffenheit der Imponderabilien diskutiert. (Naturwiss. **16**. 1045. 7/12. 1928. Berlin.) LESZYNSKI.

Enrico Persico, *Die Entwicklung der Quantentheorie.* Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Quantentheorie durch PLANCK, EINSTEIN, BOHR, SOMMERFELD, HEISENBERG u. a. (Scientia **44**. 373—86. 1/12. 1928. Florenz, Univ.) KRÜGER.

E. Persico, *Die optische Resonanz nach der Wellenmechanik.* Das von SCHRÖDINGER bereits qualitativ aus der Wellenmechanik gedeutete Phänomen der opt. Resonanz wird mit Hilfe der FERMIschen Theorie quantitativ entwickelt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **8**. 55—59. 1928.) CREMER.

J. Frenkel, *Die Wellenmechanik des rotierenden Elektrons und die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes.* (Vgl. C. **1928**. I. 2575.) (Ztschr. Physik **52**. 356—63. 4/12. 1928. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninst.) LESZYNSKI.

J. M. Whittaker, *Die Wellentheorie des Elektrons.* Die Weiterentw. der DIRACschen Theorie (C. **1928**. I. 2161) führt zu richtigen Energieniveaus für die Feinstruktur des H-Atoms u. gibt korrekte Ergebnisse für die freie Bewegung eines Elektrons. (Proceed. Cambridge philos. Soc. **24**. 501—05. Okt. 1928.) LESZYNSKI.

K. Schaposchnikow, *Zum Davisson-Germereffekt.* Vf. gibt eine Deutung des DAVISSON-GERMER-Effekts auf Grund der mechan. Lichtquantentheorie. Vf. nimmt an, daß Elektronen bei Zusammenstößen mit Atomen ihre Impulse verlieren, u. daß dadurch Lichtquanten emittiert werden; diese Lichtwellen erfahren im Krystall eine Beugung u. erzeugen Photoelektronen, die sich dann in Richtung des gebeugten Strahles fortpflanzen. Auf Grund dieser Annahme wird die allgemeinere DE BROGLIEsche Beziehung (vgl. BETHE, C. **1928**. II. 2324) abgeleitet, so daß der Effekt ohne Heranziehung der DE BROGLIEschen Phasenwelle gedeutet werden kann. (Ztschr. Physik **52**. 451—52. 4/12. 1928. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) LESZYNSKI.

Franz Wolf, *Versuch über die Polarisationsfähigkeit eines Elektronenstrahles.* Ein Elektronenstrahl müßte, falls die Elektronen magnet. Dipole sind, beim Durchgang durch ein Magnetfeld in einen gewissen Polarisationszustand geraten. Mit Hilfe einer auf Elektronenreflexion beruhenden Anordnung versucht Vf. mit negativem Erfolg, einen derartigen Effekt nachzuweisen. (Ztschr. Physik **52**. 314—17. 4/12. 1928. Danzig, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

W. Kuhn, *Zur Frage nach der Energieübertragung bei Kernstößen.* Gewöhnlich wird die Energie der α-Teilchen, die gerade noch kernzertrümmernd wirken, als Maß für die Stabilität eines Kerns angesehen. Vf. sucht aber nachzuweisen, daß der Mißerfolg der Zertrümmerung auch in der Unmöglichkeit liegen kann, die Energie des α-Teilchens auf die inneren Freiheitsgrade des Kerns vollständig zu übertragen. Durch Betrachtung eines einfachen Modells (ein Proton ist im Innern des Kerns elast. gebunden, mit einer Eigenschwingungsfrequenz, die der Frequenz der γ-Strahlen entspricht; ein α-Teilchen fliegt so schnell vorbei, daß die Zeit der Kerndurchquerung viel kleiner ist, als die Schwingungsperiode des Protons) findet er, daß man mit einer Übertragung von nur wenigen $^0/_0$ der α-Strahlenergie an das Proton im Kern rechnen muß. Dieser Bruchteil (etwa 10^{-7} erg) muß also als Maß für die Stabilität angesehen werden. Wenn die Energie nicht durch α-Strahlen, sondern etwa durch β- oder γ-Strahlen übertragen werden könnte, so wäre evtl. eine bessere Ausnutzung möglich. Von diesem Standpunkt aus ist eine Elementumwandlung in heißen Sternen möglich; die Berechnung nach der BOLTZMANNschen Gleichung zeigt, daß bei 10^7 Grad eine „Aktivierungswärme" von 10^{-7} erg/Atom genügend oft zur Verfügung steht. Atomzerfallsvorgänge mit einer solchen Aktivierungsenergie können also in Sternen vor sich gehen, wenn sie an sich exotherm sind. Die Möglichkeit exothermer Elementarumwandlungen wird durch den Gang der „Packungsbrüche" nach ASTON im natürlichen System der Elemente, mit ihrem Maximum in der Gegend des Fe, nahegelegt. (Ztschr. Physik **52**. 151—57. 22/11. 1928. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

Hermann Brück, *Über die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften und die Bestimmung von Ionengrößen, Kompressibilitäten und Gitterenergien bei einfachen Salzen.* Es wird die Brauchbarkeit quantenmechan. Ausdrücke zur Berechnung von Krystalleigg. nachgewiesen. Die Berechnung der BORN-LANDÉschen Abstoßungskräfte wird auf die Theorie der Festkörper angewendet. Es werden für die Kompressibilität

der einfachsten zweiatomigen Salze, für Ionenradien, Gitter- u. Dissoziationsenergien Werte erhalten, die mit den vorliegenden experimentellen Daten gut übereinstimmen. (Ztschr. Physik **51**. 707—27. 2/11. 1928. München, Inst. f. theoret. Physik.) Lesz.

Henry Terrey und **Hugh Diamond**, *Die Krystallstruktur von Silbersubfluorid.* Vff. untersuchen nach der Methode von Hettich (C. **1927**. II. 2742) hergestelltes Ag_2F mittels der Pulvermethode. Nach Wöhler (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **78** [1912]. 242) gewonnene Präparate zeigten Ag-Linien, waren also heterogen. Ag_2F hat eine hexagonale Elementarzelle mit $a = 2{,}989$ u. $c = 5{,}710$ Å; die D. entspricht 1 Mol. in der Elementarzelle. Intensitätsbetrachtungen scheinen mit einer „CdJ_2-Struktur", Parameter $\mu =$ ca. 0,3, übereinzustimmen. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2820—24. Okt. London, Univ.) Krüger.

L. Passerini, *Krystallstruktur einiger Phosphide zweiwertiger und dreiwertiger Metalle.* Vf. untersucht die Krystallstruktur der Phosphide von Zn, Cd u. Mg (aus den Metallen u. P-Dampf im H_2-Strom) u. AlP „Kahlbaum". Zn_3P_2 zeigt dasselbe kub. Gitter wie Zn_3As_2 (vgl. C. **1928**. II. 2110) mit $a = 5{,}68$ Å, D. 4,678. — Cd_3P_2 ist ebenfalls kub., $a = 6{,}06$ Å, D. 5,956. — Mg_3P_2, kub., $a = 5{,}92$ Å, D. 2,162. — AlP, kub. von Zinkblende-Typus, $a = 5{,}42$ Å, D. 2,424. — Der At.-Radius des neutralen P-Atoms berechnet sich aus den Daten für Zn_3P_2 u. Cd_3P_2 zu 1,13 Å, aus denen für Mg_3P_2 zu 0,94 Å, aus denen für AlP zu 0,91 Å. (Gazz. chim. Ital. **58**. 655—64. Okt. 1928. Mailand, T. H., Lab. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

Karl Becker, *Die Konstitution der Wolframcarbide.* (Vgl. C. **1929**. I. 348, 629.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit von Skaupy (C. **1928**. I. 1165) wird die Krystallstruktur u. der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der W-Carbide röntgenograph. bestimmt. W_2C besteht in zwei allotropen Modifikationen, welche bei 2400° einen Umwandlungspunkt zeigen. α-W_2C krystallisiert hexagonal dichtest gepackt mit den Atomkoordinaten 2 W ($^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_4 - p$), ($^2/_3$, $^1/_3$, $^1/_4 + p$), C (0 0 0). Parameter $p = 0{,}02$. WC besitzt ein einfach hexagonales Gitter: W ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$), C (0 0 0). β-W_2C konnte nicht näher bestimmt werden. Der Umwandlungspunkt α-W_2C zu β-W_2C wird auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Strukturdaten der W-Carbide:

	a Å	c Å	c/a	$D_{ber.}$	Atomabstände in Å W—C	W—W	C—C
WC	2,94	2,86	0,973	15,17	2,22	2,86	2,86
α-W_2C	2,99	4,72	1,573	17,15	2,15	2,78	2,99

Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient:

	$\beta_{[001]}$	$\beta_{[001]}$	Temp.-Intervall
WC	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	20°—1930° C
α-W_2C	$11{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	20°—2400° „

In den W-Carbiden nimmt der Kohlenstoff das Atomvolumen des Diamanten ein, wie sich aus der additiven Berechnung des Molekularvolumens aus den Atomvolumina der Elemente ergibt. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 640—42. 1928. Berlin, Studiengesellsch. f. elektr. Beleuchtung. Osram-K.) Becker.

A. Quilico, *Über die Alaune organischer Basen.* I. *Alaun des Methylamins.* Vf. untersucht vergleichend röntgenograph. die Krystallstruktur von *Ammoniumalaun* u. *Methylammoniumalaun* $CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Beide Alaune haben ähnliche Krystallstruktur mit den Seitenlängen $a = 12{,}16 \pm 0{,}02$, bzw. $12{,}44 \pm 0{,}02$ Å u. den D.D. 1,674 bzw. 1,614. Aus der Zunahme der Seitenlänge beim Ersatz eines H durch CH_3 berechnet sich das Mol.-Vol. der CH_3-Gruppe zu 18,67 ccm. (Gazz. chim. Ital. **58**. 682—90. Okt. 1928. Mailand, T. H. Lab. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

A. Reis und **W. Schneider**, *Röntgenographische Aussagen über den Bau der C-C-Bindung.* In Ergänzung einer früheren Mitteilung (C. **1926**. II. 1815) kommen Vff. auf Grund der röntgenograph. Daten der bisher untersuchten hierher gehörigen Verbb. zu nachstehenden Folgerungen über den Mol.-Bau von Verbb. mit symm. gelegener C—C-Bindung: Sowohl bei einfacher wie doppelter C—C-Bindung ist zentrosymm. Mol.-Bau gefunden worden. Eine von einer Spiegelebene durchschnittene C—C-Bindung wurde nicht beobachtet; Moll., bei denen die cis-Konfiguration durch Doppelbindung oder Ringschluß festgelegt ist, sind im Krystall unsymm. (Maleinsäure, cis-Äthylenoxyddicarbonsäure). Eine 2-zählige Drehachse quer zur C—C-Bindung kann sowohl bei der akt. Form des Weinsäuretypus als bei Verbb. ohne stabile Isomerie vorkommen. Unsymm. Moll. kommen bei allen Strukturfällen vor. Symmetrieelemente parallel zur C—C-Bindung sind (außer der 3-zähligen Drehachse des Äthans)

nirgends nachgewiesen worden. — An nicht nur für organ. Verbb. gültigen Regeln werden abgeleitet: In den Krystallklassen C_2 u. V sind bis jetzt nur die Raumgruppen C_2^2 u. V^4 aufgefunden worden, in denen unsymm. Moll. nach Schraubenachsen angeordnet sind. Enantiomorphe Krystalle aus Moll. C_2 (*d* oder *l*) gehören den trapezoedr. Klassen D_3 oder D_4 an. Umgekehrt hat man in den Krystallklassen D_3 u. D_4 bisher nur jene Raumgruppen realisiert gefunden, welche den Aufbau aus Mikrobausteinen C_2 verlangen. Die Voraussagen der WEISSENBERGschen Theorie des Krystallbaus waren in allen Fällen bestätigt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **137**. 126—30. Okt. 1928. Karlsruhe. Techn. Hochsch.) BEHRLE.

Charles Snowden Piggot, *Radium und Geologie.* Vf. bespricht kurz die Bedeutung der Radioaktivität für geolog. Probleme u. gibt dann eine Übersicht über den derzeitigen Stand seiner eigenen Unterss. 1. Die Best. der Radioaktivität von 7 Graniten der östlichen Küste der U. S. A. erfolgte in der Art, daß die Mineralien mit einem Flußmittel geschmolzen u. die entwickelten Gase in ein Elektroskop überführt wurden; der Blindwert des Flußmittels wurde bestimmt u. die Angaben des Elektroskops durch bekannte Ra-Salzmengen geeicht. Es ergaben sich 0,655 bis $4,826 \cdot 10^{-12}$ g Ra/g Gestein. 2. Die in den langen geolog. Zeiten ausgestrahlte Energie des Ra dürfte nicht ohne Bedeutung für den Temp.-Gradienten der Erde u. ähnliche Probleme sein. 3. Die Schwierigkeiten der Altersbest. aus dem Verhältnis U/Pb werden hervorgehoben. Insbesondere muß a) der Einfluß des Th möglichst ausgeschaltet werden, da man die Th-Reihe noch nicht sicher genug kennt; b) muß man wissen, wieviel von dem vorhandenen Pb wirklich aus dem U stammt. Vf. hat sich zur Klärung von b mit ASTON in Verbindung gesetzt. Untersucht sind bisher nur die Isotopen von gewöhnlichem Pb (vgl. C. **1927**. II. 2273). Das Pb aus einem nahezu Th-freiem Bröggerit soll nächstens untersucht werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2910—16. Nov. 1928. Washington, D. C., CARNEGIE Inst.) KLEMM.

Werner Kolhörster, *Eine neue Methode zur Richtungsbestimmung von Gammastrahlen.* (Vorl. Mitt.) Koinzidenzen in zwei in einem γ-Strahlenfeld hintereinander angeordneten GEIGERschen Elektronenzählern rühren wahrscheinlich daher, daß ein u. dasselbe Sekundärelektron beide Zähler gleichzeitig durchsetzt, so daß die Achse des Zählerpaares die ungefähre Richtung des betreffenden Elektrons angibt. Da nun bei einer so harten γ-Strahlung wie der Höhenstrahlung die in den ersten COMPTON-Prozessen erzeugten Sekundärelektronen im wesentlichen in der Richtung der primären Strahlung verlaufen, so ist damit auch die Richtung der Höhenstrahlung bestimmbar. Bereits bei 10 cm Bleipanzerung waren in der Vertikalen etwa die dreifache Anzahl von Koinzidenzen zu beobachten als in der Horizontalen. (Naturwiss. **16**. 1044 bis 1045. 7/12. 1928. Berlin.) LESZYNSKI.

W. Bothe und **W. Kolhörster**, *Eine neue Methode für Absorptionsmessungen an sekundären β-Strahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Zahl der auf die β-Teilchen zurückzuführenden Koinzidenzen in zwei in einem γ-Strahlenfeld hintereinandergestellten Zählern nehmen ab, wenn zwischen die Zähler eine absorbierende Schicht gebracht wird. Durch schrittweise Vergrößerung der Schichtdicke erhält man die Absorptionskurve u. Reichweite der Elektronen. Bei vorläufigen Messungen mit GEIGERschen Zählrohren (vgl. GEIGER u. MÜLLER, C. **1928**. II. 1590) werden Elektronen festgestellt, deren Durchdringungsvermögen ein Vielfaches desjenigen gewöhnlicher β-Strahlen ist, u. die als Sekundärelektronen der Höhenstrahlung zu deuten sind. (Naturwiss. **16**. 1045. 7/12. 1928. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) LE.

D. C. Rose, *Einige Versuche über die mehrfache Streuung von α-Teilchen.* Vf. versucht, die Streuung von α-Teilchen an der Oberfläche, auf der sich die radioakt. Quelle befindet, an der Verstärkung der Intensität des α-Strahls durch die gestreuten Teilchen zu messen. Es ergibt sich, daß der Effekt von einer prakt. bedeutungslosen Größe ist. Die Unters. der Streuung an den Glaswänden einer Röhre, durch die ein α-Strahl geschickt wird, ergibt (vgl. LAWSON u. HESS, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **127** [1918]. 535), daß die Teilchen jeden Bruchteil der Gesamtenergie verlieren können. Der wahrscheinlichste Streuwinkel ist groß, die Teilchen geben im Mittel wenigstens die Hälfte, wahrscheinlich einen noch größeren Bruchteil ihrer Energie an das Streumaterial ab. (Proceed. Cambridge philos. Soc. **24**. 557—66. Okt. 1928.) LESZYNSKI.

Anton Weigl, *Über die Polarisation des von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Lichtes in elektrischen Feldern.* Vf. berichtet von Unterss. des STARK-LUNELUND-Effekts. Beobachtet wurde visuell mit dem Interferenzpolariskop u. mit kompensierenden Glimmerplättchen; im Beobachtungsraum herrschte ein Druck von ca. 0,1 mm

Hg. Im elektr. Feld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Kanalstrahlenrichtung verlaufen, zeigt sich bei zunehmender Feldstärke eine Abnahme des Polarisationsgrades auf Null u. bei weiterer Steigerung des Feldes eine lineare Polarisation in der Feldrichtung, die einem Sättigungswerte zustrebt. Bei einem Winkel von 45° zwischen Feld- u. Kanalstrahlrichtung erscheint das ursprünglich linear polarisierte Licht im allgemeinen ellipt., bei einer angelegten Spannung von 600 V (Plattenabstand 3 mm) fast zirkular polarisiert. Bei großem Druck im Beobachtungsraum u. großen angelegten Spannungen zeigt sich auch hier lineare Polarisation in der Kraftlinienrichtung. Das beobachtete Verh. ist nach der Theorie von Hanle (vgl. C. **1926**. I. 1765) zu erwarten, während die Verss. von Rupp (C. **1928**. II. 621) mit dieser Theorie nicht vereinbar sind. (Naturwiss. **16**. 1042. 7/12. 1928. Prag, Physikal. Inst. d. Univ.) Leszynski.

J. Koenigsberger, *Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände.* (*Antwort auf die Erwiderung von E. Rüchardt.*) Polemik. (Vgl. Koenigsberger, C. **1927**. II. 2148; Rüchardt, C. **1928**. I. 2782.) (Ztschr. Physik **51**. 565—70. 27/10. 1928. Freiburg i. Br., Mathem.-Physik. Inst.) Leszynski.

E. Rüchardt, *Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von J. Koenigsberger: „Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände."* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik. (Ztschr. Physik **51**. 570. 27/10. 1928. München, Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

M. Ponte und **Y. Rocard**, *Der Ramaneffekt im Gebiet der Röntgenstrahlen.* Diskussion der Ergebnisse von Davis u. Mitchell (C. **1929**. I. 194), die bei der Streuung der Mo $K\alpha$-Linie durch Graphit eine der K-Grenze des C entsprechende Frequenzverschiebung beobachtet haben. Vff. weisen auf den Unterschied zwischen diesen Befunden u. den Ergebnissen der Unters. des Raman-Effekts im opt. Gebiet hin. Während sich im opt. Gebiet der Raman-Effekt nach der klass. Wellentheorie deuten läßt, müssen die Verss. von Davis u. Mitchell quantentheoret. erklärt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 828—29. 5/11. 1928.) Leszynski.

Max Steenbeck, *Absolute Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen.* Es wird eine Methode angegeben, nach der es gelingt, den Quantenstrom im Röntgenstrahl, d. h. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Strahles tretende Anzahl von Quanten absol. zu bestimmen. Die Methode besteht darin, daß die auf bekannter Strecke absorbierte Zahl von Lichtquanten als Zahl von Ionengruppen gezählt wird, indem man den Strahl senkrecht durch die Kraftlinien eines homogenen elektr. Feldes laufen läßt, das die entstehenden Ionengruppen in einen Spitzenzähler hineinzieht. Die zur Bldg. eines Ionenpaares notwendige Energie ergibt sich nach dieser Methode für Cu $K\alpha$ u. Cr $K\alpha$ prakt. übereinstimmend zu 28 ± 6 V pro Ionenpaar. (Ann. Physik [4] **87**. 811—49. 22/11. 1928. Kiel, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) Leszynski.

Charles Prévost, *Die Röntgenstrahlenspektren.* Kurze Übersicht über einige Arbeiten über die Röntgenstrahlenspektren von festen Körpern u. Fll., wobei zur Erklärung der Röntgenspektrogramme von Moll. der Begriff der induzierten Polarität herangezogen wird. (Rev. gén. Sciences pures appl. **39**. 663—68. 15/12. 1928.) Behrle.

Bengt Edlén, *Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente 30 Zn bis 44 Ru.* Mit dem Präzisionstubusspektrometer von Siegbahn u. Larsson sind die K-Linien α_2, α_1, β_3, β_1 u. β_2 der Elemente *Zn, As, Se, Br, Rb*, Y, *Zr, Nb* u. *Ru* (mit Ausnahme von Zn β_3, As β_3, Se β_3 u. Br β_3) in erster Ordnung ausgemessen werden. (Ztschr. Physik **52**. 364—71. 4/12. 1928. Upsala.) Leszynski.

L. Décombe, *Die elektrischen, sphärischen Schalen und die erlaubten Bohr-Sommerfeldschen Bahnen.* (Vgl. C. **1928**. II. 126. 621.) (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 823—26. 5/11. 1928.) Leszynski.

O. Oldenburg, *Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung.* (Vgl. C. **1928**. I. 2348.) Aus dem in der *Hg*-Fluorescenz bei hohem *He*-Zusatz in der Umgebung der Linie 2537 auftretenden Kontinuum läßt sich mit Wahrscheinlichkeit schließen, daß Strahlung u. kinet. Relativenergie in einem Elementarprozeß bei der Anregung eines Atomes zusammenwirken können. Der langwellige Zweig des Kontinuums beweist nichts über den gesuchten Vorgang, da er das Zerfallsleuchten des angeregten Moleküls darstellen kann. Für den kurzwelligen Zweig, der sich bei 750° bis 29 Å (entsprechend einem Energiezuwachs von 0,056 Volt) über die Resonanzlinie hinaus verfolgen läßt, wird zunächst nachgewiesen, daß er keine Bande eines HgHe-Moleküls darstellt. Der Anfangszustand, der zur Ausstrahlung dieses Zweiges führt, muß über allen oberen gequantelten Zuständen im kontinuierlichen Bereich liegen, u. es kann gezeigt werden, daß für seine Anregung der primäre Vorgang die Anregung des Hg-Atoms in den Zu-

stand $2\,^3P_1$ durch die Linie 2537 ist. Daher ist der kurzwellige Ausläufer des Kontinuums nur durch die Annahme zu deuten, daß ein angeregtes Hg seine Energie bei einem Zusammenstoß mit der kinet. Relativenergie des Stoßes zur Ausstrahlung eines Quants zusammenfügt. Da der Anfangszustand in einem kontinuierlichen Bereich liegt, kann sich bei diesem Zusammenwirken kein gequantelter Molekülzustand bilden. Damit ist ein Zusammenwirken von kinet. Energie u. Strahlung aufgezeigt für den Fall, daß mit Hilfe der kinet. Energie ein größeres Quant ausgestrahlt wird, als für das betreffende Atom charakterist. ist. Der gleichberechtigte, umgekehrte Elementarvorgang wäre die Umwandlung eines Energieüberschusses in kinet. Energie beim Anregungsvorgang. Es ist nun zu schließen, daß mit demselben Recht ein Fehlbetrag aus der kinet. Stoßenergie gedeckt werden kann, daß nämlich der Stoß eine größere Anregungsenergie zustande bringen hilft, als dem Lichtquant für sich allein entspricht.

Vf. gibt eine Zusammenstellung von Beispielen für das Zusammenwirken mehrerer Energiequellen. Beispiele für das Zusammenwirken von Anregungsenergie u. Strahlung sind die stufenweise Anregung von Atomen u. die Lichtabsorption durch stark schwingende Moleküle. — Ein Zusammenwirken von Anregungsenergie u. kinet. Relativenergie hat man bei der sensibilisierten Fluorescenz vor sich; hier konnte gezeigt werden, daß der Vorrat an kinet. Relativenergie sowohl Energie aufnehmen wie abgeben kann. — Das Zusammenwirken von Strahlung u. kinet. Relativenergie zur Anregung von Molekülen (also dasselbe Zusammenwirken, das Vf. durch die beschriebenen Verss. für die Anregung von Atomen nachgewiesen hat), folgt durch Umkehrung des Elementarvorganges aus Blacketts u. Francks Theorie des Wasserstoffkontinuums (vgl. C. **1926**. I. 2773). — Aus dem *Ramaneffekt* schließt Vf. auf das Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarvorgang. Hier handelt es sich um den Vorgang $h\,\nu_1 \longrightarrow h\,\nu_2 + A$, d. h. der Überschuß der primären Strahlungsenergie über die vom Atom bzw. Molekül aufgenommene Anregungsenergie A wird wieder Strahlunsenergie. Wenn man nun die plausible Annahme macht, daß es im Prinzip auf das Vorzeichen der sekundären Strahlungsenergie ebensowenig ankommt, wie in den vorher beschriebenen Betrachtungen auf das Vorzeichen der kinet. Energie, hat man: $h\,\nu_1 + h\,\nu_2 \longrightarrow A$, d. i. das gesuchte Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarvorgang zur Anregung eines Atoms bzw. Moleküls. Experimentell nachweisbar dürfte eher der umgekehrte Vorgang (gleichzeitige Ausstrahlung zweier Quanten, deren Summe gleich der Anregungsenergie ist) sein, obwohl auch dieser nicht häufig sein kann. (Ztschr. Physik **51**. 605—12. 2/11. 1928. Göttingen, 2. Physik. Inst.) Le.

H. C. Burger und **P. H. van Cittert**, *Verbreiterung von Spektrallinien durch Selbstabsorption.* (Vgl. C. **1927**. II. 1435.) Die Verbreiterung einer Linie durch Selbstabsorption läßt sich rechner. angeben, so daß Breitemessungen mittels des Fabry-Perotschen Interferometers (vgl. l. c.) eine Best. des Absorptionskoeffizienten ermöglichen. Für die *He*-Linie $2\,^1P$—$3\,^1D$ erweist sich der Absorptionskoeffizient, was theoret. zu erwarten war, als sehr groß. Die Deutung der Breitemessung der Triplettlinien wird durch deren Multiplettstruktur erschwert. Die Analyse dieser Struktur gelingt durch Aufnahmen bei der Temp. der fl. Luft. (Ztschr. Physik **51**. 638—51. 2/11. 1928. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

E. Bengtsson und **E. Hulthén**, *Über eine experimentelle Prüfung der Kombinationsregeln unter den Bandenspektren.* Die von Kronig (C. **1928**. II. 1859) aufgestellten Kombinationsregeln für Bandenspektren verlangen in gewissen Fällen kleine „Kombinationsdefekte", weil die Rotationsterme in Wirklichkeit aufgespalten sein sollen u. an Kombinationen, die eine ungeradzahlige geschlossene Kette zu bilden scheinen (z. B. $^1S' \longrightarrow {}^1P$; $^1P \longrightarrow {}^1S$; $^1S' - {}^1S$) sich in Wirklichkeit zwei verschiedene Aufspaltungskomponenten (im angeführten Fall des Terms ^1P) beteiligen müssen. Diese Regel wird an AlH-Banden geprüft. Es gelingt, zu den beiden Banden $^1P \longrightarrow {}^1S$ u. $^1S' \longrightarrow {}^1S$ die „Kombinationsbande" $^1S' - {}^1P$ zu finden u. in großer Dispersion auszumessen. Es ergibt sich tatsächlich ein „Kombinationseffekt", aus dem die Aufspaltung des ^1P-Terms („σ-Typ-Aufspaltung") berechnet werden kann. (Ztschr. Physik **52**. 275—79. 22/11. 1928. Kopenhagen, Univ. Inst. teor. Fys.) Rabinow.

Adolphe T. Williams, *Emissionsspektren, Resonanz- und Ionisationspotentiale und Mendelejeffsche Serien.* Vf. nimmt als Funktion der Atomzahl das Verhältnis (A/C) der Anzahl der Linien im Bogenspektrum zur Anzahl der Linien im Funkenspektrum. Der Wert dieses Quotienten schwankt zwischen 0 u. 5, u. zwar wird er in jeder Periode um so niedriger, je höher die Anzahl der äußeren Elektronen ist, je mehr also das

Element sich dem Edelgaszustande nähert. Das Ionisationspotential ändert sich period. mit A/C, aber im entgegengesetzten Sinne, mit Ausnahme der Elemente der Gruppe I, bei denen die A/C-Kurve Unregelmäßigkeiten zeigt. (Anales Soc. cient. Argentina **106**. 203—04. Okt. 1928.) Cremer.

L. A. Sommer, *Die quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung.* Ausführliche Beschreibung u. Diskussion der bereits (C. **1928**. I. 2484) mitgeteilten Ergebnisse. Die Deutung der grünen Linie ermöglicht es, auf das Vorhandensein roter u. violetter Sauerstoffstrahlung sowohl im Nordlicht, als auch am Nachthimmel zu schließen, welche ähnlichen Ursprungs ist (Übergänge zwischen tiefliegenden metastabilen Termen), wie die grüne Nordlichtlinie. (Ztschr. Physik **51**. 451—70. 27/10. 1928. Göttingen.) Leszynski.

Yoritsune Ōta und **Yóichi Uchida**, *Untersuchung der Emissionsbanden von Chlor.* Strahlungsquelle ist eine Entladungsröhre mit gereinigtem Chlor gefüllt u. bei —20° durch eine unkondensierte Entladung angeregt. Das Spektrum zwischen 4900 u. 3900 wird mittels Prismenspektrographen aufgenommen u. die Lage von 58 Bandenkanten bestimmt. Isotopeneffekt läßt sich nicht mit voller Sicherheit nachweisen. Die Kanten werden in 3 Systeme eingeordnet. Der Träger des Spektrums ist von dem Träger des Absorptionsspektrums, also dem neutralen Cl_2, verschieden. (Japan. Journ. Physics **5**. 53—58. 1928.) Eisenschitz.

Yóichi Uchida und **Yoritsune Ōta**, *Untersuchung der Emissionsbanden von Brom.* Das Bandenspektrum von Brom wird mit der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Apparatur aufgenommen. Das Br_2 ist aus AgBr gewonnen. Es werden 80 Kanten zwischen 6500 u. 5000 gemessen u. in 2 Systeme mit gleichem Endzustand eingeordnet. Der Träger des Spektrums ist von dem Träger des Absorptionsspektrums, also dem neutralen Br_2, verschieden. (Japan. Journ. Physics **5**. 59—66. 1928.) Eisenschitz.

C. J. Bakker, T. L. de Bruin und **P. Zeeman**, *Bemerkungen zu der Arbeit: Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (ArII).* In der im Titel erwähnten Arbeit (C. **1929**. I. 18) sind kleine Fehler entdeckt worden, indem bei der Nachprüfung der Komparatormessungen durch Photometrierungen einige Aufspaltungen andere Werte erhielten. Die Aufspaltung der 3 Ar-Linien 4889,1; 4657,9 u. 4275,2 Å wird neu angegeben. Der g-Wert des Terms $4p\,^2P_1$ wird auf 0,99 korrigiert; für die g-Summe bei den Termen $j = 1$ ergibt sich jetzt $\Sigma g = 5{,}34$, also kein Widerspruch mehr gegen den Landéschen Summensatz. (Ztschr. Physik **52**. 299—300. 22/11. 1928. Amsterdam, Univ. Lab. „Physica".) Rabinowitsch.

W. Weizel, *Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses von der Molekülachse durch die Rotation bei He_2.* 1. Es werden neun neue He_2-Banden photographiert: $2s\,p\,^3\Pi^0 - 4s\,d\,^3\Delta^0$ (4400 Å); $2s\,p\,^3\Pi^0 - 5s\,d\,^3\Delta^0$ (3980 Å); $2sp\,^3\Pi^0 - 5s\,d\,^3\Sigma^0$ (3990 Å); $2s\,p\,^3\Pi^0 - 6s\,d\,^3\Sigma^0$ (3785 Å); $2s\,p\,^3\Pi^0 - 4s\,d\,^3\Pi^0$ (4330 Å); $2s\,p\,^3\Pi^0 - 5s\,s\,^3\Sigma^0$ (4030 Å); $2s\,p\,^3\Pi^1 - 5s\,s\,^3\Sigma^1$ (4040 Å); $2s\,p\,^3\Pi^1 - 4s\,d\,^3\Sigma^1$ (4470 Å); $2s\,s\,^1\Sigma^1 - 4sp\,^1\Pi^0$ (3890 Å). (Der letzte obere Index bedeutet die Schwingungsquantenzahl.) 2. Es werden theoret. Überlegungen angestellt über die „Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses von der Kernachse durch die Rotation der Molekel": In Abwesenheit der Rotation präzessiert der l-Vektor um die Kernachse als die einzige ausgezeichnete Richtung in der Molekel, u. der zeitliche Mittelwert der l-Komponente in allen Richtungen senkrecht zu der Kernachse ist $\varrho = 0$. Durch die Rotation der 2-atomigen Molekel um eine zur Kernachse senkrechte Achse wird die Präzession von l um die Kernachse gestört; es bildet sich eine von 0 verschiedene Komponente von l in der Richtung der Rotationsachse aus ($\varrho \neq 0$). Wenn $l = 0$ ist ($s\,s\,\Sigma$-Terme), ist auch $\varrho = 0$. ϱ muß mit wachsender Rotation (zunehmendem j), mit zunehmendem l u. mit zunehmendem n wachsen (letzteres deswegen, weil für hochangeregte Elektronen die Kernachse keine wichtige Rolle mehr spielt). Bei $s\,p\,\Pi$- u. $s\,d\,\Delta$-Termen liegt l in der Richtung der Kernachse, in $s\,p\,\Sigma$-, $s\,d\,\Pi$- u. $s\,d\,\Delta$-Termen bildet l einen Winkel mit der Kernachse; im ersten Fall sollte der Einfluß der Rotation schwächer zum Vorschein kommen, als im zweiten. Es lassen sich also wachsende ϱ-Werte in der Reihe $s\,s\,\Sigma$ ($\varrho = 0$), $s\,p\,\Pi$, $s\,d\,\Delta$, $s\,d\,\Pi$, $s\,d\,\Sigma$ erwarten. Bei $i \neq 0$ kann sich ϱ parallel oder antiparallel zur Rotation einstellen. Bei Π- u. Δ-Termen lassen sich daher zwei Reihen von Rotationstermen mit $\varrho > 0$ u. $\varrho < 0$ erwarten. Der wahrscheinliche Einfluß der ϱ-Komponente von l auf die Form der Rotationsterme wird diskutiert. Die strenge Trennung in Rotationsterm u. Elektronenterm verliert bei starker Entkopplung den Sinn, kann aber für schwache Entkopplung beibehalten werden. Elektronenterme, die sich bei gleichem l in den i_l-Werten unterscheiden, müssen durch Entkopplung einander näher rücken,

da die Ursache ihres Unterschieds — die Differenzen der i_l-Werte — dabei verwischt wird. Alle diese Voraussagen werden an He_2-Termen geprüft u. bestätigt, insbesondere die Verdoppelung der Rotationsterme der Π- u. Σ-Elektronenniveaus. Man kann die für $s\,s\,\Sigma$, $s\,p\,\Sigma$ u. $s\,d\,\Sigma$, sowie für $s\,p\,\Pi$ u. $s\,d\,\Pi$ zu erwartende verschieden starke Entkopplung benutzen, um die empir. „p"-, „d"-, „x"-, „y"- u. „z"-Terme diesen theoret. Termen zuzuordnen. Es ergeben sich die Zuordnungen

theoret. Terme	$6\,s\,p\,^3\Pi$	$3, 4, 5\,s\,d\,^3\Delta$	$3, 4, 5, 6\,s\,d\,^3\Sigma$	$3\,s\,d\,^3\Pi$	$4\,s\,d\,^3\Pi$	$5\,s\,s^3\Sigma$
empir. Terme	$6^3\,p$	$3, 4, 5^3\,d$	$3, 4, 5, 6^3\,z$	$3^3\,x, y$	$4^3\,x$	$5^3\,s$

also allgemein $s = s\,s\,\Sigma$; $p = s\,p\,\Pi$; $d = s\,d\,\Delta$; $(x, y) = s\,d\,\Pi$; $z = s\,d\,\Sigma$. Die theoret. zu erwartenden Terme $s\,p\,\Sigma$ fehlen noch. (Ztschr. Physik **52**. 175—196. 22/11. 1928. Rostock, Phys. Inst. d. Univ. Rabinowitsch.

C. J. Humphreys und **T. L. de Bruin**, *Das Spektrum von ionisiertem Xenon* (Xe_{II}). Vff. geben die wahrscheinlichste Klassifikation der Kombinationen im ersten Funkenspektrum des Xe an. (Science **68**. 573. 7/12. 1928. Bureau of Stand.) Behrle.

Erik Ekefors, *Das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett.* Mittels eines im Original ausführlich beschriebenen 1 m-Vakuumspektrographen wird das extreme Ultraviolettspektrum des Al untersucht. Es werden zwischen 480 u. 1300 Å einige Al II- u. Al III-Linien identifiziert u. die Termwerte $6\,s$, $7\,s$, $6\,p$ u. $7\,p$ für Al III berechnet. (Ztschr. Physik **51**. 471—80. 27/10. 1928. Upsala, Physikal. Inst.) Lesz.

J. Franck und **G. Scheibe**, *Über Absorptionsspektren negativer Halogenionen in Lösung.* Es wird darauf hingewiesen, daß in Lsgg. die günstigsten Aussichten vorhanden sind, das Elektronenaffinitätsspektrum des Cl^- zu erhalten; bei den Gasen der Halogene ist die Wahrscheinlichkeit, es zu bekommen, gering, während es bei festen Halogeniden sehr weit ins Ultraviolette verschoben ist. Die von G. Scheibe (vgl. C. **1927**. II. 2151. **1929**. II. 4) den Halogenatomen zugeschriebenen Absorptionsspektra im bequem erreichbaren Ultraviolett werden diskutiert. Für J^- ergibt sich zunächst, daß zwei Maxima vorhanden sind; ihr Abstand entspricht der Energiedifferenz $2\,^2P_2 - 2\,^2P_1$. Für das Maximum der Absorption sollte gelten: $h\,\nu = E_1 + H + P - S - S_1$. Hierin bedeuten: E_1 die Elektronenaffinität eines gasförmigen Ions, H seine Hydratationswärme, P die potentielle Energie der W.-Dipole aufeinander, da die Wegführung des Elektrons so schnell geht, daß die W.-Dipole in dieser kurzen Zeit ihre gegenseitige Lage nicht verändern können. $H + P$ bedeutet also die Wärmetönung, wenn ein J'-Atom aus dem Vakuum in W. in eine Umgebung gebracht wird, in der die Dipole bereits gerichtet sind. S ist die Lösungswärme eines J-Atoms, S' die eines Elektrons in W. Es können alle Größen — soweit sie nicht wie E_1 u. H bekannt sind — mit einiger Sicherheit geschätzt werden bis auf S', da man den Brechungsindex D in dem in Frage kommenden Gebiet (~300 Å) nicht kennt. Man erhält dann: $h\,\nu \sim 124$ kcal. $= 79 + 61 + 7{,}5 - 5 - S'$, damit für S' den Wert 18,5 kcal., u. für $D_{\lambda=300}$ den plausiblen Wert 1,12. Die Auffassung, daß es sich bei der Absorption um die Wegnahme eines Elektrons des J^- handelt, steht also in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für Br' ist die Lage der beiden Maxima zueinander nicht sicher anzugeben; für die Differenz $h\,\nu_{Br} - h\,\nu_J$ berechnen sich ~12,7 kcal., gemessen sind ~17,6 cal. Für Cl^- ist nur die langwellige Grenze der Absorption bekannt; man erhält rechner. gegenüber Br^- eine Differenz von 5,2 kcal., gemessen sind 12,5 cal. Die Unterschiede sind sowohl für Br^-, wie für Cl^- nicht größer als die Unsicherheit der Zahlen. — Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß man auf Grund der vorgeschlagenen Deutung die Ergebnisse von Warburg u. Rump (C. **1928**. I. 2356) über die photochem. Zerlegung von HJ in Hexan u. W. auch dann erklären kann, wenn man vom Standpunkt der Theorie von Debye u. Hückel aus auch in den konzentrierteren Lsgg. vollständige Dissoziation annimmt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 22—31. Dez. 1928. Göttingen u. Erlangen.) Klemm.

Frederick H. Getman, *Die Farbe von Jodlösungen.* Obwohl die Unterss. von Lachman (Journ. Amer. chem. Soc. **25** [1903]. 50) ergeben hatten, daß es nur 2 Farben von Jodlsgg. gibt: violett u. braun, sind immer wieder Angaben über andere Farben in der Literatur aufgetaucht. Vf. untersucht daher die Absorptionsspektren von Jodlsgg. in I.: n-Hexan, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. Nitrobenzol, sowie in II.: A., Isopropylalkohol, Aceton, Acetophenon, Pyridin u. W. im sichtbaren Spektrum in Intervallen von 10 mμ. Die unter I. genannten Lösungsmm. ergeben violette Lsg., deren Absorptionsmaxima zwischen 520 u. 540 mμ liegen; die unter II. genannten braune Lsgg. u. Maxima zwischen 460 u. 480 mμ. Die Intensitäten unterscheiden sich sehr ausgesprochen in den beiden Gruppen: der

Extinktionskoeffizient ist am größten in der Gruppe I; er ist hier für alle untersuchten Lösungsmm. nahezu konstant. Dagegen differiert er sehr bei den unter II. genannten Lösungsmm.; er ist in II. durchweg erheblich kleiner als in I. Nitrobenzol nimmt eine Sonderstellung ein. — Gruppe I enthält *gesätt.* Lösungsmm., in denen *wahre* Lsgg. vorliegen dürften; der Zustand der unter II. genannten Lsgg., in denen *ungesätt.* Lösungsmm. vorliegen, läßt sich weniger sicher angeben: es kann sich um Solvatation oder Assoziation oder kolloide Lsgg. handeln (vgl. Amann, Kolloidchem. Beih. **3**. 337. 1912). — Es ist wichtig, daß man die Absorption von frischen Lsgg. mißt, denn, wie schon mehrfach in der Literatur angegeben, verändern sich Jodlsgg. mit der Zeit beim Stehen. Einige qualitative Verss. über die Einw. von ultraviolettem Licht zeigen, daß sich die Lsgg. um so stärker zersetzen, je ungesätt. das Lösungsm. ist; man fand folgende Reihenfolge der Zersetzlichkeit: A. > CS_2 > Hexan. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2883—90. Nov. 1928. Stamford [Connecticut], Hilside Lab.) Klemm.

Frederick K. Bell, *Die ultraroten Absorptionsspektra von organischen Carbonaten.* (Vgl. auch C. **1928**. II. 1977.) Vf. untersucht mit der früher beschriebenen Anordnung, aber mit abgeänderten NaCl-Absorptionszellen (Näheres im Original) die Absorption im Gebiet von 1—12 μ für *Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Diisoamyl-* u. *Diphenylcarbonat*; die benutzte Schichtdicke ist 0,025 mm. Die in Figuren gegebenen Ergebnisse zeigen zwischen 3,0 u. 8,0 μ große Ähnlichkeiten, dagegen oberhalb 8 μ ein verschiedenes Verh. Eine Reihe der Banden muß als der C—H- bzw. C—C-Bindung zugehörig gelten. Eine Analyse der C—O-Banden derart, wie Schaefer, Bormuth u. Matossi (C. **1927**. I. 237) sie für anorgan. Carbonate durchgeführt haben, ist nicht möglich, da bei den in Frage kommenden Wellenlängen zum Teil C—H-Banden u. a. liegen. Die Diskussion der Intensitäten ergibt für die 3,4 μ-Bande eine Abnahme der Durchlässigkeit mit dem Mol.-Gew., jedoch zeigen sich die Formeln von Henri (Etudes de photochemie **1919**. 42) u. Bonino (C. **1925**. II. 1836) nicht erfüllt; offenbar stört hier, daß neben der C—H-Bande bei 3,4 μ auch gleichzeitig eine C—O-Bande auftritt. Besonders bemerkenswert ist der Unterschied zwischen n. u. iso-Estern; es läßt dies vermuten, daß 2 verschiedene Typen von Estern vorliegen. Jedenfalls kann die Bande bei 3,4 μ nicht einfach additiv nur von der Zahl der CH-, CH_2- u. CH_3-Gruppen abhängen. Aus Analogie zu den anorgan. Carbonaten dürfte die Bande bei 5,75 μ der C—O-Bindung zuzusprechen sein. Sie zeigt merkwürdigerweise konstante Intensität für alle n. Verbb., d. h., da die Dichten ungefähr gleich sind, ein Ansteigen mit dem Mol.-Gew. Es macht dies eine Zuordnung nur zur C—O-Bindung unwahrscheinlich, vielleicht liegt an derselben Stelle eine C—H-Bande; die 5,75 μ-Bande der iso-Ester ist auffälligerweise wieder erheblich durchlässiger. Die Intensitätsverhältnisse bei der 6,8 μ-Bande lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß auch hier eine C—H- u. eine C—O-Bande zusammenfallen; bei Diisobutylcarbonat ließ sich eine Aufspaltung auch tatsächlich erkennen. Zum Schluß wird auf die Bedeutung der Ultrarotabsorption zur Identifizierung von Verbb. hingewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2940—50. Nov. 1928. Baltimore [Maryland], John Hopkins Univ.) Klemm.

I. Maslakowez, *Zur Lichtabsorption in Krystallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen.* (Vgl. Hilsch u. Pohl, C. **1928**. I. 2908.) Vf. stellt fest, daß sich NO_3' u. NO_2' in eine Reihe von Alkalihalogenidgittern (NaCl, KCl, KBr, KJ) einbauen u. an Hand ihrer ultravioletten u. ultraroten Absorptionsspektren identifizieren lassen: Die unter Mischkrystallbldg. eingebauten Ionen zeigen im Ultravioletten im wesentlichen das gleiche Absorptionsspektrum wie in dünnen krystallinen Schichten u. in wss. Lsgg. Im kurzwelligen Ultrarot zeigen sie, von geringfügigen sekundären Einflüssen abgesehen, dieselben Absorptionsbanden, die in reinen KNO_3- u. KNO_2-Krystallen beobachtet werden, u. die man den inneren Ionenschwingungen zuschreibt. — Beim Zusatz von NO_3' zum Schmelzfluß der Alkalihalogenide findet man regelmäßig in den Krystallen eine dem NO_2' angehörende Bande. Auch findet man bei NO_2'-Zusatz die NO_3'-Banden. Es scheint sich also bei schwachen Konzz. ein Gleichgewicht einzustellen. — Carbonate u. Sulfate ließen sich ohne erhebliche Störungen in Alkalihalogenidgittern nicht einbauen. (Ztschr. Physik **51**. 696—706. 2/11. 1928. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

P. Daure, *Untersuchung der bei der molekularen Diffusion des Lichtes durch Flüssigkeiten beobachteten Sekundärstrahlungen (Ramaneffekt).* (Vgl. C. **1928**. II. 849.) Vf. bestimmt das Intensitätsverhältnis zwischen positiven u. negativen Raman-Linien des $AsCl_3$ u. PCl_3, ferner das Intensitätsverhältnis zwischen Linien der gleichen

charakterist. Frequenz bei Anregung mit Linien verschiedener Wellenlängen. Die Intensität der RAMAN-Linien steigt zwar auch mit der Frequenz der anregenden Strahlung, aber nicht — wie die n. Streustrahlung — mit der 4. Potenz. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 826—28. 5/11. 1928.) LESZYNSKI.

A. Carrelli, Peter Pringsheim und **B. Rosen**, *Über den Ramaneffekt an wässerigen Lösungen und über den Polarisationszustand der Linien des Ramaneffekts.* (Vgl. C. **1928**. II. 1530. 2103.) Die Ramanspektren von H_2O u. von wss. Lsgg. von HNO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$, NH_4NO_3 u. NH_3 bei Erregung mit Hg-Bogenlicht werden photographiert u. die Zusammenhänge zwischen den beobachteten Verschiebungen u. den ultraroten Eigenfrequenzen diskutiert; dabei zeigt es sich, daß anscheinend auch opt.-inakt. Kernschwingungen im Ramaneffekt zur Wrkg. kommen. Aufnahmen an NaCl- u. HCl-Lsgg. ergeben keine verschobenen Linien, was zu erwarten war, da nur solche Atombindungen zum Auftreten von Ramanlinien Anlaß geben können, die in der Lsg. erhalten bleiben. Es scheint möglich, daß auch in Krystallen nur diejenigen ultraroten Frequenzen in den Ramanspektren wiederzufinden sind, die von bestimmten Gruppenmolekülen herrühren, nicht aber jene, die dem gesamten Ionengitter angehören. — Die Unters. des Polarisationsgrades der einzelnen Ramanlinien in *Toluol*, *Bzl.* u. CCl_4 ergibt, daß dieser nicht einheitlich ist, sondern je nach dem an der Streuung beteiligten Teilmechanismus des Moleküls sehr verschiedene Werte besitzt. (Ztschr. Physik **51**. 511—19. 27/10. 1928. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

G. Pokrowski, *Über die Lichtzerstreuung in Wasser.* Vf. untersucht den *Ramaneffekt* in H_2O. Im Spektrum der Sekundärstrahlung werden keine Linien, sondern diffuse Banden beobachtet. Die Differenz zwischen den erregenden Linien u. den Maximis dieser Banden entspricht der bekannten Absorptionsbande 3,04 μ. Halbwertsbreite 0,54 μ. (Ztschr. Physik **52**. 448—50. 4/12. 1928. Moskau, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

G. Wataghin, *Versuch einer korpuskularen Theorie der Interferenz und Beugung.* Aufstellung einer Kinematik der Lichtquanten, die die Entstehung der Interferenz- u. Beugungserscheinungen erklärt. Es wird eine formelle Umdeutung der Ergebnisse der Wellentheorie vorgenommen, die sich auf die Analogie zwischen den opt. u. mechan Gesetzen gründet u. sich gut den Vorstellungen einer korpuskularen Lichttheorie anpaßt. (Ztschr. Physik **51**. 593—604. 27/10. 1928. Turin, R. Scuola di Ingegneria.) LE.

Erich Regener, *Messungen der Albedo an künstlichen Nebelschichten.* Unter „*Albedo*" versteht man das diffuse Reflexionsvermögen eines Körpers, d. h. das Verhältnis des nach allen Seiten diffus reflektierten Lichtstromes zum einfallenden Lichtstrom. Diese ist bisher fast ausschließlich an Oberflächen *fester* Körper bestimmt worden. Die wenigen vorhandenen Messungen an natürlichen Nebeln bzw. Wolken werden krit. referiert. Mit **B. Woernle** u. **W. Kramer** wurden Relativmessungen der Albedo von künstlichen Nebeln gegenüber der von Gipsplatten durchgeführt, wobei insbesondere die Frage untersucht wurde, bis zu welchem Maximalwert man das diffuse Reflexionsvermögen heraufreiben kann, wenn man die Teilchenkonz. erhöht. Die Darst. von Nebelschichten von SO_3, *Paraffinöl* u. NH_4Cl, die zur Erzielung einer glatten horizontalen Oberfläche mit CO_2 beschwert waren, wird beschrieben. Für Sonnenlicht, das unter mittleren Winkeln auffiel, ergab sich, daß das senkrecht von oben gemessene diffuse Reflexionsvermögen für alle untersuchten Nebelarten nahezu gleich der einer Gipsfläche war, wenn Schichten sehr hoher Teilchenkonz. untersucht wurden, die eine scharf begrenzte Oberfläche hatten; befindet sich dagegen über der dichten Oberfläche eine Schicht geringerer Konz., so wurde die Albedo erheblich kleiner, u. man erhält z. B. bei SO_3-Nebeln ähnliche Verhältnisse wie bei natürlichen Wolkenschichten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 416—24. Dez. 1928. Stuttart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) KLEMM.

Mabel K. Slattery, *Fluorescenz und feste Lösung.* Die Emissionsspektren von Phosphoren, die aus Natrium- oder Lithiumfluorit mit einem Zusatz von Uran hergestellt sind, werden untersucht, u. es wird festgestellt, daß sich das Luminescenzspektrum besonders des Lithiumfluoritphosphors bei der Temp. der fl. Luft in schmale linienartige Banden mit teilweise konstanten Frequenzdifferenzen auflösen läßt. — Strukturunterss. mit Röntgenstrahlen zeigen, daß bei Vergrößerung der Gitterkonstanten des Trägermaterials die Fluorescenzemission sich nach längeren Wellen verschiebt, u. führen zu der Auffassung, daß die Atome des aktivierenden Metalles an die Stelle der Metallatome im Gitter des Trägerkrystalls zu treten vermögen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 777—82. Okt. 1928. Cornell Univ.) KLUMB.

A. C. Bailey und **J. W. Woodrow**, *Die Phosphorescenz von geschmolzenem Quarz.* Ähnlich wie Drummond u. Webster (C. **1925**. II. 1118), beobachteten Vff., daß Stücke von geschmolzenem Quarz (Vitreosil), die mit ultraviolettem Licht bestrahlt waren, die photograph. Platte schwärzen; zwar ist bei Zimmertemp. ein Leuchten im Dunkeln nicht zu sehen; da aber die Strahlung gut durch Glas hindurchgeht, muß sie nicht weit vom sichtbaren Gebiet entfernt sein. Erhitzt man die Stücke, geben sie ein kräftiges grünes Phosphorescenzlicht; durch Erhitzen auf Rotglut werden die belichteten Stücke desaktiviert. — Die Phosphorescenzaktivität ist nicht gleichmäßig; sie wechselt von Stück zu Stück u. selbst bei demselben Stück zeigen sich meist kleine Flecke besonders aktiv ohne daß man sonst an diesen Stellen irgendwelche Inhomogenität erkennen könnte. — Bei krystallisiertem natürlichem Quarz findet man keine Phosphorescenz; nach Erhitzen im elektr. Ofen auf 1600° zeigt er dagegen dieselbe Fähigkeit wie Vitreosil. Pyrexglas, Calcit, u. namentlich Fluorit phosphoreszieren ebenfalls, Gips dagegen gar nicht. Bei Calcit verschwindet das Phosphorescenzvermögen, wenn er einmal durch Erhitzen entaktiviert ist. (Philos. Magazine [7] **6**. 1104—07. Dez. 1928. Ames Iowa, State College.) Klemm.

A. E. Gillam und **R. A. Morton**, *Die Verschlechterung von Quarz-Quecksilberlampen und die Luminescenz von durchsichtigem geschmolzenem Quarz.* Es ist lange bekannt, daß Quarz-Hg-Lampen beim Gebrauch an Wirksamkeit verlieren. Vff. prüften dies nach den früher (C. **1928**. I. 96) gegebenen Methoden, u. fanden in den ersten Stdn. einen sehr raschen u. später einen langsameren Abfall, der zunächst beobachtete Abfall betrifft namentlich das kurzwelligste Licht. Es wird angenommen, daß sich aus angeregtem Hg u. SiO zunächst SiO_2 u. schließlich auch Si bildet. Ersteres besitzt nach Bonhoeffer (vgl. C. **1928**. I. 2068) als Dampf Adsorptionsbanden zwischen 241 u. 221,5 mμ; SiO-Dampf dürfte demnach den starken anfänglichen Abfall in der Intensität des Kurzwelligen hervorrufen. Der weitere allmähliche Abfall dürfte durch Si kommen; man findet in alten Lampen dunkle Beschläge, die sich chem. wie Si verhalten. — Außerdem wurde die Phosphorescenz von geschmolzenem Quarz untersucht, die aber mit der Verschlechterung der Lampen nichts zu tun hat. Die Ergebnisse decken sich um größten Teil mit denen von Bailey u. Woodrow (vgl. vorst. Ref.). Nachzutragen wäre, daß man bei einigen Stücken auch bei Zimmertemp. ein schwaches Leuchten beobachtete; bei Temp.-Steigerung fand man bei geringer Hitze ein gelbgrünes, bei höherer Temp. ein blaugrünes Leuchten. Zur Aufnahme des Spektrums war die Erscheinung zu lichtschwach. Es wird gemäß den Beobachtungen unterschieden: a) eine kurze, sichtbare, b) langdauernde Phosphorescenz bei Zimmertemp., c) Thermoluminescenz. Die Erscheinungen dürften durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen sein. Weitere Einzelheiten im Original. (Philos. Magazine [7] **6**. 1123—32. Dez. 1928. Liverpool, Univ.) Klemm.

Hugo Spiel, *Chemiestrahlen.* Im Anschluß an die Veröffentlichung von Plauson (C. **1928**. II. 427) weist Vf. nochmals auf die Bedeutung der Strahlungschemie hin. Gegenüber den bisher untersuchten Rkk. bei elektr. Entladungen hat man bei Verwendung der Plausonschen π-Strahlen die Möglichkeit, größere Energiequanten an die zu beeinflussenden Moll. bzw. Atome heranzubringen. Allerdings werden auch die durch die Variabilität u. Subtilität des Entladungsvorganges u. durch den Mangel genügend strahlungsfester Arbeitsstoffe bedingten Schwierigkeiten erhöht. (Chem. Ztg. **52**. 916. 24/11. 1928. Wien.) Leszynski.

A. Berthoud und **W.-E. Berger**, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Jod und Kaliumnitrit im Dunkeln und im Licht.* Vff. untersuchen die Rk.: $KNO_2 + J_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + 2\,HJ$, sie kommen zu anderen Ergebnissen wie Mukerji u. Dhar (C. **1926**. I. 1508), da diese eine Titrationsmethode benutzt hatten, die falsche Resultate liefert. Jod kann bei Ggw. von Nitrit nicht mit Thiosulfat titriert werden. Die therm. Verss. wurden bei 60° ausgeführt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist proportional der Jodkonz., KJ wirkt stark hemmend, KNO_2 beschleunigt. H^+-Ionen üben oberhalb einer bestimmen Grenze einen hemmenden Einfluß aus. Der Temp.-Koeffizient beträgt 4,23. Die Verss. im Licht werden bei 45° ausgeführt u. so ausgewertet, daß die Dunkelgeschwindigkeit von der Gesamtgeschwindigkeit abgezählt wurde. Es wurden Verss. im gelben Licht (schwache Absorption) u. im blauen Licht (starke Absorption) gemacht. Als Lichtquelle diente eine Philips-Lampe von 750 Watt. Die Lichtrk. verläuft analog der Dunkelrk. Die Geschwindigkeit ist proportional dem absorbierten Licht. Die H^+-Ionen üben den gleichen Einfluß aus wie bei der Dunkelrk., desgl. KJ u. KNO_2. Doch ist die Größe des Einflusses des einen Salzes von der Konz. des anderen abhängig. Der

Temp.-Koeffizient beträgt 1,30. Für 22 absorbierte Lichtquanten (blaues Licht) verschwindet 1 Jod Molekül. Die Vff. können die Verss. durch folgende Formel erklären: $-\frac{dJ_2}{dt} = \frac{k\,J_0\,[J_3K]\cdot[NO_2K]}{[J']^2 + b\,[KNO_2]}$, wozu sie durch das folgende Schema geführt werden $J_2 + h_\nu \longrightarrow J_{2(akt.)}$; $J_{2(akt.)} + H_2O \longrightarrow J' + H^{\cdot} + JOH$; $J' + JOH \longrightarrow J_2 + OH'$; $JOH + NO_2' \longrightarrow NO_3' + J' + H^{\cdot}$; $J_2 + J' \rightleftharpoons J_3'$. (Journ. Chim. physique **25**. 542—61. 25/10. 1928. Neuchâtel, Lab. d. Ch. Phys. de l'Univ.) Schumacher.

G. Kornfeld, *Die Lichtreaktion zwischen Eisenchlorid und Oxalsäure. Nach Versuchen mit* **E. Menke**. Es wird die Lichtwrkg. auf $FeCl_3$ u. $H_2C_2O_4$ systemat. untersucht. Zunächst werden Verss. im weißen Licht ohne gleichzeitige Energiemessung angestellt, die zur allgemeinen Orientierung über den Verlauf der Rk. mit der Zeit u. der Intensität dienen. Quantitative Messungen werden dann im monochromat. Licht verschiedener Wellenlänge ausgeführt. Diese Verss. ergeben ebenso wie die im weißen Licht die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Zeit u. der Quadratwurzel aus der Intensität (vgl. auch Berthoud u. Beranek, C. **1927**. II. 385), die in einem Zeitgesetz rechner. dargestellt werden kann. Ferner wird festgestellt, daß die Konz. des $FeCl_3$ keinen Einfluß auf die Rk. hat, ebenfalls kaum die Oxalsäure, deren Konz. nur bis zu einer gewissen niedrigen Grenze die Rk. beeinflußt. Von den verschiedenen Zusätzen zur Lsg. wirkt das Ferrosalz hemmend; dieses ist, da es bei der photochem. Zers. gebildet wird, auch die Ursache, daß die Rk. nicht bis zu Ende verläuft. O_2, CO_2 u. HCl üben keine hemmende Wrkg. auf die Rk. aus. Zum Schluß werden noch zwei mögliche Theorien über den Rk.-Verlauf diskutiert. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 598—601. Sept. 1928. Berlin.) Menke.

R. C. Williamson, *Die langwellige Grenze der lichtelektrischen Errgbarkeit des Kaliumdampfes.* Das Auftreten lichtelektr. Ionisation wird bestimmt durch Messung des Stromes, der zwischen Elektroden, zwischen denen ein Kaliumdampfstrahl mit monochromat. Strahlung bekannter Intensität beleuchtet wird, dann sich einstellt, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung größer ist als die lichtelektr. Grenzfrequenz des Kaliumdampfes. — Die langwellige Grenze wird bei 3025—3131 A.-E. gefunden u. da eine Ionisation des Atoms nach spektroskop. Daten bei 2856 zu erwarten wäre, der Ionisation des Kaliummoleküls zugeschrieben. Ein zweiter Anstieg der Ionisation bei 2610 wird durch Ionisation des Moleküls mit gleichzeitiger Dissoziation erklärt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 793—96. Okt. 1928. Wisconsin, Univ.) Klumb.

R. C. Williamson, *Austrittsenergie von Lichtelektronen in Kaliumdampf.* Die Energie von Lichtelektronen, die durch monochromat. Strahlung in einem Kaliumdampfstrahl ausgelöst werden, wird nach der Gegenfeldmethode untersucht. — Es ergibt sich aus diesen Messungen eine langwellige Grenze der lichtelektr. Erregbarkeit des Kaliumdampfes bei 3027 A.-E. u. die Notwendigkeit der Annahme zweier Ionisierungsvorgänge, einerseits Ionisierung des Moleküls ohne Dissoziation u. Ionisierung mit Dissoziation. Die Energiedifferenz der beiden Ionisierungsgebiete stimmt mit der aus anderen Messungen bekannten Dissoziationsenergie des Kaliummoleküls überein. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 796—801. Okt. 1928. Wisconsin, Univ.) Klumb.

O. v. Auwers, *Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von Kohle.* Es wird festgestellt, daß die Gasbeladung von ausschlaggebender Bedeutung für die lichtelektr. Empfindlichkeit von Kohle ist, daß aber die Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Gase (H_2, O_2, Luft) gering sind. Die Verss., die im Hochvakuum ohne spektrale Zerlegung ausgeführt wurden, sprechen dafür, daß als Sitz der lichtelektr. Empfindlichkeit, innerhalb des Trägers liegende Gasschichten anzunehmen sind. (Ztschr. Physik **51**. 618—37. 2/11. 1928. Greifswald, Physik. Inst. d. Univ.) Leszynski.

Q. Majorana und **G. Todesco**, *Herstellung der photoelektrischen Thalliumzelle.* Es werden Thalliumzellen bei verschiedenen Tempp. u. mit verschiedenem Geh. an S u. O hergestellt u. auf die Konstanz ihrer Eigg. geprüft. Unter empir. festgelegten Bedingungen gelingt es, Thalliumzellen zu erhalten, bei denen sich nach 24 Stdn. eine Empfindlichkeit einstellt, die über einen Monat konstant bleibt, vorausgesetzt, daß man die Zelle im Vakuum (0,001 mm) aufbewahrt u. nicht zu starker Bestrahlung aussetzt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **8**. 9—14. 1928.) Cremer.

René Fortrat, Introduction à l'étude de la physique théorique. 3e fascicule. Thermodynamique. Paris: Hermann et Cie. 1927. 8°.

Arthur Haas, Materiewellen und Quantenmechanik. Eine Einf. auf Grund d. Theorien von De Broglie, Schrödinger, Heisenberg u. Dirac. 2., verb. u. verm. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1929. (V, 179 S.) 8°. M. 7.—; geb. M. 8.—.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Satyendra Ray, *Das Ohm-Fouriersche Gesetz der Leitung.* Vf. diskutiert die dynam. Deutung der Leitung von Elektrizität u. von Magnetismus. Verschiedene Beziehungen zwischen Oberflächendichte u. Raumdichte der Elektrizität u. zwischen Leitungsgeschwindigkeit u. den Vorstellungen der Elektronentheorie werden besprochen u. zur elektronentheoret. Deutung der Elektrizitätsleitung verwendet. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 753—56. Nov. 1928. Lucknow, Indien.) HANDEL.

H. v. Steinwehr und **A. Schulze**, *Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit.* (Ann. Physik [4] **87**. 769—810. 22/11. 1928. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

H. A. Stuart, *Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.* II. *Ergebnisse für Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton.* (I. vgl. C. **1928**. I. 2358.) Es wird die Temp.-Abhängigkeit der DE. von Ä., Methyläther, Äthylenoxyd u. Aceton im Dampfzustand zwischen Zimmertemp. u. 180° gemessen, u. es werden einige, mit einer verbesserten DUMAS-Methode erhaltene genaue Werte für die *DD.* der untersuchten Dämpfe mitgeteilt. Für die *elektr. Momente* ergeben sich folgende Werte: $(C_2H_5)_2O$: $1{,}14 \cdot 10^{-18}$; $(CH_3)_2O$: $1{,}29 \cdot 10^{-18}$; C_2H_4O: $1{,}88 \cdot 10^{-18}$; C_3H_6O: $2{,}84 \cdot 10^{-18}$; H_2O (nach den Messungen von ZAHN, C. **1926**. I. 3588. II. 1248): $1{,}79 \cdot 10^{-18}$. Anschließend an eine Diskussion des Zusammenhanges zwischen molekularen Feldern, Assoziation u. der VAN DER WAALSschen Konstanten wird das Molekülmodell von Methyl- u. Äthyläther diskutiert u. zur Erklärung der fehlenden Assoziation auf die räumliche Abschirmung des Dipolfeldes hingewiesen. — Bei den Messungen an Äthylenoxyd wird gezeigt, daß sich aus den Messungen der Druckabhängigkeit von $\varepsilon - 1$, falls sich keine Mehrfachmoleküle bilden, die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bestimmen lassen, u. daß es möglich ist, auf diese Weise *Dampfdichten* bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre u. bei verschiedenen Tempp. auf $1^0/_{00}$ genau zu bestimmen. — Die Messungen an Aceton zeigen Anomalien, die bei getrocknetem Aceton kleiner werden; als Grund wird eine Verb. des *Acetons* mit *W.* vermutet. (Ztschr. Physik **51**. 490—510. 27/10. 1928. Königsberg, II. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

J. Malsch, *Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken.* II. Die in der I. Abhandlung (C. **1928**. I. 1369) beschriebene Methode zur Messung der DE. in sehr hohen Feldern ist in bezug auf die Meßgenauigkeit erheblich verfeinert worden. Schaltungsschema, Meßgefäß u. Meßverf. werden genau beschrieben u. die Werte der Genauigkeitskontrolle angegeben. Die Abhängigkeit der DE. (ε) von der Feldstärke wird für W., Nitrobenzol u. A. untersucht. In Übereinstimmung mit der DEBYEschen Theorie lassen sich die Werte durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \alpha F^2)$ darstellen. Da der Effekt bei Abnahme der DE. zunimmt, wird Assoziation angenommen. Der Effekt beträgt bei etwa 250 000 V/cm für W. $0{,}7^0/_0$, für Nitrobenzol $1{,}0^0/_0$ u. für A. $1{,}5^0/_0$, während die DEBYEsche Theorie, ohne Berücksichtigung der Assoziation, viel größere Werte fordert. (Physikal. Ztschr. **29**. 770—77. 1/11. 1928. Köln, Inst. f. theoret. Phys. d. Univ.) HANDEL.

M. J. Druyvesteyn, *Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde.* Die Wahrscheinlichkeit einer Gasionisierung im homogenen Feld in einer bestimmten Entfernung von einer ebenen Kathode, die ein Elektronenstrom ohne Anfangsgeschwindigkeit verläßt, wird theoret. berechnet. u. die Gleichung wird für *Neon* für einige Werte der freien Weglänge der Elektronen zahlenmäßig ausgewertet. (Ztschr. Physik **52**. 197—202. 22/11. 1928. Eindhoven, Natur. Lab. der PHILIPS' Gloeilampenfabr.) RABINOWITSCH.

Heinz Pose, *Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion langsamer Elektronen in Edelgasen.* Durch Verss. über die Diffusion von langsamen Elektronen durch *Ne*, *Ar* u. ein Gemisch von Ne u. *He* im feldfreien Raum u. im elektr. Feld kann Vf. die theoret. Überlegungen von HERTZ (C. **1925**. II. 637), nach denen die Bewegungen langsamer Elektronen unter dem Einfluß eines Feldes als Diffusionsvorgang aufzufassen sind, bestätigen. Insbesondere wird festgestellt, daß die HERTZschen Annahmen

über den Verlauf der Zusammenstöße zwischen Elektronen u. Atomen der experimentellen Erfahrung entsprechen. Diese Annahmen sind, daß sowohl der Energiezuwachs eines Elektrons beim Durchlaufen eines Weges von der Länge der mittleren Weglänge in Richtung des elektr. Feldes, als auch der Energieverlust eines Elektrons beim Zusammenstoß mit einem Atom klein sind gegen die kinet. Energie des Elektrons, ferner daß für Elektronen nach jedem Zusammenstoß jede Richtung gleich wahrscheinlich ist. (Ztschr. Physik **52**. 428—47. 4/12. 1928. Halle.) Leszynski.

Quirino Majorana, *Einwirkung des Lichts auf einige Audiontypen.* Vf. beschreibt eine Art akust. Resonanzphänomen bei Einw. intermittierenden Lichts auf Cu-Draht-Audionröhren. (Atti R. Accad. Scienze Torino **68**. 358—64. 1928.) R. K. Müller.

Lee A. Du Bridge, *Systematische Änderungen der Konstanten A bei der Thermionenemission.* Aus der Richardson-Gleichung ist, unter der Annahme einer variablen Austrittsarbeit b, die Folgerung abgeleitet, daß in diesem Falle auch der Wert der Konstanten A veränderlich wird, u. zwar so, daß log A eine lineare Funktion von b ist; eine Beziehung, nach der sich die bisher am Pt, W, K, Cu, Ag u. Au gemessenen Werte für A u. b einordnen lassen. — Anschließende Überlegungen zeigen, daß die beobachteten Variationen von A durch die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit erklärt werden können. (Procced. National Acad. Sciences, Washington **14**. 788—93. Okt. 1928. California Inst. of Technology, Norman Bridge Labor. of Physics.) Klumb.

Lothar Nordheim, *Über den Widerstand von Legierungen.* Eine Erweiterung der Sommerfeldschen Theorie der metall. Leitfähigkeit der Elektrizität liefert eine Erklärung für das Verh. der Legierungen, die einen konstanten, wesentlich von der Temp. unabhängigen Zusatzwiderstand aufweisen, der additiv zu dem gewöhnlichen Widerstand hinzutritt (Matthiessensche Regel). Dieser Zusatzwiderstand wird darauf zurückgeführt, daß die einzelnen Gitterpunkte ein verschiedenes Streuvermögen für die Elektronenwellen besitzen, so daß die Streuung in verschiedene Richtungen nicht mehr durch Interferenz völlig ausgelöscht werden kann. Die Prüfung der Theorie an dem für Au-Ag-Legierungen vorliegendem Material ergibt gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment. (Naturwiss. **16**. 1042—43. 7/12. 1928. Kopenhagen-Göttingen.) Leszynski.

T. C. Williams und **E. J. Evans**, *Die elektrische Leitfähigkeit von verdünnten flüssigen Amalgamen von Gold und Kupfer bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. auch Johns u. Evans, C. **1928**. I. 2357.) Die Unters. sollte die Richtigkeit der Annahmen von Skaupy (vgl. C. **1921**. I. 721) über die Leitfähigkeit in metall. Lsgg. prüfen. Sie schließt sich bzgl. der Untersuchungsmethodik eng an die früheren Arbeiten an. Als Fehlerquellen, auf die besonders zu achten war, werden genannt: Thermoelektr. Ströme, Bldg. von Luftblasen in der Capillare u. variable Kontakte der Amalgame mit den Pt-Zuleitungen. Die Unsicherheit der $1/C \cdot \Delta L/L$-Werte (C = Konz. — g Atom Au bzw. Cu in 100 g-Atomen Hg —, L = Leitfähigkeit) war bei den niedrigsten Konzz. $\leqq 10\%$, bei den höchsten Konzz. $\leqq 4\%$. Die Werte für *reines Hg* stimmten mit denen von Edwards (C. **1926**. II. 1246) überein. Für *Au-Amalgame* sind die Werte für C = 0,04—0,32 für 11,5, 100 u. 300°, sowie zum Teil für 217,3 u. 257,5° gegeben. Die konst. Tempp. wurden durch die Dämpfe siedender Fll. hergestellt. Die Darst. der Amalgame erfolgte synthet.; die Löslichkeitsgrenze liegt bei Zimmertemp. bei C = 0,32. Für *Cu-Amalgame* lagen schon einige Werte von Johns u. Evans vor, die aber unsicher sind. Die Löslichkeitsgrenze liegt bei Zimmertemp. bei C = 0,032, bei 100° bei 0,048 u. bei 300° bei 0,1406. — Infolgedessen konnten *Temp.-Koeffizienten* nur für C = 0,0322 bestimmt werden. Hier wie bei den Au-Amalgamen (C = 0,1221) fällt die Leitfähigkeit mit der Temp., die Temp.-Koeffizienten des Widerstandes stiegen zwischen 11,5 u. t^0 mit steigender Temp.-Differenz, jedoch weniger als bei reinem Hg. Bei den Au-Amalgamen fielen die mittleren Temp.-Koeffizienten mit steigender Konz. zwischen 11,5 u. 100°. — Gegenüber reinem Hg war die Leitfähigkeit der Amalgame größer; der Zuwachs gegenüber reinem Hg war bei 11,5 u. 100° für Au — von Cu konnte nur 1 bzw. 2 Konzz. gemessen werden — prakt. proportional der Konz., jedoch bei 300° sowohl für Au, wie auch für Cu nicht mehr. — Die Werte für $1/C \cdot \Delta L/L = l$ wurden mit denen für Ag-Amalgame verglichen (vgl. Johns u. Evans, C. **1928**. I. 2357). Für $l_\infty \cdot 10^2$ ergab sich für Cu, Ag u. Au bei 11,5°: 4,0; 4,0 (bei 15°), 4,1; bei 100°: 5,6; 5,3; 5,6; bei 300°: 9,0; 9,0; 9,0; d. h. für alle 3 Metalle der gleiche Wert. Mit anderen Worten: Der Einfluß gleicher Atommengen von den Elementen der Gruppe Ib auf die Leitfähigkeit von Hg ist der gleiche. — Eine Reihe weiterer Beziehungen, die graph.

u. tabellar. dargestellt sind, müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [7] **6**. 1231—53. Dez. 1928. Swansea, Univ.) Klemm.

P. Fischer, *Über die elektrische Leitfähigkeit der gepreßten Salzgemische.* Nach seiner früher (C. **1928**. I. 1507) beschriebenen Methode bestimmt Vf. die Leitfähigkeit ternärer gepreßter Gemische von PbJ_2, KJ, HgJ_2, CdJ_2, AgJ. Aus den Resultaten wird gefolgert, daß man durch gegenseitige Zerstörung der Krystallgitter eine Leitfähigkeit hervorrufen kann. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 756—58. Nov. 1928. Kiew, Polytechn. Inst.) Handel.

E. Lange, *Neue thermochemische und refraktometrische Untersuchungen auf dem Gebiete der starken Elektrolyte.* Zum Studium der thermodynam. Beziehungen der Debye-Hückelschen Theorie wird die positive Verdünnungswärme verd. wss. Elektrolytlsgg. diskutiert u. das zur Messung derselben dienende adiabat. Differentialcalorimeter beschrieben. Die bisher erhaltenen Resultate werden ausgewertet. Für große Verdünnungen wird auf eine befriedigende Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment geschlossen. Die bei höheren Konzz. auftretenden Unstimmigkeiten versucht Vf. durch Kombination der neuesten Theorien eines negativen Temp.-Koeffizienten zu erklären. Opt. Beobachtungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß auch Lsgg. starker Elektrolyte undissoziierte Anteile enthalten. Eine Betrachtung der Änderung der Molrefraktionen mit dem Aggregatzustand u. der Konz. in Lsgg. aus dem Gesichtspunkte der interion. Kraftwrkgg. weist darauf hin, daß die Refraktionsänderungen durch Dissoziationsabstufungen bedingt sind. Ein strenger Beweis der Existenz merklicher Mengen undissoziierter Moll. auch in Lsgg. der starken Elektrolyte ließ sich zwar weder durch thermochem., noch durch opt. Kriterien anführen; jedoch sind die dafür sprechenden Tatsachen nicht mehr zu vernachlässigen. In der Diskussion wird auf weitere Erscheinungen hingewiesen, welche durch die Debyesche Theorie gedeutet werden können. (Physikal. Ztschr. **29**. 760—70. 1/11. 1928. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) Handel.

Georg Joos, *Die theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit.* Eine übersichtliche Zusammenfassung der Theorien, welche im Gegensatz zur klass. Dissoziationstheorie, eine befriedigende Erklärung der Spannungs- u. Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit gestatten. Die Debye-Hückelsche Theorie wird bis zu ihrem heutigen Ausbau verfolgt. (Physikal. Ztschr. **29**. 755—60. 1/11. 1928. Jena, Physikal. Inst.) Handel.

M. Wien, *Über die Abweichungen der Elektrolyte vom Ohmschen Gesetz.* Nach einer Übersicht über die Entw. der Leitfähigkeitstheorie berichtet Vf. über die Messung der Leitfähigkeit der Elektrolyte in sehr hohen Feldern u. über die hierbei eintretenden Änderungen der Leitfähigkeit mit der Spannung. Es konnte festgestellt werden, daß die Leitfähigkeit mit der Feldstärke wächst. Die Proportionalitätskonstante dieser Zunahme ist bei schwachen u. starken Feldern verschieden. Dieselbe ist auch von der Konz. u. von der DE. abhängig. (Physikal. Ztschr. **29**. 751—55. 1/11. 1928.) Handel.

H. Zahn, *Über das Leitvermögen von starken Elektrolyten für Hochfrequenzströme.* Im Sinne der Ausführungen von Debye u. Falkenhagen (C. **1928**. II. 1654) werden die Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte für Hochfrequenzströme ($\lambda = 1$ m) mittels einer *Dekrements*methode miteinander verglichen. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von KCl-Lsgg. zu den von $MgSO_4$- u. $CuSO_4$-Lsgg. ist im untersuchten Konz.-Bereich ein anderes als bei Niederfrequenz. Die gefundenen Unterschiede stimmen mit den Berechnungen von Debye u. Falkenhagen überein. Im Nachtrag wird auf eine gleichzeitige, analoge Bearbeitung des Themas von Sack (C. **1928**. II. 1750) hingewiesen. (Ztschr. Physik **51**. 350—54. 18/10. 1928. Kiel, Physikal. Inst. d. Univ.) Handel.

Eileen White, *Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumderivaten von β-Ketonverbindungen in alkoholischer Lösung.* Die molekulare Leitfähigkeit der Na- u. K-Derivv. von *Acetylessigsäureäthylester, Acetylaceton, Benzoylaceton* u. von *Isobutyl-* u. *Isoamylacetylessigsäureäthylester* wurden in alkoh. Lsg. bei 25° in einer Verdünnung von 4 bis zu 10241 nach der Telephonmethode bestimmt. Die spezif. Leitfähigkeit des gereinigten A. war $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ mho. Die erhaltenen Werte werden in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 1413—15. 1928. London, Chelsea Polytechnic.) Ammerlahn.

—, *Um die Arrheniussche Dissoziationstheorie.* Diskussion der Arrhenius-Bjerrumschen u. der Hantzschschen Theorie der Dissoziation u. des Zusammen-

hanges derselben mit dem Aciditätsgrad von Säuren in Lösungsmm. von verschiedenen DE. (Metallbörse **18**. 2472—73. 7/11. 1928.) Handel.

L. Onsager, *Die Aktivitätskoeffizienten und das Massenwirkungsgesetz in Elektrolyten.* Es wird darauf hingewiesen, daß die Ausführungen von Soper (C. **1928**. I. 1939), die zu einem von dem Debye-Hückelschen abweichenden Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten geführt haben, irrtümlich sind. Die scheinbare Übereinstimmung der Soperschen Formel mit experimentellen Resultaten ist der Anwendung des Quadratwurzelgesetzes bei zu hohen Konzz. zuzuschreiben. (Journ. physical Chem. **32**. 1461—66. Okt. 1928. Baltimore, John Hopkins Univ.) Handel.

James W. McBain und **Pierre R. van Rysselberge**, *Die Unverträglichkeit zwischen jeder Theorie der vollständigen Dissoziation und den Daten für die Wanderung divalenter Ionen.* Vff. untersuchen in der Apparatur von McBain u. Coleman (C. **1920**. III. 370) die Wanderungsgeschwindigkeit von Sulfaten (u. Chloriden) von Cd, Mg, Li, K u. Ca bei Ggw. eines Überschusses eines anderen Sulfats (oder Chlorids) z. B. $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 usw., das Mol.-Verhältnis war zumeist 0,05 zu 0,95. Es zeigte sich, daß in der Mehrzahl der Fälle eine Wanderung des Kations nach der Anode auftrat. Vff. erklären dies mit der Bldg. komplexer Anionen, z. B. $[MgCl_3]^-$, ähnlich wie man das für CdJ_2 schon immer angenommen hat. Wenn sich aber bei den genannten Versuchsbedingungen derartige Komplexe bilden, dann ist die Annahme 100%ig. Dissoziation auch für stärker verdünnte Lsgg. von Salzen mit divalenten Ionen nicht aufrecht zu erhalten. Salze, wie $HgCN_2$, $HgCl_2$, CdJ_2, wären dann nicht prinzipiell verschiedene Ausnahmen, sondern nur graduell von den anderen Ionen, wie Mg^{++}, Ca^{++} usw. verschieden. Vff. betonen die Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit denen von Nernst (C. **1928**. I. 14) u. Fajans (C. **1927**. II. 2035). Als Einwand könnte gesagt werden, es handle sich nicht um Komplexionen, sondern um „assoziierte" Ionen. Vff. geben die Gründe an, die sie veranlassen, diese Ansicht abzulehnen. Auch die Annahme, daß die Effekte durch besonders starke Hydration hervorgerufen seien, kann, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, die Größe der beobachteten Effekte nicht erklären. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3009—17. Nov. 1928. Stanford Univ. [Cal.].) Klemm.

L. Ebert und **J. Lange**, *Über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom chemischen Bau der Ionen bei Tetraalkylammoniumsalzen.* Es wird zunächst eine Übersicht über den Stand der Frage der „starken" Elektrolyte, insbesondere in „mäßig verd." Lsgg., für die die Theorie von Debye u. Hückel nicht mehr ausreicht, gegeben, u. die durch Gronwall (C. **1927**. II. 387) u. Nernst (C. **1928**. I. 14) versuchten Lsgg. des Problems besprochen. Für die weitere Klärung erscheint Vff. die Vermehrung des kryoskop. Materials notwendig, u. es werden daher nach der Methode von Richards mit nachfolgender Analyse im Konz.-Bereich $\nu = 0{,}05$ bis $\nu = 1$ Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsgg. von $N(CH_3)_4 \cdot J$; $N(CH_3)_4 \cdot NO_3$; $N(C_2H_5)_4 \cdot Cl$; $N(C_2H_5)_4 \cdot Br$; $N(C_2H_5)_4 \cdot J$; $N(C_2H_5)_4 \cdot NO_3$; $N(C_3H_7)_4 \cdot Cl$; $N(C_3H_7)_4 \cdot J$; $N(C_3H_7)_4 \cdot NO_3$ bestimmt; zur Kontrolle der Einrichtung wurden auch NaCl-Lsgg. durchgemessen. Über die in Tabellen u. Kurven gegebenen Ergebnisse ist hervorzuheben: 2 der untersuchten Salze, $N(C_2H_5)_4 \cdot J$ u. $N(C_3H_7)_4 \cdot J$, zeigen besonders große $1 - \varphi$-Werte ($\varphi = E_\nu : E_0$; E = molare Gefrierpunktserniedrigung), u. liegen sehr erheblich über der Debye-Hückel-Geraden; auch bzgl. der DE. zeigten sich bei diesen Salzen Anomalien, die auf starke Bldg. „assoziierter" bzw. „undissoziierter" Moleküle hinwiesen (vgl. C. **1926**. II. 1510). Allgemein fällt auf, daß die neuen $1 - \varphi$-Kurven zusammen mit den Kurven der anorgan. Salze n i c h t eine Schar bilden, sondern daß mehrfach Überschneidungen vorkommen. Es läßt sich schon jetzt sagen, daß dieser Überschneidungen wegen keine der besprochenen Theorien a l l e i n dem Tatsachenmaterial gerecht werden kann. — Schließlich ist zu bemerken, daß beim $N(C_3H_7)_4^+$-Ion die Kurven des Chlorids, Bromids u. Jodids außerordentlich große Unterschiede zeigen, wie man sie bei anderen anorgan. Kationen bisher nicht kannte. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 584—96. Dez. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.) Klemm.

O. Essin, *Über die Polymerisationsentfernung zwischen entladenen Ionen beim Persulfatbildungsprozeß.* (Vgl. C. **1927**. I. 2513.) Die Feststellung, daß die elektrolyt. Persulfatbldg. nur dann stattfindet, wenn sich die SO_4-Ionen u n t e r einer bestimmten Entfernung voneinander befinden, wird theoret. entwickelt. Die Größenordnung dieses maximalen Ionenabstandes wurde zu 10^{-6} cm berechnet. (Ztschr. Elektro-

chem. **34**. 758—60. Nov. 1928. Swerdlowsk, Elektrochem. Labor. d. Uraler Polytechn. Inst.) Handel.

Friedrich Müller, *Über das anodische Verhalten von Palladium in Chloridlösungen.* (Vgl. C. **1928**. II. 796.) Es wird auf das unedle Verh. des *Pd* in chloridhaltigen Lsgg. hingewiesen. Unterhalb einer krit. Stromdichte geht Pd durch Cl oder durch anod. Polarisation in Lsg., während es oberhalb derselben passiv wird. Durch Steigerung der HCl-Konz. tritt die Passivität bei stets edleren Potentialen ein. In starker HCl bleibt Pd bis zu hohen Stromdichten akt. Jedoch unterscheidet sich das Pd vom unedlen Fe u. Ni dadurch, daß es in halogenfreien Lsgg. stets passiv bleibt. Auch in Bromid- u. Jodidlsgg. zeigt sich die Aktivität des Pd bis zu einer krit. Stromdichte. Vf. versucht, eine Deutung dieses Verh. des Pd zu geben. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 744—52. Nov. 1928. Dresden, Techn. Hochsch.) Handel.

L. M. Mott-Smith, *Die Unabhängigkeit der magnetischen Susceptibilität des HCl und NO von einem elektrischen Feld.* Zur Messung der Permeabilität von Gasen dient ein an einem Torsionsfaden aufgehängter Behälter im inhomogenen Magnetfeld. Im Innern des Behälters kann ein elektr. Feld bis zu 8600 V/cm erregt werden. Die Empfindlichkeit der Apparatur wird berechnet. Verss. mit HCl u. NO ergeben keinen merklichen Effekt. Wenn in den Moll. neben den elektr. Momenten auch die bekannten magnet. Momente fest verankert sind, ist nach der klass. Theorie ein merklicher Effekt zu erwarten. Nach der Quantenmechanik ist das negative Ergebnis verständlich, da in ihr ein beständiger Vorzeichenwechsel des magnet. Moments gefordert wird. (Physical Rev. [2] **32**. 817—23. Nov. 1928. Houston, Texas, Rice Inst.) Eisenschitz.

Emerson M. Pugh, *Halleffekt und magnetische Induktion eines Barrens aus Elektrolyteisen.* An einem Barren (2,005 × 1,050 × 11 cm) aus Elektrolyteisen wird der Halleffekt gemessen, da die vorliegenden Messungen an Folien keinen direkten Vergleich mit der Magnetisierungskurve gestatten. Die Stromzuführung erfolgt durch zweimal je 3 nebeneinander gefestigte Metallstücke, von denen an den beiden äußeren eine höhere Spannung liegt als an dem inneren. Dadurch gelingt es, auf einem breiten Stück die Stromlinien senkrecht zur Barrenkante laufen zu lassen. Es ergibt sich, daß die Hallspannung, die zuerst linear mit der magnet. Induktion anwächst, bei hohen Feldstärken gegen den linear extrapolierten Wert zurückbleibt. Diese Abweichung von der Linearität beginnt bei einer Induktion von ca. 12 000, wo das Maximum der Permeabilität liegt. Die Hallkonstante beträgt im linearen Gebiet 0,0055 elektromagnet. Einheiten u. ist etwas kleiner als die für Folien bekannte. (Physical. Rev. [2] **32**. 824—27. Nov. 1928. Pittsburgh, Pennsylvania, Univ. and Carnegie Inst. of Techn.) Eisenschitz.

Joachim Pfaffenberger, *Über den Barkhausineffekt.* Vf. berichtet von Messungen des *Barkhausineffektes* (d. i. der unstetigen Zunahme der Induktion ferromagnet. Stoffe in einem stetig wachsendem Felde) an *Ni* u. *Stahl*. Wärmeverluste u. Effekte gehen, wenigstens bei Ni, nicht parallel, doch sieht die Verteilung der Barkhausineffekte über die Hysteresisschleife ungefähr ebenso aus wie die von Adelsberger (C. **1927**. II. 789) festgestellte Verteilung der Wärmeentw. Ferner ist zu beachten, daß diejenigen magnet. Vorgänge, die als reversibel angesehen werden müssen, nicht von Barkhausineffekten begleitet sind. Mit Hilfe makroskop., künstlich nachgebildeter Modelle wird die Länge eines Kohärenzbereiches des Effektes (d. i. des Gebietes, in dem die Molekularmagnete gleichzeitig umklappen), zu etwa 3 mm bestimmt. (Ann. Physik [4] **87**. 737—68. 22/11. 1928. Königsberg i. Pr., II. Physikal. Inst.) Leszynski.

Tatuo Kobayasi, *Über den reziproken Wiedemanneffekt und verwandte Erscheinungen.* Vf. bringt umfangreiches experimentelles Material über die in einem stromdurchflossenen, ferromagnet. Draht (oder Rohr) durch Torsion erregte Magnetisierung in Richtung der Drahtachse. Messungen mit Gleichstrom ergeben die magnet. Induktion in Abhängigkeit von der Torsionsspannung; insbesondere wird die Wrkg. extrem starker Ströme u. Drehkräfte untersucht. Mit Wechselstrom werden Oszillogramme des induzierten Flusses aufgenommen. Vf. untersucht die magnet. Nachwirkung der Torsion u. versucht, den Zusammenhang mit den entsprechenden elast. Phänomenen herzustellen. Drahtmaterial: verschiedene Eisensorten. (Japan. Journ. Physics **5**. 1—39. 1928.) Eisenschitz.

G. Polvani, *Die neue Quantentheorie des idealen einatomigen Gases und das Gesetz von Avogadro.* Vf. leitet aus der Fermischen Statistik folgende Sätze ab: Wenn 2 ideale einatomige Gase bei unendlich niedriger Temp. unter gleichen Drucken gleiche Voll.

einnehmen, stehen ihre Mol.-Zahlen im Verhältnis 3 : 5 der At.-Geww. Umgekehrt: Wenn 2 ideale einatomige Gase, die dieselbe Zahl von Moll. (Atomen) enthalten, bei unendlich niedrigen Tempp. unter denselben Druck gesetzt werden, stehen ihre Voll. im Verhältnis 5 : 3 der At.-Geww.; wenn sie gleiche Voll. einnehmen, stehen ihre Drucke im umgekehrten Verhältnis der At.-Geww. (Nuovo Cimento **5**. 307—09. Okt. 1928. Pisa, Inst. f. techn. Physik.) R. K. Müller.

J. N. Pearce, M. D. Taylor und **R. M. Bartlett**, *Die Dampfdrucke von wässerigen Lösungen von Kaliumjodid und Natriumbromid bei 25°.* Nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Pearce u. Snow, C. **1927**. I. 2110), die frei von den üblichen Fehlern der dynam. Methoden ist, bestimmen Vff. die Wasserdampfpartialdrucke bei 25° von wss. Lsgg. von NaBr u. KJ von 0,1 Mol. bis zur gesätt. Lsg.; die Genauigkeit beträgt einige $^1/_{1000}$ mm. Die in Tabellen u. Figuren gegebenen Werte für $p_0 - p$ bzw. $(p_0 - p)/p_0$ zeigen große Abweichungen von den Werten für ideale Lsgg. Die osmot. Drucke, die Aktivitäten von Lösungsmm. u. gel. Stoff, sowie verschiedene Änderungen der freien Energie bei Veränderungen der Konz. werden berechnet. Die Abweichungen vom idealen Lösungszustande, die bei NaBr größer sind als bei KJ, werden auf Hydratation zurückgeführt; wie weit die Gleichung von Hückel: $\log f = -\frac{0{,}354 \cdot \sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + B \cdot 2c$ (vgl. C. **1925**. I. 1684) ausreicht, sie auf Grund der Ionenzwischenkräfte zu erklären, kann erst nach Ermittlung der Dichten angegeben werden, da Vff. die Lsgg. nach „gewichtsmolalen" Konzz. hergestellt haben. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2951—58. Nov. 1928. Iowa City [Iowa].) Klemm.

C. W. Muehlenberger, *Das konstant siedende Gemisch von Fluorwasserstoff und Wasser.* Das azeotrope Gemisch ist bei 735 mm eine 38,18%ig. Flußsäure (± 0,10%); $D.^{20}_4$ 1,138; $Kp._{732}$ 110,8°. (Journ. physical Chem. **32**. 1888—89. Dez. 1928. Madison, Wisc., Univ.) W. A. Roth.

Donald H. Andrews und **Ellis Haworth**, *Eine Anwendung der Regel von Dulong und Petit auf Moleküle.* Vff. geben einige Änderungen, sowie Versuchseinzelheiten über ihr Calorimeter an, das im wesentlichen bereits von Andrews (C. **1926**. II. 354, sowie C. **1928**. II. 1863) beschrieben ist. Bestimmt werden die spezif. Wärmen (von 100° absol. an, zum Teil bis 336° absol.) von *Monochlorbenzol, p-Dichlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, Hexachlorbenzol,* sowie von *Mono-* u. *p-Dibrombenzol* (im Original scheinbar verschiedene Druckfehler!) mit einer relativen Genauigkeit von 1—2%. Bei Zimmertemp. ist der Dulong-Petitsche Wert für 1 Halogenatom (durch Subtraktion des Wertes für den Benzolring) überall prakt. erreicht. — Man kann gemäß den Fundamentalfrequenzen, die man aus den Ultrarotspektren erhält (vgl. Ellis, C. **1926**. II. 1370), aus den Werten $\nu = 1{,}79 \cdot 10^{13}$ sec für die C—Cl- u. $1{,}74 \cdot 10^{13}$ für die C—Br-Bindung die Θ-Werte für Einstein-Funktionen berechnen; dabei hat man zu berücksichtigen, daß außer der durch die Ultrarotfrequenz gegebenen Schwingung in Richtung der Längsachse auch noch eine solche senkrecht dazu auftritt, u. daß das Verhältnis der beiden Frequenzen vermutlich 1470/568 ist (vgl. Andrews, Verslag. Kgl. Akad. Wetenschappen, Amsterdam **29**. 744. 1926). Man erhält aus den so berechneten Θ-Werten Zahlen für die spezif. Wärmen, die gut mit den gefundenen übereinstimmen. Besonders bemerkenswert ist, daß die spezif. Wärmen pro Cl- bzw. Br-Atom für alle Verbb. gleich sind, obwohl sich doch bzgl. Direktionskraft usw. merkliche Unterschiede zeigen; die wirkliche mechan. Stärke der Bindungen muß jedoch von diesen Verschiedenheiten prakt. unberührt sein. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2998—3002. Nov. 1928. Baltimore [Maryland], John Hopkins Univ.) Klemm.

Henri Muraour, *Über die Gesetze der Verbrennung kolloidaler Pulver. Einfluß der Temperatur der Gasmasse, welche die Pulverteilchen umgibt, auf die Geschwindigkeit der Verbrennung.* (III. vgl. C. **1928**. II. 413.) Aus dem Vergleich der $\int p\,d\,t$-Werte ergibt sich folgendes: Die Gesamtfläche $\int p\,d\,t$ wird nicht verändert, wenn man einen Teil des Pulvers durch ein solches anderes ersetzt, das eine ganz andere Explosionstemp. hat. Die Zahl der Stöße, die notwendig ist, um ein Pulverstäubchen zu zers., ist nur abhängig vom Drucke des Gases in der Bombe, nicht von seiner Temp., das ist leicht so zu verstehen, daß das Pulver nur durch das Gas, welches es selbst erzeugt, zu seiner Zers.-Temp. gebracht wird. Die Gasentw. ist normalerweise so stürm., daß die übrige Gasmasse mit der Oberfläche des sich zersetzenden Pulvers überhaupt nicht in Berührung kommt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 163—68. Dez. 1928.) Klm.

G. Weissenberger und **L. Piatti**, *Zur Beachtung der Explosionsgrenzen im Betriebe.* Zahlenangaben für untere u. obere Explosionsgrenze für *Bzl., Toluol, CH_3OH, A., Aceton, Ä., Äthylacetat, CS_2* u. *Bzn.* nach Eitner (1902) u. Richardson u. Sutton (vgl. C. **1928**. I. 2015). Erörterung des Einflusses äußerer Umstände auf die Explosionsgrenzen u. von Betriebsschwankungen auf die Konz. Besprechung der Frage des Sicherheitskoeffizienten u. Anregungen für gegebenenfalls zu beachtende Richtlinien. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1262—64. 24/11. 1928. Berlin.) Groszfeld.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

—, *Industrielle Kolloide.* Bericht über einen Vortrag von **L. Auer** über eine neue kolloidchem. Theorie, die die Veränderungen in isokolloiden Systemen (solchen Systemen, in denen sowohl die disperse Phase wie auch das Dispersionsmedium dieselbe chem. Zus. haben) auf Variationen im Aggregatzustand der dispersen Phase u. nicht auf Änderungen in der Polymerisation zurückführt. Es wird am *Kautschuk*, den *fetten Ölen* u. den *Harzen* unter Anführung von Vers.-Ergebnissen gezeigt, daß die Auffassung wichtig in bezug auf Änderungen der industriellen Behandlung dieser Stoffe werden kann. (Chem. Trade Journ. **83**. 521—22. 14/12. 1928.) Behrle.

Hans Müller, *Zur allgemeinen Theorie der raschen Koagulation. Die Koagulation von Stäbchen- und Blättchenkolloiden; die Theorie beliebig polydisperser Systeme und der Strömungskoagulation.* (Vgl. Kolloidchem. Beih. **26** [1928].) Mathemat. Es werden die Grundlagen zu einer allgemeinen Theorie der raschen Koagulation unter Benutzung der folgenden Hypothesen entwickelt: Für das Zusammenhaften von 2 Mizellen ist Berührung ihrer Oberflächen notwendig; die Häufigkeit der Teilchenzusammenstöße ist durch die Temperaturbewegung u. die Strömung der Teilchen bestimmt; für die Koagulation an ein Einzelteilchen ist nur die stationäre Teilchenverteilung um dasselbe maßgebend. Anwendung dieser Theorie auf strömungslose monodisperse Systeme ergibt, daß Blättchenkolloide angenähert gleich koagulieren wie Sole mit Kugelteilchen, während stäbchenförmige Teilchen eine viel größere Koagulationsgeschwindigkeit haben können. Es wird ferner der Einfluß der Polydispersität der Sole, der Sedimentation u. des Rührens diskutiert. Die beiden letzteren Effekte beeinflussen nur die Koagulation von Teilchen, deren Radien gewisse Minimalwerte überschreitet. Angenähert monodisperse Systeme koagulieren innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler nach der v. Smoluchowskischen Theorie, stark polydisperse rascher. (Kolloidchem. Beih. **27**. 223—50. 1/11. 1928. Cambridge [Mass.], Mass. Inst. of Technology.) Krüger.

Adolph Rabinowitsch und **E. Laskin**, *Elektrochemie der Kolloide.* I. *Einige elektrochemische Eigenschaften kolloidaler Kieselsäure.* Die nach Graham präparierten SiO_2-Sole werden dialysiert elektrodialysiert u. durch Eindampfen konz. auf 0,25 bis 0,53% SiO_2 (p_H des reinen Sols = 3,23). Mittels konduktometr. u. potentiometr. Titration bestimmen Vff. die gesamte Acidität des Sols, sowie die Konz. der freien H-Ionen. Die aus der Kurve der potentiometr. Titration der kolloiden Kieselsäure sich ergebende Dissoziationskonstante ($k = 2 \cdot 10^{-4}$) ist viel höher als diejenige für echt gel. Säure ($k = 10^{-9}$). Der an Arsensulfid adsorbierte u. dadurch in kolloiden Zustand übergeführte Schwefelwasserstoff zeigte ebenfalls eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Konstante als der echt gel. Zur Erklärung dieses Phänomens nimmt Vf. an, daß die Adsorptionskräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen u. den kolloiden Teilchen auftreten, die Ionenbindung schwächen. Beim Verdünnen von SiO_2-Solen steigt die Acidität sehr stark an, die Anzahl freier H-Ionen übertrifft die bei der Titration des Sols gefundene. Dies wird erklärt durch Annahme einer Hydratisierung der SiO_2-Teilchen u. deren Übergang in meta-Kieselsäure, die dann neue H-Ionen liefert. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 63—84. Moskau, Kolloidchem. Labor. d. Karpow-Inst.) Gurian.

Adolph Rabinowitsch und **W. Dorfman**, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte.* III. *Konduktometrische Titration des Prozesses der Koagulation eines Trisulfidsols.* (II. vgl. C. **1927**. II. 1007.) Die bei konduktometr. Titration durch die Kationen in Freiheit gesetzten H-Ionen vergrößern zunächst stark die Leitfähigkeit der Lsg. Die Leitfähigkeitskurve zeigt einen Knickpunkt an der Stelle, wo H-Ionen sich nicht mehr neu bilden. Die aus der Kurve berechnete Ansäuerung stimmt nicht mit der nach der potentiometr. Methode mit einer Chinhydronelektrode ermittelten überein. Bei Titrationen mit Salzen 3- u. 4-wertiger Metalle zeigt sich infolge Hydrolyse der Knickpunkt früher als bei Salzen 1- u. 2-wertiger Metalle. Bei Verd. ist die Verschiebung des Knickpunktes proportional der Konz. des Sols u. um-

gekehrt proportional der Konz. der Elektrolytlsg. Bei wachsender Konz. des Sols kann die Konvergenz der Koagulationswerte für Kationen verschiedener Wertigkeit festgestellt werden. Durch konduktometr. Verfolgung des Koagulationsprozesses läßt sich das Adsorptionsoptimum von Kationen verschiedener Wertigkeit in etwa äquivalenten Lsgg. feststellen. Die Beziehung zwischen Koagulationswert u. Solkonz. folgt nicht der von der Löslichkeitsproduktheorie geforderten Gesetzmäßigkeit. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 9—31. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) GURIAN.

Adolph Rabinowitsch und **W. Kargin**, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte. IV. Potentiometrische Titration des Prozesses der Koagulation eines Ferrihydroxydsols.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die konduktometr. Titration erlaubt es, die Neubldg. von H-Ionen bei der Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte zu verfolgen. Die Konz.-Änderungen anderer Ionen bei diesem Prozeß lassen sich nur mit Hilfe potentiometr. Titration ermitteln. Vff. messen beim Fe_2O_3-Sol die Verdrängung von Cl-Ionen durch die Anionen angewandter Elektrolyte. Der Adsorptionsprozeß u. die Chlorverdrängung verlaufen nicht nach der üblichen Adsorptionsgleichung. Die Koagulation erfolgt meistens nach beendeter Verdrängung der Cl-Ionen, jedoch rufen manche Elektrolyte die Koagulation schon vorher hervor. In diesen Fällen treten noch Cl-Ionen aus dem Nd. auf. Durch titrimetr. Verfolgung des Koagulationsprozesses wird festgestellt, daß zuweilen Anionen mehr als äquivalente Mengen Cl-Ionen verdrängen. Mit wachsender Sol- u. Elektrolytkonz. wächst dieser Überschuß, wobei eine dem überschüssigen Chlor äquivalente Kationenmenge nicht auftritt. Die daraus gezogene Folgerung, daß Elektrolytzugabe die positive Ladung kolloider Teilchen vergrößert, wird durch kataphoret. Messungen bestätigt. Vff. erklären damit auch den in anderen Fällen auftretenden Wanderungsgeschwindigkeitszuwachs bei der Kataphorese. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 33—61. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) GURIAN.

E. Laskin, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte. V. Koagulation reiner Sole der Kieselsäure.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Reine, nach GRAHAM hergestellte, stark saure Kieselsäuresole sind äußerst beständig. Einige werden nur durch gesätt. $CaCl_2$-Lsgg. zur Koagulation gebracht. Andere koagulieren auch mittels gesätt. Lsgg. von LiCl, $BaCl_2$ u. Säuren. Für die Koagulation ist ausschlaggebend das Vorhandensein von Ionen, die die kolloiden Teilchen dehydratisieren. Bas. Fasbstoffe führen die Koagulation leicht herbei, saure sind wirkungslos. Der Dispersitätsgrad ist ohne Einfluß. Konduktometr. u. potentiometr. Titrationen der SiO_2 u. Mastixsole mit gesätt. Salzlsgg. u. Farbstoffen zeigen im Gegensatz zu Arsentrisulfidsolen kein Auftreten neuer H-Ionen bei der Koagulation. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 97—112. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) GURIAN.

Eugene C. Bingham und **Theodore R. Thompson**, *Die Fluidität von Quecksilber.* Vff. halten die Annahme von TAMMANN u. HINÜBER (C. **1928**. I. 171), daß die in Glascapillaren gefundene Fluidität von Hg zu groß sei, da Gleiteffekte eine Rolle spielten, für unbegründet, u. untersuchen, wodurch die in amalgamierten Cu-Capillaren gefundenen sehr hohen Viscositäten zu erklären sind. Sie stellen fest, daß die in Cu-Capillaren gefundenen Werte unregelmäßig sind, u. — namentlich in gut amalgamierten Capillaren — entsprechend den Angaben von TAMMANN u. HINÜBER, mit der Zeit abfallen. Es ist aber nicht zulässig, den nahezu konstanten Wert, den man schließlich erhält, als den richtigen anzusehen; denn Vff. erhielten dabei in einem Falle eine noch viel größere scheinbare Viscosität als die deutschen Autoren. Vff. zeigen, daß die Oberflächen der Cu-Capillaren sich während des Kontaktes mit dem Hg verändern. Und zwar lösen sich die kleinsten Krystalle stärker in Hg als die größeren, so daß die Oberfläche allmählich großkrystallin wird. Die so gebildeten großen Krystalle stören dann das Fließen des Hg. — Neu bestimmt wurde die Fluidität von Hg zwischen 0 u. 100° in Glas. Die Werte stimmen recht gut mit Literaturwerten überein (vgl. die Zusammenstellung bei ERK, C. **1928**. I. 2571). (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2878—83. Nov. 1928. Easton [Penns.], LAFAYETTE College.) KLEMM.

H. R. Kruyt und **P. C. van der Willigen**, *Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. Das Silberjodidsol.* Vff. zeigen, daß schon die älteren Verss. darauf hinwiesen, daß die elektr. Doppelschicht durch Gitterkräfte hervorgerufen wird, u. besprechen die Arbeiten von MUKHERDEE (C. **1922**. I. 842) u. FAJANS (C. **1921**. III. 281), die direkt von der krystallisierten Natur mancher dispersen Teilchen ausgehen u. an Hand des Raumgitters das Entstehen der Doppelschicht modellmäßig

erklären. Ist die Auffassung der genannten Autoren richtig, dann müssen alle die Ionen peptisierend wirken, die isomorph in das Gitter der Kolloidteilchen eingebaut werden können. Untersucht wurde das Verh. von AgJ gegenüber KJ, KBr, KCl, KCN, KCNS, $K_3Fe(CN)_6$; KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3, K_2HPO_4, $K_2Cr_2O_7$. Die Bereitung der Sole mittels einer Spezialpipette wird beschrieben. Die Solkonz. war immer 10 Millimol. AgJ/Liter; die Endkonz. der peptisierenden Fremdelektrolyten in 3 Serien 0,05 bzw. 0,1 bzw. 0,5 Millimol./Liter. Die Verss. waren gut reproduzierbar u. zeigten, daß die zuerst genannten Zusätze (bis einschließlich KCNS) peptisierend wirken; $K_3Fe(CN)_6$ nimmt eine Mittelstellung ein; der Rest ist unwirksam. Man weiß von den meisten der peptisierend wirkenden Substanzen, daß sie isomorph mit AgJ sind; von den übrigen kann man es annehmen. Danach ist die Annahme der genannten Autoren bewiesen. — Als man ein — durch einen Überschuß von $AgNO_3$ — positiv geladenes AgJ-Sol kataphoret. untersuchte, fand man, daß die Ladung mit der Verdünnung abnahm, u. schließlich sogar negativ wurde. Das AgJ-Sol selbst ist also — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LABES (C. **1925**. II. 893) — als negativ geladen anzusehen. Im Einklang damit standen Verss. über die zur Stabilisierung eben notwendigen Mengen $AgNO_3$ u. KJ. Das negative krit. Potential wurde durch 5—10 Mikromol. KJ/pro Liter erreicht, während 100—500 Mikromol. $AgNO_3$ zur Erreichung des positiven krit. Potentials erforderlich waren. Das Gleiche zeigten Dialyseverss.: Bei einem positiv geladenen Sol trat nach 4 Tagen bei einer Leitfähigkeit $\varkappa = 8{,}56 \cdot 10^{-6}$ Flockung ein, ein negativ geladenes war nach 14 Tagen bei $\varkappa = 6{,}00 \cdot 10^{-6}$ noch stabil. Es wird mit Nachdruck auf die Abhängigkeit der kataphoret. Geschwindigkeit von der Verdünnung hingewiesen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 53—63. Dez. 1928. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) KLEMM.

R. V. Townend, *Eine neue Methode zur Messung des osmotischen Druckes.* Wenn die direkte Messung des osmot. Druckes bisher so wenig angewendet wurde, so liegt das an den Schwierigkeiten der experimentellen Durchführung. Vf. beschreibt eine neuartige Methode, die als Membran gewissermaßen W.-Dampf benutzt. Unter eine poröse (aus Ton + Glas gesinterte) Membran wird W. u. Hg gebracht, dessen Druck variiert werden kann. Diese Membranscheibe befindet sich in einem evakuierten Gefäß neben der zu untersuchenden Lsg.; durch verschiedene Einstellung eines Hg-Niveaugefäßes wird ein variabler Zug auf das W. in der angefeuchteten Membran ausgeübt. Ist dieser Zug kleiner als der osmot. Druck der Lsg., dann wird W. von der Membranscheibe in die Lsg. überdest.; die Geschwindigkeit kann an der Änderung der Stellung der Hg-W.-Grenzfläche festgestellt werden. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird um so größer sein, je mehr der osmot. Druck den Zug auf das W. in der Scheibe übertrifft, bei Gleichheit ist er Null; es kann daher aus der Geschwindigkeit bei verschiedenen Drucken auf den Gleichgewichtsdruck extrapoliert werden. Für die Methode ist sehr gute Temp.-Konstanz notwendig. Möglich ist die Messung des osmot. Druckes von wss. Lsgg. von Elektrolyten u. möglicherweise auch von Kolloiden, sowie von Lsgg. in organ. Fll. Sie ist für sehr verd. Lsgg. anwendbar, u. hat den Vorzug, daß die Messungen unter luftfreien Bedingungen gemacht werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2958—66. Nov. 1928. Baltimore, Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.) KLEMM.

J. L. Shereshefsky, *Eine Untersuchung über den Dampfdruck in engen Capillaren.* I. *Wasserdampf.* A. *Weichglascapillaren.* Vf. untersucht die Gültigkeit der Gleichung von LORD KELVIN (Philos. Magazine [4] **42** [1871]. 448): $\ln(P/P_0) = -2\sigma/(RTr)$ über die Erniedrigung der Dampfspannung P in engen Capillaren. Die verwendete Methode ist der im vorst. Ref. beschriebenen ähnlich: Es werden Capillaren verschiedener Weite teilweise mit W. gefüllt u. mit Salzlsgg. verschiedener, bekannter Tensionen in einem hochevakuierten Raum über die Dampfphase in Berührung gelassen. Nun wird beobachtet, ob in den Capillaren W. kondensiert wird, oder ob es verdampft, bzw. durch mkr. Beobachtung der fl. Menisken in den Capillaren die Geschwindigkeit der Kondensation bzw. Verdampfung festgestellt. Man kann so auf die Geschwindigkeit 0 interpolieren, d. h. diejenige Konz. der Salzlsg., deren Tension gleich der des W. in der Capillaren ist. Nähere apperative Einzelheiten, insbesondere auch über das Ziehen sehr enger Capillaren gleichmäßigen Durchmessers, im Original; r variierte im allgemeinen zwischen 1 u. $4 \cdot 10^{-4}$; die engsten Capillaren, die erhalten wurden, hatten einen Radius von 0,25 μ. Vorverss. mit Glascapillaren zeigten bereits, daß die wirklichen Dampfdruckerniedrigungen in den Capillaren viel größer waren ($\sim$ 23-mal), als die nach der obigen Gleichung berechneten. Es ergab sich aber ferner, daß die Werte in Glascapillaren zeitlich veränderlich waren; die Tensionen wurden

immer geringer, offenbar weil das W. in den Capillaren Glas auflöste. Die endgültigen Capillaren wurden daher aus Quarzglas gezogen. Man fand hier zwar wesentlich kleinere Abweichungen, aber immer noch Werte, die viel größer sind als die nach LORD KELVIN berechneten. (Im Original scheinbar mehrere Druckfehler. D. Ref.) Es kann dies nur damit zusammenhängen, daß die Oberflächenspannung mit fallendem Radius größer wird. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2966—80. Nov. 1928.) KLEMM.

J. L. Shereshefsky, *Eine Untersuchung über den Dampfdruck in engen Capillaren.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Um das in der vorst. Abhandlung gegebene Ergebnis zu sichern, wurde Toluol als unpolare Fl. untersucht, bei der Löslichkeit des Quarzglases nicht in Frage kommen konnte. Es war sehr schwierig, einen geeigneten Stoff zu finden, durch dessen Auflösung man den Dampfdruck des Toluols nach Wunsch erniedrigen konnte; man benutzte schließlich p-Diphenylbenzol. Es trat in allen Fällen, ausgenommen bei der weitesten Capillare ($r = 5{,}33\ \mu$) u. der konzentriertesten Lsg., stets Kondensation ein; die Dampfdruckerniedrigung ist danach mindestens 0,082 mm, ber. sind 0,009 mm. Das Ergebnis der Verss. mit W. wird also auch hier bestätigt. Schließlich wird betont, daß die Ergebnisse nicht notwendigerweise mit der thermodynam. Behandlung der Frage im Widerspruch stehen. Es handelt sich um die Wrkg. eines negativen Druckes auf die Tension einer Fl. Gezeigt ist nur, daß in Capillaren dieser negative Druck größer ist, als man bisher annahm. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2980—85. Nov. 1928. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.) KLEMM.

Victor Lombard, *Bemerkungen zu der Durchlässigkeit von Metallen gegen Gase* (*Systeme*: *Ni-N, Ni-A, Ni-He, Fe-H, Pt-H*). Über Apparatur u. Meßmethoden vgl. C. **1927**. II. 1660. Die Metalle werden in Form dünner Scheiben (0,1 bis 0,361 mm Dicke) verwendet. Es zeigt sich, daß Ni bei 500° gegen N_2 u. A. wenig, aber merklich durchlässig ist, etwa 100-mal so schwach wie gegen H_2; gegen He ist die Durchlässigkeit erheblich größer. Die Systeme Ni-H, Fe-H, Pt-H wurden eingehend untersucht u. die Resultate in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. In diesen Systemen ist die Durchlässigkeit proportional der Wurzel aus dem Gasdruck u. umgekehrt proportional der Dicke der Metallhaut. Die Abhängigkeit von der Temp. ist exponentiell. Es gilt folgende Formel: $d = k \cdot 10^{\alpha t} \cdot \sqrt{p}/h$, wobei α u. k Konstante sind, p den Gasdruck u. h die Dicke der Metallhaut bedeutet.

Für das System Ni-H erhält man folgende Werte: $d = 1{,}72 \cdot \sqrt{p}/h \cdot 10^{(0{,}005\,t-5)}$
„ „ „ Fe-H „ „ „ „ $d = 5{,}7 \cdot \sqrt{p}/h \cdot 10^{(0{,}006\,t-6)}$
„ „ „ Pt-H „ „ „ „ $d = 7{,}4 \cdot \sqrt{p}/h \cdot 10^{(0{,}005\,t-7)}$

wobei d in ccm pro Stde. u. qcm Metalloberfläche, p in mm Hg, h in mm u. t in Grad Celsius gemessen sind. Der untersuchte Temp.-Bereich ist bei Ni-H: 350—750°, Fe-H: 350—520°, Pt-H: 400—700°. (Journ. Chim. physique **25**. 587—604. 25/10. 1928. Laboratoire d'Enseignement et de Rech. de Chim. à la Sorbonne.) SCHUM.

G. H. Latham, *Die Dicke von Filmen von adsorbiertem Dampf.* II. (Fortsetzung der Abhandlung von FRAZER, PATRICK u. SMITH, C. **1927**. II. 1008.) In der früheren Unters. war festgestellt, daß mit Säure behandelte Glasoberflächen viel stärker adsorbieren als „feuerpolierte", d. h. vor der Verwendung frisch geschmolzene. Nur die letzteren können als plan betrachtet werden; die ersteren besitzen dagegen eine sehr viel größere Oberfläche. Da dieses seinerzeit nur für Toluol, eine nichtpolare Fl., festgestellt war, wurden auch 2 polare Substanzen, Acetonitril u. Nitromethan, untersucht; die Ergebnisse mit Toluol wurden nachgeprüft. Es ergab sich auch hier, daß man mit feuerpolierten Oberflächen einen scharfen Knick beim Taupunkt erhielt, bei dem Dampfdruck- u. Gasdruckkurve zusammenstoßen, d. h. im Bereich des Taupunktes war die Adsorption höchstens unimolekular (die Ablesegenauigkeit, 0,05 mm, gestattete allerdings, nicht zu entscheiden, ob diese unimol. Schicht wirklich vorhanden war). Nach der Säurebehandlung erhielt man dagegen in der Nähe des Taupunktes stark gerundete Kurven; aus der Rundung würden sich — bei Vosaussetzung einer glatten Oberfläche — adsorbierte Schichten von 30—60 Moll. berechnen. Zugabe von 0,0003 g Silica-Gel in feuerpolierte Gefäße führte zu Kurven, die denen der säurebehandelten entsprächen. Die Annahme, daß eine etwa 0,0003 g Silicagel entsprechende aufgerauhte Oberfläche gebildet sei, scheint vernünftig. — Verss. mit W.-Dampf zeigten, daß elektrolyt. dünn mit Hg überzogene Pt-Oberflächen nicht als „glatt" gelten können — die „adsorbierte" Molekülzahl wäre etwa 30; vollkommen glatt erwies sich dagegen eine mit Hg überzogene Ag-Fläche. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2987 bis 2997. Nov. 1928. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.) KLEMM.

A. Frumkin und **A. Donde**, *Hydrolytische Adsorption an Platinschwarz und Kohle.* Vff. entwickeln die Theorie für die Phänomene der hydrolyt. Adsorption. Durch Auftreten von Potentialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen charakterisierte Adsorptionserscheinungen zeichnen sich aus durch bewegliche Ionen in der einen Phase. Die Konz. der betreffenden Ionen ist maßgebend für die Größe des Potentialsprungs; die Bldg. einer dem Potentialsprung entsprechenden Grenzdoppelschicht wird von Adsorptionseffekten begleitet. Oberflächenvergrößerung eines Hg-Tropfens (feste Phase) in einer Na_2SO_4-Lsg. hat zur Folge Niederschlagen von Hg-Ionen auf der neu entstandenen Oberfläche; deren positive Aufladung bewirkt Anziehung einer äquivalenten Menge SO_4-Ionen. Resultat: Hg-Salz-Adsorption aus der Lsg. Ist die Hg-Ionenkonz. äußerst gering, so bewirkt Oberflächenvergrößerung Inlösunggehen von Hg-Ionen u. negative Aufladung der Oberfläche. Resultat: Adsorption von Na-Ionen. Der Adsorptionsprozeß besteht im Austausch von Hg- gegen Na-Ionen. Die Überlegungen werden übertragen auf den Fall der Wasserstoffelektrode als festen Phase. Die Theorie wird experimentell bestätigt: Mit Wasserstoff gesätt. Platinschwarz adsorbiert aus neutralen Salzlsgg. Kationen u. schickt H-Ionen in Lsg. Beim Einführen von geringen Mengen Platin in solfreie aktivierte Kohle erhalten Vff. ein Präparat, das in einer Luftatmosphäre ähnlich der Kohle von Bartell u. Miller (C. **1927**. II. 2271) aus neutralen Lsgg. Säure adsorbiert u. Base freiläßt, in einer Wasserstoffatmosphäre dagegen aus neutralen Lsgg. Base adsorbiert u. Säure freiläßt. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 3—8. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) Gurian.

R. Portillo, *Über das Adsorptionsvermögen einiger Aluminiumsilicate pharmazeutischer Anwendung.* Vf. untersucht an 12 verschiedenen pharmazeut. angewandten Al-Silicaten (Sil-Al, Neutralon, Ton D. A. B., Osmocaolin, Kaolin Am. Pharm.. Bolus Merck, Kaolin Poulenc, Kaylene, Collosol, Kaolan „Terrial", Kaolin Vellel, Kaolin Libros) den SiO_2- u. W.-Geh. u. das Adsorptionsvermögen für Methylenblau in Lsgg. verschiedener Konz. Das Adsorptionsvermögen steht in keiner erkennbaren einfachen Beziehung zum SiO_2- u. W.-Geh. Nach Entwässerung zeigen alle Proben ziemlich das gleiche Adsorptionsvermögen. Vf. vermutet jedoch einen deutlicheren Zusammenhang mit dem Dispersitätsgrad der verschiedenen Präparate. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 271—86. 1928. Madrid, Lab. de Invest. Fís.) R. K. Müller.

B. Anorganische Chemie.

A. Hornig, *Zur Kenntnis des Zerfalls von Trithionatlösungen. Trithionat*lsgg. zerfallen hydrolyt. primär nach $S_3O_6'' + H_2O \longrightarrow SO_4'' + S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$. Sulfat ist ohne weiteres nachweisbar. *Thiosulfat* kann man fassen, wenn man die Wrkg. der entstehenden H-Ionen zurückdrängt. Das gelingt durch Anwendung von Cupriacetat. Setzt man einer k. gesätt. Lsg. dieses Salzes soviel K-Trithionat zu, daß die Fl. in bezug auf Trithionat 0,2—0,3-fach molar ist, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemp. im Dunkeln gelbe monokline Prismen des Kaliumcuprothiosulfats, $K_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ aus. Daneben zeigen sich noch gelbe dünne Nadeln. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 423—24. 17/11. 1928. Dresden, Techn. Hochsch., Anorg.-chem. Lab.) Bloch.

A. Sanfourche und **L. Rondier**, *Die Zersetzungstension von nitrose Verbindungen enthaltender Schwefelsäure.* Es wurde die Zersetzungsspannung von H_2SO_4, welche salpetrige Säure enthält (Sulfonitreux, *Nitrosulfonsäure, Nitrosylschwefelsäure*), sowie solcher H_2SO_4, welche Salpetersäure enthält (Sulfonitrique), u. solcher welche N_2 in diesen beiden Formen enthält, nach der dynam. Methode unter Anwendung der colorimetr. Best.-Verff. gemessen, bei Konzz. der Säure, wie sie im Kammerverf. eine wichtige Rolle spielen (65,6, 60, 57, 52° u. 45 g Bé. mit N_2-Gehh. von 0,005—43 g). Die Zersetzungsspannung der Nitrosulfonsäure SO_4HNO wächst in dem Maße, wie die Konz. der Säure sinkt, die Temp. steigt u. der Nitrosogeh. zunimmt. Die Änderung der Tension erfolgt rasch, besonders für Konzz. der Säure um 70% herum. Bei salpetersäurehaltiger H_2SO_4 ändert sich die Tension nicht in gleicher Weise; sie wächst zuerst, wenn die Konz. der H_2SO_4 sinkt, geht über ein Maximum bei Säure von 60° Bé. (78% H_2SO_4) u. nimmt dann ab, wenn die Konz. abnimmt. Bei Geh. an beiden Formen des Stickstoffs ist die Zersetzungsspannung bedeutend größer, in schwacher Säure doppelt, in starker aber bis 300-mal so groß, als die Summe ergeben würde. Das zeigt, daß die gebildete N_2-Verb. zum größten Teil das flüchtige Stickstoffperoxyd, entstanden

nach $SO_4HNO + NO_3H \rightleftharpoons SO_4H_2 + N_2O_4$ ist. Das unterschiedliche Verh. von salpetriger u. von Salpetersäure enthaltender H_2SO_4 hat darin seinen Grund, daß HNO_3 als einfache Lsg. vorliegt, salpetrige Säure dagegen als Verb., mit der Möglichkeit, in wenig konz. Säure unbeständige Lsgg. zu bilden. — Für die Technik ergibt sich, daß ein sehr geringer Prozentsatz HNO_3 in der H_2SO_4 genügt, um die Nitrosonitratzers. bedeutend zu steigern, also salpetrige Säure zu verlieren. In einer 60 er (Gay-Lussac) Säure genügen weniger als 2% HNO_3, um die N_2O_3-Tension auf das 7- bis 10-fache zu erhöhen. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 815—26. 1928. Lab. de Saint-Gobain.) Bloch.

H. P. Cady und **Harry Unangst Beecher**, *Eine Bestimmung des Atomgewichts von in Fergusonit eingeschlossenem Stickstoff.* Auf Grund des Befundes von Hillebrand (U. S. Geo. Sur. Bull. **78** [1891]. 43), der in norweg. Uraniniten ein ziemlich konstantes Verhältnis von okkludiertem N zu UO_2 von ca. 0,0255 fand, suchten Vff. nach einem Zusammenhang zwischen dem Ursprung des N zu den anderen vorhandenen Elementen. Bei Prüfung des period. Systems ergab sich eine mögliche Beziehung zwischen K u. N, bei deren Ordnungszahlen die Differenz 12 u. bei den At.-Geww. ca. 25 ist (während 6 α-Strahlenumwandlungen nur einem At.-Gew.-Unterschied von 24 entsprechen). Demzufolge bestimmten Vff. das At.-Gew. von N (als NH_4Cl) aus *Fergusonit* aus Arendal in Norwegen in der Annahme, vielleicht ein N-Isotopes vom At.-Gew. 15 zu finden. Das „norweg." NH_4Cl ergab aber nur ein um 0,02% größeres At.-Gew. des N als die Kontrollprobe, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Mittels des App. von Hillebrand (l. c.) extrahierten Vff. das Gas aus einigen N-haltigen Mineralien, bei denen der N von radioakt. Ursprung sein konnte, nämlich aus *Samarskit* u. mehreren Arten von Fergusonit u. *Uraninit*. Zur Fixierung des N in dem Gas diente das Verf. von Maquenne (Compt. rend. Acad. Sciences **121** [1895]. 1147) mit der Abänderung, daß der Stickstoff statt durch erhitztes CaO + Mg durch erhitztes Ca absorbiert wurde. (Science **68**. 594—96. 14/12. 1928. Kansas, Univ.) Behrle.

Richard Lorenz und **James Woolcock**, *Zur Kenntnis der Zersetzungsdrucke von Nitriden.* Auf den Zersetzungsdruck eines *Nitrides* ist die Menge des vom Element absorbierten N_2 oder das Mengenverhältnis des Nitrides zum Element ohne Einfluß, solange Element u. Nitrid diskrete feste Phasen bilden. Tritt Mischkrystallbldg. ein, so ist das System nicht univariant, sondern bivariant. Solche Fälle behandelte Shukow (C. **1910**. I. 1220) in einer meist unbeachtet gebliebenen Arbeit. Er erhitzte das Metall (Al, Cr u. Mn) in einem mit Manometer verbundenen Porzellanrohr, ließ aus einer Gasbürette eine bestimmte Menge N_2 ein u. beobachtete den Gleichgewichtsdruck; dann ließ er eine weitere Gasmenge ein u. bestimmte abermals den Gleichgewichtsdruck. Seine Methode, die im Ofen befindliche Menge Gas empir. zu ermitteln, wonach der Zersetzungsdruck als Funktion der Menge des absorbierten N_2 graph. aufgetragen werden kann, benutzten auch die Vff. Sie erhitzen das Nitrid bzw. Element (*Ti*, *Ta*, *Mo*, *Zr* u. *B*) in einem elektr. Kurzschluß-Vakuumofen, nachdem die zwei größten Schwierigkeiten bei Gebrauch eines solchen Ofens, Gasabgabe aus dem Heizkörper u. Schwankungen in der Netzspannung, unschädlich gemacht werden konnten. Die quantitative Unters. der Einw. von N_2 auf Ti, Ta u. Mo ergab nur negative Resultate; Mo absorbierte zwischen 750 u. 1800° nicht merklich N_2. Das Nitrid des Zr war stark verunreinigt. Bei *Bornitrid* wurden die Zersetzungsdrucke zwischen 1695 u. 2045° gemessen; die Resultate sind reversibel, reproduzierbar u. liefern eine annähernd gerade Linie beim Auftragen von log p gegen $1/T$. Die daraus berechnete Bildungswärme pro Mol. *BN* beträgt 28 100 cal. Der N_2-Druck im Gleichgewicht mit Körpern, die *U* u. N_2 enthalten, nimmt mit zunehmendem N_2-Geh. kontinuierlich zu. U verhält sich also wie Mn u. Cr. Die Bedingungen, U_5N_4 u. U_5N_2 zu erhalten, werden angegeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 289—304. 17/11. 1928. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) Bloch.

William Albert Noyes, *Die gegenseitige Einwirkung von Stickstofftrichlorid und Stickoxyd. Reaktionen von Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl.* Vf. weist am Anfang darauf hin, daß die verschiedenen Bindungszustände — polare Valenz, Ko-Valenz, semipolare Valenz — scharf u. definitiv verschieden sind, daß aber Ko-Valenzen, wenn ein elektr. Moment vorhanden ist, „potentiell polar" sein können, d. h. leicht in die Ionenform übergehen. Die meisten Rkk. von Elementen niedrigen Atomgewichts bei gewöhnlicher Temp. scheinen in Wirklichkeit Ionencharakter zu haben; nur für einige Verbb. sind ungerade Elektronenzahlen u. Rkk. von anderem

Typus anzunehmen. Besonders interessant erscheint Vf. die Rk. zwischen $\cdot\ddot{N}::\ddot{O}:$, mit ungerader Elektronenzahl, u. $:\ddot{Cl}:\ddot{N}:\ddot{Cl}:$, einer endothermen Verb. mit „potentiell“ $\ddot{:}\ddot{Cl}:\ddot{}$ positivem Chlor. Untersucht wird diese bei 0, —20 u. —80° in einem $CHCl_3/CCl_4$-Gemisch u. bei —130 bis —140° in Petroläther. Die Darst. der NCl_3-Lsg., die Durchführung der Verss. u. die Fraktionierung u. Analyse der Rk.-Prodd. wird ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Bei 0° wird NCl_3 katalyt. (durch NO oder NOCl) zu $N_2 + 3\,Cl_2$ zers. 2. Bei —20° wird etwa $^1/_4$ des NCl_3 in $N_2O + Cl_2$ umgewandelt; NOCl wird nur wenig gefunden, offenbar reagiert es mit NCl_3 unter Bldg. von $N_2O + 2\,Cl_2$. 3. Bei —80° geht der Vorgang im wesentlichen gemäß:

$$NCl_3 + 2\,NO = N_2O + NOCl + Cl_2.$$

Vf. vermutet dabei intermediäre Bldg. von NCl_2, konnte dieses aber nicht isolieren. 4. Bei —130 bis —140° gilt: $NCl_3 + NO = N_2O + {}^3/_2\,Cl_2$. Die Annahme, daß für diesen Rk.-Verlauf eine katalyt. Beschleunigung der Rk.:

$$NCl_3 + NOCl = N_2O + 2\,Cl_2$$

durch HCl — gebildet aus Petroläther + NCl_3 — eine wichtige Rolle spielt, wurde durch besondere Verss. bestätigt, bei denen bei —80° diese Katalyse bei Zugabe von HCl ebenfalls gefunden wurde. 5. Schließlich gibt Vf. die Gründe an, die ihn zur Annahme der Struktur $:\overset{-}{\ddot{O}}:\overset{+}{N}:::N:$ für N_2O (mit einer semipolaren Bindung) führen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2902—10. Nov. 1928. Urbana [Illinois], Univ.) Klemm.

Lancelot Salisbury Bagster, *Die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Schwefelwasserstoff.* Vf. untersucht die Rk.-Prodd. 1. beim Einleiten von gemessenen Voll. *NO* in *H_2S*-Lsgg.; 2. bei der Einw. von H_2S auf *NH_4NO_2*-Lsg. — 1. Bei Überschuß von HNO_2 u. geringer H_2S-Konz. entstehen hauptsächlich NO u. etwas N_2O; bei Überschuß von H_2S u. sehr kleiner HNO_2-Konz. findet in saurer Lsg. fast ganz Red. zu NH_3 u. NH_2OH statt, ohne Zusatz von HCl überwiegt NH_3. Außer wenn viel überschüssige HNO_2 zugegen u. die H_2S-Konz. gering ist, wird der größere Teil des H_2S zu S oxydiert bei nur relativ geringer Bldg. von SO_3. Auch bei Zusatz einer ziemlich konz. HNO_2-Lsg. zu einer ziemlich konz. H_2S-Lsg. überwiegt S. — 2. Beim Einleiten von H_2S in $^1/_{20}$-n. NH_4NO_2-Lsg. findet allmähliche Red. des Nitrits hauptsächlich, aber nicht ausschließlich zu NH_3 statt. Die Langsamkeit der Rk. im Vergleich zu der sehr schnellen Oxydation mit freier HNO_2 weist darauf hin, daß die durch Hydrolyse entstandene HNO_2 u. nicht das Nitrition der wirksame Bestandteil ist. Die mit H_2S gesätt. Lsgg. zeigen schwach saure Rk., die mit Zunahme des $(NH_4)_2S$ abnimmt. Bei Zusatz von $(NH_4)_2S$ ist die Rk. anfangs langsamer als in Abwesenheit von $(NH_4)_2S$ u. wird später erheblich schneller, wobei sich Polysulfid bildet. Bei Zusatz von $(NH_4)_2S$ u. S ist die Rk. von Anfang an rasch. Die geringe Geschwindigkeit in Ggw. von viel $(NH_4)_2S$ beruht wahrscheinlich auf einer Herabsetzung der HNO_2-Konz. infolge Abnahme der $[H^\cdot]$. Polysulfid ist weniger hydrolysiert u. stärker dissoziiert als Sulfid; die Menge von HS_x'-Ionen ist viel größer als die Menge von HS'-Ionen in Abwesenheit von S, so daß infolge Erhöhung der Konz. des reduzierenden Ions die Rk.-Geschwindigkeit steigt. — Vf. nimmt folgenden Mechanismus der Rk. zwischen H_2S u. HNO_2 an: Bei erheblicher HNO_2-Konz. finden die Rkk. 1. $3\,HNO_2 + S'' \longrightarrow 3\,HNO + SO_3 + 3\,H_2O$ u. 2. $HNO_2 + S'' \longrightarrow HNO + S + H_2O$ statt; NO bzw. N_2O u. N_2 entstehen durch Rk. zwischen HNO u. HNO_2 bzw. durch direkte Zers. von HNO, etwas N_2O u. N_2 bilden sich vielleicht auch als sekundäre Prodd. von Rk. 3. Bei geringerer HNO_2-Konz. u. großer H_2S-Konz.: 3. $HNO_2 + 2\,S'' \longrightarrow NH_2OH + 2\,S + H_2O$ u. 4. $HNO_2 + 3S'' \rightarrow NH_3 + 2\,H_2O + 3\,S$, dabei vielleicht weitere Bldg. von N_2O u. N_2 durch Rk. zwischen HNO_2 u. NH_2OH. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2631—43. Okt. Brisbane, Univ. of Queensland.) Krüger.

G. Bredig, A. Koenig und **O. H. Wagner**, *Über die Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Ammoniak in elektrischen Entladungen.* Zu dem Ref. C. **1928**. II. 631 ist nachzutragen: Verss. mit Glimmentladung im *Siemensrohr* ergaben mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit steigende Ausbeuten (bis 13,5% des versetzten NH_3). Jedoch war die absol. Menge gering — maximal 7,5 mg in 70 Min.; bei langsamer Strömung wird das entstandene Hydrazin durch die Entladung wieder prakt. quantitativ zerstört. Mit einem stark gekühlten *Lichtbogen* unter vermindertem Druck ergaben sich wesentliche höhere Ausbeuten, sowohl bei Benutzung von Wechsel-, wie von Gleichstrom. Besonders günstig erwies sich kleine elektr. Leistungsdichte u. hohe

Gasströmungsgeschwindigkeit. In diesem Falle zeigt das Spektrum des Lichtbogens außer einem schwachen kontinuierlichen Grund nur die beiden gelbgrünen sogenannten Schusterbanden bei 5635 u. 5670 Å (vgl. Kneser, C. **1926**. II. 164); ihr Vorherrschen kann als Kriterium für einen Betrieb mit guter Ausbeute dienen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 211—23. Dez. 1928. Karlsruhe, Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochsch.) Klemm.

Chs. Leu, *Entfernung und Bestimmung des Argonstickstoffs.* Die vorgeschlagene Fixierung des Argonstickstoffs mittels Mg oder Ca gibt unbefriedigende Resultate, Sie gelingt bei einem N_2-Geh. von 1—5% mittels eines Gemenges von Mg u. Na in Ggw. von frisch geglühtem Kalk. Man leitet das Gasgemisch (3—4 l je Stde.) durch zwei elektr. (mittels Nichrom) auf 850—870° erhitzte Stahlröhren von 2 cm Durchmesser u. je 25 cm Länge, die gefüllt sind mit durch Kalk aktiviertem Mg (Späne), dem 5% fein verteiltes Na beigemischt ist, verbindet nach dem Erkalten mit einem Lungeschen Absorptionsapp., der H_2SO_4 enthält u. schickt $1^1/_2$ Stde. lang mit W.-Dampf gesätt. Luft von 60—80° durch. Das entwickelte NH_3 enthält 98% des N_2, im Ar verbleiben nicht mehr als 2—6/10 000 N_2. Nimmt man mehr Öfen, kann der Geh. auf 2/10 000 herabgedrückt werden. (Helv. chim. Acta **11**. 761—63. 1/10. 1928. Lausanne, Univ., Lab. f. anorg. Ch.) Bloch.

Arthur Rosenheim und **Heinz Zilg**, *Über die Molekulargröße und Konstitution der Unterphosphorsäure.* Die Messung der Kp.-Erhöhung in organ. Lösungsmm. hatte für die Ester der Unterphosphorsäure zur Mol.-Größe Alk_2PO_3 geführt (Rosenheim u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**. 2009. 1910), während Cornec (Compt. rend. Acad. Sciences **150** [1910]. 108) für wss. Lsgg. von Unterphosphorsäure die Formel $H_4P_2O_6$ fand. Diese Mol.-Größe konnten Vff. jetzt durch Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit von $H_4P_2O_6$ in H_3PO_3 u. H_3PO_4 unter dem Einfluß von H^+-Ionen ($^1/_1$- u. $^1/_2$-n. H_2SO_4 bei 60° bzw. $^1/_2$- u. $^1/_4$-n. H_2SO_4 bei 100°) bestätigen, denn die Rk. verläuft monomolekular; der Formel H_2PO_3 würde bimolekulare Rk. entsprechen. Eine Übersicht über die verschiedenen Bildungsweisen zeigte, daß die Auffassung, $H_4P_2O_6$ enthalte drei- u. fünfwertigen P (wie Salzer, ihr Entdecker, dies schließlich annahm), in keiner Beziehung gestützt wird, sondern daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit als ein Deriv. des P (IV) aufzufassen ist. Man könnte folgende zweikernige Koordinationsformel $[O_3P \ldots PO_3]H_4$ in Betracht ziehen, während die Ester — wie auch sonst vielfach — eine andere Konst. haben dürften als die Säure. Ist die genannte Formel richtig, dann sollten Analogien zwischen der Unterphosphorsäure u. der Pyrophorsäure $[O_3P—O—PO_3]H_4$ bestehen; in einzelnen Fällen sind die Salze auch analog bzw. isomorph; im allgemeinen besteht jedoch keine vollständige Analogie. — Neu hergestellt wurden: $Na_4P_2O_6 \cdot 1{,}5\,H_2O$ (bildet sich bei 74,6° aus dem bereits bekannten Dekahydrat), sowie $Na_2(NH_4)_2P_2O_6 \cdot 7\,H_2O$, sowie folgende Komplexsalze: $(NH_4) \cdot [CrP_2O_6] \cdot 5\,H_2O$; $(NH_4)_2 \cdot [CuP_2O_6] \cdot 4\,H_2O$ u. $Na_2[NiP_2O_6] \cdot 12\,H_2O$. Einzelheiten über die Darst. dieser Salze u. die entsprechenden Salze von $H_4P_2O_7$ im Original. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 12—21. Dez. 1928. Berlin N, Wissenschaftl. Chem. Lab.) Klemm.

René Cordebas, *Der krystallinische Graphit und seine capillaren Eigenschaften.* Die Oberflächenkräfte des krystallin. Graphits gehören zu seinen wichtigsten Eigg.; sie finden neuerdings Anwendung in der Wissenschaft u. besonders in der Industrie. Der Vf. behandelt eingehend die Verwendung bei der Flotation mit Öl, den kolloidalen Graphit, die Schmierfähigkeit, die präcipitierende Wrkg. auf l. Körper, die Wrkg. auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten u. als Kesselsteinentfernungsmittel. Eingehend behandelt er das System *Graphit-W.* u. die Erniedrigung des F. von W. durch Graphit. (Chim. et Ind. **20**. 223—30. 1928.) Bloch.

Arnold Cousen und **William Ernest Stephen Turner**, *Die Dichte von glasiger Borsäure und das Atomgewicht des Bors.* D. von reiner geschmolzener B_2O_3 bei 18—25° 1,844 (Mittelwert pyknometr. 1,8444, nach der Schwebemethode 1,8439); die niedrigeren Werte von Briscoe, Robinson u. Stephenson (C. **1926**. I. 2312) sind erstens auf zu rasche Abkühlung der Perlen (die beschriebene Prüfung auf Spannungsfreiheit ist ungenügend), in geringerem Grade auch auf zu niedrige Schmelztemp. zurückzuführen. Bei 1000° wird wahrscheinlich noch etwas W. zurückgehalten. Beim Abschrecken spielt auch die Perlengröße wegen ihres Einflusses auf die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle. Die von Briscoe, Robinson u. Stephenson aus den D.-Messungen an B_2O_3 gezogenen Schlüsse auf die Verschiedenheit des At.-Gew. von *B* verschiedenen

Ursprungs sind daher nicht beweisend. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2654—57. Okt. Sheffield, Univ.) Krüger.

Georg-Maria Schwab und **Franz Seuferling**, *Zur Frage der Wasserstoffaktivierung in der stillen elektrischen Entladung.* Die Frage nach dem, zunächst von verschiedener Seite angekündigten, dann bezweifelten, Auftreten einer akt. H-Modifikation bei Entladungen unter Atmosphärendruck (im Ozonisator) wird von Vff. wieder experimentell angegriffen. Paneth, Clever u. Peters (C. **1927**. I. 2977) haben zuletzt nachgewiesen, daß die Schwefelprobe auf akt. H im untersuchten Fall deshalb unzuverlässig ist, weil unter dem Einfluß stiller elektr. Entaldungen aus Glas H_2S freigemacht wird. Die Vff. prüften daher andere Methoden zum Nachweis von akt. H (WO_3, MoO_3, CdS, $HgCl_2$, CdJ, Dipyridil) fanden aber außer mit WO_3 keine merklichen Verfärbungen (WO_3 soll aber auch mit H_2S Farbrk. ergeben). Vff. hielten alle diese Rkk. für nicht empfindlich genug u. kehrten zu dem H_2S-Nachweis zurück, ersetzten aber die qual. Analyse durch quant. Best. des H_2S. Es wurde die H_2S-Menge in dem aus dem Ozonisator strömenden H_2 einmal ohne S-Vorlage (also nur das aus Glas usw. freigemachte H_2S), ein anderes mal mit S-Vorlage (also unter Berücksichtigung des durch eine Rk. zwischen akt. H u. festem S entstandenen H_2S) nach einer Mikromethode bestimmt. (Kondensation in fl. Luft, Abpumpen der unkondensierten Gase, Wiederverdampfen u. Messung des Volumens). Es ergab sich eine bedeutende Zunahme der H_2S-Menge im zweiten Fall. Die Vff. glauben aus diesem Ergebnis schließen zu dürfen, daß die Bldg. einer akt. H-Modifikation (vielleicht des gewöhnlichen atomaren H) bei stillen Entladungen tatsächlich stattfindet. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 654—57. Sept. 1928. Würzburg.) Rabinowitsch.

William C. Bray und **Robert S. Livingston**, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von Wasserstoffsuperoxyd durch Brom und ihre Beziehung zur katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in einer Brom-Bromid-Lösung.* (Vgl. C. **1924**. I. 19. 1644.) Es wird ein App. u. eine Methode zur Messung von Rk.-Geschwindigkeiten mit Halbzeiten von der Größenordnung einer Sek. beschrieben. Die Messungen der Geschwindigkeit der Oxydation von H_2O_2 durch Br_2 zeigen, daß die Rk. auch in Lsgg., in denen die Konz. von Säure u. Bromid gering ist, nach der Gleichung $-d\,[H_2O_2]/d\,t = \chi_2\,[H_2O_2]\,[Br_2]/[H^{\cdot}]\,[Br^{\prime}]\cdot\gamma^2_{HBr}$ verläuft. Bei 25° bzw. 35° hat χ_2 die Werte 0,018 bzw. 0,043, wenn die Konzz. in Mol./l u. die Zeit in Min. ausgedrückt wird. Diese Gleichung u. der Wert von χ_2 bei 25° steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen über die katalyt. Zers. von H_2O_2 in einer Brom-Bromid-Lsg. (vgl. l. c.). Die Ergebnisse bei 0° von Balint (Dissertation, Univ. Budapest, 1910), die von den Vff. summar. wiedergegeben werden, sprechen ebenfalls für die genannte Gleichung u. ergeben unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten der HBr für χ_2 den Wert 0,00062. Die Ansicht von Christiansen (C. **1926**. I. 564. **1928**. I. 466), daß das Hypobromition eine wesentliche Rolle bei der Red. des Broms durch H_2O_2 spielt, wird als unbefriedigend zurückgewiesen, vielmehr steht der von den Vff. früher vorgeschlagene Mechanismus, in dem die unterbromige Säure eine wesentliche Rolle spielt, mit den experimentellen Daten im Einklang. — H_2O_2 wurde jodometr. in schwach schwefelsaurer Lsg. bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1654—65. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) E. Josephy.

Laurence L. Quill, **Pierce W. Selwood** und **B. S. Hopkins**, *Beobachtungen an seltenen Erden.* XXX. *Studien über die Absorptionsspektren.* (26. vgl. C. **1928**. I. 2070.) Vff. untersuchen den Einfluß, den verschiedene Zusätze auf die Absorptionsspektren von wss. Nd-, Pr-, Sm- u. Er-Salzlsgg. haben. Es zeigen sich Änderungen in der Lage, Breite, Intensität u. Verwaschenheit der einzelnen Banden. Untersucht wurde der Einfluß von HNO_3 (1), HCl (2), $MgNO_3$ (3) u. anderen seltenen Erden (4). (1) u. (2) üben bei Nd-Salzen nicht den gleichen Einfluß aus. (3) ähnelt in seiner Wrkg. (1), wirkt aber stärker; (4) hat ähnlichen Einfluß wie (3). Das Beersche Gesetz gilt — entgegen dem Befund verschiedener Forscher — nicht; in konz. Lsgg. zeigen sich gegenüber verd. dieselben Änderungen wie durch HNO_3. Die im einzelnen gefundenen Abweichungen bei den verschiedenen Erden müssen an Hand der Spektrogramme im Original nachgesehen werden. — Die qualitative Analyse von Lsgg. der seltenen Erden sollte, namentlich für eine in geringer Menge vorkommende Erde bei Ggw. von viel anderen Zusätzen, nur mit äußerster Vorsicht benutzt werden; quantitative Beststs. erscheinen bei Ggw. von anderen Erden nicht durchführbar. Die Schlüsse, die Harris u. Hopkins (C. **1926**. II. 872) bei der Konzentrierung des Il gezogen haben, scheinen aber hierdurch nicht berührt, da Veränderungen derart, wie sie dort

beobachtet worden waren, im Laufe der vorliegenden Unters. niemals auftreten. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2929—37. Nov. 1928. Urbana [Ill.], Univ.) Klemm.

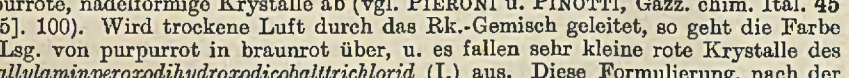
H. v. Wartenberg, H. Linde und **R. Jung**, *Schmelzdiagramm höchstfeuerfester Oxyde.* (Vgl. v. Wartenberg, Möhl, C. **1928**. I. 480.) Die Vff. konstruierten einen *Gebläseofen*, der ZrO_2-Röhren von etwa 20 cm Länge u. 2 cm Weite auf etwa 12 cm gleichmäßig bis 2600° zu heizen gestattet. Als Brennstoff dient durch O_2 verstäubtes Petroleum (Temp. der Flamme 2970°). Material für den gesamten Ofen bis auf den äußeren Mantel — aber auch für die Wärmeisolation — ist mit Stärkekleister gemischtes ZrO_2. Der Ofen besteht aus einem oben u. unten offenen Rohr, die Wände sind aus ZrO_2, Korkpulver u. Stärkekleister gestampfte Ringe, die Gase strömen durch Zirkonröhren ein u. aus. Das Ganze befindet sich in durchlochten Schamottezylindern oder Blumentöpfen u. ist mit grobem aber reinem Zirkonpulver umschüttet. Petroleum- u. O_2-Verbrauch u. Länge des mittels Düse eingestäubten Petroleumstrahls sind durch Berechnungen u. Verss. festgestellt, die Ofenbilanzen gemessen. Ein unter 45° aufgestellter polierter Stahlspiegel wirft das Bild des glühenden Schmelzstäbchens in ein Mikropyrometer nach v. Wartenberg. Die Versuchsstäbchen sind aus mit passenden Bindemitteln verklebten Pulvern gerollt u. an ZrO_2-Stäbchen mit ZrO_2-Kleister angeklebt, naß in Form eines rechtwinkligen Häkchens gebogen, wobei deutlich das Erweichen durch Verbiegung u. das Schmelzen durch kugelförmige Verdickung beobachtet wird. Wie bei jeder bloß opt. Methode kann ein vollständiges Schmelzdiagramm nicht aufgestellt werden. — Messungen an dem bekannten System CaO-Al_2O_3 stimmten mit den Angaben von Shepherd u. Rankin (C. **1909**. II. 1790) fast überein (F. des reinen A_2lO_3 gefunden 2055 statt 2050°). — Untersucht wurden *ZrO_2-Al_2O_3*-Gemische aus bei 2000° vorgeglühtem ZrO_2 u. geschmolzenem Al_2O_3 (Veral weiß), die mit Bakelit geformt u. bei 1700° vorgebrannt waren. Es wurden keine Anzeichen für Bldg. eines Ortho- oder Metazirkonates gefunden. Auch die mkr. Prüfung von Schmelzproben erwies nur Korund- oder Zirkonkrystalle in eutekt. Grundmasse eingebettet, aber keine Anzeichen für eine Verb. — Röhren mit 10% Al_2O_3, bei deren Brennen bei 2200° merkwürdigerweise Blasenbldg. u. Aufschäumen eintrat, hielten kalt ein Vakuum von 20 mm Hg etwa 10 Min. lang. — *CaO-ZrO_2*-Gemische, mit Bakelitlack gedichtet, zeigen bei 60% ZrO_2 ein einheitliches, bei 2230° schmelzendes Eutektikum, ein zweites anscheinend bei 2380° schmelzend. Dazwischen liegt wohl eine Verb. mit 60—70% ZrO_2 (Metaverb. $CaO \cdot ZrO_2$ mit 69% ZrO_2 ?), die vermutlich beim Schmelzen zerfällt. Die Orthoverb. $2\,CaO \cdot ZrO_2$ existiert fraglos nicht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 349—62. 17/11. 1928. Danzig, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Inst.) Bloch.

Fritz Ephraim und **Wilfried Ritter**, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Alkalichromichloride und über Chromiake, die mehr als sechs Molekeln Ammoniak enthalten.* A. Die Einw. von *NH_3* auf *Kalium-* oder *Ammoniumchromichlorid*, $Me_2[CrCl_5(H_2O)]$, Me = K oder NH_4, könnte führen zu Ammoniakaten von Doppelsalzen, die selten sind — die Vff. hegen Zweifel bzgl. der Existenz der von Spacu (C. **1922**. III. 1045; **1924**. I. 1650; **1925**. I. 2435 u. a. m.) angegebenen Beispiele solcher — oder zu Aquoammoniakaten, d. h. Verbb., die gleichzeitig W. u. NH_3 enthalten. Mit gasförmigem NH_3 ließ sich die Rk. so leiten, daß *Hydroxopentamminchromichlorid*, $[Cr(NH_3)_5(OH)]Cl_2$, entstand, das bei weiterer Verarbeitung sowohl in Purpureosalz $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, z. B. beim Aufkochen mit HCl in rotes *Purpureochlorid*, als auch in *Roseosalz*, z. B. mit konz. HNO_3 in das *Nitrat* $[Cr(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$, verwandelt werden kann. Die Bldg. von Chloroaquotetraminchlorid konnte mit gasförmigem NH_3 nicht nachgewiesen werden. Dieser Reaktionsverlauf — zunächst Bldg. der Hydroxoverb., nicht etwa eines Roseosalzes — wurde festgestellt durch das Studium der Einw. von NH_3 auf Chromiake bei tiefer Temp. (siehe unten), wo die Additionsfähigkeit vergrößert ist. Roseosalze nehmen bei tiefer Temp. noch NH_3 auf, Hydroxosalze nicht. Infolge der ungenügenden NH_3-Aufnahme ist die Ggw. der Roseosalze im trocknen NH_3-Anlagerungsprod. auszuschließen. Bei Verwendung von fl. NH_3 erhält man die gleichen Prodd., beim Verdunsten desselben krystallisiert NH_4Cl aus; das ist wichtig, denn es zeigt, daß auch in diesem Fall ein Ammoniakat des Doppelsalzes nicht existiert. Primäre Bldg. von Roseosalz ist auch deswegen ausgeschlossen, weil aus Roseosalz u. NH_3 Hydroxosalz nicht dargestellt werden konnte. Die allererste Rk. bei Einw. von NH_3 auf das Doppelsalz dürfte die Bldg. einer den betreffenden Verbb. des Ir, Pt u. W analogen *Pentachlorohydroxoverb.* $(NH_4)_3[CrCl_5(OH)]$ sein, welche bei weiterer Verdrängung des Cl durch NH_3 sich in Hydroxopentamminchlorid verwandelt. Aus diesem entstehen, wie oben angegeben, Roseo- u. Purpureosalze.

B. Chromiake mit hohem NH_3-Gehalt. Chromiake nehmen bei tiefer Temp. reichlich NH_3 auf ähnlich den Kobaltiaken, Harnstoffchromisalze absorbieren z. B. 12 Moll. NH_3. Die Cr-Verbb. halten das NH_3 fester als die entsprechenden Co-Verbb. — Von *Luteochromisalzen*, $[Cr(NH_3)_6]X_3$, addiert das Bromid bei Zimmertemp. kein NH_3, in einer Eiskochsalzmischung dagegen 3 Moll.; beim Erwärmen erfolgt NH_3-Abspaltung; ein Abbaupunkt bei 2,6° zeigt ein Monammin an, ein zweiter bei 28,5° Zerfall des Monammins, der sich aber über eine Reihe fester Lsgg. bis 45° hinzieht. — Das Nitrat addiert bei Zimmertemp. etwa 2, in der Kältemischung 3,5 Moll. NH_3; die Verb. zers. sich bei steigender Temp. kontinuierlich. — *Roseochromisalze*, $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]X_3$; das Nitrat gibt mit NH_3 bei Zimmertemp. ein bräunlich violettes Salz u. addiert in der Kältemischung weitere 5 Moll. NH_3; bei 10° ist das gesamte NH_3 entwichen, zurück bleibt nicht mehr Reseo-, sondern Nitratosalz. Das Chlorid addiert in der Kältemischung 7,5 Moll. NH_3; beim Abbau zeigt sich bei 4 Moll. NH_3 ein ausgeprägter Knickpunkt. — Bromid; bei Zimmertemp. Aufnahme von 3, in der Kältemischung von fast 12 Moll. NH_3. — Chloro- u. Bromopurpureosalze addieren kein NH_3. — *Xanthochromisalze*; das Nitrat $[Cr(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ nimmt bei —24° 2 Moll. NH_3 auf. — *Rhodanatopentamminsalze*, $[Cr(NH_3)_5CNS]X_2$; Nitrat u. Bromid addieren kein NH_3; das Jodid in der Kältemischung 3 Moll., der Abbau erfolgt durchaus über feste Lsgg. — Das Rhodanid nimmt in der Kältemischung 2 Moll. NH_3 auf. — *Hydroxopentamminchlorid* (siehe oben) lagert kein NH_3 an. — *Hexaharnstoffchromisalze* $[Cr(CO(NH_2)_2)_6]X_3$, addieren unter starker Volumvergrößerung u. Aufhellung der grünen Farbe; das Chlorid bei Zimmertemp. 0, in der Kältemischung 8 Moll., das Bromid in der Kältemischung 12 Moll. NH_3; ebenso das Jodid; Zerfallspunkt dieses Dodekammins 3,5°. In der Reihe Chlorid ⟶ Bromid ⟶ Jodid zeigt sich eine Zunahme des Zerfallspunktes. *Harnstoff* selbst vermag im Verhältnis 1 Mol.: 1 Mol. NH_3 zu binden; bei —4,2° entweicht dieses wieder.

C. Die *Darst. von Roseo- u. Purpureochromiaken* in größeren Mengen gelingt mittels Diversscher Lsg. (einer Auflösung von NH_4NO_3 in fl. NH_3). Zur Darst. von Roseosalz sättigt man 80 g NH_4NO_3 unter Eiskühlung mit NH_3, trägt unter Vorsicht gepulvertes Ammoniumchromichlorid ein, bis die Mischung ziemlich fest geworden ist (etwa 65 g), schaufelt die teigige Masse aus dem Gefäß, verreibt die zerkleinerte Masse mit 15 g HNO_3 D. 1,4, saugt ab, löst den auf Ton getrockneten Rückstand portionenweise in warmem W., filtriert u. fällt mit konz. HNO_3. Purpureosalz ist im Filtratrückstand vom Roseosalz vorhanden u. kann aus diesem nach den bekannten Verff. erhalten werden. Es kann auch vom *Kaliumchromichlorid* ausgegangen werden, welches man zweckmäßig aus einer salzsauren Lsg. von K_2CrO_4 (oder $K_2Cr_2O_7 + KCl$) mit A. u. nachherigem Eindampfen gewinnt. — Trägt man in eine analog der Diversschen Lsg. aus festem *Ammoniumrhodanid* u. NH_3 bei 0° erhaltene Fl. bei 0° gepulvertes wasserfreies Chromichlorid ein, so erhält man nach mehreren Tagen rote Krystalle von *Dirhodanatotetramminchromichlorid*, $[Cr(NH_3)_4(CNS)_2]Cl$, das aus zuerst gebildetem Dichlorotetramminchromichlorid, $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$, entstanden ist. (Helv. chim. Acta **11**. 848—64. 1/10. 1928. Bern, Univ., Anorgan. Lab.) Bloch.

William Ralph Bucknall und **William Wardlaw**, *Kobaltallylamine: die angebliche Koordinationszahl 8 für Kobalt.* Beim Einleiten von N_2 in eine gesätt. Lsg. von trockenem $CoCl_2$ in absol. A. unter portionsweisem Zusatz von *Allylamin* (Al) färbt sich die Lsg. unter Erwärmung rotblau u. scheidet beim Abkühlen reichlich purpurrote, nadelförmige Krystalle ab (vgl. Pieroni u. Pinotti, Gazz. chim. Ital. **45** [1915]. 100). Wird trockene Luft durch das Rk.-Gemisch geleitet, so geht die Farbe der Lsg. von purpurrot in braunrot über, u. es fallen sehr kleine rote Krystalle des *Hexallylaminperoxodihydroxodicobalttrichlorid* (I.) aus. Diese Formulierung, nach der



das Co 3- u. 4-wertig vorliegt u. entgegen der Behauptung von Pieroni u. Pinotti die n. Kovalenz 6 besitzt, wird durch kryoskop. Best. des Mol.-Gew. in W. u. Best. der elektr. Leitfähigkeit bestätigt; es entstehen in wss. Lsg. 4 Ionen, das große komplexe Ion besitzt wahrscheinlich eine geringe Beweglichkeit. Bei Zusatz von HNO_3 oder einer wss. Lsg. eines Nitrats zur Lsg. des Komplexsalzes fällt rotes *Hexallylaminperoxodihydroxodicobalttrinitrat* (II.) aus; wl. in k. W., beim Stehen oder Erwärmen Hydrolyse unter Abscheidung von Hydroxyd; beim Erwärmen mit NaOH Entw. von Allylamin. — Rkk. der Komplexsalze: Konz. HCl liefert eine dunkelgrüne, unl. Sub-

stanz, die sich beim Erwärmen zu einer blaugrünen Lsg. von $CoCl_2$ u. Allylaminchlorhydrat löst; bei Zusatz von konz. HCl zur wss. Lsg. des komplexen Chlorids entsteht eine grüne Lsg., die beim Erwärmen in die blaue Farbe des $CoCl_2$ übergeht. H_2SO_4 zers. das komplexe Ion unter Bldg. von $CoSO_4$. Mit $AgNO_3$-Lsg. gibt das komplexe Chlorid sofort einen Nd. von AgCl, in konz. Lsgg. des komplexen Nitrats entsteht gleichzeitig ein roter Nd. $(NH_4)_2S$ fällt sofort CoS. Die Komplexsalze machen beim Erwärmen aus KJ J frei; mit KBr keine Oxydation. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2648—54. Okt. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) Krüger.

Otto Hahn und **Karl Donat**, *Gibt es ein stabiles Radiumisotop in Bariumminerallen?* Es gibt 2 Tatsachen, die für die Möglichkeit der Existenz eines stabilen Radiumisotops mit der Ordnungszahl 88 als homologes Element des Ba sprechen: 1. Die Erdalkalimetalle Ca, Sr u. Ba sind in der Erdrinde in verhältnismäßig großer Menge vorhanden. 2. Die Elemente grader Ordnungszahl U u. Th der letzten Horizontale des period. Systems kommen größenordnungsmäßig in gleicher Menge vor, wie ihre niedrigen Homologen W u. Hf. Dagegen spricht, daß nach L. Meitner (C. **1926**. II. 1363) einem solchen Ra-Isotop das Atomgewicht 127 zukommen müßte, was nach den Ergebnissen von Harkins u. Aston nicht sehr wahrscheinlich ist. Es wurde versucht, aus 220 kg $BaBr_2$, die aus Witherit gewonnen waren, das Element 88 nach der Methode der Radiumfraktionierung anzureichern. Die ersten Krystallisationen wurden durch **Schering-Kahlbaum** durchgeführt. Die „stärkste" Restfraktion (39,6 mg) hätte theoret. eine $5 \cdot 10^5$-fache Anreicherung des hypothet. Prod. ergeben müssen. Die verwendete Einrichtung zur spektroskop. Unters. des Funkenspektrums wird beschrieben. 0,335‰ Ra ließen sich in 16,4 mg $BaCl_2$ in 1 ccm 5% HCl durch die Ra-Linie 4684,4 Å nach 2-std. Belichtung mühelos erkennen. Bei der Restfraktion des $BaBr_2$ ließ sich jedoch keine Andeutung einer Ra-Linie feststellen. Die Existenz eines stabilen Ra-Isotopes in Ba-Mineralien bis zum Geh. von $2 \cdot 10^{-10}$ g/g Ba halten Vff. daher für ausgeschlossen. Zum Vergleich wird darauf hingewiesen, daß der Ra-Geh. in U-Mineralien 1500 × höher ist, als dieser Grenze entspricht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 143—50. Dez. 1928. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) Klemm.

R. Fricke und **K. Meyring**, *Beiträge zur Chemie des Galliums.* II. (I. vgl. Fricke u. Blencke, C. **1925**. I. 1968.) Bei Fällung des *$GaCl_3$* mit NH_3 ist ein größerer Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden, da das $Ga(OH)_3$ aus der ammoniakal. Lsg. beim Erhitzen so fein ausfällt, daß es durch das Filter geht; auch haftet der Nd. fest am Glas u. kriecht über das Filter. — Für die gewichtsanalyt. Best. des *Ga* als Ga_2O_3 ist von der Benutzung von Pt-Tiegeln abzusehen; Ga_2O_3 wird leicht, z. B. bei scharfem Glühen, teilweise zu Ga-Metall reduziert, das von der Wand des Pt-Tiegels aufgenommen wird. Porzellantiegel bewähren sich. Reduziertes Ga_2O_3 oxydiert sich an der Luft leicht wieder auf. — Gegenüber NH_3 erweist sich $Ga(OH)_3$ als starke Säure; die Leitfähigkeitswerte u. Gefrierpunktsdepressionen von Ammoniaklsgg. werden durch Auflösung von „jungem" $Ga(OH)_3$ stark gesteigert. Die Löslichkeit des $Ga(OH)_3$ in NH_3 beruht überwiegend auf Salzbldg. u. nicht auf Komplexbldg. — Die Vff. verfolgten die Hydrolyse des *$GaCl_3$* u. *Natriumgallates* mit der H-Elektrode (platiniertem Pt-Draht) bei 18° (Bezugselektrode $^1/_{10}$-n. Kalomellsg.). Bei neutralen $GaCl_3$-Lsgg., hergestellt durch Auflösung von „jungem" $Ga(OH)_3$ mit 4%ig. Überschuß einer 0,3-n. HCl. in der Kälte u. Neutralisation der überschüssigen Säure mit Lauge — solche Lsgg. scheiden auch bei längerem Erwärmen auf dem W.-Bad keinen Nd. ab — u. bei übersäuerten $GaCl_3$-Lsgg. nimmt der Wert der Hydrolysenkonstante von der ersten Lsg. bis zur vierten Lsg. ab. Die Werte der dritten u. der zweiten bas. Dissoziationskonstante liegen nahe beieinander. — Um die sauren Eigg. des $Ga(OH)_3$ zu studieren, wurde sehr verd. NaOH mit einer schwach übersäuerten, ebenfalls stark verd. $GaCl_3$-Lsg. elektrometr. titriert. Die dritte bas. Dissoziationskonstante ist nur doppelt so groß, als die dritte saure, bei $Ga(OH)_3$ sind also bas. u. saure Eigg. von vergleichbarer Größenordnung. Auch bei der Hydrolyse des Binatriumgallates wird gefunden, daß der Wert der zweiten sauren Dissoziationskonstante auffallend nahe liegt beim Wert für die zugehörige dritte Dissoziationskonstante. Eine Erklärung für diese Erscheinung liefert die Bjerrumsche Theorie der Zwitterionenbldg. bei Ampholyten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 325—48. 17/11. 1928. Münster i. W., Univ.) Bloch.

Karl Becker, *Über das System Wolfram-Kohlenstoff.* (Vgl. C. **1929**. I. 602.) Im System W-C sind nur zwei Carbide mit Sicherheit nachweisbar. Es sind dies WC u. W_2C, wobei das W_2C in zwei allotropen Modifikationen vorkommt, welche bei 2400° einen Um-

wandlungspunkt zeigen. Ein drittes Carbid W_3C_2 wird vermutet, ist jedoch bis 2600° nicht nachweisbar. Sein Existenzgebiet kann nur bis knapp unterhalb des F. reichen. Beim Abkühlen zerfällt es zu WC u. W_2C. Das Carbid W_2C schm. unzers. in einer Atmosphäre mit genügend hohen C-Partialdruck. Im Vakuum oder in Wasserstoff wird es oberhalb von 1500° vollkommen entcarburiert. Dagegen zers. sich WC auch bei genügend hohem C-Partialdruck beim Schmelzen unter C-Abscheidung zu einem Gemisch von WC u. W_2C oder zu dem hypothet. Carbid W_3C_2, welches seinerseits beim Abkühlen weiter zerfällt. Eine merkliche Mischkrystallbldg. zwischen den Carbiden mit W oder C findet nicht statt. Der Umwandlungspunkt der beiden W_2C-Modifikationen wurde röntgenograph. u. durch Widerstandsmessungen bestimmt. Die Konz. von CH_4 in Wasserstoff, welche notwendig ist, um W aus der Gasphase aufzucarburieren, nimmt mit steigender Temp. zu. Bis 1900° scheidet sich bei dieser Mindestkonz. WC, von 1900—2400° α-W_2C u. oberhalb von 2400° β-W_2C ab. Die FF. der Carbide liegen bei etwa 2700° C. (Ztschr. Metallkunde **20**. 437—41. 1928. Berlin. Studiengesellsch. f. elektr. Beleuchtung. Osram-K.) BECKER.

F. Krauss und **G. Schrader**, *Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Rutheniums und Osmiums.* (Vgl. KRAUSS, C. **1928**. I. 2794.) Die Vff. haben unter Heranziehung der Ergebnisse von W. BILTZ über die Volumgesetze der festen Stoffe (C. **1927**. I. 3) Molvolumen u. D. der (IV)- u. (VIII)-Oxyde des Ru u. Os berechnet. Für RuO_2 ergibt sich je nach Einsetzung des halben oder des vollen BILTZschen Wertes für das O_2-Vol. beim absol. Nullpunkt (10,7 ccm) das Molvolumen 18,9 bzw. 29,6. Auf Grund der Arbeiten früherer Forscher errechnet sich aus der D. (um 7,0 herum) 18,6 u. 19,2. Durch Red. von Ruthenium(VII)-oxyd in wss. Lsg. mit 4%ig. H_2O_2 wird nach dem Trocknen ein Prod. von der Zus. RuO_2 mit der D. 4,98 (7) erhalten, dessen Molvolumen (26,8) sich dem zweiten errechneten Wert nähert. Dieses RuO_2 scheint amorph, zeigt allerdings schwache Interferenzlinien. Die Vff. halten es trotzdem auf Grund der Dichtebest. für eine zweite Modifikation. — OsO_2, nach WÖHLER durch Oxydation von Os zwischen 500 u. 580° mit NO hergestellt, bildet eine dunkelbraune Substanz von D. 11,37(9). Nach RATHSBURG durch Erhitzen von Os im OsO_4-Strom erhaltenes hellbraunes, krystallines OsO_2 zeigte 11,37(5), nicht den von RATHSBURG angegebenen Wert 7,91, ist also ident. mit dem WÖHLERschen OsO_2, was auch durch die Röntgenaufnahmen erwiesen wird. — *Ruthenium*(VIII)*oxyd*, RuO_4; $D.^{21}$ des geschmolzenen 3,28(7), Molvolumen 50,7. Das Verh. gegen HCN, fl. SO_2 u. Br spricht dafür, daß RuO_4 ebenso wie OsO_4 koordinativ nicht gesätt. ist. In fl. NH_3 löst sich zunächst RuO_4 mit violettbrauner Farbe, dann fällt ein brauner krystalliner Nd. aus. — *Osmium*(VIII)*oxyd*, OsO_4, D. 4,95, Molvolumen 51,4; löst sich in wasserfreier Blausäure bei 0° zu einer wasserhellen Lsg., beim Verdampfen des Lösungsm. hinterbleibt eine weiße krystallin. Substanz, die starken Geruch nach OsO_4 u. HCN zeigt u. wahrscheinlich eine *Verb.* $H_2[OsO_4(CN)_2]$ ist. — Aus der D.D. der (VIII)-Oxyde ergibt sich das *Nullpunktsvolumen des* O_2 zu 10,62 (Ru) bzw. 10,75 (Os). In Bestätigung des Volumsatzes von W. BILTZ zeigt sich, daß in den n. krystallisierten (IV)-Oxyden der O_2 die Hälfte, in den (VIII)-Oxyden den vollen Wert seines Nullpunktsvolumens einnimmt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 385—97. 17/11. 1928. Braunschweig, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Heinrich Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 15.—17. Aufl. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. (VI, 130 S.) gr. 8°. Lw. M. 4.80.

D. Organische Chemie.

Henry Gilman und **Robert E. Fothergill**, *Einige Nebenreaktionen bei der Darstellung von Alkylmagnesiumhaliden.* (Vgl. C. **1928**. I. 1561.) Es ist bekannt, daß neben der Bldg. von RMgX-Verbb. bei der Rk. zwischen RX u. Mg auch folgende Rk. auftritt:

$$2\,RX + Mg \longrightarrow R{\cdot}R + MgX_2 \quad (1)$$

Bis vor kurzem wurde angenommen, daß diese Seitenrk. mit dem Gewicht der R-Gruppe u. ihrer Verzweigung zunimmt, so daß mit einer Hexyl- oder Octylgruppe der Umfang der Rk. (1) der Ausbeute an RMgX gleichkommt oder sie überschreitet. Frühere Arbeiten der Vff. haben aber gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen vorzügliche Ausbeuten an Grignardreagens allgemein erhältlich sind, u. daß in den meisten Fällen Rk. (1) nur in geringerem Umfange eintritt. Die Bldg. von R·R-Verbb. nach Rk. (1) ist verschieden interpretiert worden. Mitunter wurde folgender Verlauf angenommen:

$$RMgX + RX \longrightarrow R{\cdot}R + MgX_2 \quad (2)$$

TECHNISCHE HOCHSCHULE INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE * BR

Nach Fuson (Journ. Amer. chem. Soc. **48**. 2937; C. **1927**. I. 425) kann aber auch die Kuppelungsrk. unter bestimmten Bedingungen folgendermaßen interpretiert werden:

$$2\,RX + 2\,R'MgX \longrightarrow R\cdot R + R'\cdot R' + 2\,MgX_2 \quad (3).$$

Vff. nehmen an, daß die Verb. R·R, mindestens zum Teil, infolge der Bldg. freier Radikale entsteht:

$$2\,RX + Mg \longrightarrow 2\,R— + MgX_2 \quad (4)$$
$$2\,R— \longrightarrow R\cdot R \quad (5)$$
$$2\,R— \longrightarrow R\,(+\,H) + R\,(—\,H) \quad (6).$$

Das freie Radikal kann sich mit dem Mg-Halid von Gomberg u. Bachmann (C. **1927**. I. 1451) zum RMgX verbinden oder mit sich selbst zu R·R oder es kann ein gesätt. u. ein Olefin-KW-stoff gebildet werden. Vff. unternahmen nun eine Unters. der Gase, die während der Bldg. u. der Hydrolyse von *Methyl-*, *Äthyl-* u. *n-Butylmagnesiumhaliden* gebildet werden. Eine der Methoden zur quantitativen Best. der Grignardreagenzien beruht auf der Gasanalyse entsprechend folgender Gleichung:

$$RMgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X \quad (7).$$

Offensichtlich erhält man bei Beststt., die ohne Kochen der Lsg. am Rückflußkühler zum Zwecke des Austreibens gel. Gase vor der Hydrolyse ausgeführt werden, zu hohe Ergebnisse. Auch zeigen die bei der Hydrolyse entwickelter Gase, daß Rk. (1) nicht die allein stattfindende Rk. ist. Die Methode von Zerewitinoff zur Best. des akt. Wasserstoffs wird nicht allein von den Gasen beeinflußt, die sich während der Bldg. der Grignardreagens bilden, sondern auch von denen, die sich entwickeln, wenn eine Verb. mit akt. H mit einer RMgX-Verb. behandelt wird. Die Gefahr gel. Gase, die sich während der Darst. von Grignardreagenzien in Lsgg., wie Amyl- u. Butyläther, bilden, ist gering, wenn die gebräuchliche Arbeitsweise des Erhitzens zur Entfernung überschüssigen Methyljodids befolgt wird, aber Beststt. des akt. H mit Diäthyläther als Lösungsm. sind wegen des niederen Kp. des Ä. mit größeren Fehlern behaftet. Das Gas, welches bei der Zerewitinoff-Analyse bei Verwendung von z. B. *Methyl-MgJ* gemessen wird, ist nicht reines *Methan*, denn wenn Rk. (6) die wahre Erklärung für die Bldg. von Olefinen bei der Hydrolyse von RMgX ist, dann muß angenommen werden, daß freie Radikale vorübergehend bei allen Zerss. mit akt. H enthaltenden Verbb. gebildet werden. Das bei der Hydrolyse von Grignardverbb. erhaltene Gasgemisch zeigt, daß die Rk. nicht direkt zur Darst. von reinen KW-stoffen u. verwandter Derivv. benutzt werden kann. Die Entw. von *Äthylen* u. H_2 bei der Darst. von Methyl-MgJ zeigt an, daß das Methylradikal sek. Rkk. eingeht. Es ist möglich, daß diese Gase ihre Entstehung anderen Rkk. verdanken, als der Entfernung von HJ:

$$2\,CH_3J + 2\,Mg = CH_2{=}CH_2 + 2\,MgHJ\,.$$

Wenn dies der Fall wäre, müßte man gleiche Voll. von Äthylen u. H_2 erwarten. Die nächste Annäherung bei den erhaltenen Ergebnissen zeigte der Vers. mit 2 Moll. Methyl-MgJ, wo der Prozentsatz an Äthylen 0,417, derjenige des H_2 0,326 war. Sowohl die Natur der Gase, als der Umfang ihrer Bldg. scheint mit dem Lösungsm. zu wechseln. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3334—41. Dez. 1928. Ames [Iowa], State Coll.) Kind.

William Chalmers, *Die Bildung von Isomeren bei der Entstehung der Doppelbindung durch Wasserabspaltung bei substituierten Alkoholen.* Vf. versucht, Gesetzmäßigkeiten aufzudecken bei der Bldg. von Isomeren durch W.-Abspaltung bei Halohydrinen, Oxysäuren, Oxyketonen u. anderen substituierten Alkoholen. Saytzeff (Liebigs Ann. **1875**. 179. 280) stellte die Regel auf, daß von den beiden benachbarten C-Atomen einer CH(OH)-Gruppe das weniger hydrierte den Wasserstoff liefere; doch muß diese Regel heute stark eingeschränkt werden. Bei den unsubstituierten Alkoholen läßt sie sich dahin abändern, daß das nach der Regel erwartete Isomere nicht ausschließlich, aber überwiegend entsteht. In manchen Fällen, wie dem Butylenchlorhydrin, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$, wo beide benachbarten C-Atome gleich stark hydriert sind, vermag sie gar keine Antwort zu geben. Im Falle des Propylenchlorhydrins versagt sie, da hier beide möglichen Isomere entstehen: $CH_3\cdot CH{:}CHCl$ u. $CH_2{:}CH\cdot CH_2Cl$. Auch die in der späteren Literatur auftauchenden Regeln sind von begrenzter Anwendbarkeit. Oft wird angegeben, daß nur ein Isomeres gefunden sei; viele solcher Fälle sind auf mangelhafte Unters. zurückzuführen; viele aber sind gut begründet, so z. B. wird bei den Gruppen $—CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, $—CH_2\cdot CHO$, $—CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, $—CH(CH_3)\cdot COOH$, $—CH(CH_3)\cdot CHO$, die einer Methyl-, Äthyl- oder Isopropylgruppe gegenüberstehen, der Wasserstoff immer den ersteren entzogen. Die meisten der bisher bekannt gewordenen Fälle ordnen sich gut in ein Schema ein: $—CH_3$, $—CH_2\cdot CH_3$, $—CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, $—CH(CH_3)_2$, $—CH_2\cdot COOH$, $—CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, $—CH_2\cdot CHO$, $—CH_2\cdot$

$CO \cdot CH_3$. Handelt es sich um 2 Gruppen, die in dieser Reihe eng beieinanderliegen, entstehen beide Isomere, liegen sie weit auseinander, entsteht nur ein Isomeres, u. zwar immer das, bei dessen Bldg. der Wasserstoff aus der in der Reihe später stehenden Gruppe genommen wird; so entsteht z. B. aus der Verb. $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ nur das eine Isomere $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ in nennenswertem Betrage; aber handelt es sich um die in der Reihe benachbarten Gruppen $CH(CH_3)_2$ u. $CH_2 \cdot COOH$, wie z. B. bei der Verb. $CH(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, so entstehen beide Isomere nebeneinander. Die Einordnung der Chlormethylgruppe CH_2Cl bereitet große Schwierigkeiten; nach dem Verh. der Chlorhydrine müßte sie zwischen den Gruppen $CH(CH_3)_2$ u. $CH_2 \cdot COOH$ stehen, doch treten hier viele Ausnahmefälle auf; so scheidet sich aus $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ nur der Wasserstoff der COOH-substituierten Gruppe ab.

Besondere Aufmerksamkeit wandte Vf. der Wasserabspaltung bei substituierten tertiären Alkoholen zu, da die Mengen der hierbei entstehenden Isomeren verhältnismäßig leicht bestimmt werden konnten; es wurden untersucht das *asymm. Methyläthyläthylenchlorhydrin* u. das *asymm. Methylisopropyläthylenchlorhydrin*. Beim Kochen des ersteren mit alkoh. KOH entstanden: 44% $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CHCl$, 15% $CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_2Cl$, u. 41% von den beiden Prodd. $CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_2Cl$ u. $C_2H_5 \cdot C(CH_2Cl) : CH_2$.

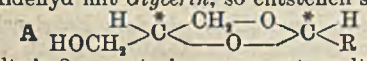
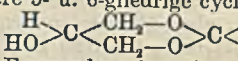
$H \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3$ $\qquad$ $CH_3 \cdot \overset{\|}{C} \cdot H$

Die Wasserabspaltung des *asymm. Methylisopropyläthylens* ergab ähnliche Ergebnisse: 48% $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) : CHCl$, 20% $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_2Cl) : CH_2$ u. 32% $(CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Die gewöhnliche neuere Methode zur Best. des akt. Chlors mit NaJ in Aceton versagt hier vermutlich wegen ster. Hinderung durch das große Jodatom.

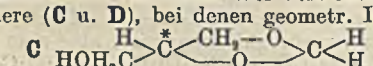
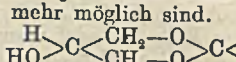
Versuche. Die Chlorhydrine wurden nach der Methode von Grignard dargestellt unter Benutzung der Vorsichtsmaßregeln von Kyriakides (C. **1914**. I. 1928). — *Methylisopropyläthylenchlorhydrin*, $C_3H_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$. Ausbeute 45%. Kp. 162—164°. $D.^{20}_4$ 1,049. Mit KOH entsteht das betreffende *Oxyd*. Kp. 100—101°. $D.^{20}_4$ 0,8261. Die Wasserabspaltung geschah durch Dest. über wasserfreier Oxalsäure. — *Asymm. Methyläthyläthylendichlorid*, $C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Aus asymm. Methyläthyläthylenoxyd (Kp. 81°) u. PCl_5. Kp. 133—135°. $D.^{20}_4$ 1,0785. Angenehm riechendes Öl. Beim Kochen mit Pottaschelsg. entsteht unter anderem die *Verb.* $C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CHCl$. Kp. 96—97°. $D.^{20}_4$ 0,9170. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **22**. Sect. III. 69—78. 1928. Vancouver, Univ.) Ammerlahn.

Harold Hibbert und **Murray G. Sturrock**, *Reaktionen zur Erforschung der Kohlehydrate und Polysaccharide.* XVIII. *p-Nitrobenzylidenglykole und -glycerine.* (XVII. vgl. C. **1929**. I. 379.) *p-Nitrobenzaldehyd* (I) kondensiert sich leicht mit *Äthylen-* u. *1,3-Trimethylenglykol* unter Bldg. krystalliner 5- u. 6-gliedriger cycl. Acetale. *Glycerin* gibt ein Gemisch eines krystallinen u. eines fl. *p*-Nitrobenzylidenglycerins. — *p-Nitrobenzylidenäthylenglykol*, $C_9H_9O_4N$. Aus 20 g I, 31 g Äthylenglykol u. 0,2 ccm 40%ig. H_2SO_4 beim Erhitzen. F. 90,5° aus A. — *p-Nitrobenzylidentrimethylenglykol*, $C_{10}H_{11}O_4N$. Aus I u. 1,3-Trimethylenglykol. F. 111,5°. — *p-Nitrobenzylidenglycerine*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Aus 20 g I, 24 g Glycerin u. H_2SO_4 (100—160°). F. der Krystalle 85°, der beim Stehen auf 99° anwächst. *Benzoat*, F. 198° aus Bzl. Neben dem festen entsteht noch ein fl. *p*-Nitrobenzylidenglycerin als Öl, dessen *Benzoat* F. 178° aus A. zeigt. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3374—76. Dez. 1928. Montreal [Canada].) Kindscher.

Harold Hibbert und **Neal M. Carter**, *Reaktionen zur Erforschung der Kohlehydrate und Polysaccharide.* XIX. *Struktur-, geometrische und optische Isomere der p-Nitrobenzylidenglycerine und ihrer Derivate.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Kondensiert sich ein Aldehyd mit *Glycerin*, so entstehen strukturisomere 5- u. 6-gliedrige cycl. Acetale:

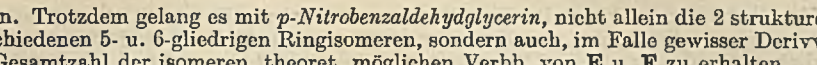
A  **B** 

A sollte in 2 geometr. isomeren, opt. spaltbaren racem. Formen bestehen, da es 2 asymm. C-Atome (*) enthält. **B** hingegen sollte nur in 2 geometr. isomeren nicht spaltbaren Modifikationen existieren. Bei Verwendung von *Formaldehyd* entstehen nur Strukturisomere (**C** u. **D**), bei denen geometr. Isomere nicht mehr möglich sind.

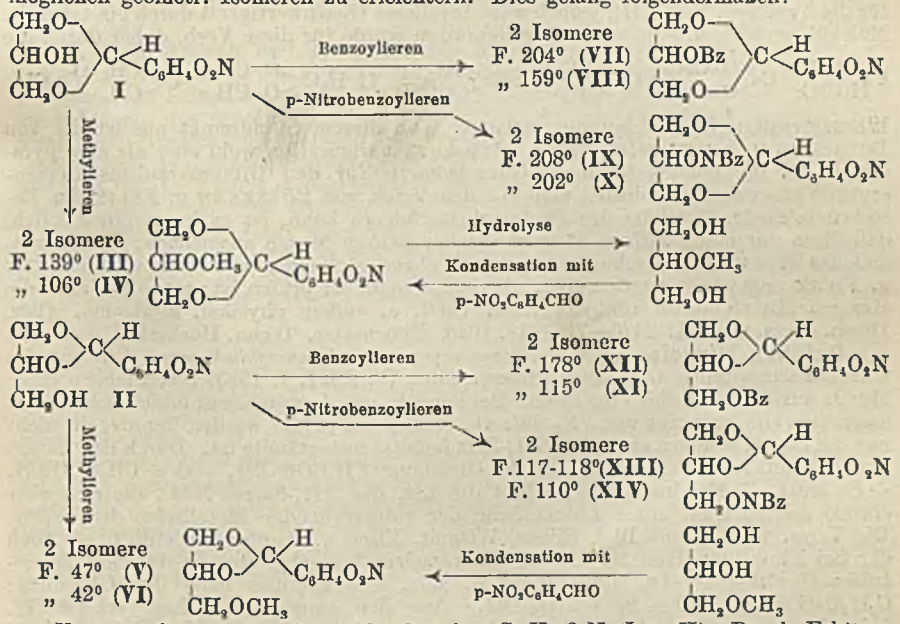
C  **D** 

Früher hatten die Vff. gezeigt, daß nur 2 Strukturisomere in Wirklichkeit gebildet werden, von denen das 5-gliedrige Acetal (**C**) infolge seines asymm. C-Atoms in 2 opt.-akt. Enantiomorphe spaltbar sein sollte. Für solche Unterss. waren Verbb. erwünscht, die krystalline Glycerinacetale vom Typus **A** u. **B** liefern die aber nicht zu gewinnen

waren. Trotzdem gelang es mit *p-Nitrobenzaldehydglycerin*, nicht allein die 2 strukturell verschiedenen 5- u. 6-gliedrigen Ringisomeren, sondern auch, im Falle gewisser Derivv., die Gesamtzahl der isomeren, theoret. möglichen Verbb. von **E** u. **F** zu erhalten.



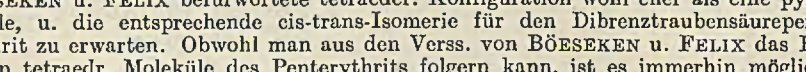
Die Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Glycerin ergab ein krystallines u. ein fl. *p*-Nitrobenzylidenglycerin. Ersteres zeigte beim Stehen ein Ansteigen des F. von 88° auf 95—98°. Das feste I schien hiernach aus einem Gemisch von 2 geometr. Isomeren zu bestehen. Verss., das höher schmelzende rein zu erhalten, gelangen durch Umkrystallisation nicht. Es wurden Verss. gemacht, krystalline Derivv. durch Ersatz des H in der verbleibenden Hydroxylgruppe der freien Acetale zu bekommen, um eine strukturelle Umwandlung unmöglich zu machen u. so die Isolierung der theoret. möglichen geometr. Isomeren zu erleichtern. Dies gelang folgendermaßen:



Versuche. *p-Nitrobenzylidenglycerine*, $C_{10}H_{11}O_5N$ (I u. II). Durch Erhitzen von 166 g p-Nitrobenzaldehyd, 110 g Glycerin u. 6 Tropfen 40%ig. H_2SO_4 (120°) unter vermindertem Druck (bis 15 mm). 1,1'-*p*-Nitrobenzylidenglycerin (I), große, gelbe nadelartige Prismen aus Bzl., F. 88°, der nach 1 Woche 95° u. später 98° betrug. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. ergab sich wieder F. 88°. 1,2-p-Nitrobenzylidenglycerin (II), geruchloses Öl, Kp.$_{0,3}$ 177—179°. Es wurden erhalten 48% I u. 51% II. — *1,1'-p-Nitrobenzylidenglycerin-2-methyläther*, $C_{11}H_{13}O_5N$ (III u. IV). Aus 100 g I mit 160 g trockenem Ag-Oxyd u. 100 g Methyljodid (30°) in Ä., Ausbeute 68%. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. wurden 30 g III u. 35 g IV erhalten. III gräuliche, geruchlose Nadeln, F. 139°. IV, seidige, weiße Nadeln, F. 106°. Beide Verbb. konnten auch durch Kondensation von *Glycerin-β-methyläther* mit p-Nitrobenzaldehyd erhalten werden u. liefern bei der Hydrolyse *p*-Nitrobenzaldehyd u. Glycerin-β-methyläther (Kp.$_{13}$ 122—123°; n_D^{20} = 1,4480°) zurück. — *1,2-p-Nitrobenzylidenglycerin-1'-methyläther*, $C_{11}H_{13}O_5N$ (V u. VI). Durch Kondensation von *Glycerin-α-methyläther* mit *p*-Nitrobenzaldehyd. 1,2-p-Nitrobenzylidenglycerin-1'-methyläther (V), gelbe Prismen, F. 47°. VI, weiße, federartige Krystalle, F. 42°. Dieselben Verbb. konnten auch durch Methylieren von II mit Methyljodid u. Ag-Oxyd erhalten werden. — *1,1'-p-Nitrobenzyliden-2-benzoylglycerine*, $C_{17}H_{15}O_6N$ (VII u. VIII). Aus 5 g I durch Benzoylieren. VII, strohgelbe Blättchen, F. 204°. VIII, amorphe, flockige, weiße M., F. 159°. — *1,1'-p-Nitrobenzyliden-2-p-nitrobenzoylglycerine*, $C_{17}H_{14}O_8N_2$ (IX u. X). IX, strohgelbe Nadeln, F. 208°. X, weiße Nadeln, F. 202°. — *1,2-p-Nitrobenzyliden-1-benzoylglycerin*, $C_{17}H_{15}O_6N$

(XI). Grünlichgelbe Krystalle, F. 115°. Es war nicht möglich, das 2. theoret. mögliche Isomere zu isolieren, das von Hibbert u. Sturrock (vgl. vorst. Ref.) mit F. 178° erhalten worden war. — *1,2-p-Nitrobenzyliden-1'-p-nitrobenzoylglycerine*, $C_{17}H_{14}O_8N_2$ (XIII u. XIV). XIII, strohgelbe Nadeln, F. 117—118°. XIV, weiße Massen, F. 110°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3376—88. Dez. 1928. Montreal [Canada].) Kindscher.

J. Kenner, *Bemerkung zu der Abhandlung von J. Böeseken und B. B. C. Felix: Über die Konfiguration des Penterythrits.* II. Mitt. *Die optisch-aktiven Dibrenztraubensäurepenterythrite.* (Vgl. C. **1928**. II. 2451.) Nach der von Weiszenberg (C. **1926**. II. 1813) vertretenen Anschauung wird die pyramidale Konfiguration des *Penterythrits* durch das Bestreben des Moleküls, die Gleichwertigkeit der vier $CH_2(OH)$-Gruppen zu erhalten, bedingt. Dann wären in einem pyramidalen Molekül von *Dibrenztraubensäurepenterythrit* (I) die $CH_2 \cdot O$-Gruppen 1 u. 3 einander gleichwertig, aber von den ebenfalls unter sich gleichwertigen Gruppen 2 u. 4 verschiedenartig. Dasselbe gilt für die hypothet. Verb. (II), jedoch wäre bei dieser Gleichwertigkeit durch ein tetraedr. Molekül erreicht, u. eine solche Konfiguration würde für diese Verb. daher durch die



Weiszenbergsche Anschauung verlangt. Von diesem Standpunkt aus ist die von Böeseken u. Felix befürwortete tetraeder. Konfiguration wohl eher als eine pyramidale, u. die entsprechende cis-trans-Isomerie für den Dibrenztraubensäurepenterythrit zu erwarten. Obwohl man aus den Verss. von Böeseken u. Felix das Bestehen tetraedr. Moleküle des Penterythrits folgern kann, ist es immerhin möglich, daß diese nur einen kleinen Prozentsatz der ganzen Menge ausmachen. Vf. glaubt, daß das Weiszenbergsche Prinzip durch chem. Methoden, wie sie von Böeseken u. Felix angewandt worden sind, überhaupt nicht zu prüfen ist; scheinbar sind die einzigen Mittel hierfür röntgenograph. Verff. u. andere physikal. Methoden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2470—71. 5/12. 1928. Manchester, Techn. Hochsch.) Ammerl.

Quintino Mingoia, *Neue Synthesen organischer Selenverbindungen.* Vf. läßt das von ihm dargestellte u. in einer früheren Mitt. (C. **1927**. I. 1953) beschriebene HSe·Mg·Br auf Säurechloride einwirken. Bei der Rk. mit Acetylchlorid bildet sich *Selenoessigsäure*, die aber nur als *NH_4-Salz* vorübergehend gefaßt werden konnte, da nicht nur die Säure, sondern auch das NH_4-Salz äußerst unbeständig ist. Durch den Sauerstoff der Luft findet Oxydation nach der Gleichung: $CH_3COSeNH_4 + O = CH_3COONH_4 + Se$ statt. Mit Schwermetallen gibt die Lsg. des NH_4-Salzes Ndd., die sich aber ebenso schnell zers. unter Abscheidung der entsprechenden Metallsalze des Selens. Die Verss. wurden mit Blei, Silber, Wismut, Eisen u. Kupfer ausgeführt. — Auch der bei Einw. von HSe·Mg·Br auf Chlorameisensäureäthylester entstehende *Selenokohlensäureäthylester* ist unbeständig u. zers. sich spontan nach der Gleichung: $C_2H_5O \cdot COSeH = CO + Se + C_2H_5 \cdot OH$. Aus der ammoniakal. Lsg. erhielt Vf. beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 u. schnellen Ausäthern einige farblose Kryställchen, F. 122—123°, die er für die Selenverb. hält. — Aus der äth. Lsg. schied sich das *Anhydrid des Selenokohlensäureäthylesters*, $C_6H_{10}O_4Se = (C_2H_5O \cdot CO)_2Se$, aus, ein gelbliches Öl von ekelhaftem Geruch, das bei der fraktionierten Dest. bei 125—127° ein farbloses Öl von charakterist., widerlichem Geruch mit neutraler Rk. ergab. — Bei der Einw. von HSe·Mg·Br auf C_2H_5J entstand *Äthylselenomercaptan*, C_2H_5SeH. — Bei der Einw. von HSe·Mg·Br auf Acetaldehyd scheint sich zuerst eine Art gemischtes Glykol, mit OH u. SeH am gleichen C-Atom, zu bilden, das unter Verlust von H_2O in den *Selenoacetaldehyd*, C_2H_4Se, übergeht. Dieser Selenoacetaldehyd wurde in die von Vanino (Journ. prakt. Chem. **91** [1915]. 116) erhaltene Modifikation vom F. 136° (Vanino fand 139°) überführt. — Aus Benzaldehyd u. HSe·Mg·Br entstand der auch schon von Vanino (l. c.) auf andere Weise erhaltene *Selenobenzaldehyd* (F. 203 bis 205°). (Gazz. chim. Ital. **58**. 667—73. Okt. 1928. Pavia, Univ.) Fiedler.

H. C. Ramsperger und **C. W. Porter**, *Die Dampfdichte von Ameisensäure.* Vff. stellen die Dampfdichtemessungen an Ameisensäure von Wrewsky u. Glagoleva (C. **1928**. I. 2787), Coolidge (C. **1928**. II. 2452) u. Ramsperger u. Porter (C. **1926**. II. 334) mit älteren Messungen zusammen. Die im Diagramm gegebenen Konstanten K der Rk. $(HCOOH)_2 \rightleftharpoons 2\,HCOOH$ sind für die sehr sorgfältigen Messungen von Coolidge ident. mit denen der Vff. Vff. vermuten, daß Spuren von Verunreinigungen, insbesondere schwer kondensierbarer nebelgleicher Teilchen für die höheren Dichtewerte von Wrewsky u. Glagoleva, sowie der älteren Autoren, ver-

antwortlich zu machen sind. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3036—38. Nov. 1928. Berkeley [Cal.], Stanford Univ.) Klemm.

Ernest R. Schierz und **Henry T. Ward**, *Die Zersetzung der Ameisensäure durch Schwefelsäure.* II. (I. vgl. C. **1923**. III. 195.) Früher war gefunden worden, daß die Zers.-Geschwindigkeit der Ameisensäure in H_2SO_4 einige Unregelmäßigkeiten zeigt, wenn die Konz. der H_2SO_4 91,8% war. Bei neueren Verss. benutzten die Vff. H_2SO_4-Konzz. von 85,52, 89,53, 91,49, 92,78, 94,40 u. 96,69% bei 15, 25, 35 u. 45°. Die Temp.-Koeffizienten fallen mit ansteigender Geschwindigkeitskonst. Die nach der integrierten Form der einfachen Arrhenius-Gleichung für verschiedene Temp.-Intervalle berechneten *E*-Werte sind für alle Konzz. bei den Temp.-Intervallen 25°/15°, 35°/25° u. 45°/35° nahezu gleich. Für gleiche H_2SO_4-Konzz. wird der Effekt kleiner Wassermengen deutlicher mit wachsender Temp. Unregelmäßigkeiten in den Geschwindigkeitskonstanten oder Temp.-Koeffizienten konnten bei den untersuchten Tempp. u. Konzz. nicht festgestellt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3240—43. Dez. 1928. Laramie [Wyoming], Univ.) Kindscher.

G. E. K. Branch und **J. O. Clayton**, *Die Stärke von Acetamid als Säure.* Die elektr. Leitfähigkeiten von Lsgg., die geringe, aber wechselnde Mengen von $Ba(OH)_2$ u. wechselnde Konzz. an *Acetamid* enthielten, wurden bei 25° gemessen u. die Hydrolysekonstante des Acetamidions aus den Messungen zu 12 berechnet. Das entspricht einer Säuredissoziationskonstante von 8×10^{-16}. Ähnliche Messungen an *Benzamid* ergaben eine Dissoziationskonstante zwischen 1×10^{-14} u. 1×10^{-15}, ein Wert, der von dem in der Literatur angegebenen von $1,2 \times 10^{-7}$ bei 20° erheblich abweicht. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1680—86. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) E. Josephy.

Venancio Deulofeu, *Neue Ester der α-Brompropionsäure und der α-Bromisobuttersäure.* (Vgl. C. **1928**. II. 2548.) Die Darst. erfolgte durch Einw. der Bromide der α-Bromsäuren auf einen Überschuß des betreffenden völlig wasserfreien Alkohols. Die Ester sind ölige Fll. mit eigentümlichem obstartigen Geruch. Die Allylester riechen etwas stechend.

Versuche. *α-Brompropionsäureisopropylester*, $C_6H_{11}O_2Br$. Zu 38 g α-Brompropionsäurebromid gibt man portionsweise 20 g Isopropylalkohol. In W. gießen, ausäthern, äth. Schicht mit Sodalsg., dann mit W. waschen, 48 Stdn. trocknen, Ä. abdampfen. Kp.$_{760}$ des Rückstandes 163—165°. Ausbeute: 14 g. — *α-Brompropionsäure-n-butylester*, $C_7H_{13}O_2Br$. Aus 35 g α-Brompropionsäurebromid u. 18 g n-Butylalkohol. Kp.$_{760}$ 192—196°. Ausbeute: 14 g. — *α-Brompropionsäureallylester*, $C_6H_9O_2Br$. Aus 40 g α-Brompropionsäurebromid u. 20 g Allylalkohol. Kp.$_{760}$ 173—177°. Ausbeute: 18 g. — *α-Bromisobuttersäure-n-propylester*, $C_7H_{13}O_2Br$. Aus 40 g α-Bromisobuttersäurebromid u. 15 g n-Propylalkohol. Kp.$_{42}$ 92—96°. Ausbeute: 19 g. — *α-Bromisobuttersäureisopropylester*, $C_7H_{13}O_2Br$. Aus 40 g α-Bromisobuttersäurebromid u. 15 g Isopropylalkohol. Kp.$_{57}$ 91—94°. Ausbeute: 14 g. — *α-Bromisobuttersäureallylester*, $C_7H_{11}O_2Br$. Aus 30 g α-Bromisobuttersäurebromid u. 15 g Allylalkohol. Kp.$_{42}$ 90—93°. Ausbeute: 14 g. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 315—19. Okt. 1928. Buenos-Aires, Fak. f. exakt. Wiss., Physik u. Naturwiss., Labor. f. organ. Chem.) Willstaedt.

E. F. Cornell, *Die Carbacylsäuren: Die Ammoniakanalogen der Carboxylsäuren.* Ebenso wie Aquoessigsäure als Deriv. einer hypothet. Orthoessigsäure aufgefaßt werden kann, das durch Verlust von 1 Mol. W. entstanden ist, so kann eine analoge Ammonoessigsäure als aus einer hypothet. Orthoammonoessigsäure durch Verlust von 1 Mol. NH_3 entstanden betrachtet werden:

$$2\,CH_3C(OH)_3 \longrightarrow 2\,CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$
$$CH_3C(NH_2)_3 \longrightarrow CH_3C(NH)NH_2 \longrightarrow CH_3CN$$

Die Säureamidine u. Nitrile sind hiernach Carbazylsäuren u. Säureanammonide. Die Analogie zwischen der Bldg. von K-Benzoat unter der Einw. von KOH auf Benzoesäure u. der Bldg. eines Salzes des *Benzamidins* in fl. NH_3 unter der Wrkg. von K-Amid ergibt sich aus folgendem:

$$C_6H_5C(NH)NH_2 + KNH_2 = C_6H_5C(NH)NHK + NH_3$$
$$C_6H_5COOH + KOH = C_6H_5COOK + H_2O\,.$$

So konnten auch eine Reihe von Salzen der Carbazylsäuren durch Einw. von Metallamiden auf Nitrile erhalten werden:

$$(RCO)_2O + 2\,KOH = 2\,RCOOK$$
$$RCN + KNH_2 = RC(NH)NHK\,.$$

Cyanwasserstoffsäure, das Anammonid der Ameisensäure, sollte in fl. NH_3 mit Metall-

amiden unter Bldg. von Salzen der Ammonoameisensäure reagieren. Sie kann aber auch als Ammonocarbonsäure aufgefaßt werden, u. sollte mit Ammonobasen reagieren. Dies entspricht den Tatsachen, denn wenn eine Lsg. von HCN in fl. NH_3 mit KNH_2 behandelt wird, so bildet sich KCN u. nicht K-Formamidin. *Cyan*, das Anammonid der Oxalsäure, liefert beim Behandeln in fl. NH_3 mit KNH_2 nicht das K-Salz der Ammonooxalsäure, sondern *KCN* u. *K-Cyanamid*, muß also eher als $C{=}N{-}C{\equiv}N$ aufgefaßt werden. Die Nitrile sollten in fl. NH_3 auch mit Aquobasen unter Bldg. von Salzen von Carboxazylsäuren reagieren. KOH reagiert langsam bei Zimmertemp. u. ziemlich rasch bei 100° mit *Benzonitril* u. *Propionitril* in fl. NH_3 unter Bldg. von *K-Benzamid* u. *K-Propionamid*.

$$C_6H_5CN + KOH = C_6H_5C(NH)OK$$
$$C_2H_5CN + KOH = C_2H_5C(NH)OK\,.$$

Werden Benzo- u. Propionitril in fl. NH_3 erhitzt, das NH_4Cl enthält, so werden sie ammoniert unter Bldg. von Benz- bzw. *Propionamidin*:

$$C_6H_5CN + NH_3 = C_6H_5C(NH)NH_2$$
$$C_2H_5CN + NH_3 = C_2H_5C(NH)NH_2\,.$$

Werden Alkalisalze von Carbonsäuren mit NaOH erhitzt, so bilden sich KW-stoffe, die 1 C-Atom weniger enthalten, als die Säure, u. Alkalicarbonat. Die analoge Rk. tritt beim Erhitzen der Salze der Carboxylsäuren mit Na- oder KNH_2 ein:

$$C_6H_5C(NH)NHNa + NaNH_2 = C_6H_6 + Na_2NCN + NH_3\,.$$

Auch Ester der Carbazylsäuren, wie $RC(NR)NH_2$, $RC(NR)\cdot NHR$, $RC(NH)NR_2$ u. $RC(NR)NR_2$, sind bekannt u. können bei ähnlichen Rkk. erhalten werden, wie die Aquoester. So bildet sich Äthylbenzamidin bei Einw. von Jodäthyl auf Benzamidin. Analog wie die Ester der Carbonsäuren hydrolysiert werden können, werden diese Derivv. der Carbazylsäuren ammonolysiert:

$$C_6H_5C{<}^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5} + 2NH_3 = C_6H_5C{<}^{NH}_{NH_2} + 2C_6H_5NH_2\,.$$

Die Nitrile bilden Additionsprodd. mit GRIGNARDschen Reagenzien:

$$RCN + R'MgBr = RC(NMgBr)R'\,.$$

Die Hydrolyse dieser Prodd. bei tiefen Tempp. liefert Ketimine, $R_2C = NH$, die Ammoniakanalogen der Ketone, die aber infolge des H am N sowohl Säuren als Alkohole sind. Die Ammonolyse verläuft folgendermaßen:

$$(C_6H_5)_2C = NMgBr + NH_3 = (C_6H_5)_2C{=}NH + Mg(NH_2)Br.$$

Durch die Rk. von Nitrilen mit Metallamiden in fl. NH_3 stellten die Vff. folgende Salze her: *K-* u. *Na-Ammonoacetat*, $CH_3C(NH)NHK$, *K-*, *Na-* u. *Ca-Ammonopropionat*, *K-* u. *Na-Ammono-n-butyrat*, *K-Ammono-n-valerat*, *K-Ammonoisocaproat*, *K-Ammonopalmitat*, *K-Ammonosuccinat*, *K-*, *Na-*, *Ag-*, *Ca-*, *Cu^{++}-* u. *Cu^{+}-Ammonobenzoat*, *K-Ammono-p-toluylat* u. *Na-Dibenzenylimidoimid*, $(C_6H_5C{=}NH)_2NNa$. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3311—18. Dez. 1928. Stanford [Calif.], Univ.) KINDSCHER.

James H. Walton und **Donald P. Graham**, *Untersuchung der Oxydation einiger Dicarbonsäuren durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart gewisser Katalysatoren.* (Vgl. WALTON u. CHRISTENSEN, C. **1926**. II. 2031.) Vff. haben die Oxydation von *Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Äthylenglykol* u. *Glycerin* durch H_2O_2 in Ggw. von Eisen- oder Kupfersalzen als Katalysatoren untersucht. Der Verlauf der Oxydation der Oxalsäure in Ggw. wechselnder Mengen $FeCl_3$ läßt deutlich die hemmende Wrkg. der Oxalsäure auf die Zers. des H_2O_2 durch $FeCl_3$ erkennen. Die Zers. erfolgt außerordentlich langsam, wenn die mol. Konz. des $FeCl_3$ kleiner ist als die der Oxalsäure; ihre Geschwindigkeit wächst jedoch stark mit der $FeCl_3$-Konz., wenn diese größer ist als die der Oxalsäure. Daraus folgt, daß Oxalsäure sich mit dem Fe (III)-Ion in Ggw. von H_2O_2 unter Bldg. eines stabilen Komplexes, der auf 1 Mol. Oxalsäure ein Fe-Ion enthält, verbindet. Dieser Schluß wird durch Gefrierpunktsmessungen gestützt. In Abwesenheit von H_2O_2 wird kein Komplex gebildet, während die [H^+] keinen Einfluß auf die Bldg. ausübt. — Ameisensäure, ein Oxydationsprod. höherer Säuren, wird durch H_2O_2 in Ggw. von $FeCl_3$ schneller angegriffen als in Ggw. von Cu-Salzen. Die Endprodd. der Oxydation sind CO_2 u. W. Die Ggw. von CO_2 verzögert die Geschwindigkeit der Oxydation in Ggw. von $FeCl_3$. — Die Verss. mit Äpfelsäure, Weinsäure u. Milchsäure zeigen, daß die Oxygruppe die Säuren leichter oxydierbar macht u. die Fähigkeit, die Zers. des H_2O_2 zu verhindern, vermindert, bei dem letzten Befund machen die Verss. mit $FeCl_3$ jedoch eine Ausnahme. Eine Erhöhung der Acidität vermindert die Geschwindigkeit der Zers. des H_2O_2 u. der Oxydation der Säure. Bei der Oxydation der Äpfelsäure u. Milchsäure

ist die Konz. des Katalysators ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. — Bei der Oxydation von Glycerin u. Äthylenglycol tritt Ameisensäure als Zwischenprod. auf. In Ggw. dieser Alkohole ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure viel geringer als ohne Alkohole. Diese schützende Wrkg. ist anscheinend eine Eig. der primären Carbinolgruppe, da eine derartige Wrkg. bei Weinsäure u. Äpfelsäure nicht beobachtet wurde. Quantitativ lassen sich die Rkk. nicht verfolgen. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1641—48. 1928. Madison [Wisc.], Univ.) E. Josephy.

E. Elöd und **E. Acker**, *Das quaternäre System $Na_2C_2O_4$-H_2SO_4-Na_2SO_4 (bzw. $H_2C_2O_4$)-H_2O bei 25°.* Die Vff. untersuchten das oben genannte quaternäre System bei 24,71°, um einen Beitrag zur Kenntnis der doppelten Umsatzrk. $Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2C_2O_4$ zu liefern. Von den vier ternären Systemen, welche das quaternäre aufbauen, sind die Systeme Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O u. $Na_2C_2O_4$-$H_2C_2O_4$-H_2O bei 25° bereits untersucht. Die Vff. kontrollierten die sich aus diesen Unterss. ergebenden Zwei- u. Einbodenkörper u. stellten die ternären Systeme *$H_2C_2O_4$-H_2SO_4-H_2O* u. *$Na_2C_2O_4$-Na_2SO_4-H_2O* auf. Die Messungen sind in Tabellen u. Diagrammen aufgezeichnet: Bei Unters. der Sättigungsgleichgewichte im quaternären System zwischen Bodenkörpern u. Lsgg. wurde ein neuer bisher unbekannter Körper gefunden, dessen chem. Zus. der Bruttoformel $Na_3H_3(SO_4)_2 \cdot C_2O_4$ entspricht u. der als *saures Natriumsulfoxalat* bezeichnet wird. Er ist in W. inkongruent l. unter Abscheidung von $NaHC_2O_4 \cdot 1$ aq. nach erreichter Sättigung. Dieses „Sulfatoxalat" tritt in krystallograph. verschiedenen Typen auf, die jedoch ident. chem. Zus. haben. Das Existenzfeld der Verb. erstreckt sich über das sehr große H_2SO_4-Konzentrationsintervall von 21%ig. bis 67%ig. Säure u. beherrscht neben Bioxalat das Feld der gesätt. Lsgg. bei 25°. — Die Ergebnisse der Löslichkeitsverss. wurden in ein Phasendiagramm nach Jänecke mit Quadratkoordinaten eingetragen. Durch graph. Ermittlung des isothermen Krystallisationsverlaufs bei Fortnahme der Ausscheidungsprodd. konnte neben zwei reellen Krystallisationsendpunkten eine schließliche Krystallisationsbahn erkannt werden, längs deren — in Richtung auf einen dritten, aber „virtuellen" Krystallisationsendpunkt — der Krystallisationsverlauf prakt. zum Stillstand kommt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**. 305—24. 17/11. 1928. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem.) Bloch.

Thomas Stewart Patterson und **Charles Buchanan**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung von optisch aktiven Verbindungen.* XXVI. *Die optische Aktivität von Äpfelsäure in Gegenwart von Natriummolybdat.* (XXV. vgl. C. **1928**. II. 2650.) Die diesbezügliche Unters. von Gernez (Compt. rend. Acad. Sciences **109** [1889]. 769) wurde nur mit einer Wellenlänge u. Temp. ausgeführt. Die Verss. von Grossmann u. Pötter (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **56** [1906]. 577) bei Tempp. bis 95° sind nicht beweiskräftig, weil die Lsgg. sich oberhalb 60° unter Blaufärbung zers. (Patterson u. Buchanan). Darmois (C. **1924**. I. 1021) macht Angaben über die Isolierung von 3 Additionsverbb. — Die untersuchte *Äpfelsäure* hatte F. 100—103°, $[\alpha]^{17}_{5790} = -1{,}99°$ (1,861 g in 20 ccm W.). In einer Lsg. von 18,61 g in 100 ccm W. nimmt auf Zusatz von steigenden Mengen $Na_2MoO_4 + 2\,H_2O$ die Linksdrehung (λ = 4359, 5461, 5790) zunächst zu; bei ca. 0,5 Mol. Molybdat wird das 1. Minimum erreicht, bei ca. 0,7 Mol. Drehung 0, bei 1 Mol. maximale Rechtsdrehung, bei ca. 1,4 Mol. 0, bei ca. 1,75 Mol. 2. Minimum, bei ca. 2,07 Mol. 0. Die Nullinie wird nicht bei allen Wellenlängen bei der gleichen Konz. überschritten. Die Erscheinungen sind schwierig zu erklären. Selbst bei der Annahme, daß sich in der Lsg. Verbb. aus Äpfelsäure u. Molybdat bilden, ist es schwierig, eine stichhaltige Erklärung zu geben. Es müßten wenigstens vier verschiedene Formen von Verbb. angenommen werden mit Umkehrung des Drehungssinus zwischen jeder Form. Eine weitere Diskussion der Materie kann nur mit Hilfe weiterer willkürlicher Annahmen unternommen werden. Eine starke Stütze für die Verb.-Theorie ist die Tatsache, daß solche Verbb. isoliert sind (Darmois, l. c.). Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, daß Na_2MoO_4 diese Effekte durch gewöhnliche Lösungsmittelwrkg. hervorbringt. Tatsächlich scheint aus dem Einfluß der Temp. auf die Drehung der Lsgg. bei solchen Konzz., bei denen die Drehung nahezu 0 beträgt, hervorzugehen, daß sie sich ebenso verhalten, wie andere einfache, in indifferenten Mitteln gel. akt. Verbb. Im Fall der Verb.-Theorie hätte man anzunehmen, daß irgendeine Verb. durch Erhitzen zers. wird, während Abkühlung die entgegengesetzte Wrkg. ausübt. Änderungen in der Konz. der Äpfelsäure verändern das Kurvenbild nicht wesentlich. — Die *Verb. $2\,C_4H_6O_5 + Na_2MoO_4$* (Darst. aus 9 g Äpfelsäure u. 8,1 g Na-Molybdat in wenig W. durch Zusatz von A.) gab nur angenäherte analyt. Werte,

zeigte $[\alpha]^{17}_{5461} = 50,45^0$; die Drehung verhielt sich bei Temp.-Steigerung ähnlich wie bei Lsgg. in der Nähe des 1. Minimums. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 3006—19. Nov. Glasgow, Univ.) Ostertag.

Elizabeth Gilman und **Treat B. Johnson**, *Die Synthese von Mesoxalaten durch Wechselwirkung von Stickstofftetroxyd mit Malonsäureestern.* Vff. stellten Mesoxalate auf folgendem Wege her:

$$N_2O_4 + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow OC(COOC_2H_5)_2 + H_2O + 2\,NO.$$

Zur Erzielung maximaler Ausbeuten war ein Überschuß an N_2O_4 notwendig. So wurden außer Diäthylmalonat noch Di-β-chloräthylmalonat, Di-β-bromäthylmalonat u. Di-β-diäthylaminoäthylmalonat studiert. Die Chlorverb. verhielt sich im allgemeinen wie das Diäthylmalonat u. gab 90% des Mesoxalats. Die Bromverb. verhielt sich gegen N_2O_4 träger. Dieser Ester war unbeständiger u. konnte nicht ohne Zers. bei Atmosphärendruck bis zum Kp. erhitzt werden. Die Diäthylaminoverb. ergab bei der Behandlung mit N_2O_4 Schwierigkeiten, so daß das entsprechende reine Mesoxalat nicht isoliert werden konnte. Der freie Ester u. das Hydrochlorid reagieren mit N_2O_4 unter Bldg. unbeständiger Öle, die durch Dest. nicht gereinigt werden konnten. Die freie Base entfärbt 3 Äquivalente N_2O_4, während das Hydrochlorid nur mit einem reagiert, so daß die Aminogruppe offensichtlich nicht reagiert, wenn sie durch HCl geschützt ist.

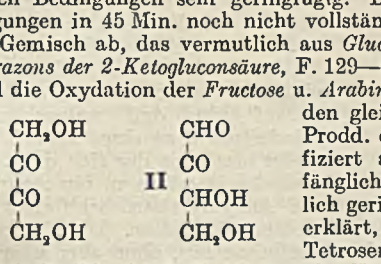
Versuche. *Mesoxalsäurediäthylester.* Aus 25 g *Malonsäurediäthylester* u. 25 g fl. N_2O_4 bei —5° (+ 1 g Na). *Hydrat*: F. 57° aus Chlf. Der Ester hat keine hypnot. Wrkg., zeigt aber deutlich stimulierenden Effekt auf Atmung u. Blutdruck. Die tödliche Dosis für Mäuse beträgt 0,3 g per kg. — *Malonsäuredi-β-chloräthylester*, $C_7H_{10}O_4Cl_2$. Durch Esterifizieren von *Malonsäure* mit *Äthylenchlorhydrin* (+ HCl). Schweres Öl, Kp.$_4$ 143—144°. — *Malonsäuredi-β-bromäthylester*, $C_7H_{10}O_4Br_2$. Darst. analog vorst. Verb. mit *Äthylenbromhydrin*. Schweres, farbloses Öl, Kp.$_1$ 153°. — *Malonsäuredi-β-diäthylaminoäthylester*, $CH_2[COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2]_2$. Aus *Malonylchlorid* u. *Diäthylaminoäthylalkohol* in Chlf. (+ HCl). Kp.$_{4,5}$ 163°. *Dihydrochlorid*: F. 154° unter Zers. — *Mesoxalsäuredi-β-chloräthylester*, $CO(COOCH_2CH_2Cl)$. Aus dem entsprechenden Malonat u. N_2O_4 (+ Na). Grünlichgelbes Öl, Kp.$_3$ 148°. L. in W. Die Verb. zeigt dieselbe Neigung einer sympathet. Stimulation der Zirkulation wie der Diäthylester, daneben verursacht sie aber auch Zittern u. Speichelfluß wie Cholin u. Eserin. — *Mesoxalsäuredi-β-bromäthylester*, $C_7H_8O_5Br_2$. Aus 8 g des entsprechenden Malonats u. 10 g N_2O_4 bei —5° (+ Na). Gelbes Öl, Kp.$_{0,8}$ 155°. Reagiert mit W. unter Entw. von Hitze. Der Ester ist weniger tox. als die beiden beschriebenen. Körperwärme u. Blutzucker sind für längere Zeit beträchtlich gesteigert. Die Verb. hat geringe Wrkg. auf den Blutdruck u. die Atmung u. zeigt keine anästhet. Eigg. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3341—48. Dez. 1928. New Haven [Connct.], Univ.) Kindscher.

A. Th. Küchlin und **J. Böeseken**, *Der Mechanismus der Oxydation einiger Kohlenhydrate und mehrwertiger Alkohole durch Wasserstoffsuperoxyd mit Eisensalzen als Katalysatoren in saurem Medium.* (Vorl. Mitt.) Die Oxydation der Glucose mit H_2O_2 u. Fe-Salzen kann unter bestimmten Bedingungen (niedrige Temp., hohe Verdünnung) so geleitet werden, daß Nebenrkk. prakt. ausgeschaltet werden. Sie verläuft dann in 2 Bahnen:

$$\text{Glucose} \begin{cases} \nearrow \text{Gluconsäure} \\ \searrow \text{Glucoson} \end{cases} \Rightarrow \text{2-Ketogluconsäure} \xrightarrow{-CO_2} \text{d-Arabinose},$$

u. zwar hauptsächlich über das Glucoson. Dies ergibt sich aus der Messung der bei 70° entwickelten CO_2-Menge u. aus dem Umstand, daß Gluconsäure viel langsamer oxydiert wird als Glucose, während die Oxydation von d-Arabinose mit etwa der gleichen Geschwindigkeit verläuft wie die der Hexose. Die durch Oxydation der Glucose bei 70° erhaltenen Prodd. sind Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Glycerinsäure, Tartronsäure u. Ketosäuren nach Art der 5-Ketogluconsäure. Wenn das gesamte H_2O_2 verschwunden ist, liegt das Fe völlig im Ferrozustand vor. Daraus folgt, daß ein Teil der Zwischenprodd. durch Fe^{III}-Salze oxydiert wird, u. es gelingt Vff., speziell zu zeigen, daß das Glucoson u. auch das Oson aus Dioxyaceton gleichfalls von Fe^{III}-Salzen oxydiert werden, u. zwar spielen dabei offenbar bas. Fe^{III}-Salze eine Rolle, während $Fe(OH)_3$ ohne Einfluß ist. Daher wird die Geschwindigkeit u. der Verlauf der Oxydation wesentlich mitbestimmt von der $[OH^-]$. Im allgemeinen wird die —CH·OH-Gruppe schneller angegriffen als die —CH_2OH-Gruppe. Bei der Fructose liegen die Verhältnisse indessen umgekehrt.

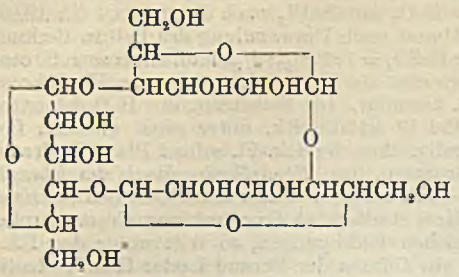
Versuche. Oxydation der *Glucose* bei verschiedener [H·]. Vers.-Temp. 30°. Verfolgung der Rk. durch Titration des H_2O_2 mit $SnCl_2$ nach Bertalan (C. **1916**. I. 1268). Die Fe·· wurde colorimetr. bestimmt nach Umwandlung des Fe^{II} in Berliner Blau. Molare Proportion: H_2O_2: Glucose: $FeSO_4$ = 1 : 1 : $^1/_{20}$; $^1/_{200}$ Mol. Glucose in 90 ccm Gesamtvol. Die Rk.-Geschwindigkeit erreicht ein Maximum, wenn die Fl. 0,5 ccm n. H_2SO_4 enthält u. die Rk. ist in 6 Min. beendigt. Die Selbstzers. des H_2O_2 ist unter diesen Bedingungen sehr geringfügig. Bei 0° ist die Rk. unter sonst gleichen Bedingungen in 45 Min. noch nicht vollständig. Aus der Rk.-Fl. schied Phenylhydrazin ein Gemisch ab, das vermutlich aus *Glucoson* u. dem *Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons der 2-Ketogluconsäure*, F. 129—138°, besteht. Unter denselben Bedingungen wird die Oxydation der *Fructose* u. *Arabinose* studiert. — Oxydiert man *Erythrit* unter den gleichen Bedingungen, so tritt unter den Rk.-Prodd. ein *Diketon* der Formel I oder II auf, identifiziert als Disemicarbazon vom F. 224°. Die anfängliche Oxydationsgeschwindigkeit ist hier wesentlich geringer als bei den Zuckern. Dies wird dadurch erklärt, daß die primär entstehenden Keto- u. Aldo-Tetrosen von Fe^{III}-Salzen nicht oxydiert werden, so daß die Rk. durch Verarmung der Fl. an den katalysierenden Fe·· verzögert wird. Der Umfang dieser Verzögerung hängt wiederum ab von der [H·] u. ist bei p_H = ca. 2,2 am kleinsten. Im ersten Anfangsstadium der Oxydation ist die Menge des verbrauchten H_2O_2 ungefähr proportional der Fe··, jedoch verschiebt sich dieses Verhältnis sehr bald.



Die Oxydation von *Glucoson* u. *Dioxyacetonoson* durch Ferrisalze. Die Darst. des Dioxyacetonosons (Oxymethylglyoxal) erfolgte nach derselben Methode, die Evans u. Hass (C. **1927**. I. 66) beschrieben haben, durch Oxydation von Dioxyaceton mit Cu-Acetat bei Zimmertemp. in 8 Tagen. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Entfernung der überschüssigen Cu·· mit H_2S von dem Oxymethylglyoxal S gebunden wird, der durch Nachbehandlung mit Ag-Acetat bei 30° entfernt werden kann. *Disemicarbazon des Oxymethylglyoxals*, $C_5H_{10}O_3N_6$, F. 221°, wl. in W. Eignet sich gut zur Identifizierung u. quantitativen Best. des Oxymethylglyoxals. — Die Darst. des Glucosons versuchen Vff. auf dem gleichen Wege. Bei der Fructose gelingt die Oxydation am besten bei Zimmertemp., bei der Glucose bei 30°. Glucoson selbst wird unter diesen Bedingungen nicht verändert. Bei 40° findet dagegen bereits CO_2-Abspaltung statt. Bzgl. der Einzelheiten der Oxydation von Oxymethylglyoxal u. Glucoson mit H_2O_2 vgl. Original. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 1011—26. 15/11. 1928. Delft, Techn. Hochschule.) Ohle.

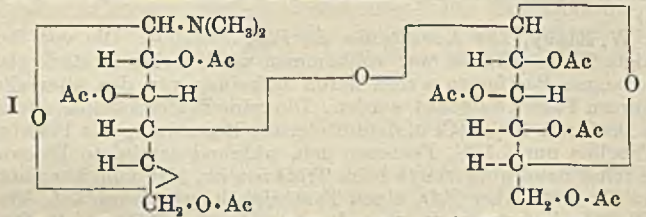
Jesaia Leibowitz, *Über den gegenwärtigen Stand der Chemie der Disaccharide und Trisaccharide.* Zusammenfassender Bericht über die Forschungsergebnisse der letzten 4 Jahre. (Cellulosechemie **9**. 125—34. Beilage zu Papierfabrikant **26**. 2/12. 1928. Köln.) Ohle.

George W. Rigby, *Die Konstitution der Flachscellulose.* Die von dem Vf. sorgfältig gereinigte Flachscellulose war vollkommen weiß, weich u. stark glänzend. Die ursprünglich langen Bastfasern waren durch Befreiung von den intercellularen Substanzen zu kurzen Fasern aufgelöst worden. Die reine Flachscellulose war eine Hexosecellulose, da Dest. mit 12% HCl u. darauffolgende Berechnung des Phloroglucids nach Kröbers Tabellen nur 1,13% Pentosan gab, während gereinigte Baumwolle 0,95% lieferte. Die reine Baumwolle zeigte beim Trocknen bei 100° zum konstanten Gewicht u. auch beim Trocknen über P_2O_5 einen Feuchtigkeitsgehalt von 4%, Flachscellulose unter ähnlichen Bedingungen einen solchen von 3,5%. Halogen, S, P u. N waren nicht zugegen. Der Aschengehalt konnte in beiden Fällen vernachlässigt werden. Ein Vergleich der Struktur der Flachs- u. Baumwollcellulose durch Methylieren nach Denham (C. **1921**. I. 892) zeigte nach 3 Methylierungen 23,6%, nach 5 Behandlungen 41,1%, nach 18: 44,7% Methoxygruppen, ein Gehalt, der sich auch nach 26 Behandlungen nicht mehr vergrößerte. Der theoret. Gehalt für Trimethylcellulose ist 45,6%, der aber noch von keinem Forscher erreicht wurde. Gleichzeitige Hydrolyse u. Kondensation der methylierten Cellulose mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr nach Irvine u. Hirst (C. **1923**. III. 1603) gab einen goldgelben Sirup von n_D = 1,4632, der aus *2,3,6-Trimethylmethylglucose* neben etwas Dimethylderiv. bestand. 2,3,5-Trimethylmethylglucose war nicht zugegen. Hiernach liefert vollkommen methylierte Baumwoll- u. Flachscellulose nur 2,3,6-Trimethylglucose bei der Hydrolyse. Zur



weiteren Kennzeichnung wurde *Cellobioseoctaacetat* nach Skraup u. König (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1115. 1901), sowie nach Haworth u. Hirst (C. **1921**. III. 29) hergestellt. *Cellubiose* wird aus Flachscellulose in einer Ausbeute erhalten, die der aus Baumwolle äquivalent ist. Dies zeigt, daß wenigstens 2 Glucosereste in der Cellulose miteinander verbunden sind, u. deutet darauf hin, daß wahrscheinlich mindestens 3 zu einer Einheit vereinigt sind, aus der sich das Cellulosemol. aufbaut. Aus Flachscellulose konnten Trisaccharidacetate u. ein Anhydrotrisaccharid erhalten werden. Dies unterstützt die Anhydrotrisaccharidformel von Irvine (nebenst.) sowohl für die Flachs- als die Baumwollcellulose. Die Ergebnisse deuten auf die Identität der Baumwoll- u. Flachscellulose hin, ohne aber über den Polymerisationsgrad Aufschluß zu geben. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3364—70. Dez. 1928. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) Kindscher.

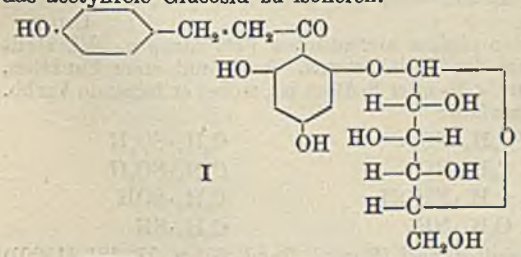
Géza Zemplén und **Zoltán Bruckner**, *Einwirkung von Trimethylamin und anderen Basen auf Acetobromcellobiose.* (Vgl. C. **1928**. I. 2937.) Nach H. Ohle (Privatmitt.) reagiert Acetobromglucose mit Dimethylanilin in der Weise, daß das zuerst gebildete Additionsprod. CH_3J abspaltet, das als Trimethylphenylammoniumbromid isoliert werden kann. Unter diesem Gesichtspunkt haben Vff. nochmals die früher beschriebene Einw. von *Trimethylamin* auf *Acetobromcellobiose* untersucht, mit dem Ergebnis, daß hier die Verhältnisse ganz analog sind. Am besten gelingt die Umsetzung in Chlf. bei Zimmertemp. Dabei läßt sich sowohl das *Heptacetylcellobiosidodimethylamin* (I) als auch das Tetramethylammoniumbromid isolieren. Zur weiteren Stütze dieser Auffassung dienen die Feststellungen, daß I bei der Zers. mit Alkalien *Dimethylamin* liefert u. andererseits aus *Acetobromcellobiose* u. *Dimethylamin* gewonnen werden kann. Auffällig bleibt jedoch die Tatsache, daß I nur 1 Atom Br addiert, was nur durch die starke Belastung des N mit dem Heptacetylcellobiosekomplex erklärt werden kann. — Mit *Triäthylamin* gibt *Acetobromcellobiose Heptacetylcellobiose*, eine analoge Rk. wie mit Trimethylamin findet hier nicht statt. *Diäthylamin* liefert eine N-freie Verb., die in Chlf. 2 Atome Br addiert u. als *Hexacetylcellobiosen* bezeichnet wird. Sie ist ein Analogon zu der auf gleichem Wege aus Acetobromglucose von Maurer u. Zahn (C. **1927**. II. 806) gewonnenen Substanz. Mit *Piperidin* liefert Acetobromcellobiose ein *Heptacetylcellobiosidopiperidin*, das bei der Einw. von Br unter Substitution 1 Br aufnimmt.



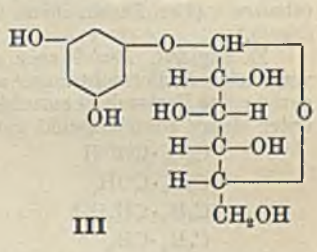
Versuche. *Heptacetylcellobiosidodimethylamin*, $C_{28}H_{41}O_{17}N$ (I), aus A. Krystalle vom F. 198—199° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -10{,}51°$ (Chlf.). — *Hexacetylcellobiosen*, $C_{24}H_{38}O_{15}$, aus A. mit W., F. 125—126°, $[\alpha]_D^{20} = -19{,}78°$ (Chlf.), wl. in W., sonst ll. Seine Verseifung nach Zemplén liefert keine krystallisierte Substanz. — *Heptacetylcellobiosidopiperidin*, $C_{31}H_{45}O_{17}N$, aus Chlf.-haltigem A. Nadeln vom F. 215—220°, $[\alpha]_D^{18} = -15{,}28°$, wl. in Ä., unl. in W. — *Bromderiv.*, aus Chlf. mit Ä. Krystalle vom F. 132 bis 133° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2481—86. 5/12. 1928.) Ohle.

Géza Zemplén, **Zoltán Csürös**, **Arpád Gerecs** und **Stefan Aczél**, *Beiträge zur Kenntnis des Phlorrhizins und des Quercitrins.* (Vgl. vorst. Ref.) Dem *Phlorrhizin* wird die Konst. I zugeschrieben, in der lediglich die Stellung des Glucosereste willkürlich angenommen ist. Vff. versuchen nunmehr, diesen letzten Schritt durch die Synthese zu bewältigen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Aglykon, das

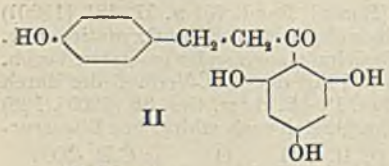
Phloretin auf folgendem Wege hergestellt. β-Phenylpropionsäure wurde direkt nach der Pb-Rhodanatmethode in β-Phenylpropionsäurenitril umgewandelt, dieses in p-Stellung nitriert, zur entsprechenden Aminoverb. reduziert u. über das Diazoniumsalz zum *β-[p-Oxyphenyl]-propionsäurenitril* verkocht. Bei der Kondensation desselben mit Phloroglucin nach HÖSCH entstand *Phloretin* (II). Dagegen gelang es nicht, nach dem gleichen Verf. das p-Oxyphenylpropionsäurenitril mit *acetyliertem Phlorin* (III) zu kondensieren. Ebensowenig glückte die Kondensation von Phloretin mit Acetobromglucose u. die Kuppelung eines *Triacetylphloretins* (IV), das durch Spaltung des vollständig acetylierten Phlorrhizins mit HBr-Eg. gewonnen worden war, mit Acetobromglucose. Das Drehungsvermögen des Rk.-Prod. deutet zwar darauf hin, daß eine Kondensation in der gewünschten Richtung stattgefunden hat, jedoch gelang es nicht, ein eindeutiges Kondensationsprod. zu isolieren. — Auch die Spaltung des völlig *acetylierten Quercitrins* (V) mit Bromwasserstoff-Eisessig führt zu *Acetobromrhamnose* u. *Tetracetylquercetin* (VI), das vermutlich das freie OH an der Stelle enthält, wo ursprünglich die Rhamnose haftete. Bei der Kondensation dieses Triacetylquercetins mit Acetobromglucose in Ggw. von Chinolin u. Ag_2O wurde in der Tat das Acetylderiv. eines Quercetinglucosids erhalten, welches der Synthese nach mit dem *Acetylderiv. des Isoquercitrins* ident. sein müßte. Es gelang jedoch nicht, das acetylfreie Glucosid zu isolieren.



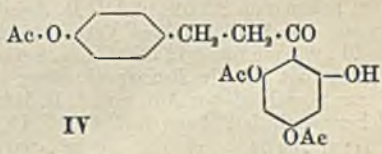
I



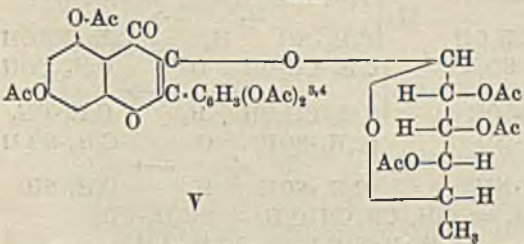
III



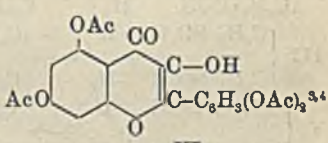
II



IV



V



VI

Versuche. *β-Phenylpropionsäurenitril*, C_9H_9N, durch 3,5-std. Erhitzen von β-Phenylpropionsäure mit einem Überschuß von Bleirhodanat auf 180° Ausbeute 1,8 g aus 10 g Säure. Kp. 132—135°. *β-[p-Nitrophenyl]-propionsäurenitril*, $C_9H_8O_2N_2$, durch Eintropfen der vorst. Verb. in konz. HNO_3 (D. 1,48) bei —5°. Nach 1,5 Stde. bei 0° purpurrote klare Lsg., die beim Eingießen in Eiswasser die Nitroverb. in hellgelben Flocken abscheidet. Aus A. Krystalle vom F. 79,5°. — *β-[p-Aminophenyl]-propionsäurenitril*, $C_9H_{10}N_2$, durch Red. vorst. Verb. mit Sn-Pulver u. alkoh. HCl unter starker Kühlung. Die Temp. darf 20—25° anfangs nicht übersteigen. Schließlich 1 Stde. bei 50°. Beim Abdest. des A. scheidet sich das Sn-Doppelsalz aus, das durch Zusatz von W. gel. u. mit NaOH zerlegt wird. Die freie Base ist ein gelbliches Öl, das ohne weitere Reinigung in üblicher Weise diazotiert u. gleichzeitig verkocht wird. Beim Abkühlen scheidet sich das *β-[p-Oxyphenyl]-propionsäurenitril* als rotes Öl ab. — *Phloretin*, aus vorst. Verb. mit Phloroglucin in Ä. mit HCl 24 Stdn. bei 0° aus Aceton + W. Krystalle vom F. 262—64° (Zers.). *Acetat*, aus A. F. 165°, ident. mit dem

Phloretinacetat aus Phlorrhizin. — *Phlorrhizinacetat*, aus Phlorrhizin mit Na-Acetat u. Acetanhydrid 1 Stde. bei 100° oder mit Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemp. Aus Eg. mit W. amorphes Pulver, $[\alpha]_D = -41{,}33^0$ (Chlf.), $-35{,}86^0$ (A.). Die Verseifung dieses Acetats nach ZEMPLÉN gelingt nicht. Dagegen führt die Verseifung mit alkoh. NaOH bei Zimmertemp. in guter Ausbeute zum Ziel. — *Phloretin*, $C_{15}H_{14}O_5$, durch Spaltung von Phlorrhizin mit 5%ig. HCl bei 100° gewonnen, löst sich leicht bei Zimmertemp. in verd. Alkalien u. in w. Aceton, ist aber unl. in Ä. Das daraus gewonnene Tetracetylphloretin schm. wie das synthet. Präparat bei 165°. — *Triacetylphloretin*, $C_{21}H_{20}O_8$, aus Phloretinacetat in Chlf. mit HBr-Eg. 3 Stdn. bei Zimmertemp. Aus Aceton mit W. Plättchen vom F. 188—189°, unl. in Chlf., Bzl., Bzn., W., Ä. — *Quercitrinheptacetat*, $C_{33}H_{34}O_{18}$, dargestellt mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, 1 Stde. bei 100°. Amorphes Pulver, $[\alpha]_D = -165{,}6^0$ (Chlf.), ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., unl. in Ä., PAe., W. — Daraus durch Spaltung mit HBr-Eg. 6 Stdn. bei Zimmertemp. *Tetracetylquercetin*, $C_{23}H_{18}O_{11}$, grünlichgelbe Flocken. Die Kondensation desselben in Chinolin mit Acetobromglucose in Bzl. in Ggw. von Ag_2O (15 Stdn. schütteln) liefert das Acetat eines *Quercetinglucosids*, das nach Auskochen mit W. durch Umfällen aus Eg. mit W. in hellgelben Flocken erhalten wird. $[\alpha]_D^{21} = -28{,}3^0$ (A.), $-28{,}5^0$ (Chlf.). Bei seiner Spaltung mit HBr-Eg. wird wiederum Tetracetylquercetin erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2486—97. 5/12. 1928. Budapest, Techn. Hochschule.) OHLE.

D. Bigiavi, *Beziehungen zwischen einigen aromatischen Verbindungen.* Vf. stellt vergleichende Betrachtungen an über das Verh. aromat. Verbb. mit einer Funktion, deren einer Bestandteil entweder ein C-, N- oder S-Atom ist, wobei er folgende Verbb. unter einem Gesichtspunkt zusammenfaßt:

$C_6H_5 \cdot COOH$	$C_6H_5 \cdot NO_2$	$C_6H_5 \cdot SO_3H$
$C_6H_5 \cdot COH$	$C_6H_5 \cdot NO$	$C_6H_5 \cdot SO_2H$
$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	$C_6H_5 \cdot NHOH$	$C_6H_5 \cdot SOH$
$C_6H_5 \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot SH$

Den schon von ANGELI (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] **9**. II. 181 [1900]) wegen der Analogie ihres Verh. bei in Wechselbeziehung stehenden Oxydationen u. Redd., wie sie meist in alkal. Lsg. verlaufen, in Beziehung zueinander gesetzten Verbb. I u. II fügt Vf. die *Benzolsulfinsäure* hinzu (vgl. III) mit dem Rk.-Verlauf, der durch Verss. verschiedener Autoren, z. B. HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 109) sichergestellt ist. Auch die 3 Verbb. IV, V, VI verhalten sich nach zahlreichen Literatur-

$$\text{I}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot COH \\ C_6H_5 \cdot COH \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH \qquad \text{II}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot NO \\ C_6H_5 \cdot NO \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot NO_2$$

$$\text{III}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot SO_2H \\ C_6H_5 \cdot SO_2H \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_3H \qquad \text{IV}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot CH_2OH \\ C_6H_5 \cdot CH_2OH \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot COH \quad C_6H_5 \cdot CH_3$$

$$\text{V}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot NHOH \\ C_6H_5 \cdot NHOH \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot NO \qquad \text{VI}\quad \begin{cases} C_6H_5 \cdot SOH \\ C_6H_5 \cdot SOH \end{cases} + \begin{matrix} O \\ H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot SO_2H \quad C_6H_5 \cdot SH$$

$$\text{VII}\quad 2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot CH_3$$

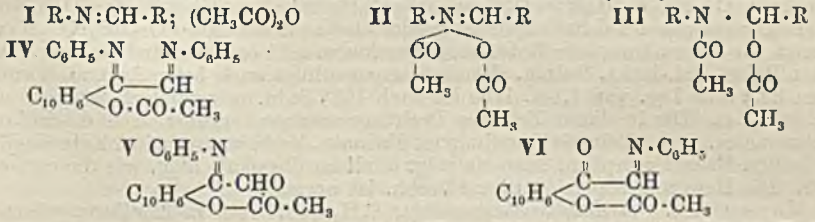
$$\text{VIII}\quad 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_5 \cdot NH_2$$

$$\text{IX}\quad 2\,C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 = (C_6H_5 \cdot S \cdot SO \cdot C_6H_5) + 2\,C_6H_5 \cdot SH$$

angaben analog. Die angenommenen Rkk. sind von folgenden Autoren zum Teil experimentell verwirklicht worden: IV von CANIZZARO (LIEBIGS Ann. **90** [1854]. 253), V von BAMBERGER (C. **1926**. I. 2904), VI von LECHER (C. **1925**. I. 1597). So ist anzunehmen, daß auch *Toluol* (dem Benzylalkohol entsprechend), *Anilin* (dem Phenylhydroxylamin entsprechend) u. *Thiophenol* (der Benzolsulfensäure entsprechend) Analogie im Verh. bei Oxydation u. Red. zeigen werden. Bei der Oxydation entstehen leicht durch Verlust von 2 H (aus 2 Moll.) aus 2 Toluol *Dibenzyl*, aus 2 Anilin *Hydrazobenzol* u. aus 2 Thiophenol *Diphenyldisulfid*, welche wiederum einer in Wechselbeziehung stehenden Oxydation u. Red. unterworfen, die Rkk. VII, VIII u. IX ergeben. Das hypothet. Prod. ($C_6H_5 \cdot S \cdot SO \cdot C_6H_5$) wird durch Alkali eine Hydrolyse unter Bldg. von Thiophenol u. Benzolsulfinsäure erleiden. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **8**. 167—71. 1928.) FIEDLER.

Octorino Rodolfo Pepe, *Studie über die Einwirkung der Arsensäure und ihrer Derivate auf die Nitrophenole.* Vf. hat versucht, durch Einw. von Arsensäure u. Arsenaten auf Nitrophenole Nitrooxyphenylarsinsäuren zu erhalten. Die Verss. verliefen durchweg negativ. Auch bei Ggw. von Essigsäureanhydrid, H_2SO_4 u. P_2O_5 waren die Ergebnisse nicht eindeutig. (Revista Fac. Ciencias quim., La Plata **5**. Teil I. 105—79. 1928.) Willstaedt.

M. Passerini und **M. Pia Macentelli**, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Schiffsche Basen.* Vf. läßt Acetanhydrid auf Anilderivv. von aromat. Aldehyden einwirken. Die entstehenden Prodd. könnten einfache Additionsprodd. der Formel I sein, oder das Acetanhydrid könnte sich an den fünfwertig werdenden N angelagert haben, die Doppelbindung intakt geblieben sein (vgl. II); schließlich könnte sich das Acetanhydrid an die Doppelbindung angelagert haben (III). Formel I ist zu verwerfen, weil in diesem Falle bei der Hydrolyse Essigsäure u. unveränderte Schiffsche Base entstehen müßten, was nicht der Fall ist. Es entstehen bei der Hydrolyse *Aldehyd, Acetanilid* u. *Essigsäure*, was am besten mit Formel II vereinbar ist. — *Verb. aus Benzylidenanilin und Acetanhydrid*, $C_{17}H_{17}O_3N$ (vgl. II), aus Ä. Krystalle, F. 127—129°. Mit KOH erfolgt sehr leicht Hydrolyse. Gefunden wurden *Benzaldehyd, Acetanilid* u. *K-Acetat*. Bei dem Vers., die Reste des Acetanhydrids durch andere Säurereste zu ersetzen, fand beim Kochen mit Na-Benzoat Hydrolyse statt, ehe Sub-



stitution erfolgt war. — *Verb. aus Anisylidenanilin und Acetanhydrid*, $C_{18}H_{19}O_4N$ (vgl. II), aus A. Krystalle, F. 89—91°. Bei der Hydrolyse entstehen *Acetanilid, Essigsäure* u. *Anisaldehyd*. — Das Dianilderiv. des [2-Oxynaphthyl-1]-glyoxals (vgl. C. **1924**. II. 2651) reagiert schwer mit Acetanhydrid. Als Rk.-Prodd. wurden erhalten: das *Dianilderiv. des [2-Acetyloxynaphthyl-1]-glyoxals*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (IV), aus A. Krystalle, F. 185°, ferner eine *Verb.* $C_{20}H_{15}O_3N$, aus Bzl. Krystalle, F. 155—157°, die mit Phenylhydrazin reagiert, u. der deshalb eine der beiden Formeln V u. VI zukommt. Außerdem wurde noch eine dritte Verb. isoliert, die auch den F. 155—156° zeigte, jedoch verschieden von der eben beschriebenen war. (Gazz. chim. Ital. **58**. 641—46. Okt. 1928. Florenz, Univ.) Fiedler.

Bertil Englund, *Über die Einwirkung mehrwertiger Alkohole und Phenole auf Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure.* Da es aussichtslos schien, auf präparativem Wege Aufschluß über die Rk.-Verhältnisse zwischen Arsonessigsäure $(OH)_2 \cdot AsOCH_2CO \cdot OH$ u. verschiedenen Polyoxyverbb. zu erhalten, wurde eine Meßmethode angewendet, die sich auf der Schwerlöslichkeit dieser Säure u. der Leichtlöslichkeit der entstehenden Prodd. in Eg. gründet. Außer *Arsonessigsäure* werden auch As_2O_3 u. *Resorcinarsinsäure* in Rk. gebracht mit *Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Trimethylenglykol, Pentaerythrit, Pinakon, Benzpinakon, Hydrobenzoin* (*razem.* u. *meso*), *Weinsäure* (*d-* u. *meso-*), *cis-* u. *trans-Cyclohexandiol-1,2, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Phloroglucin, Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glykolsäure, Diacetyl* u. *Benzil*. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. (Svensk Kem. Tidskr. **40**. 278—85. Nov. 1928. Lund, Chem. Inst.) W. Wolff.

Cliff S. Hamilton und **R. E. Etzelmiller**, *Die Wirkung von Alkylchlorcarbonaten auf Stibanilsäure. p-Aminophenylstibinsäure* (*p-Stibanilsäure*), $NH_2C_6H_4SbO_3H_2$, 90 g *p-Aminoacetanilid* in 600 ccm h. W. wurden mit 144 ccm konz. HCl versetzt, bei 0—5° diazotiert, u. die Lsg. zu einer k. alkal. Lsg. von Sb_2O_3 zugefügt. Die gebildete *p-Acetylaminophenylstibinsäure* wurde alkal. hydrolysiert. Ausbeute 35—50%. Die Reinigung erfolgte durch Behandlung mit k. konz. HCl, Abfiltrieren des Tetrachlorids, Lösen in 10%ig. NaOH u. Ausfällen der reinen Stibanilsäure mit verd. Eg. Die verschiedenen Carbamate wurden durch Lösen der Stibanilsäure in einem kleinen Überschuß an n-Na_2CO_3-Lsg. u. Zufügen eines kleinen Überschusses an Chlorcarbonat gewonnen.

Die Carbamate sind meist farblose Pulver, unl. in Bz., W. u. verd. Säuren; konz. HCl verwandelt sie zu teerigen Prodd. Ihre Löslichkeit in Alkali fällt mit wachsendem C-Gehalt. — *4-Carbomethoxyaminophenylstibinsäure*, $CH_3OCONHC_6H_4SbO_3H_2$. Ausbeute 73%. — *4-Carboäthoxyaminophenylstibinsäure*. Ausbeute 85%. — *4-Carbopropoxyaminophenylstibinsäure*. Ausbeute 87%. — *4-Carboisopropoxyaminophenylstibinsäure*. Ausbeute 89%. — *4-Carbobutoxyaminophenylstibinsäure*. Ausbeute 70%. — *4-Carboisobutoxyaminophenylstibinsäure*. Ausbeute 85%. — *4-Carbo-β-chloräthoxyaminophenylstibinsäure*. — *4-Carbo-γ-chlorpropoxyaminophenylstibinsäure*. — *p-Stibinophenylaminoalkohole* wurden aus 1 Mol. vorst. beider Verbb. u. 4 Moll. 5%ig. wss. NaOH beim Erhitzen erhalten. So entstanden *p-β-Oxyäthylamino-* u. *p-γ-Oxypropylaminophenylstibinsäure*. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3360—63. Dez. 1928. Evanston [Ill.], Univ.) Kindscher.

Joseph Holloway, Joseph Kenyon und **Henry Phillips**, *Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. XXXIII. Die Spaltung von d,l-m-Carboxyphenyläthylsulfoxyd und von d,l-m-Carboxyphenyläthylsulfin-p-toluolsulfonylimin.* (XXXII. vgl. Gerrard u. Kenyon, C. **1928**. II. 2015.) Die Spaltung dieser beiden von m-$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$ abgeleiteten Verbb. liefert neues Material für die früher (C. **1926**. II. 2293. **1927**. I. 2646) geäußerte Annahme von semipolaren Doppelbindungen $\overset{-}{O}—\overset{+}{S}(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ u. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot \overset{-}{N}—\overset{+}{S}(C_2H_5)C_6H_4\cdot CO_2H$. Das Drehungsvermögen des d-Sulfoxyds ist größer als das des d-$CH_3\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (m); es zeigt wie dieses komplexe Rotationsdispersion u. gibt sehr beständige Lsgg. Oxydation liefert opt.-inakt. Sulfon. Racemisierung erfolgt auch beim Austausch von O gegen Br_2; eine Lsg. von 1,1-n. HBr ist nach 1588 Stdn. unverändert, während eine Lsg. in 3,3-n. HBr in dieser Zeit das Drehungsvermögen verliert. Das d,l-Sulfoxyd ist eine racem. Verb. Beim Sulfonylimin ist die inakt. Verb. wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Enantiomorphen, denn sie zeigt ähnliche physikal. Eigg. wie die opt.-akt. Verb. Die Rotationsdispersion dieser Verbb. ist normal.

Versuche. *m-Äthylthiolbenzoesäure*, $C_9H_{10}O_2S$. Aus m-Thiolbenzoesäure in NaOH mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in A. Blättchen aus verd. A., F. 99—100°. — *d,l-m-Carboxyphenyläthylsulfoxyd*, $C_9H_{10}O_3S$. Aus m-Äthylthiolbenzoesäure u. 2-n. HNO_3 auf dem Wasserbad. Krystalle aus Bzl., F. 104—106°. Zll. in h. W., leichter in w. A., Aceton, Chlf., zl. in w. Bzl., k. Chlf., k. A. — *d-m-Carboxyphenyläthylsulfoxyd*. Aus der d,l-Verb. über das Brucinsalz. Nadeln aus Chlf., F. 71°. $[\alpha]^{25}_{5461} = +236°$ (c = 2,230 in Chlf.); weitere Drehwerte s. Original. *Brucinsalz*, Nadeln aus A., F. 125 bis 126° (Zers.). $[\alpha]_{5461} = +69°$ (c = 2,145 in Chlf.). — *l-m-Carboxyphenyläthylsulfoxyd*. Aus der d,l-Verb. über das Chinidinsalz. $[\alpha]^{25}_{5461} = —232°$; $[\alpha]^{25}_{5790} = —207°$; $[\alpha]^{25}_{4359} = —440°$ (c = 1,25 in Chlf.). *Chinidinsalz*, F. 198—199°. $[\alpha]_{5461} = +102°$ (c = 1,25 in Chlf.). — *m-Carboxyphenyläthylsulfon*, $C_9H_{10}O_4S$. Aus Äthylthiolbenzoesäure u. Perhydrol. Krystalle aus W., F. 162—164°. — *m-Carboxyphenyläthylsulfiddibromid*, $C_9H_{10}O_2SBr_2$. Aus Äthylthiolbenzoesäure u. Br in CS_2. Gelblichrote Nadeln, F. 102°. Verliert an der Luft Br. — *d,l-m-Carboxyphenyläthylsulfin-p-toluolsulfonylimin*, $C_{16}H_{17}\cdot O_4NS_2$. Aus m-Äthylthiolbenzoesäure in alkoh., gegen Phenolphthalein eben alkal. Lsg. mit Chloramin T. Nadeln aus wss. A., F. 149°. *Strychninsalz*. Nadeln, F. 162 bis 164°. Läßt sich durch Krystallisation aus Methanol nicht spalten. — *l-m-Carboxyphenyläthylsulfin-p-toluolsulfonylimin*. Aus der d,l-Verb. über das Brucinsalz. Prismat. Nadeln aus A., F. 149—150°. $[\alpha]^{25}_{5461} = —368°$ (c = 2,543 in A.). Weitere Drehwerte s. Original. *Brucinsalz*, F. 161°. $[\alpha]^{20}_{5461} = —157°$; $[\alpha]^{20}_{4359} = —237°$ (c = 1,1 in A.). — *d-m-Carboxyphenyläthylsulfin-p-toluolsulfonylimin*. Aus den Mutterlaugen vom Brucinsalz der l-Verb. mit Cinchonidin oder besser mit Strychnin. F. 150—151°. $[\alpha]^{25}_{5790} = +323°$; $[\alpha]^{25}_{5461} = +373°$; $[\alpha]^{25}_{4359} = +689°$ (c = 2,3425 in A.). *Cinchonidinsalz*, F. 198—199°. $[\alpha]^{20}_{5461} = +50°$ (c = 1,05 in Chlf.). *Strychninsalz*, Prismat. Nadeln aus A., F. 174° (Zers.). $[\alpha]^{25}_{5461} = +152°$ (c = 0,9566 in A.). — Erhitzen von l + d,l-Sulfonylimin mit konz. HCl liefert *p-Toluolsulfamid*, *m-Äthylthiolbenzoesäure*, u. opt.-inakt. *m-Carboxyphenyläthylsulfoxyd*. — Das d,l-Sulfonylimin liefert mit H_2O_2 *m-Carboxyphenyläthylsulfon* (F. 162—164°) u. p-Toluolsulfamid. (Journ. chem. Soc. London, **1928**. 3000—3006. Nov. Battersea Polytechnic.) Ostertag.

Hans von Euler und **Edvard Brunius**, *Über die Geschwindigkeit der Oxydation des Hydrochinons durch Sauerstoff.* Es wird zunächst das Oxydoreduktionspotential von Hydrochinon-Chinonlsgg. besprochen. In alkal. Lsg. sind dabei die doppelt geladenen Hydrochinonanionen wesentlich beteiligt. Vff. untersuchen daher die Kinetik

der Oxydation von $^{-}OC_6H_4O^{-}$ mit O_2 im p_H-Gebiet 7,08—8,16, um so die spezif. Rk.-Geschwindigkeit von $C_6H_4O_2^{=}$ in sauerstoffgesätt. Lsg. zu ermitteln. Die experimentelle Anordnung geschah so, daß in eine entsprechend gepufferte Lsg. durch eine Glasfilterplatte von unten her O_2 eingeleitet wurde, der auf diese Weise äußerst fein verteilt war. Dann gab man soviel Hydrochinon zu, daß die Lsg. davon 0,1 mol. war u. stoppte nach einer gewissen Zeit die Rk. durch Zugabe von HCl; das gebildete Chinon wurde mit $TiCl_3$ titriert. Die erhaltenen Werte waren unabhängig von der von 5 auf 25 ccm/sec. variierten O_2-Strömungsgeschwindigkeit; die Lsg. ist also stets O_2-gesätt. Die Rk. verlief bis zu einem Geh. von ~10% Chinon monomolekular; bei größeren Chinonkonzz. stört das gebildete Chinhydronion. Die Rk.-Geschwindigkeit war proportional $[OH^-]^2$ u. damit $[^{-}OC_6H_4O^{-}]$. — Bei konstantem p_H bzw. gegebener $[^{-}OC_6H_4O^{-}]$ ist die Rk.-Geschwindigkeit $K \cdot [O_2]$, z. B. mit Luft $^1/_5$ so groß wie mit reinem O_2. — Aus der Rk.-Geschwindigkeit u. den bekannten Dissoziationskonstanten des Hydrochinons berechnet sich für $^{-}OC_6H_4O^{-}$ bei 18° für O_2-gesätt. wss. Lsg. $r\,q_{O_2} = 5900$, bzw. für $r\,q_{O_2} : [O_2] = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$ — Eisen- usw. Katalysatoren scheinen bei den kinet Messungen nicht gestört zu haben, denn ein Zusatz von KCN änderte die Geschwindigkeit nicht. Entgegen den Annahmen von La Mer u. Rideal (C. **1924**. I. 1515) wurde H_2O_2 nicht beobachtet. — Schließlich wurde für verschiedene Verhältnisse Hydrochinon Chinon das Oxydoreduktionspotential bei 21° gemessen; es entsprach nur bei mittleren Konzz. genau der Formel $E_h = 0{,}454 - 0{,}0583\ p_H - 0{,}0583/2 \cdot \log$ ([Hydrochinon]/[Chinon]); bei größeren Überschüssen an Chinon oder Hydrochinon traten geringe Abweichungen ein; die Brauchbarkeit der Chinhydronelektrode wird hiervon nicht berührt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 615—30. Dez. 1928. Stockholm, Univ., allgem. chem. Labor.) Klemm.

Walter H. Hartung, *Katalytische Reduktion von Nitrilen und Oximen.* Vf. fand, daß *Benzonitril* u. *Benzaldoxim* ausschließlich zum *prim.* Amin reduziert werden können, wenn die Red. mit palladinierter Kohle in absol. A., der HCl enthält, vorgenommen wird, wobei die Base als Salz isoliert wird. So wird Benzonitril leicht zu *Benzylaminhydrochlorid* reduziert u. Benzaldoxim liefert bei Ggw. von 3 Äquivalenten HCl ähnliche Ergebnisse, bei Ggw. von 1 Äquivalent HCl entsteht hingegen ein Gemisch der Salze der *prim.* u. *sek.* Base. Ist keine Säure zugegen, so liefert sowohl das Nitril, als das Oxim *Benzylamin, Dibenzylamin* u. NH_3. *Mandelsäurenitril* ergibt unter ähnlichen Verhältnissen nicht *Phenyläthanolamin*, sondern *Phenyläthylamin*; es wird also auch die alkoh. Hydroxylgruppe reduziert. Dies tritt selbst dann ein, wenn die Rk. nach Absorption einer nur zur Red. der Nitrilgruppe theoret. nötigen H-Menge abgestoppt wird. Die Ausbeute an *prim.* Aminsalz war aber gering (52% der theoret.), u. es entstand ein nichtbas. Nebenprod., das nicht identifiziert wurde. Viel bessere Ausbeuten an Phenyläthylaminhydrochlorid wurden erhalten, wenn der *Benzoesäure-* oder *Essigsäureester* des *Mandelsäurenitrils* als Ausgangsmaterial gewählt wurde. Esterifizierung der Oxygruppe schützte sie also nicht vor der Red. Ein Vers. der Red. des Benzonitrils in Dibutyläther ohne HCl gelang nicht; es wurde nur ca. $^1/_{10}$ des zur vollständigen Red. erforderlichen H absorbiert. Daß aber der Katalysator nicht vergiftet war, ging daraus hervor, daß er später Benzonitril in absol. alkoh. Lsg. reduzierte. Ebenso mißlang die Red. von Mandelsäurenitrilacetat in Bzl. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3370—74. Dez. 1928. Baltimore [Maryland].) Kindscher.

M. Passerini und **G. Banti**, *Einfluß einiger Substituenten des Anilins auf die Bildung von Isonitrilen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1025.) Der Einfluß verschiedener Substituenten des Benzolkerns auf die Bldg. von aromat. Isonitrilen aus primären Aminen durch Einw. von Chloroform u. KOH wird untersucht. Die ·COOH-Gruppe ist der Bldg. von Isonitril nicht günstig. *Anthranilsäure* in alkoh. KOH mit Chloroform behandelt liefert außer viel unveränderter Anthranilsäure eine kleine Menge *N-Formylanthranilsäure*, $C_8H_7O_3N$, kleine hellgelbe Flocken, die sich an der Luft rot färben, aus Ä. F. 162—163°. Wie ein schwacher Isonitrilgeruch anzeigt, hat sich intermediär ein wenig *Isonitrilobenzoesäure* gebildet, die sich aber sofort in die Formylverb. umgewandelt hat. — Ebenso wie die —COOH-Gruppe verhält sich die OH-Gruppe. Ans *p-Aminophenol* entsteht bei Einw. von Chloroform in alkoh. KOH nur wenig *p-Formylaminophenol*, $C_7H_7O_2N$, aus Ä., F. 135—139°. — Die NO_2-Gruppe u. die Arsinsäuregruppe verhindern vollständig die Bldg. von Isonitril, wie Verss. mit *p-Nitroanilin* u. *p-Aminophenylarsinsäure* zeigen. Beide werden unverändert wiedergewonnen. — Die Ketogruppe jedoch verhindert die Bldg. von Isonitril nicht. *p-Aminoacetophenon* in alkoh. KOH mit Chloroform behandelt gibt *p-Isonitriloacetophenon*,

C_9H_7ON, braune sirupöse Fl. mit starkem Isonitrilgeruch. Bei der Dest. siedet die Verb. unter 30 mm Druck bei 80—81°. Durch Behandeln mit Oxalsäure wurde sie in *p-Formylaminoacetophenon*, $C_9H_9O_2N$, F. 113—114°, übergeführt. Außer dem Isonitril war noch eine Verb. vom F. 137—138° (aus Ä.) entstanden, die sich als *Diphenylformamidin*, $C_{13}H_{12}N_2$, erwies. — Halogen verhindert nicht völlig die Bldg. von Isonitril. Es wurden aus *o-Bromanilin* nur wenige Tropfen einer stark nach Isonitril riechenden Fl. gewonnen. Eine große Menge *o-Bromanilin* wurde unverändert wiedergewonnen. (Gazz. chim. Ital **58**. 636—40. Okt. 1928. Florenz, Univ.) Fiedler.

Nicholas A. Milas, *Neue Studien über Polymerisation. I. Polymerisation von Styrol.* Es wurde die Schnelligkeit der Sauerstoffabsorption von *Styrol* allein u. bei Zusatz von *Benzopersäure* u. *Anthrachinon* bei 110° in einem besonderen App., der eine hohe Genauigkeit gestattete, gemessen. Während die Kurve der O-Absorption von Styrol allein eine Induktionsperiode von 10 Min. zeigte, wurde bei Zufügen von 4% Benzopersäure die Absorption in den Anfangsstufen der Rk. bedeutend erhöht u. hatte gleichzeitig eine Erhöhung der Polymerisationsprodd. zur Folge. Bei Zusatz von Anthracen wurde die Polymerisation des Styrols vollständig verhindert, die Oxydation dagegen erfolgte mit relativ hoher Geschwindigkeit. Anthracen allein wurde unter denselben Versuchsbedingungen nicht oxydiert. Die Ergebnisse schienen darauf hinzuweisen, daß Anthracen die Oxydation des während des Rk.-Prozesses gebildeten Benzaldehyds stark zurückdrängte, dagegen wenig die des Styrols. Bei Vergleichen der maximalen O-Absorptionskurven des Styrols schien dieselbe gleich der Summe der Absorption von reinem Benzaldehyd u. Styrol + Anthracen zu sein. Nach den Versuchsergebnissen wird die Polymerisation des Styrols wahrscheinlich durch die Energie veranlaßt, die während der Bldg. u. folgenden Rk. der Anfangsprodd. der Oxydation mit nicht oxydierten Styrolmoll. frei wird. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 844—49. Nov. 1928. Princeton Univ.) Poetsch.

Norman William Hanson und **Thomas Campbell James**, *Die Addition von Halogenen an ungesättigte Säuren und Ester. II. Die Addition von „Bromchlorid" an Phenylpropiolsäure.* (I. vgl. C. **1928**. II. 1556.) *Phenylpropiolsäure*, in CCl_4 suspendiert, reagiert bei 0° im Dunkeln mit *Bromchlorid* unter Bldg. von 1 Tl. *trans-β-Chlor-α-bromzimtsäure*, $C_9H_6O_2ClBr$ (Tafeln, F. 129°) u. 4 Tln. *cis-β-Chlor-α-bromzimtsäure* (strohgelbe Nadeln, F. 112°). Trennung der Isomeren durch Fällung aus Chlf. mit PAe. Die Rk. ist bimolekular u. verläuft langsamer als bei Zimtsäure. — *3-Chlor-2-bromindon*, C_9H_4OClBr. Aus dem rohen Gemisch von Chlorbromzimtsäuren durch Behandlung mit k. konz. H_2SO_4. Goldgelbe Nadeln aus PAe., F. 105°. Ein Gemisch mit 2-Chlor-3-bromindon (F. 105°) schm. bei 65—100°. *Oxim*, F. 184° (Zers.). Das Indon gibt in A. mit Anilin *2-Brom-3-anilinoindon* (scharlachrote Nadeln, F. 170°), mit Piperidin *2-Brom-3-piperidinoindon* (rote Tafeln, F. 117° [Zers.]). — *cis-α,β-Dichlorzimtsäure* gibt mit Cl in CCl_4 im diffusen Licht *α,α,β,β-Tetrachlor-β-phenylpropionsäure*, $C_9H_6O_2Cl_4$, Prismen aus CCl_4, F. 130°. — *cis-β-Chlor-α-bromzimtsäure* reagiert mit Cl unter teilweisem Ersatz von Br durch Cl; es entstehen geringe Mengen Tetrachlorphenylpropionsäure, das Hauptprod. ist *α,β,β-Trichlor-α-brom-β-phenylpropionsäure*, $C_9H_6O_2Cl_3Br$, F. 127°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2979—85. Nov. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) Ostertag.

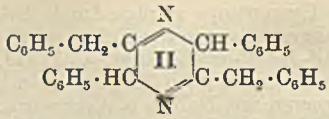
George Bacharach und **Francis Brogan**, *Die Wirkung von Pyridin als Katalysator bei der Perkinschen Zimtsäuresynthese.* Eine wesentlich gesteigerte Ausbeute an Zimtsäure (bis zu 85%) konnten die Vff. bei der Perkinschen Synthese durch Anwendung von 8 Tropfen Pyridin auf 20 g *Benzaldehyd* herbeiführen, wobei die Rk.-Dauer 8 Stdn. betrug. Mehr Pyridin u. längeres Erhitzen bewirkten keine Vergrößerung der Ausbeute. Das erhaltene Prod. war sehr rein. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3333 bis 3334. Dez. 1928. New York, Univ.) Kindscher.

A. Angeletti und **D. Gatti**, *Neue Derivate des Diphenyls.* Das vom Vf., sowie von Schmidt u. Schultz (Liebigs Ann. **207** [1881]. 347) als *4-Oxy-4'-nitrodiphenyl* angesprochene Prod. vom F. 170—171° ist nach Bell u. Kenyon (C. **1927**. I. 1006) u. bestätigenden Verss. des Vf. *3,4'-Dinitro-4-oxydiphenyl* (F. 172°), während die Verb. vom F. 200—201°, die ebenfalls vom Vf. u. von Bell u. Kenyon (l. c.) erhalten wurde, *4-Oxy-4'-nitrodiphenyl* darstellt (F. 203°). Es werden einige neue Derivv. des Diphenyls beschrieben. *4-Cyan-4'-aminodiphenyl*, $C_{13}H_{10}N_2$. Aus Benzidin durch teilweise Diazotierung, die entweder nach Bamberger (Liebigs Ann. **390** [1912]. 160) oder nach Täuber (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27** [1894]. 2627) ausgeführt werden kann. Letztere wird als die bessere Ausbeuten liefernde Methode bevorzugt. Die Einführung

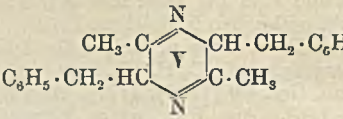
der Cyangruppe erfolgt durch Erhitzen mit Kupfercyanid. Nach dem Reinigen u. Umkrystallisieren aus Toluol erhält man die Verb. als rotes krystallin. Pulver, F. 157°. — *4-Jod-4'-oxydiphenyl*, $C_{12}H_9OJ$, aus 4-Jod-4'-aminodiphenyl (durch Diazotieren von Benzidin nach TÄUBER [l. c.] u. Ersatz der Diazogruppe durch Jod) durch Diazotieren mit $NaNO_2$ u. Verkochen. Das in den üblichen organ. Lösungsmm. ll. Prod. scheidet sich als amorphes gelbliches Pulver ab. Es sublimiert schwer in weißen, leicht gelblichen Nädelchen, F. 194°. Die Verb. kann auch aus 4-Amino-4'-oxydiphenyl durch Diazotieren u. Ersatz der Diazogruppe durch Jod erhalten werden. — *4-Chlor-4'-oxydiphenyl*, $C_{12}H_9OCl$, aus 4-Chlor-4'-aminodiphenyl (nach GELMO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 4177). Aus W. seidige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, F. 145 bis 146°. Aus PAc. weiße Krystalltafeln, F. 146—147°. — *4-Brom-4'-oxydiphenyl*, $C_{12}H_9OBr$, aus 4-Brom-4'-aminodiphenyl (nach GELMO, l. c.). Aus W. winzige, Krystalle, F. 149—150°. Aus PAc. (Kp. 55—65°) leicht gelbe Schüppchen, F. 155—156°. Aus der Mutterlauge scheidet sich noch eine geringe Menge einer Verb. vom F. 108—109° ab. — *4-Chlor-4'-bromdiphenyl*, $C_{12}H_8ClBr$, aus 4-Chlor-4'-aminodiphenyl durch Diazotieren u. Ersatz der Diazogruppe durch Brom. Aus allen Lösungsmm. amorphes gebliches Pulver, F. gegen 140°. Sublimiert leicht in prismat. Nadeln, F. 151—152°. — *4-Chlor-4'-joddiphenyl*, $C_{12}H_8ClJ$, aus 4-Chlor-4'-aminodiphenyl durch Diazotieren u. Ersatz der Diazogruppe durch Jod. Es fällt ein schwärzliches Prod. aus, das sich beim Aufkochen entfärbt u. eine orangegelbe Farbe annimmt. In einem Strom von SO_2 entfärbt die Verb. sich völlig u. wird so als Rohprod. als gelbes Pulver erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus A. + W. erhält man hellgelbe Schüppchen, F. 147 bis 148°. (Gazz. chim. Ital. **58**. 630—35. Okt. 1928. Turin, Univ.) FIEDLER.

P. W. Neber und **A. Uber**, *Über eine neue Art der Umlagerung von Oximen* (II). (I. vgl. C. **1926**. II. 2818.) Der früher beschriebene anormale Verlauf der BECKMANNschen Umlagerung bei der Einw. von Ammoniak oder *K-Äthylat* auf den *p-Toluolsulfoester des Benzylmethylketoxims* veranlaßte Vff., andere Oxime mit der Atomgruppierung —CH_2—CO— in den Kreis der Unters. einzubeziehen. In der vorliegenden Arbeit wurden die *Benzol-* bzw. *p-Toluolsulfoester des Dibenzylketoxims* u. des *Benzylacetonoxims* mit K-Äthylatlsg. u. mit überschüssigem alkoh. NH_3 behandelt. Beim Verseifen des Benzolsulfoesters des Dibenzylketoxims mit K-Äthylat hinterbleibt ein Öl, dessen äth. Lsg. mit *p-Toluolsulfonsäure* in absol. A. + Ä. in das *p-toluolsulfosaure Salz des Aminoketons* (I) verwandelt wird. Mit Alkali erfolgt Ringschluß zum *2,5-Dibenzyl-3,6-dihydro-3,6-diphenyl-1,4-diazin* (II) bzw. zu seinem Dehydrierungsprod. II entsteht ebenfalls aus der *Isonitrosoverb. des Dibenzylketons*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C:(NOH) \cdot C_6H_5$, die bei der Red. das *salzsaure Salz des β-Oxo-α-amino-α,γ-diphenylpropans*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, ergab; die aus ihm in Freiheit gesetzte Base kondensiert sich zum Diazin. Aus dem Benzol- bzw. p-Toluolsulfoester des Benzylacetonoxims, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:(NOH)CH_3$, bildet sich sowohl in k. als auch in sd. absol. A. ausschließlich *β-Phenäthylaminbenzol-* bzw. *-p-toluolsulfonat*. Beim Stehen des Benzolsulfoesters an der Luft wird derselbe klebrig, nach 14 Tagen fl. u. dann allmählich krystallin; die Konst. dieser Verb. konnte noch nicht geklärt werden. Mit K-Äthylat verläuft die Verseifung analog wie bei dem Benzolsulfoester des Dibenzylketoxims, dabei gelang es, das Zwischenprod. III zu fassen. Es ist überaus empfindlich, wird schon durch p-Toluolsulfonsäure leicht verseift zum *γ-Oxo-β-amino-α-phenyl-n-butan* (IV). III u. IV lieferten mit Alkali das Diazin V. — Die Verseifung des Benzolsulfoesters vom Dibenzylketoxim mit alkoh. NH_3 lieferte nicht das erwartete Diazin II, sondern ein Gemisch von mindestens 9 Substanzen, darunter *Phenylacetamidinbenzolsulfonat* (IX), *[N-Benzyl]-phenylacetamidinbenzolsulfonat* (X), *Benzylaminbenzolsulfonat, phenylessigsaures* u. *benzolsulfosaures Ammonium, Phenylessigsäureamid, Benzylcyanid* u. zurückgebildetes Dibenzylketoxim. Für die bisher noch nicht beobachtete Bldg. der Amidine aus einem Oxim geben Vff. folgende Erklärung: Die Rk. beginnt mit der normalen BECKMANNschen Umlagerung (VI—VII), dann wird in zweiter u. dritter Phase sowohl der Benzolsulfoest als auch der Rest des Benzylamins durch Ammoniak substituiert (VIII, IX). Die Synthese von X versagte, denn aus dem *salzsauren Phenylacetimidoäther* entstand selbst mit nur 1 Mol. *Benzylamin Di-[N-benzyl]-phenylacetamidin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C:[N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bei der Umlagerung des *p-Toluolsulfoesters vom Benzylacetonoxim* (XI) mit alkoh. NH_3 bildet sich über das Zwischenprod. XII das p-Toluolsulfonat des Acetamidins (XIII) u. ein Amidinsalz XIV, das beim Verseifen mit Alkali in der Hitze *β-Phenyläthylamin* (isoliert als p-Toluolsulfonat) u. NH_3 ergab.

I $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(NH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H) \cdot C_6H_5$



III $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_3$



IV $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$

VI $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ —> VII $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

VIII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ IX $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot NH_2, C_6H_5 \cdot SO_3H$

X $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, C_6H_5 \cdot SO_3H$

XI $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_3$ —> XII $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2O \cdot C(N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ —$2NH_3$—>

XIII $CH_3 \cdot C : (NH) \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

XIV $CH_3 \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ XV $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot NH_2$

Versuche. *Dibenzylketoxim-p-toluolsulfoester*, $C_{22}H_{21}O_3NS$ (analog VI), aus *Dibenzylketoxim* (F. 122°) u. *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin unter Kühlung, Nadeln aus Bzl. u. Lg. (Kp. 40—60°), F. 80°. — *Dibenzylketoximbenzolsulfoester*, $C_{21}H_{19}O_3NS$ (VI), Darst. analog der vorst. Verb., Nadeln, F. 75°. Beim Erhitzen von VI mit absol. A. gelangt man zum *Benzolsulfonat des Benzylamins*, $C_{13}H_{15}O_3NS$, Krystalle aus absol. A., F. 186°. Zerlegen des Salzes mit Alkali u. Behandeln des erhaltenen Öls mit Essigsäureanhydrid liefert *Acetylbenzylamin*. Als 2. Umlagerungsprod. von VI mit A. wurde Phenylessigsäureäthylester gebildet neben Dibenzylketoxim. — In analoger Rk. entsteht beim Kochen von Dibenzylketoxim-p-toluolsulfoester mit absol. A. das *p-Toluolsulfonat des Benzylamins*, $C_{14}H_{17}O_3NS$, Krystalle aus absol. A., F. 180°. — *p-Toluolsulfonat des α-Amino-β-keto-α,γ-diphenylpropans*. $C_{22}H_{23}O_4NS$ (I), Krystalle aus absol. A., F. 198°. — *2,5-Dibenzyl-3,6-dihydro-3,6-diphenyl-1,4-diazin*, $C_{30}H_{26}N_2$ (II), beim Übersättigen der wss. Lsg. von I mit NH_4OH u. Kochen des erhaltenen Öls mit absol. A. u. Eg.; Nadeln aus A., F. 152°. — *Benzylacetonoxim-p-toluolsulfoester*, $C_{17}H_{19}O_3NS$ (XI), aus *Benzylacetonoxim* (Nadeln aus verd. A., F. 85°) u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung, Nadeln aus k. Bzl. + Lg. (Kp. 40—60°), F. 62°. — *Benzylacetonoximbenzolsulfoester*, $C_{16}H_{17}O_3NS$. Darst. analog wie bei XI, Krystalle, F. 80°. — *Benzolsulfonat des β-Phenyläthylamins*, $C_{14}H_{17}O_3NS$, durch Umlagerung des Benzylacetonoximbenzolsulfoesters mit absol. A.; Krystalle aus absol. A., F. 170°. Dieselbe Verb. wurde auch aus *β-Phenyläthylamin* (DECKER u. BECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 2405) u. *Benzolsulfonsäure* synthetisiert. — *Verb.* $C_{16}H_{19}O_4NS$, durch Stehenlassen des Benzylacetonoximbenzolsulfoesters im Sonnenlicht; Krystalle aus Essigester, F. 86—88°; die wss. Lsg. gibt mit Alkali ein Öl. — *p-Toluolsulfonat des β-Phenyläthylamins*, $C_{15}H_{19}O_3NS$, durch Umlagerung des Benzylacetonoxim-p-toluolsulfoesters mit absol. A. u. durch Synthese aus den Komponenten. — Bei der Einw. von K-Äthylat auf Benzylacetonoximbenzolsulfoester in absol. A. u. nachfolgendem Versetzen mit p-Toluolsulfonsäure wurde 2-mal das *p-Toluolsulfonat des β-Amino-γ-diäthoxy-α-phenylbutans*, $C_{21}H_{31}O_5NS$ (III), gefaßt; Nadeln aus h. Aceton, F. 128°. Meistens jedoch entstand das *p-Toluolsulfonat des β-Amino-γ-keto-α-phenylbutans*, $C_{17}H_{21}O_4NS$ (IV), Krystalle aus absol. A., F. 175°. — *2,5-Dimethyl-3,6-dihydro-3,6-dibenzyl-1,4-diazin*, $C_{20}H_{22}N_2$ (V), Nadeln aus wenig h. Essigester, F. 103°. — *Benzylaminbenzolsulfonat*, $C_{13}H_{15}O_3NS$, F. 186°. — *Phenylacetamidinbenzolsulfonat*, $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ (IX), F. 186°. *Phenylessigsäureamid*. F. 158°. *Phenylacetamidin*, $C_8H_{10}N_2$, Blättchen aus Bzl., F. ca. 106—108°. *[N-Benzyl]-phenylacetamidinbenzolsulfonat*, $C_{21}H_{22}O_3N_2S$, Krystalle aus viel Aceton, F. 127—130°. *[N-Benzyl]-phenylacetamidin*, $C_{15}H_{16}N_2$, Krystalle aus wenig Essigester, F. 93°. *Dibenzylketoxim*, $C_{15}H_{15}ON$. *Phenylessigsäureamid*, C_8H_9ON. — *Di-[N-benzyl]-phenyl-*

acetamidin, $C_{22}H_{22}N_2$, Nadeln aus Essigester, F. 100°. — *Benzoat des β-Phenyläthylamins*, $C_{15}H_{17}O_2N$, Nädelchen, F. 95°. *p-Toluolsulfonat des Acetamidins*, $C_9H_{14}O_3N_2S$ (XIII), Krystalle aus wenig absol. A. oder viel Aceton, F. 193°. *p-Toluolsulfonat des N-[Phenyläthyl]-acetamidins*, $C_{17}H_{22}O_3N_2S$ (XIV), Krystalle aus wenig h. Aceton, F. 125°. — *β-Phenylpropionamidin-p-toluolsulfonat*, $C_{16}H_{20}O_3N_2S$ (XV), F. 160°, wurde aus *Hydrozimtsäurenitril* über den entsprechenden Imidoäther u. das *salzsaure Amidin*, $C_9H_{13}N_2Cl$ (Krystalle aus HCl-haltigem W., F. 174°), hergestellt. (LIEBIGS Ann. **467**. 52—72. 29/11. 1928. Tübingen, Univ.) HILLGER.

A. Angeli, D. Bigiavi und **Zwi Jolles**, *Über die Spaltung einiger Hydroxylaminsulfonsäuren.* Bei der Spaltung von Hydroxylaminsulfonsäure durch Alkali entsteht $Na_2SO_3 + HNO$, welch letzteres sich in Ggw. eines Aldehyds sofort an diesen anlagert unter Bldg. der entsprechenden Hydroxamsäure. RASCHIG (Schwefel- u. Stickstoffstudien, S. 89) gibt an, daß bei Anwendung von Na-Hydroxylaminsulfat u. Benzaldehyd der Nachweis der entstehenden Hydroxamsäure durch die violette Farbenrk. mit Ferrichlorid nicht gut gelingt, weil zur Spaltung nicht nur große Mengen Alkalis, sondern auch die hohe Temp. von 70° nötig sei. Vf. bestätigt die Beobachtung RASCHIGS, nimmt aber einen anderen Grund für das Nichtauffinden der Hydroxamsäure an. Da bei der Spaltung Na-Sulfit frei wird, muß das zugegebene Ferrichlorid sofort zum Ferrochlorid reduziert werden, so daß die Farbenrk. nicht eintreten kann. So hat Vf. beobachtet, daß die violette Lsg. der Hydroxamsäuren mit Ferrichlorid beim Zufügen von Sulfit entfärbt wird. Auch die Angabe über die Temp. der Spaltung entspricht nicht den Tatsachen. Vf. hat die Spaltung anstatt in Ggw. von Aldehyd in Ggw. von Nitrosobenzol ausgeführt u. gefunden, daß sie mit großer Schnelligkeit auch bei gewöhnlicher Temp. verläuft. Nach dem Ansäuern u. Ausäthern erhält man das reine, durch Anlagerung von NOH an Nitrosobenzol entstandene *Nitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NO : NOH$. Bei der Unters. der Naphthalinsulfhydroxamsäuren, die bei der Spaltung durch Alkali analog zerfallen: $C_{10}H_7SO_2 \cdot NHOH = C_{10}H_7SO_2H + NOH$ unter Bldg. der Naphthalinsulfinsäuren ergab sich, daß der F. der α-Naphthalinsulfinsäure nicht, wie in der älteren Literatur angegeben, bei 84°, sondern bei 103° liegt, wie auch schon HINSBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 472 Anm. 2) fand.

Versuche. Na-Hydroxylaminsulfat wird bei gewöhnlicher Temp. in Ggw. von Nitrosobenzol durch NaOH gespalten. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 erhält man beim Ausäthern u. Verdunsten einer Probe auf dem Uhrglas die weißen Krystalle des *Nitrosophenylhydroxylamins*, F. 59°, Zers. unter heftiger Gasentw. bei 90°. — *α-Naphthalinsulfhydroxamsäure*, $C_{10}H_9O_3NS$, aus α-Naphthalinsulfonsäurechlorid u. Hydroxylamin-Hydrochlorid + Na in A. Nach dem Ausäthern ein Öl, das zu einer krystallin. M. erstarrt. Aus W. perlmutterglänzende Plättchen, F. 153° (Zers.). Bei der Spaltung durch Alkali entsteht *α-Naphthalinsulfinsäure*, $C_{10}H_8O_2S$, aus W. feine Nädelchen, F. 98° (F. der ganz reinen Verb. 103°). — *β-Naphthalinsulfhydroxamsäure*, $C_{10}H_9O_3NS$, analog der α-Verb. aus β-Naphthalinsulfonsäurechlorid. Aus W. glänzende Schuppen, F. 153° (Zers.). Der Misch-F. der beiden (α- u. β-) Hydroxamsäuren liegt bei 146° (Zers.). *Diacetylderiv. der β-Naphthalinsulfhydroxamsäure*, $C_{14}H_{13}O_5NS$, aus Lg. sternförmig angeordnete, schneeweiße Kryställchen, F. 89°. — Bei der Einw. von Alkali auf β-Naphthalinsulfhydroxamsäure entsteht *β-Naphthalinsulfinsäure*. Aus Ä. weiße Kryställchen, F. 103°. Wenn bei der Spaltung durch Alkali Nitrosobenzol zugegen ist, erhält man wieder Nitrosophenylhydroxylamin (F. 59°) u. die eben beschriebene β-Naphthalinsulfinsäure. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **8**. 116—20. 1928. Florenz, Univ.) FIEDLER.

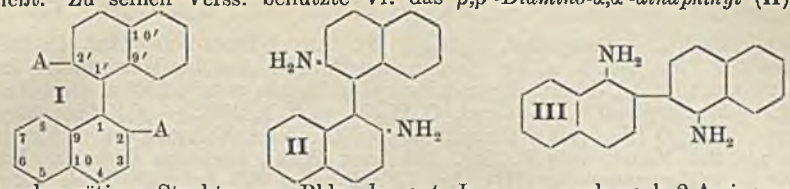
Karol Dziewoński und **Aleksander Kocwa**, *Zur Kenntnis der Naphthalsäurederivate.* Aus den 3 isomeren Naphthalsulfonsäuren, die direkt aus der Muttersubstanz durch Sulfurierung oder auf dem Wege der Oxydation der entsprechenden Acenaphthensulfonsäuren erhalten wurden, entstanden bei der Alkalischmelze unter Eliminierung der Sulfogruppe die Oxynaphthalsäuren, die durch stufenweise durchgeführte Abspaltung der Carboxylgruppen zuerst zu den entsprechenden Oxynaphthoesäuren u. schließlich zu ihren beiden Grundkörpern, dem α- bzw. β-Naphthol abgebaut wurden. Im Vergleich zu ihren beiden Isomeren zeichnete sich die *3-Oxynaphthalsäure* durch ihre beträchtliche Beständigkeit bei den Alkalischmelzen aus. Bei Einw. von Phosphorhalogeniden auf die Sulfo- u. Oxyderivv. der Naphthalsäure entstanden unter Substitution der Sulfo- oder Oxygruppe die entsprechenden Chlor- bzw. Bromnaphthalsäuren; nur bei den α- u. β′-Oxynaphthalsäuren lieferte die Behandlung mit PBr_5 Mono-

bromsubstitutionsprodd., d. h. Brom-α-, bzw. β′-oxynaphthalsäuren, deren Konst. noch nicht aufgeklärt wurde.

Versuche. (Unter Mitarbeit von **Olga Geschwindówna**). *4-Naphthalsulfonsäure.* Aus Acenaphthen mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol u. Oxydation der gebildeten α-*Acenaphthensulfonsäure* mittels Na-Bichromat in Eg. — *4-Oxynaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_6O_4$. Aus vorigem durch Verschmelzen mit KOH. Nädelchen vom F. 350—351°. Bei Dest. mit $Ca(OH)_2$-Bldg. von α-Naphthol. — *5-Oxy-1-naphthoesäure,* $C_{11}H_8O_3$. Durch Eintragen des vorigen in geschmolzenes KOH. Nach Abfiltrieren von gebildetem α-Naphthol u. Umkrystallisieren aus W. Reinigung über den Benzoylester. Lange, seidenglänzende Nadeln vom F. 235°. Ll. in allen organ. Lösungsmm., mit $FeCl_3$ violettbrauner Nd. *Benzoylderiv.,* $C_{18}H_{12}O_4$. Aus verd. Essigsäure Nadeln vom F. 241°. — *4-Chlornaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_3Cl$. Durch Einw. von PCl_5 auf 4-Naphthalsulfonsäure. Aus sd. A. bzw. Eg. breite Nadeln, F. 216—217°. Ebenso aus dem 4-Oxynaphthalsäureanhydrid. — *4-Chlornaphthalimid,* $C_{12}H_6O_2NCl$. Aus vorigem mit NH_3. Aus sd. Eg. Säulen vom F. 301—302°. — *4-Bromnaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_3Br$. Aus PBr_5 u. 4-Naphthalsulfonsäure bei 190—200°. Aus Lg. u. Bzl. Nadeln vom F. 219—220°. — *4-Bromnaphthalimid,* $C_{12}H_6O_2NBr$. Aus verd. Essigsäure viereckige Täfelchen, F. 286°. — *4-Bromnaphthalphenylhydrazon,* $C_{18}H_{11}O_2N_2Br$. Aus vorvorigem mit Phenylhydrazinchlorhydrat. Aus verd. A. Schcibchen vom F. 223 bis 224°. — *4-Oxybromnaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_4Br$. Durch Einw. von PBr_5 auf 4-Oxynaphthalsäureanhydrid bei 100°. Aus verd. Essigsäure Nadeln vom F. 266 bis 267°. Unl. in Bzl., Xylol, Lg., Chlf., ll. in Eg., A., sd. W. u. Pyridin. — *3-Naphthalsulfonsäure,* $C_{12}H_8O_7S$. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Naphthalsäureanhydrid. Aus W. Nadeln vom F. 198°. *Anilinsalz,* $C_{18}H_{13}O_6NS$. Nadeln vom F. 297°. — *Naphthalsäureanhydrid-3-sulfochlorid,* $C_{12}H_5O_6ClS$. Aus PCl_5 u. dem Na-Salz der Säure bei 230°. Aus Aceton Nadeln vom F. 212—213°. — *3-Naphthalsulfamidimid,* $C_{12}H_8O_4N_2S$. Aus vorigem mit NH_3. Nadeln vom F. 348°. — *3-Chlornaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_3Cl$. Durch Einw. von PCl_5 auf das Na-Salz der 3-Naphthalsulfonsäure bei 230°. Aus A. oder Lg. Nadeln vom F. 223—224°. — *3-Chlornaphthalimid,* $C_{12}H_6O_2NCl$. Aus Eg. Nadeln, F. 315°. — *3-Chlornaphthalfluorescein,* $C_{24}H_{13}O_5Cl$. Aus vorvorigem u. Resorcin mit wasserfreiem $ZnCl_2$ bei 210°. Aus verd. A. Mikrokrystalle, die sich über 170° zers. — *3-Oxybromnaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_4Br$. Durch Einw. von PBr_5 auf 3-Oxynaphthoesäureanhydrid bei 180°. Aus verd. A. oder Essigsäure rhomboidale Täfelchen, F. 284—285°, l. in Alkalien mit roter Farbe. *Benzoylderiv.,* $C_{19}H_9O_5Br$. Aus Essigsäure Nadeln vom F. 252—253°. — *3-Oxybromnaphthalimid,* $C_{12}H_6O_3NBr$. Aus Eg. Nadeln vom F. 339°. — *2-Naphthalsulfonsäure,* $C_{12}H_8O_7S$. Durch Oxydation von 2-Acenaphthensulfonsäure mit Na-Bichromat in Eg. *Anilinsalz,* $C_{18}H_{13}O_6NS$. Aus W. breite Nadeln, F. 290° (Zers.). — *2-Oxynaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_6O_4$. Durch vorsichtiges Verschmelzen des vorigen mit Ätzkali bei 150—180°. Nadeln vom F. 245 bis 246°, unbeständig, reagiert mit Diazoverbb. unter CO_2-Abspaltung u. Bldg. von Azoderivv. — *1,8-[4′-Nitrophenylpyridazon]-2-naphthochinon,* $C_{17}H_9O_4N_3$. Aus vorigem u. diazotiertem p-Nitranilin. Aus Eg. u. A. Nadeln vom F. 336—337° (Zers.). — *2-Benzoyloxy-8-naphthoesäure,* $C_{18}H_{12}O_4$. Aus vorvorigem mit Benzoylchlorid unter CO_2-Abspaltung. Aus Bzl. Nadeln, F. 196—197°. — *2-Methoxynaphthalsäureanhydrid,* $C_{13}H_8O_4$. Aus der Oxyverb. mit Dimethylsulfat. Nadeln, F. 255°. — *2-Oxynaphthalsäureanhydridphenylhydrazon,* $C_{18}H_{12}O_3N_2$. Nadeln, F. 238—239°. — *2-Oxynaphthalimid,* $C_{12}H_7O_3N$. Nadeln, F. 303—304°. — *2-Oxy-8-naphthoesäure,* $C_{11}H_8O_3$. Aus 2-Naphthalsulfonsäure durch Alkalischmelze bei 240—250°. Nadeln, F. 257°. *Acetylderiv.,* $C_{13}H_{10}O_4$. Nadeln, F. 221—222°. *Anilid,* $C_{17}H_{13}O_3N$. Mit Anilin u. PCl_3. Aus verd. A. linsenförmige Nädelchen, F. 209—210°. — *2-Chlornaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_3Cl$. Aus der 2-Naphthalsulfonsäure oder 2-Oxynaphthalsäureanhydrid mit PCl_5 bei 190—200°. Nadeln, F. 246—247°. — *2-Chlornaphthalimid,* $C_{12}H_6O_2NCl$. Nadeln, F. 332—333°. — *2-Bromnaphthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_5O_3Br$. Mit PBr_5. Aus Eg. Nadeln, F. 253—254°. — *2-Bromnaphthalimid,* $C_{12}H_6O_2NBr$. Nadeln, F. 318°. — *2-Bromnaphthalsäureanhydridphenylhydrazon,* seidenglänzende Nadeln, F. 251—252°. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A **1928**. 405—30. Okt. Krakau, Univ.) Poetsch.

L. Mascarelli, *Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls und seiner Derivate (und der Dinaphthyle). Spaltung von Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten, in optische Antipoden.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 2669.) Die neuesten Veröffentlichungen von Mills u. Elliott (C. **1928**. II. 559) sowie von Kuhn u. Albrecht (C. **1928**.

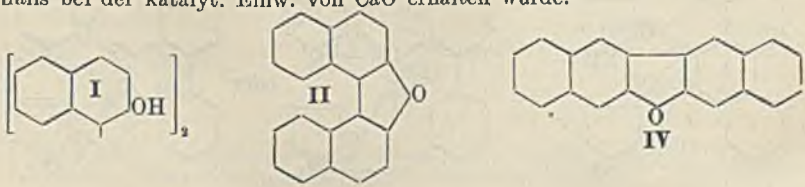
II. 560) veranlassen Vf. die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse seiner Verss. zur Isolierung der opt. akt. Formen einiger Dinaphthylderivv. schon jetzt zu veröffentlichen. Die β,β'-substituierten Derivv. des α,α'-Dinaphthyls (I) werden als besondere Derivv. des Diphenyls aufgefaßt, bei denen in 2,2'-Stellung mehr oder weniger einfache Substituenten sitzen, während sich in 9,9' (entsprechend dem 6,6' des Diphenyls) der Benzolring anschließt, der sich in 10,10' (entsprechend dem 5,5' des Diphenyls) wieder schließt. Zu seinen Verss. benutzte Vf. das *β,β'-Diamino-α,α'-dinaphthyl* (II), das

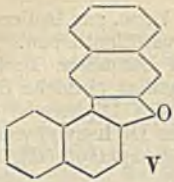


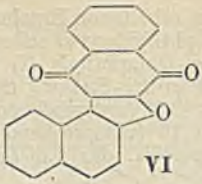
außer der nötigen Struktur zur Bldg. der opt. Isomeren auch noch 2 Aminogruppen besitzt, deren Kupplung mit opt. akt. Säuren die opt. Spaltung bewirken kann. Wegen Mangels an Material u. mannigfacher Schwierigkeiten bei der Krystallisation u. Reinigung der bis jetzt mit verschiedenen opt. akt. Säuren gebildeten Salze, sind bis jetzt nur Anzeichen vorhanden, daß diese Verb. wirklich in die opt. Antipoden gespalten werden kann. Gleichzeitige Verss. mit dem *α,α'-Diamino-β,β'-dinaphthyl* (III) lieferten kein Anzeichen für das Vorhandensein opt. akt. Formen, was auch in Übereinstimmung mit der Theorie (vgl. Mascarelli, l. c.) ist, welche im Falle des α,α'-Derivv. keine molekulare Asymmetrie voraussehen läßt, weil die Drehung der beiden Naphthalinringe um ihre gemeinsame Achse durch die beiden Aminogruppen in α-Stellung nicht verhindert wird. (Gazz. chim. Ital. **58**. 627—30. Okt. 1928. Turin, Univ.) Fiedler.

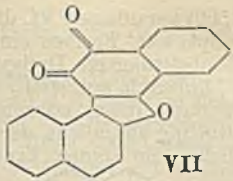
George Roger Clemo und **Robert Spence**, *Die katalytische Herstellung von polynuclearen Verbindungen.* I. Zur Konst.-Ermittlung der bei der Kondensation von Naphtholen entstehenden Dinaphthylenoxyde wurde das Verh. einer Anzahl von Katalysatoren bei ihrer Einw. auf α- u. β-Naphthol untersucht. *β-Dinaphthol* (I), das bei Behandlung von 1-Brom-2-naphthol mit Cu-Pulver erhalten wurde, lieferte bei Einw. von V_2O_5 *1,1'-Dinaphthylen-2,2'-oxyd* (II). Bei Einw. von WO_3 oder MoO_3 auf β-Naphthol entstand der *Di-β-naphthyläther* (III), während durch V_2O_5 I gebildet wurde, das sich bei 340° in II überführen ließ. Wurde jedoch mit V_2O_5 unter Luftabschluß gearbeitet, entstand ebenfalls III. TiO_2 lieferte mit β-Naphthol ein Gemisch von II u. III. Wurden alkal. Erden als Katalysatoren verwendet, entstand aus β-Naphthol neben einer Verb. vom F. 300° ein isomeres Oxyd der Konst. IV oder V, das in geringer Ausbeute von Merz u. Weith (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14** [1881]. 199) erhalten worden war. Sowohl II als auch das Isooxyd waren sehr beständig, Red. mit HJ gab in beiden Fällen hydrierte Naphthaline, Oxydation mit H_2SO_4 Phthalsäure. Während II durch Chromsäureoxydation zersetzt wurde, entstand aus dem Isooxyd ein *Chinon* der Konst. VI, so daß dem Isooxyd wahrscheinlich die Formel V zuzusprechen ist. Bei der Dest. von VI mit Zn-Staub wurde V regeneriert, bei Behandlung mit alkoh. NaOH unter Öffnung des Furanringes *Dioxydinaphthochinon* gebildet, das beim Erhitzen nicht das ursprüngliche p-Chinon, sondern eine isomere Verb. lieferte, die sich als ein o-Chinon (VII) erwies.

Zur Darst. des symm. *2,2'-Dinaphthyleno-3,3'-oxyd* (IV) wurde 2-Chlor-3-naphthoesäure mit Cu-Pulver behandelt, lieferte aber nur β-Naphthoesäure. Ebenso erfolglos verlief die Rk. mit 3-Brom- bzw. 3-Jod-2-methoxynaphthalin u. 3-Brom-β-naphthol. Bei Einw. von V_2O_5 oder WO_2 auf 2-Oxy-3-naphthoesäure, die über den Dicarboxydinaphthyläther in IV übergeführt werden sollte, wurde aus den Rk.-Prodd. stets *Dinaphthoxanthon* isoliert. Aus α-Naphthol entstand bei Behandlung mit V_2O_5 das bereits von Merz u. Weith (l. c.) synthetisierte *2,2'-Dinaphthylen-1,1'-oxyd*, das ebenfalls bei der katalyt. Einw. von CaO erhalten wurde.



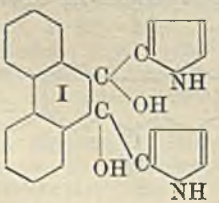

V

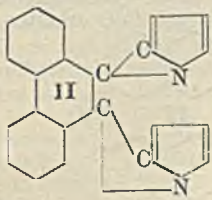

VI


VII

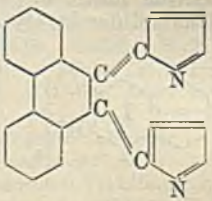
Versuche. *β-Dinaphthol*, $C_{20}H_{14}O_2$ (I). Aus 1-Brom-2-naphthol, Cu-Bronze u. J bei 280°. Aus wss. A. u. Eg. Nadeln vom F. 216°. Aus den Mutterlaugen durch Extraktion mit Eg. 1,1'-Dinaphthylen-2,2'-oxyd in Nadeln vom F. 156° u. gelbe Nadeln von *1,1'-Dinaphthylen-2,8',2',8-dioxyd*, $C_{20}H_{10}O_2$, vom F. 236°. — *1,1'-Dinaphthylen-2,2'-oxyd*, $C_{20}H_{12}O$ (II). Aus β-Dinaphthol u. V_2O_5. Nach Vakuumdest. u. Krystallisation aus Bzl. Nadeln vom F. 156°. Mit konz. H_2SO_4 purpurne Färbung. *Pikrat*, F. 164°. — *Di-β-naphthyläther* (III). Aus β-Naphthol u. WO_3 bei 300°. Nach Vakuumdest. u. Krystallisation aus Lg. Blättchen vom F. 105°. — Bei Einw. von V_2O_5 auf β-Naphthol Bldg. von β-Dinaphthol vom F. 216°, unter Luftabschluß durch Erhitzen auf 340° Bldg. von II vom F. 156°. — *Isodinaphthylenoxyd*, $C_{20}H_{12}O$ (V). Durch Erhitzen von β-Naphthol u. CaO auf 340°. Nach Dest. Extrahieren mit Bzl. u. Krystallisation aus Eg. Blättchen vom F. 158—159°. Ll. in Bzl., wl. in A. Mit H_2SO_4 orangerote Lsg. — *Dibromisodinaphthylenoxyd*, $C_{20}H_{10}OBr_2$. Aus vorigem mit Br in CS_2-Lsg. Aus Bzl. u. Eg. Nadeln vom F. 193°. — Bei Oxydation von II u. V mit H_2SO_4 Bldg. von *Phthalsäure*. (Anhydrid F. 128°). — *Isodinaphthochinonoxyd*, $C_{20}H_{10}O_3$ (VI). Aus V mit Chromsäure. Aus Essigsäure u. Pyridin Blättchen vom F. 268°. Sublimiert unverändert, in H_2SO_4 blaugrüne Lsg. — *Diacetoxyisodinaphthylenoxyd*, $C_{24}H_{16}O_5$. Aus vorigem u. Acetanhydrid in Ggw. von Zn-Staub. Aus Essigsäure Nadeln vom F. 245 bis 246°. — *Dioxydinaphthochinon*, $C_{20}H_{12}O_4$. Durch Hydrolyse von VI mit alkoh. NaOH. Aus Chlf. Prismen vom F. 222°. *Diacetylderiv.*, $C_{24}H_{16}O_6$. Aus A. goldgelbe Nadeln, F. 167°. — *o-Dinaphthochinonoxyd*, $C_{20}H_{10}O_3$ (VII). Aus vorigem durch Erhitzen auf 250°. Aus Bzl. Nadeln vom F. 255—256°. Mit H_2SO_4 braune Färbung. Daraus mit o-Phenylendiamin in Essigsäure das *Phenazin* $C_{26}H_{14}ON_2$. Aus Eg. Nadeln vom F. 240°. — Bei Einw. von Cu-Bronze auf 2-Chlor-3-naphthoesäure in Nitrobenzol Bldg. von *β-Naphthoesäure*, F. 185°. *Amid*, F. 197°. — *2-Methoxy-3-naphthoesäure*. Aus 2-Oxy-3-naphthoesäure u. Methylsulfat in NaOH. *Amid*, F. 170°. — *2-Methoxy-3-naphthylamin*, $C_{11}H_{11}ON$. Durch Einw. von NaOCl auf das Amid vom F. 170°. Nach Extraktion mit Bzl. u. Krystallisation aus CH_3OH Blättchen vom F. 109,5°. *Acetylderiv.* $C_{13}H_{13}O_2N$. Aus CH_3OH Blättchen vom F. 124—125°. — *3-Brom-2-methoxynaphthalin*, $C_{11}H_9OBr$. Durch Diazotieren des vorigen (+ CuBr), Extraktion mit Bzl. u. fraktionierte Dest. Aus CH_3OH u. Lg. Blättchen vom F. 76°. — *3-Jod-2-methoxynaphthalin*, $C_{11}H_9OJ$. Wie voriges mit KJ. Aus CH_3OH Prismen, F. 65°. — *3-Brom-β-naphthol*, $C_{10}H_7OBr$. Aus vorvorigem mit HBr. Aus Lg. Nadeln, F. 80—81°. — *Dinaphthoxanthon*, $C_{21}H_{12}O_2$. Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-naphthoesäure oder des Äthylesters mit WO_3 bzw. V_2O_5. Aus Eg. lange Nadeln, F. 134—135°. — *2,2'-Dinaphthylen-1,1'-oxyd*, $C_{20}H_{12}O$. Durch Erhitzen von α-Naphthol mit V_2O_5 auf 340°. Aus Bzl.-A. Nadeln, F. 179°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2811—19. Okt. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong Coll.) Poetsch.

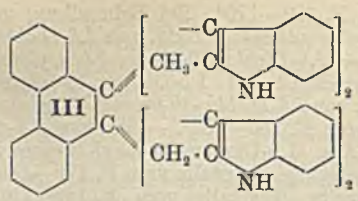
Quintino Mingoia, *Einwirkung von Pyrrylmagnesiumverbindungen auf Phenanthrenchinon.* (Vgl. C. **1926**. II. 2592.) Phenanthrenchinon reagiert analog dem Anthrachinon mit Pyrryl- u. Indolylmagnesiumverbb. Einw. von einfachen Organomagnesiumverbb. führt zu 9,10-Dioxyphenanthrenderivv. Pyrrylmagnesiumverbb. liefern als Zwischenprod. eine Verb. der Formel I aus dem sofort unter Verlust zweier Moll. H_2O die Verb. II entsteht. Auch mit 2-Methylindolylmagnesiumverbb. reagiert


I


II

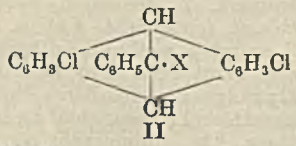
oder



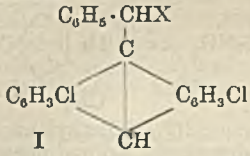


Phenanthrenchinon wie Anthrachinon (zum Rk.-Mechanismus vgl. C. **1927**. I. 2309) unter Bldg. von *9,9,10,10-Tetra-[2-methylindolyl-3]-phenanthrendihydrid-9,10* (III) — *9,10-Di-[pyrrolenyliden-5]-phenanthren-dihydrid-9,10*, $C_{22}H_{14}N_2$ (II), aus Phenanthrenchinon u. Pyrrylmagnesiumbromid. Die Verb. wird aus der Bzl.-Lsg. mittels Benzins oder PAe. oder Lg. ausgefällt u. als dunkelgrüne pulverige Substanz vom F. 190° erhalten. — *9,9,10,10-Tetra-[2-methylindolyl-3]-phenanthrendihydrid-9,10*, $C_{50}H_{40}N_4$ (III), aus Phenanthrenchinon u. 2-Methylindolylmagnesiumbromid. Aus Benzin (mit kleinen Mengen Bzl.) mikrokrystallin., dunkelveilchenfarbiges Pulver, F. 154°. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{58}H_{48}O_4N_4$, aus A., F. 170°. (Gazz. chim. Ital. **58**. 673—79. Okt. 1928. Pavia, Univ.) FIEDLER.

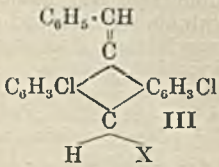
James Wilfred Cook, *Transannulare anionotrope Wanderungen.* BARNETT COOK u. MATTHEWS (vgl. C. **1928**. I. 197) hatten aus dem Monobromderiv. des 1,5-Dichlor-9-benzylanthracens zwei verschiedene Reihen von Derivv. erhalten, gelbe u. fluorescierende Verbb. der Formel I u. farblose, nichtfluorescierende, isomere Verbb. der Formel II. Letzteren hatte Vf. (vgl. C. **1928**. I. 198) die Benzylidenstruktur III zugesprochen u. zur Klärung der Strukturen II u. III wurden eine Reihe von Verss. unternommen. So entstand aus der Hydroxylverb. III (X = OH) durch prototrope Umlagerung unter Wanderung der H-Ionen das *1,5-Dichlor-9-benzylanthron* (IV), das durch Überführung in *1,5-Dichlor-9-benzyl-10-phenylanthracen* identifiziert wurde. Als weiterer Beweis, daß die substituierte Gruppe in den farblosen Verbb. an die 10-Stellung des Anthracenringes gebunden ist, wurde das *1,5-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen* (III, X = C_2H_5O) in das 10-Bromderiv. übergeführt. Diese Äthoxyverb. unterschied sich von der von BARNETT, COOK u. MATTHEWS (l. c.) hergestellten, farblosen Verb. u. stellte wahrscheinlich das geometr. Isomere dar. Da durch Oxydation zum Anthronderiv. V für die Struktur der farblosen Verbb. eine weitere Stütze gefunden wäre, wurden eine Anzahl Derivv. des 1,5-Dichlor-9-benzyl-10-phenylanthracens hergestellt, die aber dem gelben u. fluorescierenden Typ angehörten. — Es wurde weiter versucht, aus dem *1-* bzw. *4-Chlor-9-benzylanthracen* Derivv. der farblosen Reihe herzustellen, die bei der Richtigkeit der endocyclischen Struktur II ident. sein würden. Die 1-Chlorverb. lieferte bei der Bromierung ein sehr unbeständiges Dibromid, das sich in ein Gemisch der *10-Bromverb.* u. der *Benzylidenverb.* (III, X = Br) zersetzte. Aus letzterer wurden Derivv. des farblosen u. gelben Typs hergestellt. Das unbeständige Dibromid der 4-Chlorverb. gab nur die reaktionsfähige Bromverb., die aber in gelbe Substitutionsprodd. analog I überging. Einen Beweis für die Struktur der gelben Verbb. lieferte die Zers. eines unbeständigen Dibromids des *4-Chlor-ω-methoxy-9-benzylanthracens* in Benzaldehyd u. *4-Chlor-9-bromanthracen*, das ident. war mit dem von BARNETT u. MATTHEWS (vgl. C. **1924**. II. 473) durch Zers. von α-Chloranthracendibromid erhaltenen Prod. Das *ω-Methoxyderiv.* des 1-Chlor-9-benzylanthracens wurde durch HBr in eine farblose Bromverb. übergeführt, so daß die Benzylidenbromverb. das beständige Tautomere darstellt, während bei den Oxy-, Acetoxy- u. Alkoxyderivv. die ω-Struktur die stabilere ist.



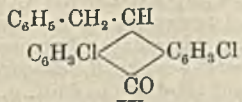
II



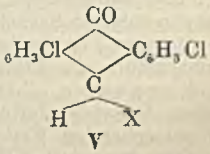
I



III



IV

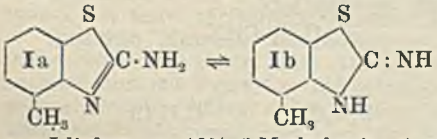


V

Versuche. *1,5-Dichlor-9-benzylanthron* (IV). Durch prototrope Umlagerung von 1,5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen (III, X = OH) mit alkoh.

NaOH. Aus Äthylacetat farblose Krystalle vom F. 169—170°. Bei Behandlung mit C_6H_5MgBr u. Dehydrierung des entstehenden Dihydroanthranols Bldg. von *1,5-Dichlor-9-benzyl-10-phenylanthracen* vom F. 211—212°. — *1,5-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen.* Durch Einw. von Benzyl-MgCl auf 1,5-Dichlor-10-äthoxy-9-anthron. F. 170°. Bei Behandlung mit HBr Bldg. von *1,5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen.* Aus Bzl.-PAe. Krystalle vom F. 180—182°. — *ω-Brom-1,5-dichlor-9-benzyl-10-phenylanthracen,* $C_{27}H_{17}Cl_2Br$. Aus 1,5-Dichlor-9-benzyl-10-phenylanthracen in CS_2-Lsg. u. Br. Aus Bzl.-PAe. orangefarbige Krystalle vom F. 179—180°. *ω-Oxyderiv.,* $C_{27}H_{18}OCl_2$. Aus Bzl.-A. kanariengelbe Krystalle vom F. 189—191°. *ω-Äthoxyderiv.,* $C_{29}H_{22}OCl_2$. Aus Bzl. A. glänzende gelbe Blättchen vom F. 173—174°. — *1-Chlor-9-benzylanthracen,* $C_{21}H_{15}Cl$. Durch Red. von α-Chloranthrachinon mit Al u. H_2SO_4 Bldg. von 1-Chlor-9-anthron, das mit Benzyl-MgCl umgesetzt wurde. Aus dem gebildeten *1-Chlor-9-oxy-9-benzyl-9,10-dihydroanthracen,* $C_{21}H_{17}OCl$ vom F. 126 bis 127° durch W.-Abspaltung. Aus Bzl.-A. F. 119—120°. — *4-Chlor-9-benzylanthracen.* $C_{21}H_{15}Cl$. Analog vorigem aus 4-Chlor-9-anthron. Aus Äthylacetat-A. F. 120°. — *1-Chlor-10-brom-9-benzylanthracen,* $C_{21}H_{14}ClBr$. Aus Äthylacetat gelbe seidige Nadeln vom F. 160°. Bei Einw. von überschüssigem Br Bldg. von *4-Chlor-9-bromanthracen.* Aus Äthylacetat-A. F. 149—150°. — *1-Chlor-10-brom-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen,* $C_{21}H_{14}ClBr$. Aus 1-Chlor-ω-methoxy-9-benzylanthracen u. HBr. Aus Bzl.-PAe. Nadeln vom F. 151—153°. — *4-Chlor-ω-brom-9-benzylanthracen,* $C_{21}H_{14}ClBr$. Durch Bromierung von 4-Chlor-9-benzylanthracen. Aus Bzl.-PAe. tiefgelbe Krystalle vom F. 165 bis 166°. — *1-Chlor-10-oxy-9-benzyliden-9,10-dihydroanthracen,* $C_{21}H_{15}OCl$. Aus vorvorigem. Farbloses Pulver vom F. 185°, das mit alkoh. KOH intensive Orangerotfärbung gab. *Acetylderiv.,* $C_{23}H_{17}O_2Cl$. Aus Äthylacetat-A. glänzende Krystalle vom F. 151—153°. *Methoxyverb.,* $C_{22}H_{17}OCl$. F. 129—130°. — *1-Chlor-ω-methoxy-9-benzylanthracen,* $C_{22}H_{17}OCl$. Aus voriger Methoxyverb. durch Erhitzen mit CH_3OH u. konz. HCl. Blasse gelbe Nadeln, F. 135—136°. Die Lsgg. zeigten starke violette Fluorescenz. — *1-Chlor-9,10 dibromanthracen,* $C_{14}H_7ClBr_2$. Aus vorigem mit Br in CS_2 Lsg. Aus Äthylacetat orangegelbe Nadeln, F. 159—161°. — *1 Chlor-ω-acetoxy-9-benzylanthracen,* $C_{23}H_{17}O_2Cl$. Gelbe Prismen, F. 157—158°. — *4-Chlor-9-benzylanthracen-ω-pyridiniumbromid,* $C_{26}H_{19}NClBr$. Aus der ω-Bromverb. mit Pyridin. Aus A.-Ä. gelblich krystallines Pulver, F. 220—225° (Zers.). — *4-Chlor-ω-oxy-9-benzylanthracen,* $C_{21}H_{15}OCl$. Durch Hydrolyse der ω-Bromverb. mit Aceton in Ggw. von $CaCO_3$ oder über die *Acetylverb.,* $C_{23}H_{17}O_2Cl$ vom F. 129—130° durch Hydrolyse. Aus Bzl.-PAe. gelblich krystallines Pulver, F. 98—100°. *ω-Methoxyderiv.,* $C_{22}H_{17}OCl$. Aus der ω-Bromverb. mit CH_3OH u. $CaCO_3$. Blaßgelbe Krystalle vom F. 144°, die in Lsg. fluoreszierten. Mit Br ein unbeständiges Dibromid, das sich in Benzaldehyd u. *4-Chlor-9-bromanthracen* vom F. 152—153° zersetzte. *ω-Äthoxyderiv.,* $C_{23}H_{19}OCl$. Aus A. gelbliche Nadeln vom F. 135 bis 137°. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2798—2810. London, Sir John Cass Technical Inst.) Poetsch.

Robert Fergus Hunter und **Eric Rofe Styles**, *Aminobenzthiazole.* X. *Die Beweglichkeit des 1-Amino-3-methylbenzthiazolsystems.* (IX. vgl. C. **1927**. II. 1272.) Zur Stützung früher aufgestellter Theorien wurde die Frage untersucht, in welchem Umfang *2-Amino-4-methylbenzthiazol* (im Original 1-Amino-3-methylbenzthiazol) (I) im Sinn der beiden Formeln I a u. I b reagiert.



2-*Acetamino-4-methylbenzthiazol* (entspricht I a) u. 2-Imino-3-acetyl-4-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol (entspricht I b) liefern bei der Hydrolyse dieselbe Base. Methylierung von I lieferte ca. 10% 2-Methylamino-4-methylbenzthiazol (entspricht I a), im übrigen 2-Imino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrobenzthiazol (entspr. I b). Bromierung von stabilem Acetyl-o-tolylthioharnstoff, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ gab ein Tetrabromid des 2-Acetamino-4-methylbenzthiazol (entspr. I a), Bromierung von labilem Acetyltolylthioharnstoff ein Tribromid des I b entspr. Iminoacetyldihydrobenzthiazols.

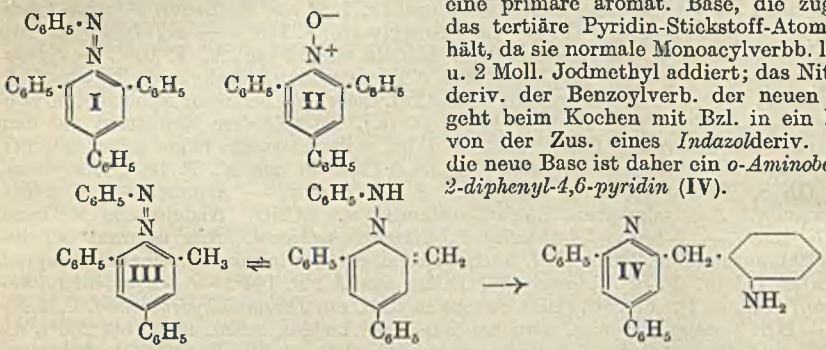
Versuche. *2-Imino-3-acetyl-4-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol,* $C_{10}H_{10}ON_2S$. Aus labilem Acetyl-o-tolylthioharnstoff (F. 140°) in Chlf. u. Br bei 0°. Die gelben Nadeln des entstehenden *Tribromids,* $C_{10}H_{10}ON_2Br_3S + HBr$ (F. 173° [Zers.]) werden erst mit SO_2, dann mit NH_3 behandelt. Schwach gelbe Prismen aus Methanol. F. 170°. Gibt beim Kochen mit 25%ig. HCl *2-Amino-4-methylbenzthiazol* (F. 136°). — *2-Acetamino-4-methylbenzthiazol,* $C_{10}H_{10}ON_2S$. Aus stabilem Acetyl-o-tolylthioharnstoff

(F. 187°) u. Br in sd. Chlf.; auch aus der labilen Verb. u. Br bei höherer Temp. oder Anwendung von überschüssigem Br. Die roten Nadeln des *Tetrabromids*, $C_{10}H_{10}ON_2BrS$ (F. 140° [Zers.]) werden mit SO_2 zerlegt. Auch aus I beim Kochen mit Acetanhydrid Nadeln aus Äthylacetat. F. 258°. Beim Kochen mit 25%ig. HCl entsteht I. — *Hexabromid*, $C_{10}H_{10}ON_2Br_6S$. Aus I u. Br in Chlf. Orange Tafeln. F. 255—258° (Zers.), gibt bei ca. 130° Br ab. — *2-Amino-4-methylbenzthiazoldibromidhydrobromid*, $C_8H_8N_2Br_2S$ + HBr. Aus o-Tolylthioharnstoff u. Br in Chlf. Orangegelbe Tafeln. F. 129° (Zers.). Große Krystalle sind in geschlossenen Gefäßen lange haltbar, kleine Krystalle gehen an der Luft in das Hydrobromid von I, $C_8H_8N_2S$ + HBr (Nadeln, F. 220—222°) über. Bei Behandlung mit SO_2 entsteht I. Das Dibromidhydrobromid l. sich in 80%ig. A.; aus der Lsg. krystallisiert das Hydrobromid des *6-Brom-2-amino-4-methylbenzthiazols* aus ($C_8H_7N_2BrS$ + HBr, Nadeln, schm. bei 280—290° unter Verkohlung). — *2-Amino-4-methylbenzthiazoltetrabromid*, $C_8H_8N_2Br_4S$. Aus I u. Br in Chlf. gelblichbraune Prismen. F. 302°. Wird bei 130—140° farblos. — Methylierung von I mit CH_3J bei 100° gibt neben wenig *2-Methylamino-4-methylbenzthiazol* (F. 128° aus Methanol) *2-Imino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrobenzthiazol* (F. 85—86°, Acetylverb. F. 143°). — *o-Tolylsenföl*. Aus o-Tolylthioharnstoff u. sd. Acetanhydrid. Nadeln aus 50%ig. A. F. 160°. — *Symm. o-Tolylmethylthioharnstoff*, $C_9H_{12}N_2S$. Aus o-Tolylsenföl u. Methylamin in absol. A. Prismen. F. 161°. — Bromierung mit Br in Chlf. liefert bei heftigem Kochen ein *Tetrabromid*, $C_9H_{10}N_2Br_4S$, rote Nadeln, F. 75° (Zers.), bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad ein *Tribromid*, $C_9H_{10}N_2Br_2S$ + HBr, gelbe Prismen; beide gehen mit SO_2 in *2-Methylamino-4-methylbenzthiazol*, $C_9H_{10}N_2S$ (Nadeln aus A., F. 130°, *Acetylverb.*, $C_{11}H_{12}ON_2S$, Nadeln aus A. + Essigester, F. 133°) über. — *Asymm. o-Tolylmethylthioharnstoff*. Aus salzsaurem Methyl-o-toluidin u. KCNO. Nadeln aus Methanol F. 107—108°. — *2-Imino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrobenzthiazol*. Aus asymm. o-Tolylmethylthioharnstoff u. Br in Chlf. nach Behandlung des orangen Bromadditionsprod. mit SO_2. Tafeln. F. 86°. *Acetylverb.*, Tafeln aus A., F. 147°. — *5-Brom-o-tolylthioharnstoff* (CH_3 = 1). F. 194°. Gibt mit Br in Chlf. ein *Dibromidhydrobromid*, $C_8H_7N_2 \cdot Br_2S$ + HBr (orange Prismen, wird bei 130—140° farblos, schm. nicht bis 250°), die mit SO_2 in *6-Brom-2-amino-4-methylbenzthiazol* (Nadeln aus A., F. 212°) übergehen. — *Symm. o-Tolyl-n-propylthioharnstoff*, $C_{11}H_{16}N_2S$. Aus o-Tolylsenföl u. Propylamin in A. Prismen aus A. F. 66°. — Gibt mit Br in Chlf. über das Tetrabromid *2-Propylamino-4-methylbenzthiazol*, $C_{11}H_{14}N_2S$. Nadeln aus Methanol. F. 62°. *Hydrobromid*, $C_{11}H_{14}N_2S$ + HBr. Prismen aus Essigester. F. 179° (Zers.). *Tetrabromid*, $C_{11}H_{14}N_2Br_4S$. Rote Nadeln. F. 71°. Zers. bei 130°. *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}ON_2S$. Prismen. F. 61°. — *Symm. 5-Brom-o-tolylpropylthioharnstoff*, $C_{11}H_{15}N_2BrS$. Aus 5-Brom-o-tolylsenföl u. Propylamin. Nadeln aus Methanol. F. 79°. Gibt mit Br in Chlf. über ein schlecht definiertes Bromadditionsprod. *6-Brom-2-propylamino-4-methylbenzthiazol*, $C_{11}H_{13}N_2BrS$. F. 82° aus Methanol, dessen *Hydrobromid*, $C_{11}H_{13}N_2BrS$ + HBr (Nadeln aus A., F. 259°, aus dem Tetrabromid des Propylaminomethylbenzthiazols beim Auflösen in A. u. Verd. mit W. entsteht. — *Symm. o-Tolyl-n-heptylthioharnstoff*, $C_{15}H_{24}N_2S$. Aus o-Tolylsenföl u. n-Heptylamin. Prismen aus A., F. 98°. Gibt ein unbeständiges *Hexabromid*, $C_{15}H_{22}N_2Br_6S$, orangerote Nadeln, F. 53°. — *2-n-Heptylamino-4-methylbenzthiazol*, $C_{15}H_{22}N_2S$. Prismen aus Methanol. F. 57°. *Acetylverb.*, $C_{17}H_{24}ON_2S$. Nadeln. F. 73°. — *Symm. 5-Brom-o-tolyl-n-heptylthioharnstoff*, $C_{15}H_{23}N_2BrS$. Nadeln aus verd. Methanol. F. 71°. — *6-Brom-2-n-heptylamino-4-methylbenzthiazol*, $C_{15}H_{21}N_2BrS$. Aus dem Bromtolylthioharnstoff über ein Bromprod. F. 75° (aus verd. Methanol). Das *Hydrobromid*, $C_{15}H_{21}N_2BrS$ + HBr (Tafeln aus A., F. 220°) entsteht aus Heptylaminomethylbenzthiazolhexabromid in wss. A. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 3019—27. Nov. London, S. W. 7. Imp. Coll. of Science and Techn.) Ostertag.

Wilhelm Schneider und **Kurt Weiß**, *Über Pyridinarylimine*. II. *Abspaltung und Wanderung des Arylstickstoffkomplexes*. (I vgl. C. **1924**. II. 840.) Die schon früher (l. c.) aufgestellte Behauptung, daß die tieffarbigen Anhydrobasen aus arylsubstituierten N-Phenylaminopyridiniumverbb. als *Pyridin-N-phenylimine* (vgl. I u. III) zu betrachten seien, können Vff. mit neuem experimentellen Material stützen. Das *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridinphenylimin* (III) reagiert mit Phenylisocyanat, Phenylsenföl u. CS_2 im Sinne einer desmotropen Methylendihydropyridinform, während es wegen seiner intensiven indigoblauen Farbe als konstitutives Analogon des tieblauen *Triphenyl-2,4,6-pyridinimins* (I) anzusehen ist. Dieses dagegen reagiert mit Isocyanat nur unter Bldg. einer lockeren, leicht dissoziierenden Molekülverb.; Phenylsenföl, wie CS_2 wirken langsam ein unter Zerstörung der Base, wobei als Zers.-Prod. *Triphenyl-*

2,4,6-pyridin gebildet wird. Glatter erfolgt die Abspaltung des Phenyliminorestes mit H u. Pt-Mohr, oder auch mit Zn-Staub u. Natronlauge unter Bldg. von Anilin-u. Triphenylpyridin. Während der Zweistickstoffkomplex als starker Chromophor zu wirken scheint, ist es auffallend, daß das Pyridinoxyd von Meisenheimer (II) (C. **1926**. II. 2063) farblos ist. Nach Lowry (C. **1923**. III. 273) läßt sich dieses als betainartiges Zwitterion $R_3N^+—O^-$ ansprechen, wobei die Tendenz des Ammoniumstickstoffs zur Aufnahme einer positiven Ladung unterstützt wird durch die des O zur Aufnahme einer negativen, u. es dadurch zwanglos zur intramolekularen Ionisation kommt. Der Stickstoff im $C_6H_5 \cdot N$-Komplex dagegen ist viel weniger zur Aufnahme des Elektrons geneigt, das der Pyridiniumstickstoff abzugeben bestrebt ist. Dieses Elektron wird eine stark deformierte Bahn durchlaufen, daher die Farbe der Pyridinimine.

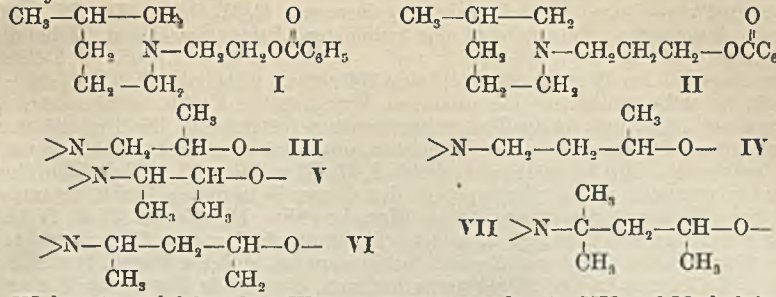
Die Lsgg. der Methyl-2-diphenyl-4,6-Base werden beim Erwärmen entfärbt; es gelang Vff., aus ihnen ein krystallisiertes Isomerisierungsprod. zu isolieren; es ist eine primäre aromat. Base, die zugleich das tertiäre Pyridin-Stickstoff-Atom enthält, da sie normale Monoacylverbb. liefert u. 2 Moll. Jodmethyl addiert; das Nitrosoderiv. der Benzoylverb. der neuen Base geht beim Kochen mit Bzl. in ein Prod. von der Zus. eines *Indazol*deriv. über; die neue Base ist daher ein *o-Aminobenzyl-2-diphenyl-4,6-pyridin* (IV).



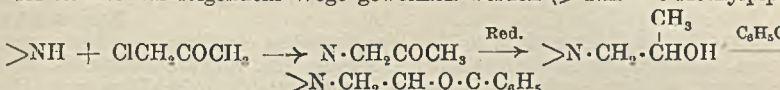
Versuche. I. Zersetzung des Triphenyl-2,4,6-pyridin-N-phenylimins. Die Lsg. der Base in viel CS_2 oder in Ä. + 1 Mol. Phenylsenföl wird 2—3 Stdn. unter Luft-CO_2-Abschluß stehen gelassen, sodann von den flockigen Zers.-Prodd. abfiltriert u. bis zur beginnenden Krystallisation eingedunstet; die gereinigten, bei 138° schmelzenden Krystalle erwiesen sich als Triphenyl-2,4,6-pyridin. — Die Zers. durch reduktive Spaltungen geschieht durch Schütteln der Base in Methylalkohol in Ggw. von Platinmohr mit H. — II. Umlagerung des Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridinphenylimins. *o-Aminobenzyl-2-diphenyl-4,6-pyridin.* Durch Kochen der Methyldiphenylbase in A. u. starkes Einengen der Lsg. Rhombenförmige Tafeln. F. 144°. Rohausbeute etwa 50%. L. in Ä. u. h. A., unl. in W. — *Hydrochlorid.* Beim Einleiten von HCl in die benzol. Lsg. der Base. F. 256°. In W. unl. — Die Base ist mit Eg. + $NaNO_2$ diazotierbar u. liefert mit R- u. G-Salz wie auch mit α- u. β-Naphthol Azofarbstoffe. — *Hydrojodid des [o-Methylaminobenzyl]-2-diphenyl-4,6-pyridinjodmethylats,* $C_6H_2N(CH_3J)^1 \cdot (C_6H_5)_2^{4,6}(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3, HJ)^2 + CHCl_3$. Beim Übergießen der Umlagerungsbase mit 5 Moll. CH_3J in methylalkohol. Lsg. u. Erwärmen am Rückflußkühler. F. 158° (Zers.). Unl. in $CHCl_3$; mit Methyl- oder Äthylalkohol wie auch mit W. erfolgt Zers. Mit Eg. u. $NaNO_2$ findet Nitrosierung statt. — Mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.* Nadeln (aus A.). F. 172°. — *Benzoylverb.* entsteht beim Kochen mit Benzoylchlorid in Bzl. F. 123°. — *Indazolverb.* Die Benzoylverb. wird mit Eg. u. Stickstofftrioxyd nitrosiert u. die getrocknete gelbe amorphe Nitrososverb. mit trockenem Bzl. unter Rückfluß gekocht. F. 228°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 2445—51. 5/12. 1928. Jena, Univ.) Ammerlahn.

J. R. Thayer und **S. M. Mc Elvain**, *Piperidinderivate.* VI. *3-Methylpiperidinoalkylbenzoate.* (V. vgl. C. **1928**. I. 352.) Früher war eine Reihe substituierter u. unsubstituierter Piperidinoalkylbenzoate untersucht u. gezeigt worden, daß solche mit Alkylgruppen im Piperidinkern die kräftigste lokalanästhet. Wrkg. besitzen. Es schien wünschenswert, die Wrkg. einer Änderung der Alkylgruppe auf die pharmakolog. Eigg. von Verbb. I u. II kennen zu lernen. Früher hatte sich I als lokalanästhet. unwirksam auf die Schleimhaut gezeigt, während in II die Ggw. des 3. C-Atoms die Verb. merklich wirksam machte. Vff. unternahmen nunmehr Verss. zur Darst. von 3-Methylpiperidino-

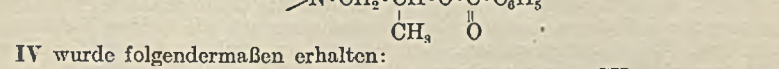
alkylbenzoaten des Typus III, IV, V, VI u. VII. Sie konnten aber nur die Verbb. III u. IV synthetisieren.



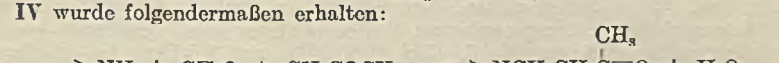
III konnte auf folgendem Wege gewonnen werden (>NH = 3-Methylpiperidin):



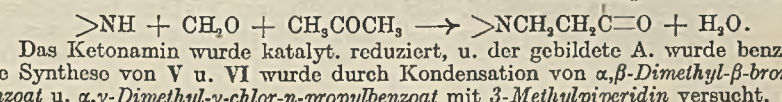
IV wurde folgendermaßen erhalten:



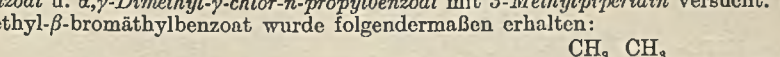
Das Ketonamin wurde katalyt. reduziert, u. der gebildete A. wurde benzoyliert. Die Synthese von V u. VI wurde durch Kondensation von *α,β-Dimethyl-β-bromäthylbenzoat* u. *α,γ-Dimethyl-γ-chlor-n-propylbenzoat* mit *3-Methylpiperidin* versucht. α,β-Dimethyl-β-bromäthylbenzoat wurde folgendermaßen erhalten:



α,γ-Dimethyl-γ-chlorpropylbenzoat ergab sich auf folgendem Wege:



Während nun bei der Darst. von I u. II 1 Mol. β-Chloräthyl- oder γ-Chlorpropylbenzoat bei 100° in 20—30 Minuten mit 2 Moll. 3-Methylpiperidin unter Bldg. von 1 Mol. des tert. Amins u. 1 Mol. 3-Methylpiperidinhydrochlorid reagierte, fand mit α,β-Dimethyl-β-bromäthyl- u. α,γ-Dimethyl-γ-chlorpropylbenzoat keine solche Rk. statt. Selbst bei 12—15-std. Erhitzen auf 100° oder 3—4-std. Erhitzen auf 130° wurde kein tert. Amin erhalten. Zur Synthese von VII wurde folgendermaßen verfahren:

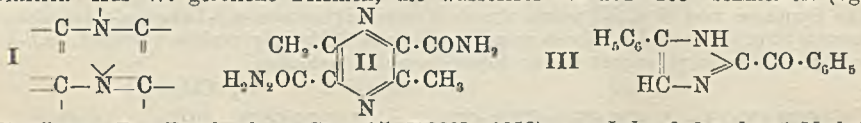


Bei den Verss. einer Kondensation dieser Verb. mit 3-Methylpiperidin wurde aber kein tert. Amin gebildet. Es ergibt sich also, daß Halogen an *sek.* u. *tert.* C-Atomen in Verbb. des studierten Typus nicht mit sek. Aminen unter Bldg. tert. Amine reagiert; es wurde vielmehr gefunden, daß 1 Mol. Halogenwasserstoff abgespalten wird, u. dabei vermutlich eine ungesätt. Verb. entsteht.

Versuche. *1-(3-Methylpiperidino)-propanonhydrochlorid,* $C_9H_{18}ONCl$. Aus 1 Mol. *Chloraceton* u. 2 Moll. 3-Methylpiperidin in Ä. F. 162—163°. — *1-(3-Methylpiperidino)-propanolhydrochlorid,* $C_9H_{20}ONCl$. Durch katalyt. Red. vorst. Verb. F. 184 bis 185°. — *α-Methyl-β-(3-methylpiperidino)-äthylbenzoathydrochlorid,* $C_{16}H_{24}O_2NCl$ (III) Durch Benzoylieren vorst. Verb. F. 165—166°. — *1-(3-Methylpiperidino)-butanon-3-hydrochlorid,* $C_{10}H_{20}ONCl$. Aus 13,5 g 3-Methylpiperidinhydrochlorid, 3,6 g *Paraformaldehyd* u. 30 ccm *Aceton* (+ 5 ccm A.). F. 151—152°. — *α-Methyl-γ-(3-methylpiperidino)-propylbenzoathydrochlorid,* $C_{17}H_{26}O_2NCl$ (IV). Durch katalyt. Red. vorst. Verb. u. Benzoylierung des Prod. F. 178—180°. — *α,β-Dimethyl-β-bromäthylbenzoat.* Aus

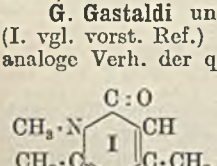
1 Mol. *β-Butylenbromid* in 200 ccm Toluol u. 0,5 Mol. *Ag-Benzoat*. Die erhaltene Verb. war nach der Analyse nicht ganz rein, sondern enthielt wahrscheinlich etwas Dibenzoat. Kp.$_4$ 140—141°. — *α,γ-Limethyl-γ-chlorpropylbenzoat*, $C_{12}H_{15}O_2Cl$. Durch katalyt. Red. von *Acetylaceton*, Benzoylieren des gebildeten *Pentandiols-2,4* u. Behandlung des Prod. mit $SOCl_2$. Kp.$_2$ 134—135°; $n_D^{20} = 1,5074$, $d^{20}_{20} = 1,1008$. — *2-Chlor-2-methylpentanon-4*. Aus 58 g *Diacetonalkohol* in 100 ccm Ä. u. 60 g $SOCl_2$. Kp.$_{14}$ 50—52°. Die Verb. ist unbeständig. — Die anästhet. Wrkg. dieser Verbb. wurde unter Verwendung einer 2%ig. Lsg. an der Kaninchenhornhaut festgestellt. Die Toxizität wurde durch subcutane Injektion an weißen Mäusen u. durch intravenöse Injektion an weißen Ratten festgestellt. Ein Vergleich der Verbb. I, II, III u. IV zeigt, daß die Einführung einer Methylgruppe in die Alkylgruppe, die den O vom N in diesen Verbb. trennt, eine beträchtliche Änderung der pharmakolog. Eigg. bewirkt. Die Verbb. III u. IV haben deutlich höhere anästhet. Wrkg. u. höhere Toxizität als I u. II. IV hat prakt. die gleichen pharmakolog. Eigg. wie *Cocain*. Interessant ist, daß die Verbb. II u. III dieselbe Anzahl C-Atome in der Alkylgruppe besitzen, die gerade Kette von II aber die wirksamere zu sein scheint. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3348—55. Dez. 1928. Madison [Wisconsin], Univ.) KINDSCHER.

G. Gastaldi und **E. Principalle**, *Über das Verhalten von Pyrazinverbindungen*. I. Vff. zeigen, daß die RUNG-BEHREND-PINNERsche Rk. nicht charakterist. ist für *Imidazol*derivv., sondern auch bei *Oxypyrazinen* eintritt; denn bei Einw. von Alkalimetallhydroxyden auf deren Jodmethylate werden ebenfalls die beiden N-Atome als Alkylamin bzw. NH_3 herausgespalten. Vff. nehmen an, daß die den beiden Klassen von Verbb. gemeinsame Atomgruppierung I dies analoge Verh. begründet. — *2,5-Dimethylpyrazindicarbonsäureamid-3,6*, $C_8H_{10}O_2N_4$ (II), aus 2,5-Dimethyl-3,6-dicyanpyrazin. Aus A. Nadeln, F. 290°. — *2,5-Dimethylpyrazindicarbonsäure-3,6*, aus dem Dinitril. Aus W. gelbliche Prismen, die wasserfrei bei 194—195° schmelzen (vgl.



WLEÜGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 1053). — *Jodmethylat des 1-Methyl-2,5-diphenyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins*, $C_{18}H_{17}ON_2J$, aus 2,5-Diphenyl-6-oxypyrazin mit Methyljodid. Aus W. ziegelrote Prismen, F. 216° (Zers.). Dieselbe Verb. mit demselben F. wurde von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 1532) erhalten, der sie jedoch, eben wegen des Eintretens der RUNG-BEHREND-PINNERschen Rk., irrtümlich für das *Jodmethylat* des *2-Benzoyl-5-phenylimidazols* (III) hielt. Das Jodmethylat gibt beim Erhitzen mit KOH (33%) Ringöffnung unter Abspaltung von *Methylamin*. — *Jodmethylat des 1-Methyl-2,5-dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins*, $C_8H_{13}ON_2J$, aus 2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin mit Methyljodid. Aus A. gelbgrünliche Blättchen, F. 215° (Zers.). Auch diese Verb. gibt beim Erhitzen mit KOH Ringöffnung unter Eliminierung beider N-Atome als Methylamin. (Gazz. chim. Ital. **58**. 412—16. 1928.) FIEDLER.

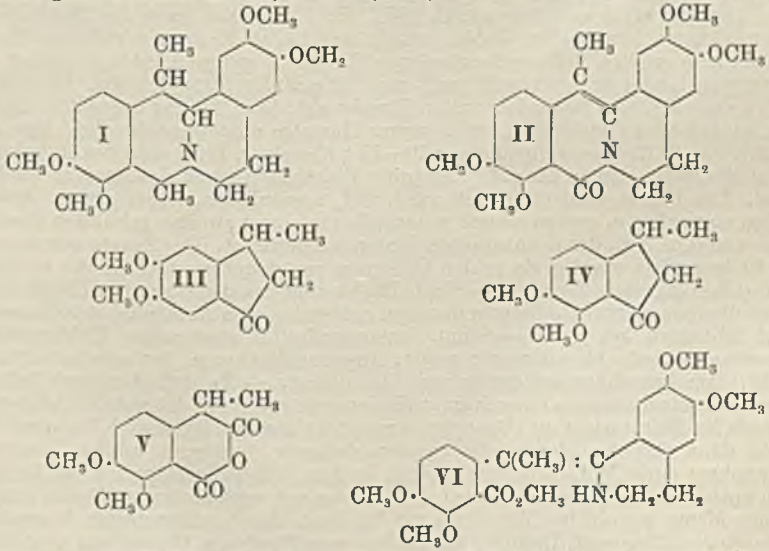
G. Gastaldi und **Q. Talu**, *Über die Rung-Behrend-Pinnersche Reaktion*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. findet seine in der I. Mitt. aufgestellte Hypothese über das analoge Verh. der quaternären Ammoniumsalze der Imidazol- u. Oxypyrazinverbb. gegen Alkalimetallhydroxyde weiter bestätigt. Auch die quaternären Ammoniumsalze der *Oxypyrimidine* zersetzen sich unter Eliminierung der beiden N-Atome des Pyrimidinringes. Das eine wird als Alkylamin, das andere als NH_3 abgespalten. — *Hydrojodid des 1,2,4-Trimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrimidins*, $C_7H_{11}ON_2J$ (I), aus 2,4-Dimethyl-6-oxypyrimidin mit CH_3J. Aus A. Nadeln, F. 215° (Zers.). Durch Erhitzen mit KOH (33%) erfolgt Ringöffnung unter Eliminierung der N-Atome als *Methylamin* u. NH_3. (Gazz. chim. Ital. **58**. 664—66. Okt. 1928.) FIEDLER.



G. Gastaldi und **E. Principalle**, *Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) *2,5-Dimethyl-3-benzolazo-6-oxypyrazin*, $C_{12}H_{12}ON_4$, aus 2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin u. Benzoldiazoniumchlorid. Aus A. dünne, orangegelbe Nadeln, F. 208° (Zers.). — *Na-Salz*, $C_{12}H_{11}ON_4Na$, orangegelbe Nädelchen. — *2,5-Dimethyl-3-p-toluolazo-6-oxypyrazin*, $C_{13}H_{14}ON_4$, aus 2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin u. p-Toluoldiazoniumchlorid. Aus A. gelborange Nädelchen, F. 242°

(Zers.). — *Na-Salz*, $C_{13}H_{13}ON_4Na$, orangegelbe Nädelchen. — *2,5-Dimethyl-3-o-toluolazo-6-oxypyrazin*, $C_{13}H_{14}ON_4$, aus 2,5-Dimethyl-6-oxypyrazin u. o-Toluoldiazoniumchlorid. Aus A. orangegelbe Nädelchen, F. 221° (Zers.). — *Na-Salz*, $C_{13}H_{13}ON_4Na$, orangegelbe Nädelchen. (Gazz. chim. Ital. **58**. 679—82. Okt. 1928. Sassari, Univ.) Fiedler.

Joseph Blake Koepfli und **William Henry Perkin jun.**, *Synthese des Oxydehydrocorydalins.* Die auf Grund der neueren Literatur aufgestellte Konst. I des *Corydalins* wird durch die hier beschriebene Synthese des *Oxydehydrocorydalins* (II) bestätigt. Vorläufige Verss. über die elektrolyt. Umwandlung von II in d,l-Corydalin zeigten, daß die Red. schwerer erfolgt als die entsprechende Umwandlung von Oxyberberin in Tetrahydroberberin. — *Acetoveratron.* Aus Veratrol, Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. Kp.$_{10}$ 160—162°. — *β-Veratrylcrotonsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Acetoveratron wird in Bzl. mit Bromessigester u. Zink behandelt, der entstehende β-Veratryl-β-oxybuttersäureester mit $POCl_3$ in Bzl. gekocht, so entsteht eine *Verb.* $C_{24}H_{28}O_6$, offenbar aus 2 Moll. Veratryloxybuttersäure durch W.-Austritt. Prismen aus Methanol. F. 225—226°. Wird durch Na-Amalgam anscheinend nicht reduziert. — *β-Veratrylcrotonsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$. Aus dem Äthylester mit A., W. u. KOH. Prismen aus Bzl. F. 138—140°. Wl. in W., ll. in organ. Mitteln außer PAe. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 nimmt beim Aufbewahren grünliche Fluorescenz an. Als Nebenprod. entstehen erhebliche Mengen einer offenbar stereoisomeren *Säure* vom F. 90—95°. — *β-Veratrylbuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_4$. Aus β-Veratrylcrotonsäure mit Natriumamalgam u. NaOH bei 85—90°. Prismen aus Bzl., F. 84—85° oder lange Prismen mit 1 H_2O aus verd. Essigsäure, F. ca. 60—61°, die bei 100° wasserfrei werden u. dann F. 84—85° aufweisen. — *5,6-Dimethoxy-3-methyl-1-hydrindon*, $C_{12}H_{14}O_3$ (III). Aus β-Veratrylbuttersäure u. konz. H_2SO_4 bei 60°. Prismen aus sehr verd. Methanol. F. 90—91°. Sll. in organ. Mitteln außer PAe. *Oxim*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Prismen aus verd. Methanol. F. 128—129°. *Isonitrosoderivat*, $C_{12}H_{13}O_4N$. Durch Einw. von Methylnitrit u. HCl. Schwach gelbe Prismen aus Methanol. F. 225—226° (Zers.). — *6-Brom-β-veratrylbuttersäure*, $C_{12}H_{15}O_4Br$. Aus β-Veratrylbuttersäure u. Brom in Eg. + Acetanhydrid bei 0°. Prismen aus Eg. F. 106—107°. Ll. außer in PAe. — *4-Brom-6,7-dimethoxy-3-methyl-1-hydrindon*, $C_{12}H_{13}O_3Br$ (IV). Aus Bromveratrylbuttersäure u. konz. H_2SO_4 bei 75°. Citronengelbe Prismen aus verd. Methanol. F. 82—83°. *Oxim*, $C_{12}H_{14} \cdot O_3NBr$. Prismen aus Methanol. F. 187—188°. — *4-Brom-2-isonitroso-6,7-dimethoxy-3-methyl-1-hydrindon*, $C_{12}H_{12}O_4NBr$. Aus IV mit Methylnitrit u. HCl in Methanol. Schwach gelbe Prismen aus A., F. 217° (Zers.). Daneben entsteht eine aus Methanol



in Prismen vom F. 155—156° krystallisierende Substanz. — *6-Brom-3,4-dimethoxy-α-methylhomophthalsäureanhydrid*, $C_{12}H_{11}O_5Br$: Die Isonitroseverb. von IV wird mit

p-Toluolsulfochlorid u. NaOH behandelt, das entstehende 6-Brom-2-carboxy-α-3,4-dimethoxyphenylpropionitril mit NaOH gekocht u. die so erhaltene 6-Brom-3,4-dimethoxy-α-methylhomophthalsäure mit Acetylchlorid gekocht. Prismen aus Bzl. F. 128—129°. — *3,4-Dimethoxy-α-methylhomophthalsäureanhydrid,* $C_{12}H_{12}O_5$ (V). Aus dem Bromanhydrid mit Natriumamalgam u. NaOH. Prismen aus Bzl. F. 131—133°. — *6,7,3',4'-Tetramethoxy-9-methyl-2'-carbomethoxy-3,4-dihydroprotopapaberin,* $C_{23}H_{27}O_6N$ (VI). β-Veratryläthylamin u. IV werden in Bzl. zusammen gekocht, die entstehende N-β-Veratryläthyl-3,4-dimethoxy-α-methylhomophthalaminsäure mit $AgNO_2$ u. CH_3J verestert u. der Methylester mit $POCl_3$ gekocht. Prismen aus Bzl. F. 136 bis 137°. Erhitzt man den genannten Methylester 10 Min. auf 150—170°, so entsteht *Oxydehydrocorydalin,* $C_{22}H_{23}O_5N$ (II). Prismen aus A. F. 235—236°. Swl. in sd. A., unl. in verd. Säuren u. Alkalien, ll. in w. Eg. L. in w. 50%ig. H_2SO_4; die Lsg. wird auf Zusatz von 1 Tropfen konz. HNO_3 fast schwarz, dann rasch tief weinrot, u. später sehr langsam gelb. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2989—3000. Nov. Oxford. Dyson Perrins Lab.) Ostertag.

Gordon Mitchell Wright, *Eine vorläufige Untersuchung des Rotenons und einiger seiner Abbauprodukte. Rotenon,* $C_{23}H_{22}O_6$. Isolierung durch Extraktion der Wurzel von *Derris elliptica Benth.* mit Ä. F. 163°. *Oxim.* Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 252°. *Phenylhydrazon,* $C_{23}H_{22}O_5 = NNHC_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 245°. *Hydrochlorid,* $C_{23}H_{22}O_6 \cdot HCl$. F. 197°, aus A. Beim Konzentrieren der Mutterlauge wurde eine sehr geringe Menge einer chlorhaltigen gelben Verb. vom F. 255° erhalten. Das Hydrochlorid liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid die *Verb.* $C_{23}H_{22}O_5 \cdot NOH \cdot HCl$ in farblosen Nadeln vom F. 239° unter Zers. *Hydrobromid,* $C_{23}H_{22}O_6 \cdot HBr$. Lange, weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 110°. — *Isorotenon,* $C_{23}H_{22}O_6$. Aus Rotenon in Eg. u. konz. H_2SO_4. Kleine Nadeln aus A., F. 184°. *Phenylhydrazon,* $C_{23}H_{22}O_5 = NNHC_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 230°. — *Rotenonon,* $C_{21}H_{18}O_6$. Aus Rotenon durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eg. gelbe Nadeln aus Eg., F. 300°. — *Rotensäure,* $C_{12}H_{12}O_4$. Durch Kalischmelze von Rotenon. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 183°. Liefert beim Erhitzen auf 216—225° eine *Verb.* $C_{23}H_{22}O_5$ in weißen Krystallen aus Methylalkohol, F. 104°. *Methylester,* $C_{21}H_{11}O_4CH_3$. Farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 39—40°. — *Nitrorotensäure,* $C_{12}H_{11}O_4NO_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 187°. — *Tubasäure,* $C_{12}H_{12}O_4$. Aus Rotenon bei Einw. von alkoh. KOH. Farblose Nadeln aus W., F. 128—129°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3355—60. Dez. 1928. Cambridge [England], Univ.) Kindscher.

Henry Francis Holden und **Mavis Freeman,** *Über Globin und denaturiertes Globin.* (Vgl. R. Hill u. Holden, C. **1927**. II. 1707.) Das nach der Methode von F. Schulz frisch hergestellte *Globin* enthält nur kleine Mengen wirklichen Globins u. besteht zum größten Teil aus *denaturiertem Globin.* Wenn man beide möglichst vollkommen voneinander trennen will, muß man 50 ccm Erythrocyten mit 100 ccm W. bei 0° in einer 600 ccm fassenden weiten Flasche abkühlen, 16 ccm doppelt n. HCl zusetzen, so daß alles Oxyhämoglobin in saures Hämatin umgewandelt wird. Man setzt sofort 100 ccm 0° Eiswasser hinzu, dann 10—15 g Kieselgur, 150 g eiskalten Ä., schüttelt stark, stellt wenige Min. in Eis u. filtriert unter Eiskühlung durch einen großen Buchnertrichter. Das Filtrat wird genau mit verd. NH_3 neutralisiert, 2 ccm gesätt. Ammonsulfatlsg. zugegeben u. nun so schnell wie möglich in einem zweiten gekühlten Buchnertrichter von dem Nd., der denaturiertes Globin ist, getrennt. Der Zusatz von Ammonsulfat ist besonders wichtig, da er den Übergang von denaturiertem Globin in filtrierbare Teilchen sehr beschleunigt. — Nach Entfernung des denaturierten Globins leitet man bei 0° einen starken Luftstrom durch u. entfernt so den Ä. möglichst vollkommen. Darauf fällt man bei $p_H = 7—8$ mit Ammonsulfat, filtriert unter Kühlung durch Buchnertrichter, wäscht mit wenig gesätt. Ammonsulfatlsg. u. löst wieder mit wenig dest. W. Am brauchbarsten erwies sich Ochsenblut. — Zu 2 Teilen der Globinlsg. wurden wechselnde Mengen einer Hämatinlsg. zugesetzt. Es bildet sich *Methämoglobin,* das durch Na-Ferrotartrat zu Hämoglobin reduziert wurde. Durch Schütteln mit Luft entsteht dann Oxyhämoglobin, das spektrocolorimetr. bestimmt werden konnte. — Bei Annahme eines Mol.-Gew. von 66 000, in dem 650 Teile Hämin u. 65 350 Teile Globin enthalten sind, stimmt die auf diese Weise mit verschiedenen Hämatinmengen erhaltene Menge sowohl bei Titration, wie bei Best. durch vollkommene Koagulation gut überein. — Die spezif. Drehung des Globins von Pferden u. Ochsen war verschieden von der der entsprechenden denaturierten Globine. Das chem. Äquivalent von Globin entspricht dem in dem ursprünglichen Oxyhämoglobin enthaltenen. — Die Rk. zwischen

denaturiertem Globin u. reduziertem Hämatin, die zu Hämochromogen führt, wurde quantitativ verfolgt. — Wenn Hämatin vorhanden ist, läßt sich Globin u. denaturiertes Globin nicht leicht quantitativ voneinander trennen. Globin geht leicht in denaturiertes Globin über, das zweite aber nicht leicht in das erste. (Austral. Journ. exp. Biology med. Science **5**. 213—22. 16/9. 1928. Melbourne, WALTER u. ELIZA HALL Inst.) F. MÜLLER.

The Svedberg und **Bertil Sjögren**, *Die Molekulargewichte von Serumalbumin und Serumglobulin.* Vff. verwendeten die Zentrifugalsedimentationsgeschwindigkeits- u. -sedimentationsgleichgewichtsmethoden zum Studium der Mol.-Geww. von Serumalbumin u. -globulin in Pufferlsgg. bei ihren isoelektr. Punkten bei verschiedenen Konzz. Als Mol.-Gew. von Serumalbumin wurde 67 500 ± 2000 u. als Mol.-Gew. von Serumglobulin 103 800 ± 3000 unabhängig von der Konz. gefunden. Auch ergab sich, daß beide Proteine innerhalb der experimentellen Fehler hinsichtlich des Mol.-Gew. homogen sind u. daher als reine chem. Individuen angesehen werden müssen. Beide Proteine, insbesondere das Serumalbumin, sind ziemlich unbeständige Substanzen, die sich während der Reinigung leicht zers. Serumalbumin wird immer teilweise, obgleich reversibel, in verd. Lsgg. zers. Diese Tatsache scheint eine Erklärung für die Unterschiede in den Resultaten verschiedener Forscher bei der Unters. der Serumproteine zu bieten. Die Mol.-Geww. von Serumalbumin u. -globulin sind, wie diejenigen von Hämoglobin, Phycocyan u. Phycoerythrin, sehr nahe einfache Multiple des Mol.-Gew. des Eialbumins. Diese neuen Mol.-Gew.-Beststs. zeigen, daß Proteine von verschiedener chem. Zus. u. sehr verschiedenen Eigg. bestehen, die beinahe dasselbe Mol.-Gew. besitzen. Hämoglobin u. Serumalbumin mit Mol.-Gew. nahe 68 000 u. Phycocyan u. Serumglobulin mit Mol.-Gew. nahe 105 000 sind solche Paare. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3318—32. Dez. 1928. Upsala [Schweden], Univ.) KIND.

P. A. Levene und **E. J. London**, *Über die Struktur der Thymusnucleinsäure.* Nach der Theorie besteht die *Thymusnucleinsäure* wie die Pflanzennucleinsäure aus 4 Nucleotiden, die sich ihrerseits in Phosphorsäure u. aus Zucker u. einer Base bestehende Komplexe, Nucleoside, spalten lassen. Vff. haben jetzt eines dieser Nucleoside im krystallin. Zustande frei von mineral. Verunreinigungen isoliert. Es ist opt.-akt. u. liefert bei der Hydrolyse *Guanin* u. eine reduzierende Substanz. Letztere bildet unter gewöhnlichen Bedingungen kein Osazon. Mit KILIANIS Reagens gibt sie eine grünlichblaue Färbung, die beim Stehen in Purpur umschlägt. Nach der (noch nicht ganz stimmenden) Analyse handelt es sich um das Guaninnucleosid einer Anhydrohexose. (Science **68**. 572—73. 7/12. 1928. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research.) BEHRLE.

Obdulio Fernández y José Giral, Tratado de Química Orgánica pura y aplicada a las ciencias médicas. Vol. III. Parte descriptiva. — Compuestos cíclicos. Madrid: «La Lectura». 1928. (616 S.) 8°. Rüst., 25; tela. 26.50.

Walter Norman Haworth, The constitution of sugars. London: Arnold 1928. (100 S.) 8°. 8 s. 6 d. net.

Roger J. Williams and **B. O. Breswter**, A laboratory manual of organic chemistry. New York: Van Nostrand 1928. (168 S.) 8°. Lw. $ 1.85.

E. Biochemie.

G. Pfeiffer, *Die Cholesterine im Strukturverbande des Protoplasmas.* I. Mitt. *Untersuchungen am Rinderherz.* Durch Verwendung von Lösungsmm. allein läßt sich das Cholesterin in Organen nicht isolieren; es hat eine hydrolyt. Spaltung mit 2% NaOH vorauszugehen. Anschließend erfolgt Ä.-Extraktion nach FEX. Die Verseifung der Cholesterinester geht sehr langsam vor sich. Empfehlung der Mikrophotographie als analyt. Hilfsmittel. (Biochem. Ztschr. **201**. 424—34. 3/11. 1928. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtsch. Hochsch., Inst. f. Tierphysiol.) OPPENHEIMER.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von **Emil Abderhalden.** Abt. 6, Tl. C I, H. 8 Abt. 9, Tl. V, H. 3. Abt. 11, Tl. V, H. 1. = Lfg. 277—279. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°.

Abt. 9. Methoden der Erforschung der Leistungen des tierischen Organismus. Tl. 5. H. 3. Methoden der Meerwasserbiologie. Lfg 278. M. 6.—.

Abt. 11. Chemische, physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Untersuchung des Bodens und der Pflanze. Tl. 5, H. 1. Pflanzengeographische Ökologie. Lfg. 279. M. 16.—.

L. V. Heilbrunn, The colloid chemistry of protoplasm. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1928. (VIII, 356 S.) gr. 8°. = Protoplasma-Monographien. Vol. 1. M. 19.—; geb. M. 21.—.
Gustav Klein, Praktikum der Histochemie. Berlin: J. Springer 1929. (V, 71 S.) gr. 8°. Erw. aus: Methodik d. wissenschaftl. Biologie. Bd. 1. M. 4.50.

E_2. Pflanzenchemie.

A. Madinaveitia und **M. Gallego**, *Untersuchung des Plumbagins.* Aus Teilen, besonders Wurzeln, der Bleiwurz (Plumbago europea) erhalten Vff. durch Wasserdampfdest. oder Extraktion mit A. oder besser Ä. u. Rekrystallisation aus A. gelbe Nadeln, wl. in k. W., das sie gelb färben, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm., in Alkalilsgg. l. mit ausgeprägter violetter Färbung, die mit Zn-Staub oder Luft verschwindet, F. 76°. Das Prod., das Vff. *Plumbagin* nennen, wird nach Elementaranalyse, Acetylderiv. (rote Krystalle, F. 115°), Oxim (braun, F. 210°) u. Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lsg. zu Methyloxyphthalsäure als ein *x-Methyl-8-oxy-naphthochinon*, $C_{11}H_8O_3$, identifiziert. Es stellt den therapeut. wirksamen (desinfizierenden) Bestandteil des Plumbagoextraktes dar. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**. 263—70. 1928. Madrid, Organ.-chem. Lab. der pharmaz. Fak.) R. K. Müller.

Ernest H. Huntress, *Die Chemie der roten und blauen Pigmente von Blumen und Früchten.* I. Nach einem kurzen Überblick über die Isolierung u. das chem. Verh. der *Anthocyanidine* gibt Vf. eine Übersicht über die Struktur u. Synthese der drei wesentlichen Pflanzenfarbstoffe, das *Pelargonidin, Cyanidin* u. *Delphinidin*, die von Willstätter, Karrer u. Robinson hergestellt wurden. (Journ. chem. Education **5**. 1392—98. Nov. 1928. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) Poetsch.

F. G. Krauss, *Die chemische Zusammensetzung der Ananaspflanze in verschiedenen Wachstumsstadien.* Vf. teilt die Analysenergebnisse der Ananaspflanze während ihres Wachstums mit. Das K bildet den Hauptaschenbestandteil der Ananasblätter, auch der Geh. an SiO_2 ist hoch. Der Nährstoffentzug durch die Ananaspflanze erreicht im 21. Entw.-Monat sein Maximum mit 1100 kg/ha. Die übrigen Nährstoffe ordnen sich in die Reihenfolge N, Ca, P_2O_5. (Ernährung d. Pflanze **24**. 398—400. 1/11. 1928. Honolulu, Univ. Hawaii.) Trénel.

Paul Hass and T. G. Hill, An introduction to the chemistry of plant products. Vol. I. On the nature and significance of the commoner organic compounds of plants. 4th. ed. London: Longmans 1928. (366 S.) 18 s. net.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

—, *Ein Wuchsstoff und phototropes Ansprechen in Pflanzen.* Kurzer Bericht über eine ausführliche Arbeit von **F. W. Went** in Rec. des Trav. bot. Néerland. **25** [1928]. 1—116, die nach dem Vf. die Existenz eines *Wuchsstoffs* (entsprechend den Stoffen in den endokrinen Sekretionen bei Tieren) in dem Coleoptil, dem ersten Teil des Keimlings, beim *Hafer* beweist. Der entscheidende Vers., der in mannigfachen Formen wiederholt wurde, besteht darin, daß eine Anzahl von Coleoptilspitzen (die bekanntlich auf Licht ansprechen), die in der Dunkelheit gewachsen u. im roten Licht, gegen das sie unempfindlich sind, behandelt waren, auf eine dünne Gallertscheibe aus Agar-Agar, Gelatine oder Silicagel gegeben wurden. Wird dann ein kleiner Teil dieses Gelees asymm. auf das kurz vorher abgeschnittene Ende eines anderen Coleptils aufgebracht, so war das Ergebnis eine negative Krümmung, d. h. von der Seite weg, auf die die Gallert geklebt war. Dies wird als eine Wrkg. der Wuchssubstanzen erklärt, die von der Gallert in die Basis des Coleoptils diffundieren. Nach ungefähr 170 Min. (bei 25°) folgte der ursprünglichen eine positive Krümmung, die bald die erste Krümmung annullierte u. die als Regeneration einer neuen „physiol." Spitze angesehen wird, die sich augenscheinlich zuerst an d e r Seite des beschnittenen Stumpfes bildet, die nicht unter der Gallert lag, u. von der eine Ergänzung der Wuchsstoffe in die Basis des Coleoptils ausgegangen sein muß. — Besondere Verss. zeigten, daß die Größe der Krümmung proportional der Zahl der Spitzen ist, die auf die Gallert gegeben u. der Länge der Zeit, die sie darauf belassen wurden, d. h. daß die Krümmung von dem absol. Betrag an Wuchsstoff bestimmt wird. Nach den Überlegungen von Went wirkt dieser Wuchsstoff auf die Ausdehnungsfähigkeit der Zellwände, die aber außerdem noch durch einen zusätzlichen Faktor beeinflußt werden. — Verss. werden angeführt über die Art des Transports des Wuchsstoffs im Coleoptil u. aus dem Betrag der Diffusion wird das Mol.-Gew. des Wuchsstoffs zu 376 geschätzt unter der Annahme, daß er nicht ionisiert ist. Infolge der zu geringen Menge fehlt noch die chem. Charakterisierung,

es konnte aber durch keinerlei reine Substanz an seiner Stelle dieselbe Wrkg. erzielt werden. (Nature **122**. 928—30. 15/12. 1928.) Behrle.

Roe E. Remington, *Pflanzennahrung als eine Quelle von Jod.* Der Jodgehalt der Pflanzen des amerikan. Staates Südcarolina, der prakt. frei ist von Kropf, ist gegenüber dem pflanzlicher Nahrungsmittel von anderen Orten außerordentlich hoch. So z. B. enthält eine einzige 4-Unzenkartoffel einer bestimmten Art die 14 Mikrogramm Jod, die nach Fellenberg täglich zur Beibehaltung des Jodgleichgewichts aufgenommen werden müssen. (Science **68**. 590. 14/12. 1928. Charleston [S. C.], Med. Coll., State of S. C.) Behrle.

E. Herrero Ducloux, *Notiz über ein einheimisches Manna.* Vf. hat Ausscheidungen untersucht, die an Eucalyptusbäumen nach dem Stich einer Parasitenart auftraten. Die Substanz enthielt 0,6% Asche, daneben W., wachsartige Stoffe, Pektinstoffe u. anorgan. Substanzen. Der Hauptbestandteil waren Zucker. Es wurden nachgewiesen u. quantitativ bestimmt: Arabinose (2,9%), Glucose (15,5%), Saccharose (25,3%) u. Raffinose (54,0%). (Revista Fac. Ciencias quim., La Plata **5**. Teil I. 73—76. 1928. Nat Univ. La Plata, Chem. Inst.) Willstaedt.

A. Silveira Ramos, *Die antiseptische Kraft des Di-Na-salzes des Dibromoxymercurifluoresceins.* Die bacteriziden Fähigkeiten des „*Mercurochroms 220*" in größeren Verdünnungen werden angezweifelt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1537—38. 16/11. 1928. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) Oppenheimer.

F. P. Mackie und **S. N. Goré**, *Eine Bemerkung über einen unbekannten Bacillus, der in Fällen von Sprue isoliert wurde.* Der Bacillus wurde zuerst in dem Dünndarminhalt eines *Sprue*kranken gefunden, dann in 2 Fällen aus dem zirkulierenden Blut in Reinkultur isoliert. Dieser sogen. „Gomez"-Bacillus erzeugt bei weißen Mäusen eine Septizämie, Kaninchen u. Meerschweinchen erkrankten nicht, ein Affe starb erst nach 4 Monaten an weitverbreiteten Organveränderungen. — Es ist nicht sichergestellt, ob der Bacillus mit der Sprueerkrankung direkt zu tun hat, zumal er in einer großen Anzahl von Fällen weder im Blut, noch im Darminhalt gefunden wurde. Er wurde auch nicht agglutiniert durch homologe oder heterologe Sera von Spruekranken. Er hat große Ähnlichkeit mit dem „*P. mallei*" u. „*P. pseudomallei*", beide besitzen starken Pleomorphismus. Die geringere Virulenz im Vergleich zu diesen beiden ist aber auffallend. (Indian Journ. med. Res. **16**. 275—80. Okt. 1928. Haffkine Inst.) F. Mü.

Assen Kantardjieff, *Untersuchungen über echte Milchsäurelangstäbchen. (Zugleich zweiter Beitrag zur Orla-Jensenschen Systematik der Milchsäurebakterien.)* (I. vgl. C. **1928**. II. 1278.) Beschreibung der morpholog. u. physiolog. Eigg. von Thermobact. bulgaricum (aus Joghurt), Thermobact. helveticum (aus Syrtenlab) u. Streptobact. casei (aus Emmentaler Käse). Th. helveticum zeigt charakterist. Oberflächenwachstum u. liefert fade schmeckende Dickmilch. Im Emmentaler Käse kommen 2 Typen von Str. casei vor, ein längerer u. schlankerer u. ein kürzerer u. dickerer. Die Behauptung von Weigner, daß die Langstäbchen in Milch das Eiweiß nicht abbauen sollen, ist irrig. Im Emmentaler Käse ist zuerst das mit dem Syrtenlab zugeführte Th. helveticum vorherrschend, später Th. Burrii, das einer der wichtigsten Erreger der Reifung bei diesem Käse zu sein scheint. Vorschläge für Standardisierung der Best. u. Beschreibung von Milchsäurebakterien. (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 171—211. 26/11. 1928. Liebefeld-Bern, Schweiz. milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst.) Groszfeld.

Wilhelm Sattler, *Untersuchungen über die Absterbegeschwindigkeit, die Wärmebeschleunigung und den Resistenzwechselpunkt einiger für den Molkereibetrieb wichtiger Bakterien unter verschiedenen Bedingungen und ihr Verhalten bei den Pasteurisierungstemperaturen und bei raschem Temperaturwechsel.* Bestätigung der Möglichkeit, die Absterbegeschwindigkeit der Bakterien u. ihre Wärmebeschleunigung mit den für monomolekulare chem. Rkk. gültigen Gleichungen zu berechnen. Die Verss. mit allen Bakterien (außer Microc. sulfureus) ergaben aber mit zunehmender Dauer der Hitzeeinw., in Magermilch u. Bouillon, eine Abnahme der Absterbegeschwindigkeitskonstanten k, wahrscheinlich bedingt durch eine Gerinnung von Eiweißstoffen, oder Bldg. einer Schleimhülle während des Erhitzungsvorganges. k ist ohne Zweifel auch von p_H abhängig. Sind k für eine Temp. u. die Wärmebeschleunigung bekannt, so kann die Zahl der überlebenden Bakterien bei beliebiger Temp. u. Einwirkungszeit auch für die Praxis berechnet werden. Zur Abtötung von 99% aller Keime ist es gleichgültig, ob viel oder wenig Keime im ccm vorhanden sind, wie mathemat. bewiesen wird; bei 63° werden 99% getötet von Streptoc. lactis nach 1,28, von Microc. sulfureus nach 8,37, von Microc. pyogenes nach 1,60, von B. aerogenes nach 0,75, von B. fluores-

cens nach 0,63, von Rosahefe nach 0,15 Min. (24 Stdn. alte Keime). Die Dauer u. Temp. der Pasteurisierung ist aber ferner von der Resistenz der pathogenen Keime abhängig. Für sehr hitzebeständige Keime kann der Laboratoriumsvers. für prakt. völlige Abtötung mit 5 oder 10 ccm Milch nicht unmittelbar auf 1—100 l übertragen werden. Von Micrococ. sulfureus überlebten nach 30 Min. bei 63° 0,000 007% der Keime, nach 1 Min. bei 80° 0,0072%, nach 2 Min. bei 80° 0,000 000 52%. Merkwürdig ist, daß Keimarten mit großem *k* eine viel geringere Wärmebeschleunigung aufweisen als umgekehrt. Bei Abkühlung von 63° auf 0° tritt eine Verzögerung des Absterbevorganges ein. Bei Mischkulturen sterben die einzelnen Keimarten rascher ab als in Einzelkultur, gegenseitige Schädigung durch Stoffwechselprodd. Der *Wechselpunkt der Hitzeresistenz* zweier Keimarten (oder derselben Keimart unter verschiedenen Bedingungen) ist der Schnittpunkt ihrer Resistenzkurven, der Punkt, bei dem bei bestimmter Temp. die Absterbegeschwindigkeitskonstanten bei gleichen Abtötungsbedingungen gleich sind. Die dafür geltende Temp. läßt sich nach einer besonders abgeleiteten Gleichung berechnen. (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 100—170. 26/11. 1928. Wien, Hochschule f. Bodenkultur.) GROSZFELD.

Sergius Ivanow, Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. (III, 39 S.) gr. 8°. = Fortschritte d. naturwissenschaftl. Forschung. N. F., H. 5.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Begr. von **Wilhelm Kolle u. August v. Wassermann.** 3., erw. Aufl. Mit Einschluß d. Immunitätslehre u. Epidemiologie sowie d. mikrobiolog. Diagnostik u. Technik. Hrsg. von **W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth.** Bd. 5, Tl. 1, 2. Jena: G. Fischer; Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. 5, 1. (VIII, 614 S.) M. 51.—; Hldr. M. 58.—. 5, 2. (VIII, S. 615—1402) M. 67.—; Hldr. M. 74.—.

C. Paciatti, Relazione sull' esperimento di fermentazione e trasformazione delle immondizie provenienti dalla nettezza domestica e stradale nelle celle zimotermiche Beccari-Valtancoli per l'impianto della città di Patrasso; Grecia. Firenze: G. Ramella e C. 1928. (11 S.) 8°.

E₄. Tierchemie.

Erik Sadolin, *Untersuchungen über das Vorkommen des Arsens im Organismus der Fische.* (Biochem. Ztschr. **201**. 323—31. 3/11. 1928. Kopenhagen, Pharmak. Inst. — C. **1928**. II. 1110.) OPPENHEIMER.

E. Noble Chamberlain, *Der Cholesteringehalt normaler Gewebe und seine Beeinflussung durch intravenöse Cholesterininjektion.* Im Gegensatz zu dem prozent. Cholesteringeh. von Milz-, Leber, Muskel-, Lungen- u. Nierengewebe ist der Geh. der Nebennieren an Cholesterin äußerst verschieden groß. Das spricht dafür, daß die Nebennieren im Cholesterinstoffwechsel eine wichtige Rolle spielen. — Bei Kaninchen erzeugt intravenöse Injektion von *Cholesterin* eine Zunahme desselben im Blut, doch weniger als man erwarten sollte, ein Teil wird also schnell aus der Zirkulation entfernt. Der Geh. der Nebennieren an Cholesterin nimmt dabei deutlich ab, es findet also sicher keine Speicherung statt. — Der Geh. der Milz an Cholesterin steigt sowohl prozentual wie absol., u. zwar stärker als in anderen Geweben. Die Milz scheint den Cholesteringeh. des Blutes auf einer bestimmten Höhe zu erhalten, indem sie den Überschuß zurückhält. — Die Leber hält weniger Cholesterin zurück, immerhin scheint sie auch einen Anteil an der Regulierung im Blut zu haben. — Es ließ sich nicht entscheiden, ob die in Milz u. Leber enthaltenen Bestandteile des reticulo-endothelialen Systems von entscheidendem Einfluß auf die Cholesterinspeicherung sind. — Lungen, Nieren, Gehirn u. Muskeln werden nach Cholesterinzufuhr nicht nennenswert in ihrem Cholesteringeh. beeinflußt. (Journ. Physiol. **66**. 249—61. 9/11. 1928. Liverpool, Univ. Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

R. P. Kennedy und **G. H. Whipple**, *Das Hämoglobin des glatten und quergestreiften Muskels vom Huhn.* (Vgl. C. **1926**. II. 781.) Spektrophotometr. erwies sich das Bluthämoglobin des Huhns vollkommen gleich dem des Hundes, ebenso das Muskelhämoglobin aus dem gestreiften Muskel. — Das im glatten Muskel vorhandene Hämoglobin zeigte geringe Unterschiede gegenüber dem Muskelhämoglobin beim Hund u. bei Geflügel. Feinere Unterschiede, die die Präcipitinrk. aufdeckt, sprechen dafür, daß doch auch Unterschiede im chem. Bau zwischen Hämoglobin des glatten Muskels u. Bluthämoglobin vorliegen. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 192—95. 1/11. 1928. Rochester, Univ. School of Med. and Dent.) F. MÜLLER.

Jacob Sacks und **H. A. Davenport**, *Der Gehalt des ruhenden Säugetiermuskels an anorganischem Phosphor.* Bei Katzen, Ratten u. Meerschweinchen liegt der Geh. des ruhenden Muskels an anorgan. P ein wenig über, bei Kaninchen u. Hunden ein wenig unter 20 mg-%. — Nach dem Tode stieg zusammen mit dem Milchsäuregeh. der Geh. an anorgan. P schnell an. (Journ. biol. Chemistry **79**. 493—98. Okt. 1928. Chicago, Northwestern Univ. Med. School. Chem. and Neurol. Dept.) F. MÜLLER.

Marc Serejski, *Über künstliche Erhöhung des Lipoidgehaltes im Zentralnervensystem.* I. (vorl.) Mitt. Auf Fütterung mit Hirnlipoiden (Hunde-, Ochsenhirn, Promonta) reichert sich das Hirn der Vers.-Hunde insbesondere die graue Substanz mit *Cholesterin* u. ungesätt. *Phosphatiden* an. Die Lipoide scheinen eine Organspezifität zu besitzen. (Biochem. Ztschr. **201**. 292—97. 3/11. 1928. Moskau, Forsch.-Inst. f. höhere Nerventätigkeit.) OPPENHEIMER.

E_5. Tierphysiologie.

G. Popoviciu, *Einige pharmakodynamische Adrenalinuntersuchungen.* Die pharmakodynam. Wrkg. des Adrenalins bei Ggw. variierender Mengen K u. Ca wird am isolierten Froschherzen (Rana exculenta) untersucht u. die Resultate der an 24 Fröschen ausgeführten 150 Verss. ausführlich diskutiert u. mit denen anderer Forscher verglichen. Vf. erkennt bei der Adrenalinwrkg. 2 Phasen (I. Steigerung, II. Verringerung der Froschherzamplitude). Die Ggw. von K-Ionen wirkt bis zu einem gewissen Grade fördernd, während Ca-Ionen entgegenwirken. Bei vollkommener Abwesenheit von Ca bleibt die Adrenalinwrkg. aus, bei sehr großem Ca-Überschuß wird sie meistens sympathikotrop. (Clujul medical **1927**. 31 Seiten Inst. f. Pharmakologie u. Pharmakognosie an der Univ. Cluj. Sep.) GURIAN.

E. Troilo, *Die hämodynamische Adrenalin- und Cholinwirkung bei nebennierenlosen Hunden.* Die wirksamen Grenzwerte für *Adrenalin* sind bei Tieren, denen die Nebennieren entfernt wurden, viel niedriger (erhöhte Empfindlichkeit), umgekehrt werden die Tiere gegen Cholin viel weniger empfindlich. Sympath. Nervensystem durch Nebennierenmangel stärker erregbar; die Erregbarkeit des parasympath. Systems sinkt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1521—22. 16/11. 1928. Rosario, Physiol. Inst. d. med. Fak. Sep.) OPPENHEIMER.

B. Schazillo und **M. Ksendsowsky**, *Die Wirkung des Insulins auf die Regeneration. Die biologische Rolle der K- und Ca-Ionen bei diesem Vorgange.* Bei einjährigen Ratten (Männchen) wurden Knochenbrüche in Narkose erzeugt u. die gebrochenen Teile durch Gipsverbände immobilisiert. *Insulin* steigert die Knochenregeneration. Ca-Ionen in isoton. Lsgg. begünstigen die Callusbldg., isoton. KCl-Lsg. hemmt sie. — Es scheint, daß Insulin direkt die synthet. Prozesse beeinflußt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **220**. 774—81. 31/10. 1928. Odessa, Inst. f. pathol. Physiol.) F. MÜLLER.

Melville Sahyun und **N. R. Blatherwick**, *Zur physiologischen Empfindlichkeit von Kaninchen gegenüber Insulin.* (Vgl. C. **1928**. II. 1112.) Die Krampfdose für *Insulin* ist größer für intravenöse, als für subcutane oder intraperitoneale Zufuhr. Die Zeit bis zum Auftreten der Krämpfe ist in den beiden letzten Fällen ungefähr gleich, in dem ersten kürzer. — Es wird angenommen, daß bei intravenöser Injektion das Leberglykogen in höherem Maße mobilisiert wird als sonst, u. daß dies die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen die Krämpfe erhöht. — Einen Tag vorher ausgeführte Epinephrininjektion macht die Kaninchen insulinempfindlicher, wohl infolge Ausschüttung von Leberglykogen durch das Epinephrin. — Wenn die Splanchnici durchschnitten sind, werden die Tiere gleichfalls empfindlicher gegen *Insulin*. Derartig operierte Tiere sind ein besonders feiner Index für die Eichung des Mittels. — Durch Fütterung mit kohlehydratreicher Nahrung kann man die Widerstandsfähigkeit gegen Insulin beträchtlich erhöhen, obwohl die Blutzuckersenkung nicht gering ist. (Journ. biol. Chemistry **79**. 443—60. Okt. 1928. Santa Barbara, Cottage Hosp. POTTER Metab. Clinic. Chem. Lab.) F. MÜLLER.

E. W. H. Cruickshank und **Sheonath Prosad**, *Die Wirkung von Insulin auf den freien Muskelzucker des normalen und des diabetischen Herzens.* Bei n. Tieren betrug der Muskelzuckergeh. des Herzlungenpräparats 0,061—0,068 g-%, nach Insulin 0,04 bis 0,057 g-%. Bei diabet. gemachten Tieren ist er größer: 0,082—0,099. Gleichzeitig ist der Glykogengeh. des Herzmuskels verschieden hoch. Der diabet. Herzmuskel vermag den ihm in größerer Menge zuströmenden Zucker nicht wie n. zu verwerten, sondern häuft ihn an. Zusatz von Insulin führt dies zur Norm zurück. (Indian Journ.

med. Res. **16**. 473—77. Okt. 1928. Patna, Prince of Wales Med. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Fernando Fonseca und **Carlos Trincao**, *Insulinwirkung auf die äußere Sekretion des Pankreas in einem Fall von Pankreasfistel.* Die äußere Pankreassekretion nimmt im nüchternen Zustand auf *Insulin*injektion nicht, wohl aber nach Aufnahme gemischter Nahrung zu. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1532—33. 16/11. 1928. Lissabon, II. med. Klin. d. med. Fac.) OPPENHEIMER.

R. N. Chopra, J. C. Gupta und **S. G. Choudhury**, *Wirkung von Antimonverbindungen auf die Nebennieren.* Bei Kaninchen fand sich nach intravenöser Injektion von organ. Antimonverbb. eine deutliche Zunahme des Epinephringeh. in den Nebennieren, verglichen mit n. Tieren. Nach 10 Injektionen war der Geh. beinahe verdoppelt. (Indian Journ. med. Res. **16**. 441—46. Okt. 1928. Calcutta, School of Tropic. Med. and Hyg.) F. MÜLLER.

Anselmo da Cruz, *Wirkung von Nebennierengewebe auf Lecithin.* In Lecithinlsgg., denen Nebennierengewebe oder Leberbrei zugesetzt wird, läßt sich Cholin nachweisen u. isolieren. Die Intensität der Cholinbldg. (= Lecithinzers.) schwankt sehr u. kann durch *Cholesterin*zugabe bedeutend vermehrt werden. Es muß sich um enzymat. Prozesse handeln (*Lecithinase*), die übrigens vom Lebergewebe keinesfalls stärker als von Nebennierengewebe veranlaßt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1530—32. 16/11. 1928. Lissabon, Inst. v. Rocha Cabral.) OPPENHEIMER.

Nikolai Schilow, *Notiz über den vermutlichen Chemismus der physiologischen Wirkung hypertonischer Lösungen.* Bei der Injektion hyperton. Lsgg. wird das Gleichgewicht zwischen dem Blut u. den Blutgefäßwänden beeinflußt. Die Elektrolyte verändern den elektrocapillaren Zustand der Gefäßwände. Es entstehen Unterschiede im Strömungspotential zwischen strömendem Blut u. der inneren Oberfläche der Gefäßwände. So lassen sich vielleicht mehrere bisher unklare physiolog.-chem. Tatsachen deuten u. auch die Beeinflussung sklerot. veränderter Gefäße durch Injektion hyperton. Lsgg. (Biochem. Ztschr. **200**. 145—48. 30/9. 1928. Moskau, Physik.-chem. Forschungsinst.) F. MÜLLER.

Frieda S. Robscheit-Robbins, C. A. Elden, Warren M. Sperry und **G. H. Whipple**, *Blutregeneration bei schwerer Anämie.* XII. *Günstiger Einfluß von anorganischer Asche von Aprikosen, Leber, Niere, Ananas.* (XI. vgl. C. **1928**. I. 1541.) Zu einer Standardkost, bestehend aus Weizenmehl, Stärke, Zucker, Lebertran, Tomaten, Lachsfleisch, Hefe u. Salzen, die Hunde lange Zeit gesund erhielt, aber die Blutfarbstoffbldg. niedrig läßt (1—3 g Hämoglobin pro Tag), wurden die zu prüfenden Aschebestandteile zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Fütterung mit Asche der Aprikose bis zu einer Steigerung von 40—45 g Hämoglobin in 2 Wochen führt. Die Asche ist ebenso wirksam wie die ganze Frucht selbst. — Gleich stark war die Wrkg. der anorgan. Asche von Rinderleber u. Schweineniere, wenn auch das frische Gewebe mehr wirksame Stoffe enthält als die Asche. Auch hier stieg die Hämoglobinbldg. bis zu 40—70 g in 14 Tagen. — Die Asche von Ananas war weniger wirksam. — Ein Vergleich der Zus. der verschiedenen Aschen zeigt, daß alle ziemlich reich an Kupfer sind, die Aprikose aber am meisten enthält. Der Eisengeh. wechselt bei den Organen je nach dem Blutgeh., immerhin war er im Vergleich dazu bei Aprikosenfütterung doch recht hoch. (Journ. biol. Chemistry **79**. 563—76. Okt. 1928. ROCHESTER Univ. School of Med. and Dent. Pathol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

C. A. Elden, Warren M. Sperry, Frieda S. Robscheit-Robbins und **G. H. Whipple**, *Blutregeneration bei schwerer Anämie.* XIII. *Einfluß bestimmter Kupfersalze auf die Hämoglobinbildung.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Wenn man 65 mg Cu = 252 mg $CuSO_4$ oder weinsaures Cu in Mengen von 40—60 mg Cu pro Tag der Standardkost zusetzt (größere Dosen stören die Nahrungsaufnahme), nimmt die Hämoglobinbldg. deutlich zu, jedoch ist die Wrkg. im Vergleich zur Hämoglobinbldg. durch Fe in Form von 40 mg = 164 mg $FeCl_3$ sehr viel geringer. Immerhin scheint die Kombination von Cu- u. Fe-Fütterung keine über das Maß der Fe-Wrkg. allein hinausgehende Wrkg. zu haben. (Journ. biol. Chemistry **79**. 577—86. Okt. 1928. Rochester, Univ. School of Med. and Dent. Pathol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Donald D. van Slyke, A. Baird Hastings, Alma Hiller und **Julius Sendroy jr.**, *Studien über Gas- und elektrolytisches Gleichgewicht im Blut.* XIV. *Die durch Serumalbumin und Globulin gebundenen Alkalimengen.* In gereinigtem Albumin u. Globulin aus Pferdeserum wird für p_H = 6,8 u. 7,8 die Menge des gebundenen Alkalis bestimmt. Bei 38° ergaben sich folgende lineare empir. Gleichungen:

Pro g Albumin-N gebundene Mol.-Äquivalentbase = 0,78 (p_H = 5,16),
pro g Globulin-N gebundene Mol.-Äquivalentbase = 0,48 (p_H = 4,89).

Für die Eiweißkörper des menschlichen Serums sind die Zahlen innerhalb 6% die gleichen unter der Annahme, daß die Alkalititrationskurve der Eiweißkörper des menschlichen Serums von denen des Pferdeserums nicht abweichen. (Journ. biol. Chemistry **79**. 769—80. Okt. 1928. New York, ROCKEFELLER Inst. Hosp.) F. MÜ.

Donald D. van Slyke und **Julius Sendroy, jr.**, *Studien über Gas- und elektrolytisches Gleichgewicht im Blut. XV. Tabelle zur graphischen Berechnung der Henderson-Hasselbachschen Gleichung und zur Berechnung des Plasmakohlensäuregehalts aus dem gesamten Kohlensäuregehalt.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Konstanten für CO_2 u. $p K^1$ auf menschliches Serum angewandt. Aus 12 Gleichungen wird eine graph. Darst. konstruiert, in der gleichzeitig immer 3 der folgenden 4 Variablen kombiniert sind (CO_2, $CHCO_3$, p_H u. CO_2-Spannung). — Eine zweite graph. Darst. wird gegeben für CO_2-Geh. von Plasma oder Serum, berechnet aus dem CO_2-Geh. des Gesamtblutes, irgend einem Hämoglobin-oder Zellgeh., aus p_H u. der O_2-Sättigung. (Journ. biol. Chemistry **79**. 781—98. Okt. 1928. New York, ROCKEFELLER Inst. Hosp.) F. MÜ.

G. Farkas und **H. Tangl**, *Die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Farbstoffauswanderung aus dem Blute bei normalen und entmilzten Hunden.* Nach Einspritzen einer 2%ig. Trypanblaulsg. wurde bei Hunden durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht eine Hemmung der Farbstoffausscheidung beobachtet. Die Wrkg. fehlte, wenn vorher die Milz entfernt wurde. Bei ihnen ist die Farbstoffausscheidung schon durch die Milzentfernung maximal gehemmt. (Biochem. Ztschr. **200**. 184—89. 30/9. 1928. Budapest, Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

J. A. Sinton, W. B. F. Orr und **Bashir Ahmad**, *Einige physikalisch-chemische Änderungen im Blut, hervorgerufen durch den Malariaanfall.* Bei Kranken mit gutartiger Tertianamalaria wurden während des Anfalls Änderungen in der Oberflächenspannung u. in dem Refraktionsindex des Serums festgestellt. Diese Veränderungen sind sehr ähnlich denen, die beim anaphylakt. Shock beobachtet werden. — In 20 von 25 Proben wurde Bilirubin in Mengen von 0,5—9 Einheiten im Serum gefunden. (Indian Journ. med. Res. **16**. 341—45. Okt. 1928. Malaria Treatment Centre, Mal. Survey of India.) F. MÜLLER.

H. Tangl und **St. Recht**, *Die Wirkung des Histamins auf den Cholesteringehalt des Blutes normaler und entmilzter Hunde.* Nach Histamininjektion steigt der Cholesteringeh. bei Hunden anfangs u. sinkt dann wieder zur Norm. Nach Milzexstirpation sinkt der Cholesteringeh. im Gegenteil durch Histamininjektion u. steigt dann wieder zur Norm an. (Biochem. Ztschr. **200**. 190—93. 30/9. 1928. Budapest, Physiol. Inst.) F. MÜ.

Carlos Trincao, *Zur Wirkung des Ergotamins auf die Glykämie.* Mitunter, aber keineswegs regelmäßig vermag *Ergotamin* die *Insulin*wrkg. zu verstärken. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1538—40. 16/11. 1928. Lissabon, II. med. Klin. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

Eduardo Coelho und **J. Candido de Oliveira**, *Ergotamineinfluß auf die alimentäre Hyperglykämie bei normalen und diabetischen Individuen.* (Vgl. auch C. **1928**. II. 1687.) Sowohl bei Gesunden wie Diabetikern senkt *Ergotamin* die auf 50 g Glucosezufuhr auftretende Hyperglykämie. Die Kohlehydrattoleranz hebt sich durch Ergotamin. Ähnliche Wrkg. auch bei der *Adrenalin*hyperglykämie. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1527—30. 16/11. 1928. Lissabon, I. med. Klin. d. med. Klin.) OPP.

Carl Schwarz und **Eduard Kaspar**, *Über die Beziehung der Körpertemperatur zum Blutzuckergehalt.* Bei Erhöhung der Körpertemp. durch Kälteeinw. u. bei Fieber durch Injektion von Colibacillen kommt es zu einer geringen Erhöhung des Blutzuckers. Bei Erhöhung der Körpertemp. durch Aufenthalt in warmem Raum kommt es zu keiner Erhöhung des Blutzuckers. Die Erhöhung des Blutzuckers scheint also nicht durch die Temp.-Erhöhung zustande zu kommen, sondern ein Ausdruck des erhöhten Stoffwechsels zu sein. (Biologia generalis **3**. 689—98. 1927. Wien, Tierärztliche Hochschule, Physiolog. Institut. Sep.) MEIER.

Marcel Labbé, F. Nepveux und **A. Hiernaux**, *Der Stickstoffkoeffizient im normalen Zustand.* Vff. erhalten für Harnstoff-N/Gesamt-N im Serum Werte zwischen 40 u. 48%, im Mittel 44,2 bei gesunden Personen u. befinden sich damit in annähernder Übereinstimmung mit einigen anderen Autoren, die die richtige Enteiweißung mit Trichloressigsäure (20%) vorgenommen haben. Die viel höheren Werte früherer Unterss. sind unzweifelhaft auf eine falsche Methode der Harnstoffbest. u. der Enteiweißung zurückzuführen. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1492—93. 16/11. 1928.) OPPENH.

B. Schazillo und **D. Konstantinowskaja**, *Über den Einfluß des experimentellen Hungerns auf den K- und Ca-Ionengehalt im Blutserum.* K schwankt innerhalb physiolog. Grenzen im Blutserum des hungernden Tieres; Ca wird vermindert, wenn Erregungs- oder Lähmungserscheinungen auftreten. (Biochem. Ztschr. **201**. 318—22. 3/11. 1928. Odessa, staatl. med. Inst. Inst. f. pathol. Phys.) OPPENHEIMER.

Paul Cot, *Natriumferrocyanid zur Verhütung von Schockerscheinungen.* $Na_4Fe(CN)_6$-Injektionen sind an sich wirkungslos; einer anaphylakt. Shock auslösenden Serumre-injektion zugesetzt, bleibt es gleichfalls ohne Wrkg., dagegen verhindert Vorbehandlung (intravenös) oder subcutan 2 Wochen lang tägliche Behandlung den Ausbruch des anaphylakt. Shocks. Ebenso wird der Shock nach Ovoalbumininjektion verhindert. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1461—63. 16/11. 1928.) OPPENHEIMER.

I. L. Chaikoff und **S. Soskin**, *Die Ausnutzung von Acetssigsäure bei normalen und diabetischen Hunden vor und nach Entfernung der Eingeweide.* Wenn man *acetessigsaures Na* Hunden intravenös einspritzt, so verschwindet es schnell aus dem Blut, gleich, ob die Eingeweide im Körper der Tiere bleiben oder nicht. Die in den Geweben der Tiere ohne Eingeweide mehrere Stdn. nach der Injektion sich findenden Ketonkörper entstehen nicht aus Acetessigsäure. Der Muskel vermag diese zu verwerten. — Bei Hunden ohne Pankreas verschwindet die Acetessigsäure aus Blut u. Geweben langsamer als in der Norm, dagegen bei diabet. Hunden ohne Eingeweide ebenso schnell wie in der Norm. — Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß das Auftreten von Ketonkörpern in größeren Mengen in den Gewebsfll. des diabet. Tieres nicht auf unzureichender Zerstörung dieser Stoffe beruht. Die Ansichten über die die Ketonkörperbldg. bekämpfenden Maßnahmen müssen daraufhin revidiert werden. — Wenn Ketonkörper in größeren Mengen im Gewebe auftreten, so ist dies die Folge einer vermehrten Bldg. in der Leber. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 58—72. 1/11. 1928. Toronto, Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

André Le Grand, **Pierre Lamelin** und **Pierre Billet**, *Zur Atmungswirkung des Natriumchlorids bei bulbärer Applikation.* Die Intensität der Wrkg. schwankt zwischen sehr geringen Ausschlägen bis zu starken, tödlichen Effekten je nach der Tierart. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1595. 23/11. 1928. Lille, physiol. Labor. der freien Fak.) OPP.

Isao Kanazawa, *Beiträge zur Pharmakologie des Gaswechsels.* Die O_2-Aufnahme u. CO_2-Ausscheidung ist beim Kaninchen konstant, wenn man länger dauernde Verss. macht u. das Tier unnarkotisiert befestigt. As_2O_3 hemmt in Konz. 0,003—0,005 g pro kg Tier den Gaswechsel um ca. 20—25%, die Atmung des Leberbreies vom Kaninchen wird durch As_2O_3 0,0005 g pro 10 g Gewebe um 50 g gehemmt. Leberzellen vermögen As_2O_3 zu entgiften. Elementarer P hat keinen Einfluß auf den Gaswechsel des Tieres im Anfangsstadium der Vergiftung, erst mit dem Sterben tritt eine Hemmung ein, die Atmung des Leberbreis wird durch P nicht gehemmt. $HgCl_2$ hat erst nach längerer Zeit eine hemmende Wrkg. auf den Gaswechsel des Tiers, die Atmung des Leberbreies wird in kleinen Konzz. gefördert, in großen gehemmt. (Jap. Med. Pharmacology **1**. 169—209. 1927. Tokio, Pharmakolog. Inst. Kaiserl. Univ. Sep.) MEIER.

Elsa Sennhauser, *Methodischer Beitrag zur in vitro-Untersuchung der Gewebeatmung.* Vergleich der gasanalyt. Methode nach BARCROFT u. der LIPSCHITZschen Dinitrobenzolmethode zur Best. der Gewebsatmung. Die bei verschiedenen Organen (meist fein zerschnittene oder ausgewaschene Organe) erhaltenen Werte sind nur in einzelnen Fällen übereinstimmend. In den meisten geben die beiden Methoden stark differente Werte, für die ein method. Faktor die Ursache sein muß. (Biochem. Ztschr. **200**. 351—55. 30/9. 1928. Zürich, Physiol. Inst.) MEIER.

Hokan Rydin, *Der Einfluß von Decholin auf den respiratorischen Umsatz von Ratten.* Enterale u. posenterale Zufuhr von Decholin bewirkt bei weißen Ratten eine Grundumsatzerhöhung von ca. 12%. (Biochem. Ztschr. **200**. 401—06. 30/9. 1928. Bern, Physiol. Inst. der Univ.) MEIER.

E. Schmutzler, *Der Einfluß von Dinatriumphosphat auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Wird beim Hunde gleichzeitig mit Glucose oder Fleisch Na_2HPO_4, 20 g. gegeben, so wird die spezif. dynam. Wrkg. der genannten Stoffe nicht geändert, der respirator. Quotient ist von demjenigen ohne Phosphatzufütterung kaum verschieden. (Biochem. Ztschr. **200**. 407—13. 30/9. 1928. Hamburg, Pharmakol. Inst. Krankenhaus St. Georg.) MEIER.

G. H. Whipple, **A. H. Groth** und **F. S. Robscheit-Robbins**, *Einfluß von Ernährungsbedingungen auf die Konzentration des Muskelhämoglobins während des Wachstums.* Bei wachsenden Hunden wurde das Muskelhämoglobin nach vollkommener

Durchspülung der Tiere, Massage u. Entfernung der letzten Spuren Blut aus den Muskelgefäßen durch Extraktion mit 0,4%ig. NH_3 aus dem zerkleinerten Muskelgewebe (0°, 15—20 Stdn. lang) gewonnen u. als saures Hämatin oder Kohlenoxydhämoglobin ermittelt. Es wurden verschiedene Muskeln genommen u. der Durchschnitt bestimmt. — Es fand sich kein Unterschied, wenn Tiere des gleichen Wurfs entweder mit einer zusammengesetzten zweckmäßigen Nahrung („Lachs-Brotkost" oder mit Brot unter Zusatz von größeren Mengen gekochter Leber) 10 Wochen lang ernährt wurden. Im letzten Falle war das Bluthämoglobin stark erhöht. Nach 15—20 Wochen hatte auch das Muskelhämoglobin etwas zugenommen, nach 25—30 Wochen noch stärker. — Es bestand aber ein deutlicher Unterschied zwischen Muskel- u. Bluthämoglobinwerten. Die ersten sind viel gleichmäßiger u. nicht leicht beeinflußbar. Während des Wachstums wird verhältnismäßig wenig Muskelhämoglobin gebraucht. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 185—91. 1/11. 1928. Rochester, Univ. School of Med. and Dent.) F. Mü.

H. Velu, *Toleranz des tierischen Organismus gegen natriumchloridhaltige Wasser.* Aufzuchtverss. an Rindern, die als Fl.-Zufuhr ein W. mit 6,9 g NaCl, 0,150 SO_4, 1.16 Ca u. 0,65 Mg über Monate erhielten. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1481—82. 16/11. 1928.) Oppenheimer.

H. C. Sherman und **H. L. Campbell**, *Der Einfluß des Futters auf die Lebensdauer.* Um den Einfluß der Ernährung auf die Lebensdauer festzustellen, wurden Albinoratten unter genauer Kontrolle des Futters bis zum natürlichen Tode beobachtet. Eine Gruppe der Tiere erhielt eine Mischung von getrockneter Vollmilch mit Weizen (+ 2% Salze) im Verhältnis 1 : 5 u. unbeschränkte Mengen W., während der parallelen Gruppe dieselbe Kost im Verhältnis 1 : 2 verabreicht wurde. Es zeigte sich, daß die durchschnittliche Lebensdauer sowohl der männlichen u. weiblichen Tiere der zweiten Gruppe um beinahe genau 10% gestiegen war. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **14**. 852—55. Nov. 1928. Columbia Univ.) Poetsch.

Eugene U. Still und **F. C. Koch**, *Der biologische Wert von Hefeeiweißkörpern für die Ratten.* (Vgl. C. **1928**. II. 686.) Bei einer Kost für junge Ratten, die als alleinigen Eiweißkörper nur Hefe enthält, ist das Wachstum nicht zufriedenstellend. Bei älteren Tieren ist es besser. Die jungen Tiere zeigen Störungen im Magendarmkanal, die fehlen, wenn man Casein statt Hefe als alleiniges Eiweiß gibt. — Mangel an Aminosäure im Hefeeiweiß ist nicht die Ursache. — Das rohe Hefeeiweiß wird zu 72%, das koagulierte zu 62% verwertet, sein biolog. Wert ist nur 45% von dem des Caseins bei roher, von 38% bei koagulierter Hefe. — Hefe ist also keine ausreichende Eiweißquelle für die wachsenden Ratten. Wenn 50—100% des gesamten N durch Hefeeiweiß gedeckt sind, ist auch weder die P-, noch die Ca-Retention ausreichend. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 225—48. 1/11. 1928. Chicago, Univ. Physiol. Chem. Labb.) F. Müller.

George F. Cartland und **F. C. Koch**, *Die Eiweißkörper der Kost und die Vitamine in ihrer Beziehung zur Hämoglobinbildung bei der Ratte.* Wenn man junge n. Ratten u. solche, die man durch Blutentnahme stark anäm. gemacht hat, mit einer Nahrung füttert, die 10% Weizengluten u. 18% Casein enthält, regeneriert sich das Blut vollkommen innerhalb 8—15 Tagen, auch bei schwerster Blutarmut. Eine Änderung in der Tryptophaneinnahme zwischen 5 u. 15 mg täglich pro Tier ändert nichts an der Fähigkeit des Hämoglobinersatzes. Es spricht nichts dafür, daß Tryptophan eine Vorstufe des Hämoglobins ist. — Fütterung mit roten Blutkörperchen scheint die Hämoglobinregeneration nicht zu beschleunigen. Ratten, die wochenlang mit einer Kost gefüttert wurden, der die Vitamine A, B oder E fehlten, wurden nicht anäm. Sie regenerierten das Blut innerhalb 8—15 Tagen, selbst wenn sie durch Blutentnahmen schwer blutarm gemacht waren. Auch diese Vitamine haben also mit der Hämoglobinbldg. anscheinend nichts zu tun. Dies ist für Vitamin B noch nicht ganz so sicher festgestellt, wie für die anderen beiden. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 249—61. 1/11. 1928. Chicago, Univ. Physiol. Chem. Labb.) F. Müller.

Karel Klaus, *Beitrag zur Frage des Fettstoffwechsels bei Krebskranken.* Im Blutserum wird in Carcinomfällen (weibliche Genitalcarzinome) weniger *Cholesterin* gefunden als in der Norm. Fettsäuren sind bei stark malignen Fällen vermehrt. Vielleicht hängen Hypocholesterinämie u. niedriger lipäm. Koeffizient (= Cholesterin/Fettsäuren) mit der Verbreitung u. Malignität des Prozesses zusammen. (Biochem. Ztschr. **201**. 286—91. 3/11. 1928. Prag, I. Frauenklin. u. Inst. f. med. Chem. d. dtsch. Univ.) Oppenheimer.

Hans Jungmann, *Über den Milchsäurestoffwechsel des Zentralnervensystems.* I. Milchsäuregeh. des überlebenden Rückenmarks (in Ringer-Lsg.) 0,14%. Abgabe anfangs

stark, später geringer, aber immerhin 8 Stdn. lang. Aufenthalt in N_2 veranlaßt stärkere Abgabe von Milchsäure als in O_2. Reizung in O_2 führt zu verminderter, in N_2 unbeeinflußter Milchsäurebldg. (Biochem. Ztschr. **201**. 259—68. 3/11. 1928. Breslau, Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

John W. Gowen und **Elmer R. Tobey**, *Bedeutung der chemischen Zusammensetzung der secernierenden und trockenen Brustdrüse für die Milchsekretion.* Der Geh. des trockenen Kuheuters an N ist etwa so groß wie bei der secernierenden Drüse, der Geh. an Asche ist herabgesetzt, es ist ein Fettdepot mit anderer REICHERT-MEISSL-Zahl vorhanden wie im Butterfett, es ist kein Zucker in ihr vorhanden. Vor Beginn des Melkens ist im Euter ein großer Überschuß an Fett, Mineralbestandteilen u. N vorhanden, der Überschuß an Lactose ist nur gering; wahrscheinlich wird die Lactose aus der Dextrose des Blutes direkt gewonnen. (Journ. gen. Physiol. **12**. 123—28. Orono, taine Agric. Exper. Station, Princeton. Rockefeller Inst. for Med. Res.) MEIER.

George D. Shafer, *Wirkung der Behandlung des Sartoriusmuskels des Frosches mit Ringerlösung, die milchsaures Natrium oder bestimmte andere Salze enthält, auf die Hitzestarre, ferner bei Behandlung mit sauren oder alkalischen Ringerlösungen.* Die Hitzestarre tritt erst bei höherer Temp. ein oder ist weniger stark als sonst, wenn man den Sartoriusmuskel mit einer Ringerlsg. behandelt, die physiolog. Mengen von milchsaurem Na enthält, so daß die p_H zwischen 5,2—8,4 liegt. Zwischen $p_H = 8,4$ u. 9,4 findet man keine Änderung, darüber hinaus tritt die Hitzestarre bei niederer Temp. ein. — Das gleiche wurde bei Änderung der p_H durch Zusatz von Milchsäure, HCl oder NaH_2PO_4 gefunden. Andererseits wirkt Erhöhung der p_H durch Zusatz von $NaHCO_3$ oder NaOH, KOH, NH_4OH oder $Ca(OH)_2$ ebenso wie Ermüdung, nur mit dem Unterschied, daß durch die Chemikalien der Muskel schließlich unfähig wird, sich im Beginn der Hitzeeinw. zu verkürzen. — Abnahme des Glykogens u. des Lactacidogens kann beim ermüdeten oder mit Alkali behandelten Muskel nicht die Ursache für die Wrkg. niederer Temp. zur Erzeugung der Hitzestarre sein. Vielmehr scheint ein höherer Geh. an anorgan. P im Muskel infolge Zerfalls von Hexosephosphat unter Bedingungen, die den oxydativen Kohlehydrataufbau hemmen oder verhindern, die Ursache zu sein. (Amer. Journ. Physiol. **87**. 150—71. 1/11. 1928. Stanford, Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

R. C. Garry, *Die Wirkung des Sauerstoffmangels auf den überlebenden glatten Muskel.* Die üblichen Apparate wurden so umgeändert, daß keine Spur von O_2 von außen während des Vers. eindringen konnte, O_2-Mangel wurde dadurch erzielt, daß entweder vollkommen O_2-freier N_2 (unter 1 Sauerstoff: 10 000), oder H_2 durch die Lsgg. hindurchperlte. Benutzt wurden verschiedene Arten von glattem Muskelgewebe. In der Mehrzahl der Fälle trat bei O_2-Mangel steiler Abfall des Tonus auf. Die Änderung ist reversibel u. der n. Tonus als ein dynam. Gleichgewicht anzusehen, bei dem O_2 eine wichtige Rolle spielt. — Ohne O_2 bestehen schwache rythm. Bewegungen des glatten Muskels noch einige Zeit lang fort, um dann auch zu verschwinden. — Oxydiertes *Glutathion* stellt in Abwesenheit von O_2 die rhythm. Bewegungen zum Teil wieder her, steigert aber nicht den erschöpften Tonus. — *Pituitrin*, *Histamin* u. andere den Tonus erschlaffende Stoffe sind bei durch O_2-Mangel erschöpftem Tonus wirkungslos. — NaCN wirkt auch nicht, verhindert aber darüber hinaus die Wiederherst. des Tonus, wenn O_2 zugelassen wird. (Journ. Physiol. **66**. 235—48. 9/11. 1928. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Hans Handovsky, *Der Muskelchemismus unter dem Einfluß von Inkreten und Giften.* Bei Kaninchen wurde unter peinlichst genau eingehaltener Verpflegung der Kohlehydrat- u. Milchsäuregeh. der Musculi gastrocnemeus u. soleus bestimmt. Er betrug in der Norm: Gesamtkohlehydrat 509—565mg-%, Glykogen 377—493 mg-%, niedere Zucker 39—165 mg-%, Milchsäure 123—153 mg-%. Die Muskeln wurden nach der schnellen Tötung sofort in 10%ig. A. gelegt. — *Fütterung mit Milchsäure* verändert den *Milchsäuregeh.* des Muskels nicht wesentlich. Der Kohlehydratgeh. der Muskeln steigt. Durchschneidung des Nerven bewirkt nach 3—5 Tagen eine Verminderung des n. Milchsäuregeh. Das gleiche zeigt sich bei jeder anderen Unterbrechung der Nervenleitung vom Großhirn bis zur motor. Endplatte im Muskel. Der Milchsäuregeh. des Muskels steht wahrscheinlich unter nervösem Einfluß. — Bei Steigerung der Muskeltätigkeit wie bei der *Physostigmin-* u. *Apomorphinvergiftung* ändert sich die Milchsäurebldg. qualitativ anders als bei der n. Kontraktion. — Es kommt eine Erhöhung des Milchsäuregeh. bei geringgradiger *Blausäurevergiftung* durch Hemmung der Fermentprozesse u. so Stauung der Milchsäure zustande. Im

Anfangsstadium ist aber wie bei der Physostigminvergiftung auch die Milchsäurebldg. beschleunigt. — Chron. Veränderungen des Milchsäuregeh., wie sie als Verminderung in der k. Jahreszeit, als Vermehrung bei kastrierten Männchen beobachtet wurden, gehen, wenn sie vorübergehend sind, mit niederem u. hohem W.-Geh. parallel. Ist der Geh. an W. n., dann scheint die überschüssige Milchsäure des Muskels beim kastrierten Kaninchenmännchen in anderer Bindung vorhanden zu sein als sonst. Die Erregbarkeit des Muskels der kastrierten Tiere ist gesteigert. Dies u. die Verzögerung des Erholungsvorganges beruht wohl auf Anhäufung oder Hemmung der Fortschaffung der Milchsäure in diesen Muskeln. — Im Muskel sind also bei akuten Veränderungen der Einfluß des Zentralnervensystems u. der Zustand der den Kohlehydratabbau beeinflussenden Fermente, bei chron. Veränderungen Inkrete der Nebennieren u. Hoden von Bedeutung für den Milchsäuregeh. — Der *Kohlehydratgeh.* der Muskeln steigt durch Steigerung der Zufuhr von Milchsäure oder Traubenzucker. Auch im Beginn der Urethannarkose wird der Glykogenzerfall in der Leber angeregt. Bei gesteigertem Erregungszustand der Tiere wurde der Kohlehydratgeh. mehrfach erhöht gefunden, so im Vorfrühling u. im Beginn der Blausäurevergiftung. Vermindert war der Kohlehydratgeh. bei akuten erschöpfenden Vergiftungen mit Krämpfen, auch bei der Ä.-Narkose. Der Kohlehydrat- u. Milchsäurebestand der Skelettmuskeln hängt also ab: 1. von der allgemeinen Stoffwechsellage (Glykogenolyse, Gärungsvorgänge in anderen Organen), 2. von den Drüsen mit innerer Sekretion (Nebennieren u. Hoden), 3. von dem Einfluß des Zentralnervensystems, 4. von lokalen muskulären Bedingungen oder dem Zustand der wirksamen Fermente bei Vergiftungsfällen. — Es besteht ein Zusammenhang zwischen abnormem Muskeltonus u. dem Geh. an freiem *Glutathion* im Muskel. Dieses war nach Blausäurevergiftungen, nach *Guanidin, Synthalin, Insulin* vermehrt, nach Ä. u. Curare vermindert. — Der n. Ruhetonus des Muskels ist an einen bestimmten *Cholesteringeh.* gebunden. Bei chron. Zufuhr von *Saponin* nimmt er zunehmend ab, männliche Tiere halten das Cholesterin zäher fest als weibliche, wahrscheinlich sind die Nebennieren dabei beteiligt. Das Cholesterin ist im Muskel mindestens in 2 verschiedenen Bindungen vorhanden. Etwa 40% scheinen unveränderliches Baumaterial zu sein, der Rest ist leicht beweglich u. hängt mit der Funktion irgendwie zusammen. — In Ä.-Narkose verschwinden die niederen Kohlehydrate im Muskel, ebenso sinkt der Milchsäure- u. Glutathiongeh. u. der Geh. an W. Urethan setzt den Geh. an Milchsäure u. W. wenig herab, steigert die Zuckerentstehung in der Leber. Nach $MgCl_2$-Vergiftung war der Milchsäuregeh. der Muskeln niedriger als n., aber nicht so sehr wie bei Ä.-Narkose. Auch der Geh. an W. war annähernd n. — Apomorphin greift in den Spaltungsvorgang der Kohlehydrate u. in den Vorgang der Milchsäurebldg. ein. Auch nach Apomorphin war der Kohlehydratgeh. beträchtlich vermindert, der Milchsäuregeh. stark vermehrt. Diese Umwandlung kann man durch Narkotika, Atropin, Urethan oder $MgCl_2$ beeinflussen u. ganz aufheben. — Physostigmin steigert die Milchsäurebldg. Tritt Nervenreiz hinzu, so verläuft sie hemmungslos. Physostigmin greift direkt am Muskel an. — Der Antagonismus Atropin—Physostigmin scheint auch im Muskel ein echter zu sein im Gegensatz zum scheinbaren Antagonismus der Narkotika. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **220**. 782—813. 31/10. 1928. Göttingen, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

Adolf Bickel, *Die derzeitigen pharmakologischen Grundlagen einer rationellen Eisentherapie. Bemerkungen zu dem Aufsatz von E. Starkenstein.* I. (Vgl. hierzu STARKENSTEIN, C. **1928**. II. 73.) (Klin. Wchschr. **7**. 2297. 25/11. 1928. Berlin, Univ.) FK.

E. Starkenstein, *Erwiderung auf die Arbeit von Adolf Bickel: „Die derzeitigen pharmakologischen Grundlagen einer rationellen Eisentherapie“.* (Vgl. vorst. Referat.) (Klin. Wchschr. **7**. 2297—98. 25/11. 1928.) FRANK.

Robert Lévy, *Wirkung des Kaliums auf das Dorsalgefäß der Fliegenlarve im künstlichen Milieu.* Verss. über den Einfluß der Verminderung u. Vermehrung des K-Salzes in äquilibrierten Salzlsgg. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1485—86. 16/11. 1928.) OPPENHEIMER.

Jean Lorenzini, *Über die Toleranz des kolloidalen Bleis im Tierexperiment.* Verss., kolloidales Pb (zur Carcinomtherapie nach BLAIR BELL) durch Na-Hyposulfit zu stabilisieren u. zu entgiften. Das kolloidale Pb (auf elektr. Wege als pseudo-kolloidale Lsg. erhalten) wird mit Na-Hyposulfit versetzt, intravenös injiziert u. gut vertragen. Während hierbei die Blutkörperchen unverändert bleiben, das Körpergewicht nicht sinkt, im Harn weder Hämoglobin-, noch Albuminurie auftritt, setzen bei Kaninchen, die Pb-Hydrat erhalten, schwere Diarrhoen, Temp.-Sturz, Lähmungen, Erythrocyten-

sturz u. Verlust an Körpergewicht ein. Abgesehen von einer starken Senkung der Blutkörperchenzahl treten bei den Tieren die Pb-Hydrat gleichzeitig mit der Menge Na-Hyposulfit, die im kolloidalen Pb enthalten ist, bekamen, keinerlei Störungen auf. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1576—78. 23/11. 1928. Mailand, biochem. Inst. von Prof. LORENZINI.) OPPENHEIMER.

Louis Kahlenberg und **Norbert Barwasser**, *Über die Dauer der Absorption und Ausscheidung von Borsäure beim Menschen.* (Vgl. C. **1925**. I. 701.) Borsäure wird durch die menschliche Haut ziemlich schnell resorbiert. Wenn man die Füße bei 45° in gesätt. Borsäurelsg. taucht, so tritt in weniger als 1 Min. Borsäure im Harn auf. Die genaue Zeit beträgt für den Resorptionsdurchtritt durch die Haut u. die Ausscheidung etwa 50 Sek. (Journ. biol. Chemistry **79**. 405—08. Okt. 1928. Madison, Univ. Chem. Lab.) F. MÜLLER.

Max Wülfing, *Über Behandlung mit Calciumgluconat. Calciumgluconat* (Herst. Chem. Fabrik Sandoz, A.-G., Nürnberg) ist ein gluconsaures Ca mit einem Geh. von 13% CaO. Es findet sowohl intravenöse als auch intramuskuläre Anwendung u. ist in seiner Wrkg. dem $CaCl_2$ gleichwertig, aber wesentlich weniger giftig als dieses. Vf. erzielte mit dem Präparat gute Erfolge. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1884—85. 9/11. 1928. Köln, Augusta- u. Bürgerhospital.) FRANK.

P. T. Herring und **A. Hynd**, *Die Wirkung von Glucoson auf verschiedene Tierarten.* (Vgl. HYND, C. **1927**. I. 2922.) *Glucoson*, d. h. Glucose, in der die CHOH-Gruppe durch CO ersetzt ist, erzeugt, wenn man es Mäusen, Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen oder Katzen injiziert, Erscheinungen, die sehr ähnlich, wenn auch nicht gleich sind denen nach Injektion großer *Insulin*mengen (1—2 mg Glucoson pro g Körpergewicht). *Methylglyoxal* erzeugt andere Vergiftungssymptome. — Vff. nehmen an, daß Methylglyoxal u. Glucoson wichtige Zwischenprodd. des Kohlehydratstoffwechsels sind. (Journ. Physiol. **66**. 267—73. 9/11. 1928. St. Andrews, Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

B. A. Houssay und **E. Hug**, *Direkte und reflektorische Wirkung des Nicotins und Lobelins auf die Zentren der Atmung und des Vagus* (*Depressor, Darm- und Magenvagus*). Gekreuzte Durchblutungsverss. nach HEYMANS, mit dem auch Übereinstimmung hinsichtlich der Ergebnisse der *Nicotin*verss. besteht. Nicotin erregt in geeigneten Dosen die Zentren, in größeren kommt es zu Lähmungserscheinungen. Genau so wirkt der *Lobelinextrakt* (MERCK), nur in den entsprechenden Mengen stärker. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1508—09. 16/11. 1928. Buenos-Aires, physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

L. Keller, *Vorteile und Nachteile der Nirvanolbehandlung bei Chorea minor. Nirvanol* erwies sich als ein durchaus wirksames, die Krankheitsdauer erheblich abkürzendes, aber nicht ungefährliches Arzneimittel bei der Behandlung der Chorea minor. Genaueste Dosierung u. fortlaufende ärztliche Überwachung ist erforderlich. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1880—81. 9/11. 1928. Karlsruhe, Kinderkrankh.) FRANK.

Johannes Müller, *Über die Verteilung des Quecksilbers auf die verschiedenen Organe von Hunden nach Salyrganinjektionen.* Nach intravenösen *Salyrgan*injektionen bei Tieren wird der größte Teil des Hg in Gallenblase, Niere, Dickdarm u. Nebennieren gefunden. Die Hauptmenge an Hg wird bei Mensch u. Tier aus dem Körper mit dem Urin ausgeschieden, nur ein kleiner Teil findet sich im Stuhl. Etwa 24 Stdn. nach der intravenösen Injektion von 1 ccm Salyrgan ist bei herz- u. nierengesunden Menschen die Hg-Ausscheidung beendet. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1881—82. 9/11. 1928. Münster, Univ.) FRANK.

G. Hugel, *Heilung der Hühnerspirillose durch subcutane oder intramuskuläre Injektionen von Na-Acetyl-p-aminophenylantimonat.* (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1581—83. 23/11. 1928. Straßburg, bakteriol. Inst. med. Fak.) OPPENHEIMER.

W. Feldberg, **E. Schilf** und **H. Zernik**, *Das Verhalten des Pfortaderdruckes nach Injektion von Histamin und Pepton in den Kreislauf des Hundes.* Nach *Histamin*- u. *Pepton*-Injektion sinkt beim Hund u. bei der Katze unter den Erscheinungen des Shoks der Blutdruck. Über die Ursache der Blutdrucksenkung sind die Ansichten geteilt. — Am Hund wurde der Pfortaderdruck seitenständig in der Milzvene gemessen. Nach kleinen Dosen von Histamin u. Pepton, die in die Halsvene injiziert wurden, verhält sich der Pfortaderdruck verschieden. Ein Anstieg beruht auf Erhöhung des Widerstandes in der Leber infolge Zusammenziehung der Lebervenen, eine Senkung auf der allgemeinen Blutdrucksenkung. — Die gleichen Mengen direkt in die Pfortader injiziert erhöhen den Pfortaderdruck viel stärker, eine Senkung wurde

nie beobachtet. Die Blutdrucksenkung ist nach Histamin geringer, nach Pepton stärker bei Einführung direkt in die Pfortader als in die Halsvene. — Nach Injektion größerer Histamin- u. Peptonmengen in die Halsvene steigt der Pfortaderdruck meist stark an. Kommt es zu schwerstem Shok ohne Erholung, so fällt der Pfortaderdruck bald unter die Anfangshöhe. — Beim Histaminshok des Hundes spielt die Leber keine besondere Rolle, beim Peptonshok eine viel größere. Immerhin ist der Leberkreislauf nicht vollkommen aufgehoben, denn mechan. Verschluß der Pfortader bewirkt noch Anstieg des Pfortaderdruckes. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **220**. 738—59. 31/10. 1928. Berlin, Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

G. A. Clark, *Ein Vergleich der Wirkungen von Adrenalin und Pituitrin auf die Zirkulation in der Pfortader.* Bei Katzen ruft *Adrenalin* Steigen, *Pituitrin* Fallen des Pfortaderdrucks hervor. Die wirksame Substanz im Pituitrin ist Vasopressin. Oxytoxin hat keine Wrkg., auch nicht bei Leberdurchblutung auf Größe der Leber u. Durchströmungsmenge. — Adrenalin u. Vasopressin sind gegenseitige Antagonisten in ihrer Wrkg. auf die Blutströmung durch die Lebergefäße. Adrenalin wirkt nur auf die intrahepat. Gefäße u. weniger auf die kleinsten Ausläufer des Splanchnicusgebietes. Pituitrin verengert mehr Capillaren u. Arteriolen des Splanchincusgebiets. — Pituitrin vermindert also den Blutstrom zur Leber, Adrenalin den Blutstrom in der Leber. (Journ. Physiol. **66**. 274—80. 9/11. 1928. Sheffield, Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

Eduardo Coelho, *Ephedrinherzwirkung beim Hund.* (*Elektrokardiographische Studien.*) I. Ephedrin (synthet.) in kleinen Dosen führt zu Bradykardie, Sinus-, Vorhof- u. Vorhof-Kammer-Block ventrikulären Extrasystolen u. Verstärkung der T-Zacke; in starken Dosen: Tachycardie, Verkleinerung der T-Zacke, Beeinträchtigung des ganzen Leitungssystems, schließlich Herztod durch Kammerflimmern. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1525—27. 16/11. 1928. Lissabon, I. med. Klin. d. med. Fak.) OPP.

Vitéz Sigmund von Pintér-Kováts, *Die Wirkung von Adrenalin und Ephedrin auf isolierte Gefäßgebiete aus dem Gesichtspunkte des Kalium- und Calciumions.* Am isolierten Kaninchenohr bewirkt K-Mangel in der Durchströmungsfl. keine Änderung der Adrenalinwrkg., Ca verstärkt die Wrkg. Ephedrinwrkg. wird durch Vermehrung oder Verminderung von $Ca^{\cdot\cdot}$ u. K in anderer Weise beeinflußt. $Ca^{\cdot\cdot}$-Mangel beeinflußt die Wrkg. nicht, während K-Mangel die Wrkg. des Ephedrins aufhebt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **62**. 630—33. Okt. 1928. Wien, Institut für allg. u. exper. Pathol. der Univ.) MEIER.

H. Guggenheimer und **Irvin Fisher**, *Über die gefäßerweiternde Wirkung kleiner Jod und Bromdosen.* Vff. konnten in Verss. an Tieren u. Menschen feststellen, daß durch kleinste Dosen von J oder Br eine stärkere Wrkg. auf den Blutdruck zu erzielen ist als durch 50—100-fach stärker Dosen. Für die Behandlung nicht syphilit. Gefäßerkrankungen werden meist noch viel zu große J-Dosen verwendet. Es bedarf nur der Zufuhr ganz geringer J-Mengen, um eine Anr icherung des Blutes bis zu einem J-Geh. hervorzurufen, wie er sich im Experiment für das Eintreten einer Gefäßerweiterung als optimal erwies. Hierzu genügen beim Menschen Dosen von 5 mg KJ, zweckmäßig 3-mal täglich zu verabreichen. Bei dieser Art der Dosierung wird vermieden, daß es im Laufe einer längeren J-Behandlung zu einer J-Speicherung im Blute bis zu Werten kommt, die nicht mehr eine optimale J-Wrkg. gewährleisten. J ist in der Regelmäßigkeit u. dem Ausmaß der Gefäßbeeinflussung dem Br überlegen u. das Mittel der Wahl. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1959—60. 23/11. 1928. Berlin, Univ. u. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) FRANK.

J. Schüller und **P. Trendelenburg**, *Der Gehalt der Hinterlappenauszüge des Handels an uteruserregender Substanz.* Die Verss. der Vff. hatten das Ziel, nachzuprüfen, ob die injizierbaren Handelspräparate aus Hypophysenhinterlappen die nach der Deklaration zu erwartende Wirksamkeit auf den ausgeschnittenen Uterus besaßen. Es gelangten die Hinterlappenauszüge des Handels derjenigen Firmen, die nach VOEGTLIN-Einheiten deklarieren, zur Nachprüfung, u. zwar: *Hypophen* (GEHE & Co.), *Hypophysenextrakt* (SCHERING), *Hypophysin* (I. G. Farben), *Physormon* (PASSEK & WOLF), *Pitraphorin* (Dr. FREUND u. Dr. REDLICH), *Pituglandol* (Chem. Werke Grenzach), *Pituigan* (Dr. HENNING), *Pituitrin* (PARKE, DAVIS & Co.), *Posthypin* (Pharmagans). Als Versuchsobjekt bewährte sich besser als der Meerschweinchenuterus der Schafuterus, wenn gleich dieser auch noch kein ideales Versuchsobjekt darstellt. Die Unters. ergab, daß 2 der Präparate etwa 3—4-mal stärker wirksam waren als nach den Angaben zu erwarten war. Unter den übrigen Präparaten hatten 8 den richtigen Titer, bei 5 weiteren Präparaten

lag er um rund 30% bzw. 50% zu hoch, bei 2 Präparaten viel zu tief. Von der gesamten Uteruswirksamkeit der Handelsauszüge entfiel nur ein minimaler Anteil auf Histamin. Hypophysenhinterlappenpräparate sollen eiweißfrei sein. Bei der Prüfung hierauf zeigte sich, daß von 7 Präparaten 5 frei von Eiweiß waren. Die auf den Uterus wirksamen Hinterlappensubstanzen sind nur in schwach saurer Rk. beständig, bei allen untersuchten Präparaten war die Rk. nicht zu beanstanden. Im ganzen war das Ergebnis der Unterss. noch so wenig befriedigend, daß eine weitere Besserung der Einstellung der Hinterlappenpräparate gefordert werden muß. Wenn zur Wehenförderung statt der für diesen Zweck genügenden Menge von 2—3 Einheiten 4-mal so viel eingespritzt wird, dann können die Wehen sich zu Krampfwehen steigern, die den Tod des Kindes herbeiführen oder durch Uterusruptur das Leben der Mutter gefährden können. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1913—14. 16/11. 1928. Köln u. Berlin, Univ.) Frank.

L. Broudin, G. Le Louet und **A. Romary**, *Heilung experimentell erzeugter. Surra beim Hund durch eine Mischung von Sulfarsenol und „309". — Die Behandlung der natürlichen Pferdesurra mit Trypanosoma annamense durch die Mischung Sulfarsenol-„309"*. Bestätigung u. Sicherung der früher (vgl. Louet, Romary, Broudin u. Uguyen-Trung-Truyen, C. **1928**. II. 692) erhaltenen brauchbaren Resultate bei der Experimentalsurra. — Die Behandlung der erkrankten Pferde hat mit relativ kleinen Dosen (2,0 g Sulfarsenol u. 3,0 g von „309" zu erfolgen, um Überschwemmung mit Toxinen der zerstörten Trypanosomen zu vermeiden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1570—71. 1571—72. 23/11. 1928. Indochina, Pasteur Inst. von Saïgnon.) Oppenh.

W. Yakimow W. Wassilewsky, E. Markow-Petraschewsky und **J. Klimas**, *Beobachtungen über die Wirkung von „Bayer 205" auf die Trypanosomeninfektion.* Vff. behandelten Meerschweinchen u. Kaninchen, die mit *Nagana* oder *Kameltrypanosamen* infiziert waren, mit „Bayer 205" u. erzielten durch eine einmalige Injektion des Mittels klin. Heilung, doch traten später Rezidive auf. Bei wiederholter Behandlung wurden häufiger Dauerheilungen beobachtet. Schutzverss. an Mäusen, Meerschweinchen u. Kaninchen zeigten eine prophylakt. Wrkg. bis zur Dauer von 2 Monaten. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. **105**. 416—25. 1928. Leningrad, Vet.-Bakt. Inst.) Schnitzer.

W. Glaser, *Zur Frage der langsam verlaufenden (peroralen) Cyankaliumvergiftung.* Vf. kommt auf Grund von tierexperimentellen Unterss. zu dem gleichen Ergebnis wie Ernst (vgl. C. **1928**. II. 2266), wonach die Ansicht, eine perorale KCN-Vergiftung müsse, wenn sie überhaupt tödlich verlaufe, sehr rasch zum Tode führen, unhaltbar ist. Die Zeit bis zum Eintreten des Todes ist abhängig von der Konz. des Giftes. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1930. 16/11. 1928. Heilstätte Denklingen, Rheinprov.) Frank.

A. Schwartz und **A. Klotz**, *In welchem Ausmaß hängt die Cocaingiftigkeit von der Konzentration ab?* Für die Giftigkeit des Cocains ist allein entscheidend die absol. Dosis. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1583—83. 23/11. 1928. Straßburg, pharmacol. Inst. u. oto-rhino-laryngol. Klin.) Oppenheimer.

Jorge Gascón, *Wirkung einiger Doppelthiosulfate auf normale und tuberkulöse Meerschweinchen.* Es wird über die Darst. der Salze $Na_3Au(S_2O_3)_2$, $(NaAgS_2O_3)\cdot 2\,Na_2S_2O_3$ u. $Na_2Cu_2(S_2O_3)_2$ sowie ihre physiol. Wrkg. an Kaninchen u. Meerschweinchen berichtet. Die Salze haben eine ziemliche Toxizität. Die Dosen, die ohne Gefahr vertragen werden können, sind zu gering, um den Verlauf einer tuberkulösen Erkrankung zu beeinflussen. (Revista Fac. Ciencias quim., La Plata **5**. Teil I. 41—72. 1928. Nat. Univ. La Plata, Lab. f. biolog. Chem., Bakteriolog. u. Physiol.) Willst.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Oskar Herzog, *Perkulations- und Filtrierapparate.* Beschreibung eines App. zur Perkulation u. zum Filtrieren an Hand von Abb. Bei dem App. ist ein vorzeitiges Vermengen der Extraktionsfl. mit der mit der Droge bereits in Berührung gekommenen Fl. bei der Perkulation ausgeschlossen. Zur Aufnahme der Extraktionsfl. kann im Gegensatz zu anderen Perkulationsapp. jede beliebige Flasche dienen, u. zwar in aufrechter Stellung. (Pharmaz. Presse **32**. 297. 15/7. 1927.) L. Josephy.

—, *Methoden der technischen Arzneimittelherstellung.* II. *Synthetische Methoden.* 2. *Die Fabrikation von Salol.* Beschreibung der techn. Methode zur Darst. des *Rohsalols* durch Verestern von Salicylsäure u. Phenol mittels Phosphoroxychlorid, der

Reinigung des Salols, der Krystallisation u. Reinkrystallisation, der Aufarbeitung der Mutterlaugen u. der Berechnung. (Pharmaz. Presse 32. 293—94. 1927.) L. JOS.

Alfred Wöhlk, *Über die Herstellung von Liquor Aluminii acetici (Solutio Subacetatis Aluminici).* Zur einwandfreien Herst. dieses Prpäarats ist es erforderlich, den Reinheitsgrad des zu verwendenden Al-Sulfats u. des Ca-Carbonats genau zu kennen. Vf. empfiehlt daher, 1. den Sulfatgeh. des Al-Sulfats durch Fällen mit überschüssigem $BaCl_2$ u. folgende Titration mit n. NaOH (Phenolphthalein) sowie 2. den Metallgeh. des $CaCO_3$ durch Titration mit n. HCl (Methylorange) zu ermitteln. Erst dadurch wird die Verwendung genau äquivalenter Mengen der beiden Komponenten ermöglicht u. ein haltbares Präparat erhalten. (Dansk Tidsskr. Farmaci 2. 320—23. Dez. 1928. Dänemark, Apotheke „Trianglen".) W. WOLFF.

Jacques Sonol, *Studie über das Handelslecithin und aus ihm hergestellte Spezialpräparate.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 2020.) Vf. hat verschiedene lecithinhaltige Handelspräparate untersucht. Es handelte sich um Emulsionen von Lecithin in physiol. NaCl-Lsg. Sie unterschieden sich im Geh. an Lecithin, im Geh. an NaCl u. durch ihre Rk., Faktoren, die auf die Schmerzlosigkeit der damit vorgenommenen Einspritzungen Einfluß haben. Ferner wurde auf Abbauprodd. des Lecithins geprüft u. auf den therapeut. Wert. (Revista Fac. Ciencias quim., La Plata **5**. Teil I. 83 bis 104. 1928.) WILLSTAEDT.

Friedrich Wilhelm Richard Osten und **Ernst Grube**, Berlin, *Bakterieide Additionsverbindungen der Desoxycholsäure.* Durch Umsetzung von *Farbstoffen der Safranin- u. Acridinreihe* mit *Desoxycholsäure* oder ihren l. Salzen werden baktericid noch in Verd. 1:40000 wirksame Verbb. erhalten, welche nicht die tox. u. hämolyt. Wrkgg. der Gallensäuren aufweisen, besonders zur Behandlung der *Malaria* u. ähnlicher Krankheiten geeignet sind u. außerdem befähigt sind, wl. therapeut. Substanzen, wie *Chinin*, u. dgl. zu lösen, u. somit durch den Körper leicht assimilierbar zu machen. — Z. B. wird eine alkoh. Lsg. von *Desoxycholsäure* mit der 6fachen Menge *Tolusafranin* mehrere Stdn. unter Druck gekocht. Das als rotes Pulver erhaltene Additionsprod. kann aus A. krystallisiert werden. (**E. P. 287 965** vom 30/12. 1926, ausg. 26/4. 1928.) HOPPE.

Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden. Hrsg. von **Emil Gotschlich.** Bd. 3. Jena: G. Fischer 1929. 4°. 3. (XIV, 808 S.) M. 40.—; Hldr. M. 46.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Liesche, *Methodisches zur Auswertung von Analysen.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 1012.) Die indirekte Analyse. Für die „indirekte" Analyse, die Berechnung zweier mehr oder minder schwierig analyt. zu trennenden Stoffe (z. B. Na, K oder Cl, Br) nebeneinander aus zwei Bestimmungsformen unter Umgehung der analyt. Trennung, hat der Vf. für verschiedene im Laboratorium vorkommende Fälle — wie auch J. KOPPEL im Chemiker-Kalender — die algebraische Entw. klargelegt u. darüber hinaus die Gleichungen für den unmittelbaren prakt. Gebrauch bereitgestellt. Jeder gesuchte Einzelwert besteht aus der Differenz zweier Termen, die ihrerseits das Prod. einer der beiden experimentellen Bestimmungsgrößen mit einem konstanten Faktor darstellen. Z. B. Na u. K, Bestimmungsformen $NaCl + KCl = A$, $Na_2SO_4 + K_2SO_4 = B$; $Na = 8{,}470\,B - 9{,}899\,A$; $K = 13{,}719\,A - 11{,}290\,B$. Man kann aber nicht nur auf die wirklichen Bestandteile des Ausgangsgemisches, sondern unmittelbar auf Ionen (Σ Cl; Σccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$) oder Oxyde (Na_2O, K_2O) oder andere Kombinationen umrechnen, die zu den ersteren in einem bekannten stöchiometr. Verhältnis stehen (NaCl, KCl). Die Gleichungen geben auch ein Kriterium dafür, einen wie großen Fehler des Resultates ein Bestimmungsfehler nach sich zieht. — In Tabellen werden Gleichungen u. Berechnungen angegeben für die Best. von *Na* u. *K*, von *Ca* u. *Sr*, von *Cl* u. *Br*, von *Br* u. *J*, von Sb_2S_3 u. Sb_2S_5 im *Goldschwefel* u. eine Schnellanalyse von SiO_2-haltigem *Flußspat.* (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1156—59. 20/10. 1928. Seelze bei Hannover.) BLOCH.

Hans J. Fuchs, *Zwei neue Laboratoriumsapparate.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 1891.) Beschrieben werden: 1. ein Schnellverdampfungsapparat bei niedriger Temperatur, dessen Grundprinzip als Vakuumexsiccator mit örtlicher Trennung des Verdampfungsraumes von der wasseraffinen Substanz gekennzeichnet

ist. Ersterer wird erwärmt (Wasserbad), letzterer gekühlt. Luftdicht eingepaßte Glasverbindungsrohre u. Anschluß an gutes Vakuum. 2. ein Doppeldestillationsapparat. Die sonst getrennt auszuführenden Arbeitsgänge können bei Benutzung des neuen Apparats zusammengezogen werden, wobei die Dampfwärme der ersten Destillation als Wärmebad für die zweite dient. Beide Apparate zu beziehen durch A. SCHMIDT, Breslau, Schuhbrücke 42, oder H. KOBE, Berlin N 4, Hessische Str. 10/12. (Biochem. Ztschr. **201**. 332—36. 3/11. 1928. Berlin, Inst. A. v. WASSERMANN, Serochem. Abt.) OPPENHEIMER.

Roger K. Taylor, *Drei Laboratoriumsgeräte: ein Vakuumrührer, ein Druckvariator und ein Manometer zur Messung niedriger Drucke von permanenten Gasen in kondensierbaren Dämpfen.* Der Vakuumrührer dient zum intensiven Rühren einer Fl. im Vakuum, z. B. wenn die in dieser gel. Gase entfernt werden sollen. Er beruht darauf, daß in einer verzweigten Glasapparatur die Fl. durch Heben eines Hg-Niveaus über Glaskugeln gedrückt wird u. durch diese in das ursprüngliche Gefäß zurückfällt. — Der Druckvariator dient zum Betriebe des genannten Rührers. Er arbeitet ähnlich wie der von WEAVER u. SHEPHERD (C. **1928**. II. 1127) angegebene so, daß Hg durch eine Vakuumpumpe gehoben wird, bis ein gewisser Unterdruck erzeugt ist; dann wird wieder die Verb. zum Atmosphärendruck freigegeben usw. Zeichnung im Original. — Das Manometer ist ein MAC LEODsches, an das seitlich noch eine weitere Meßcapillare angesetzt ist. Es dient dazu, z. B. kleine Luftmengen bei Ggw. von viel W.-Dampf zu bestimmen. Das W. kondensiert sich dann u. übt in beiden Capillaren denselben Dampfdruck aus, der bei der Messung des nicht kondensierbaren Gases entsprechend berücksichtigt werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2937—40. Nov. 1928. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.) KLEMM.

G. Komowsky, *Die Konstruktion und Verwendung von pneumatischen Kapseln für hahnfreie Büretten und Pipetten.* An Stelle von Ausgleichsgefäßen schlägt Vf. die Verwendung einer Metallkapsel vor, deren Vol. mittels einer eine Membran berührenden Schraube variiert wird. Die Konstruktion wird genau beschrieben u. empfohlen für Titrationen mit Laugen u. wertvollen Reagentien, zumal eine Kapsel mehrere Büretten zu bedienen vermag. Auch beim Kalibrieren von Pipetten u. Büretten ist sie anwendbar. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 133—35. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) GURIAN.

George K. Burgess, *Die internationale Temperaturskala.* Ausführlichere Angaben zu der C. **1929**. I. 264 referierten Mitteilung. (Bureau Standards Journ. Res. **1**. 635—40. Okt. 1928. Washington.) BEHRLE.

Alfred Stock, *Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewaage.* III. *Eine elektromagnetische Waage für den Laboratoriumsgebrauch.* (II. vgl. C. **1927**. II. 135.) Das definitive Modell (D. R. P. 436593 Magnet. Waage) ist von G. RITTER-Oppau angegeben. Hohlkugel u. Gegengewicht (mit Löchern versehene Kugel) haben gleiche Oberflächen, so daß Adsorption nicht stört. Man eicht mit trockener Luft u. trägt die Druck-Stromstärke-Kurve auf; Temp.-Änderungen trägt man durch Verändern eines Widerstandes Rechnung. Die Empfindlichkeit wird durch Verschieben des Eisenkerns im Elektromagneten variiert. — Genauigkeit 1- mehrere $^0/_{00}$. Als Beispiele werden die Mol.-Geww. von KW-stoffen angegeben, die im Hochvakuum aus einem Gemisch herausfraktioniert waren; die Voll. waren bei 0°, 760 mm nicht ganz 4 ccm. Ferner Luft-CO_2-Gemische, wo der aus der D. abgeleitete CO_2-Geh. gut mit dem analyt. gefundenen übereinstimmt. — Bezugsquelle R. FUESS, Berlin-Steglitz. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 47—52. Dez. 1928. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

Lise Meitner, *Über geeignete Dampfgasgemische für verschiedene Versuche nach der Wilsonschen Nebelmethode.* Es wird abgeleitet, daß die Übersättigung S, die einen bestimmten Grenzwert haben muß, um bei der WILSON-Methode Tröpfchen von endlicher Größe zu erhalten, gegeben ist durch $S = (p_1/p_2)\cdot(v_1/v_2)^{\varkappa}$. Da $\varkappa = C_p/C_v$ des Gemisches vor u. nach der Expansion, verschieden ist (wegen des verschiedenen Wasserdampf-Partialdruckes p) so wird man nur solange ein konstantes günstigstes Expansionsverhältnis v_2/v_1 erhalten, als p klein ist gegenüber dem Gesamtdruck. So hat nach Verss. von **J. Petrova** v_2/v_1 für *Luft-Wasserdampfgemisch* von 76—20 cm Druck den Wert 1,32, für 3,5 cm 2,0. Dementsprechend wächst v_2/v_1, wenn man Wasserdampf mit Ar ($\varkappa = 1{,}65$), N_2 ($\varkappa = 1{,}403$) u. CO_2 ($\varkappa = 1{,}31$) benutzt, wie sich bei den Unterss. von MEITNER u. FREITAG (C. **1926**. II. 1615) zeigte. Für H_2O u. CO_2 ist $\varkappa$ nahezu gleich, v_2/v_1 also druckunabhängig. Um von der Wasserhaut unabhängig zu

sein bzw. um bei Zertrümmerungsverss. die natürlichen H-Strahlen zu vermeiden, kann man nach Verss. von **K. Philipp** mit einem CCl_4-Luft-Gemisch arbeiten, bei dem v_2/v_1 allerdings 1,89 ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 717—21. Dez. 1928.) KLEMM.

Ole Lamm, *Zur Bestimmung von Konzentrationsgradienten mittels gekrümmter Lichtstrahlen. Eine neue Beobachtungsmethode.* Die Methode besteht darin, daß ein durch die Konzentrationsschicht gesehenes virtuelles Bild einer Skala photographiert u. die Deformation des Skalenbildes bestimmt wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A **138**. 313—31. 25/10. 1928. Upsala, Univ.) K. WOLF.

L. C. Martin und **B. K. Johnson**, *Ultraviolette Mikroskopie.* Es wird über Verss. über die verschiedenen Arten des Mikroskopierens mit ultraviolettem Licht, insbesondere über die Auswahl des zur Herst. der Objektive dienenden geschmolzenen Quarzes mittels des Interferometers berichtet, ferner über die Anordnung der Beleuchtungssysteme; über alte u. neue Verff. zum Auffinden des ultravioletten Brennpunktes; über die mechan. Anforderungen, die an das Mikroskop zu stellen sind; über die Kontrolle der Immersionsfl. durch die Anwendung nicht hygroskop. Mischungen u. über die Unters. des Auflösungsvermögens ultravioletter Systeme. (Journ. scient. Instruments **5**. 337—44. Nov. 1928. Imperial College of Science and Technology.) BÖTTGER.

Frank Urban und **V. W. Meloche**, *Die refraktometrische Analyse von Lösungen von reinen Verbindungen.* Vff. betonen die große Beschleunigung der Analysen, die die Best. auf refraktometr. Wege mit sich bringen kann, u. gibt die refraktometr. Tabellen für wss. Lsgg. von *Tellursäure, selenigen Säure* u. *Kaliumferrocyanid* bei 25°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3003—09. Nov. 1928. Madison [Wisconsin], Univ.) KLEMM.

R. Moutte, *Über die Analyse der Gemische von Kohlenwasserstoffen durch Refraktionsdispersion.* Für die Refraktionsdispersion von KW-stoffreihen fand der Vf. mit einem abgeänderten FÉRYschen Refraktometer, welches die Refraktionsdispersion für die beiden Strahlen $\lambda_1 = 0{,}589\ \mu$ u. $\lambda_2 = 0{,}426\ \mu$ zu messen gestattet, folgende Zahlen: Octan bis Tetradecan $114{,}6$—$119 \cdot 10^{-4}$, Octen bis Hexadecen u. Undekadien $150 \cdot 10^{-4}$, Cyclo- u. Methylcyclohexen 141—$148 \cdot 10^{-4}$, Äthylbenzol $224 \cdot 10^{-4}$ u. Styrol $340 \cdot 10^{-4}$. Mit einem Refraktometer von ABBÉ für die Strahlen C u. F des Wasserstoffs ($\lambda_1 = 0{,}486\ \mu$, $\lambda_2 = 0{,}656\ \mu$) wurden erhalten: Hexan $104{,}4 \cdot 10^{-4}$, Heptan 101,4, Dekan (Diisoamyl) 101,9, Cyclohexan 99, Bzl. 189,7, Toluol 186,3, Xylol des Handels 179,4, Cyclohexen 114,5. Die Konstanz der spezif. Dispersion ist in der gleichen KW-stoffreihe nicht vollkommen, sie sinkt bei den Äthylenverbb. deutlich mit steigendem C-Geh. Trotzdem leistet die Best. der Refraktionsdispersion für die laufenden Unterss. von KW-stoffgemischen dank ihrer raschen Ausführung u. zufriedenstellenden Genauigkeit gute Dienste. Unter Zuhilfenahme der einen u. der anderen Strahlengruppe hat der Vf. die aromat. KW-stoffe zahlreicher Proben von *Betriebsstoffen* für Flugzeuge bestimmt. Die Resultate wurden durch die Anlayse auf kompliziertem Wege (Messung der krit. Lösungstemp. in Anilin) bestätigt. (Chim. et Ind. **19**. Sond.-Nr. 262—63. 1928.) BLOCH.

L. Blin Desbleds, *Ausschalten der Schätzung mittels der Augen bei Farbenmessungen.* Das TOUSSAINTsche photoelektr. Photocolorimeter u. das Arbeiten mit ihm ist beschrieben. Der App. benutzt eine hoch lichtempfindliche photoelektr. Zelle. (Journ. Soc. Dyers Colourists **44**. 327—35. Nov. 1928.) SÜVERN.

R. J. Best, *Eine Form eines Wasserstoffelektrodengefäßes, das zweckmäßig benutzt wird für Lösungen mit hohem Widerstand.* Bei Lsgg. mit hohem Widerstand stört die gewöhnliche Form der H-Elektrode dadurch, daß die Verbindungsbrücke infolge einer langen Flüssigkeitssäule mit niederer Leitfähigkeit einen zu hohen Widerstand bietet. Es wird eine platinierte Pt-Elektrode in 3%ig. Agar mit gesätt. KCl-Lsg. benutzt. (Näheres vgl. Original.) (Austral. Journ. exp. Biology med. Science **5**. 233—36. 16/9. 1928. Adelaide, Univ. Chem. Dept.) F. MÜLLER.

Adolph Rabinowitsch und **W. Kargin**, *Über die Anwendung der Chinhydronelektrode bei elektrometrischer Titration.* II. (Vgl. C. **1927**. I. 1503. II. 1054.) Die Differenz der Angaben der Chinhydron- u. der Wasserstoffelektrode im neutralen u. alkal. Gebiet wird erklärt durch die Wrkg. der Kohlensäure der Luft. Durchsaugen eines indifferenten Gases, wie Stickstoff, hebt diesen Fehler auf, kompliziert jedoch die Apparatur. Abweichungen infolge Verunreinigung der Chinhydronelektrode kommen bei den von Vff. angewandten Darst.-Methoden nicht in Frage. KOLTHOFF u. BOSCH (C. **1927**. II. 1372) haben übereinstimmende Resultate mit beiden Elektroden (bis zu $p_H = 7{,}17$) erzielt, weil sie im Gegensatz zu Vff. mit günstigen Pufferlsgg. ge-

arbeitet haben. (Die Kapazität der von Vff. untersuchten Lsgg. war bei gleichem p_H etwa 17-mal kleiner als bei KOLTHOFF u. BOSCH.) (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 113—22. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) GURIAN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Louis Bermejo y Vida, *Über Mikroanalyse. Mikro-Carius-Best.* mit **Bosch.** 0,004—0,009 g werden je nach dem Halogengeh. 30 Min. u. länger der CARIUS-Rk. ausgesetzt. Aus den erhaltenen Resultaten werden folgende Schlüsse gezogen: J, Br u. Cl als wesentliche Bestandteile organ. Moll. setzen ihrer Eliminierung einen Widerstand entgegen, der in umgekehrtem Verhältnis zu ihrer chem. Aktivität steht. Sitzen am gleichen C-Atom mehrere *Halogene*, so ist der Widerstand gegen die Eliminierung ein bedeutend erhöhter u. die Differenzen hinsichtlich der Natur des Halogens sind beträchtlich. Halogen an saurem Radikal wird nicht herausgenommen. In der aromat. Reihe finden sich die Abstufungen wieder, aber Temp. u. Einwirkungsdauer müssen gesteigert werden. Halogen im Kern erfordert erhöhte Temp. gegenüber Halogen in der Seitenkette. Von Dihalogenverbb. u. gemischten Monohalogenverbb. (Kern u. Seitenkette) geht das gemischte Deriv. leichter in Silberhalogenid über. Bei Polysubstitution beobachtet man Temp. u. Zeitersparnis von der Tetrastufe ab. Die Anwesenheit von NO_2-Gruppen im aromat. Kern erleichtert das Herausnehmen des Halogens im Vergleich zum nicht nitrierten Homologen. — Die Mikro-Kjeldahlbest. mit **F. Anadon** wurde geprüft an organ. u. biochem. Material, besonders Gesamt- u. Purin-N in einer Reihe pflanzlicher Nucleinsäuren. Sie macht die Makrobest. überflüssig. — Größere Schwierigkeiten bieten in Madrid die C- u. H-Best., besonders im Sommer. Die geraden Absorptionsröhren nach PREGL müssen durch U-Rohre mit leicht capillar ausgezogenen Enden ersetzt werden. Bei stark schwefelhaltigen Substanzen ist das Bleichromat erheblich zu vermehren. Bei Zusatz kleiner Mengen Nickeloxyd oder Eisenoxyd zu geschmolzenem K-Bichromat u. Bleichromat können auch einfache u. komplexe Cyanide verbrannt werden. — Für die Mikrobest. des *S* (mit **Rancaus**) wird Anwendung des volumetr. Verf. empfohlen. (Chim. et Ind. **20**. 221—22. 1928. Madrid, Univ. centrale.) BLOCH.

Z. Mindalew, *Eine neue titrimetrische Bestimmungsart des Ions SO_4''.* Vf. führte die Best. von SO_4'' durch Titration mit $Pb(NO_3)_2$ in Ggw. von KJ als Indicator aus. Die Ergebnisse hängen wesentlich von der Konz. der angewandten Lsgg., u. auch von der Menge des zugefügten Indicators ab. Es werden Analysen von Kupfersulfat, Magnesiumsulfat, Schwefelsäure u. MOHRschem Salz mitgeteilt, die gute Resultate zeigen. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 392—95. 1928. Moskau, Techn. Hochschule.) WINK.

A. Berthoud und **W.-E. Berger**, *Über die durch Natriumthiosulfat induzierte Oxydation von Kaliumnitrit durch Jod.* Jod kann bei Ggw. von Nitrit nicht mit Thiosulfat titriert werden: Die verbrauchte Thiosulfatmenge ist geringer als dem Jod entspricht, u. zwar um so geringer, je höher die Nitrit- u. je niedriger die Thiosulfatkonz. ist. Als Grenzwert erhält man für das Thiosulfat einen Wert, der der halben Jodmenge entspricht. Das Phänomen beruht auf einer Rk. zwischen dem Jod mit dem Nitrit, die durch Thiosulfat induziert wird. Die Vff. versuchen diese Rk. zu erklären, doch vermag keine der beiden von ihnen angegebenen Theorien sämtlichen experimentellen Befunden gerecht zu werden. (Journ. Chim. physique **25**. 562—67. 25/10. 1928. Neuchatel, Lab. de Chemie Physique de l'Univ.) SCHUMACHER.

Alfred Wøhlk, *Über den indirekten Nachweis und die Bestimmung der Alkalisulfate in den Sulfaten gewisser anderer Metalle.* Zum Nachweis von verunreinigenden Alkalisulfaten in den Sulfaten der durch H_2S fällbaren Metalle wird zwecks Umgehung des Arbeitens mit H_2S folgende Methode vorgeschlagen: 1 g des zu prüfenden Sulfats wird in 100—150 ccm W. gel. u. mit ca. 4%ig. wss. $Ba(OH)_2$-Lsg. in schwachem Überschuß gefällt. Darauf kocht man 10 Min. unter Konstanthaltung des W.-Vol., filtriert, versetzt das Filtrat mit 0,5 ccm 1%ig. Phenolphthaleinlsg. u. behandelt mit CO_2 bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Nach erneutem Kochen bis zur Vertreibung der gel. CO_2 u. der Zers. der Bicarbonate wird in der Kälte filtriert u. mit Methylrot als Indicator mit 0,1-n. HCl von rot (Phenolphthalein) über gelb bis rot (p_H = ca. 5) titriert. (Dansk Tidsskr. Farmaci **2**. 315—19. Dez. 1928. Dänemark, Apotheke „Trianglen".) W. WOLFF.

Rufus D. Reed und **James R. Withrow**, *Zirkonium. II. Nachweis von Kalium durch Zirkonsulfat bei Gegenwart von Ammoniumionen.* (I. vgl. C. **1928**. II. 589.) Der

von den Vff. angegebene K^+-Nachweis ist nicht nur, wie bereits früher festgestellt, unabhängig von der Ggw. von Na^+, sondern auch von NH_4^+-Ionen. Es ließen sich bei Ggw. von viel NH_4^+ in 2 ccm noch 0,48 mg K^+ nachweisen, d. h. prakt. dieselbe Menge, wie bei Abwesenheit anderer Metallionen. Vf. sieht darin einen wesentlichen Vorzug gegenüber den anderen Methoden zum Nachweis von K. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 2985—87. Nov. 1928. Columbus [Ohio], Univ.) KLEMM.

Erna Brennecke, *Die schnellelektrolytische Abscheidung von Cadmium und Zink und ihre Trennung mittels Kontrolle der Badspannung.* Die Abscheidung des *Cd* aus schwefelsaurer Lsg. (sowie aus essigsaurer u. Cyanidlsg.) ist nicht ganz vollständig. Der in Lsg. bleibende Cd-Rest kann durch Zusatz von NH_3 kurz vor dem Auswaschen jedoch auf 0,4—0,8 mg erniedrigt werden. Trotz dieses Restes ist der gefundene Wert meist etwas zu hoch. *Zn* läßt sich in Ggw. von Ammonsulfat am besten aus Acetatlsg. abscheiden. — 0,2 g Cd lassen sich von einer gleichgroßen Zn-Menge aus einer Lsg., welche auf 110 ccm 10 ccm 2-n. H_2SO_4 enthält, mit 3,00 (2 Min.) u. 2,80 (25 Min.) Volt Badspannung befriedigend trennen, wenn auch nicht vollständig. Das im Cd enthaltene Zn u. das mit dem Zn ausgefällte Cd können aber durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Sind z. B. 0,05 g Cd von ca. 0,1 g Zn zu trennen, so empfiehlt es sich, entweder nach Zusatz von 12 ccm 2-n. H_2SO_4 nur mit 2,80 Volt Badspannung (25 Min.) oder aber nach Zusatz von 10 ccm 2-n. H_2SO_4 mit 2,80 (6 Min.) u. 2,70 (35 Min.) Volt zu elektrolysieren. — Die Unterss. wurden mit FISCHERschen Netzelektroden mit Glasgitterrührer u. mit einer n. Mercurosulfatelektrode als Hilfselektrode ausgeführt. Die Pt-Elektroden wurden stets mit Cu überzogen. (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 321—71. 1928. Leipzig, Physikal.-chem. Inst.) WINKELMANN.

Paul Fluch, *Über die Bestimmung des Gehaltes der Glätte und Mennige an metallischem Blei. Beitrag zur quantitativen Werkstoffanalyse.* (Unter beratender Mitarbeit von **B. Reinitzer**.) Es werden 2 einfache u. genaue Verff. u. eine Schnellmethode zur Best. von metall. *Pb* in Glätte u. Mennige ausgearbeitet, die sich auf das verschiedene Verh. von Pb, *Bleioxyd* bzw. *Men ige* gegen Eg. oder verd. Essigsäure + Hydrazinsulfat, bzw. Lauge stützen. Die Frage, ob Pb-Metall in Akkumulatorenglätte u. Mennige als schädlicher Begleiter anzusehen ist, wird dahin entschieden, daß Pb in geringer u. feiner Verteilung nicht schädlich ist. (Korngrößenbest. mit App. nach GUTTMANN-KÖHLER der Fa. STRÖHLEIN u. Co. u. mittels opt. Meßeinrichtungen der Fa. ZEISS.) (Ztschr. analyt. Chem. **75**. 371—90. 1928. Graz, Steyr-Werke A.-G.) WINKELMANN.

N. E. Schreiber, Torald Sollmann und **Harold Simmons Booth**, *Die Bestimmung von Spuren von Quecksilber.* III. *Die quantitative Bestimmung von Quecksilber in Harn und Faeces und der Einfluß medizinischer Behandlung.* (II. vgl. BOOTH, SCHREIBER u. ZWICK, C. **1926**. II. 1365.) Vff. wenden die von BOOTH, SCHREIBER u. ZWICK ausgearbeitete Methode zur Best. sehr geringer Mengen Hg auf *Harn* an. In n. Harn gestattet die Methode eine bis auf 0,01—0,02 mg genaue Hg-Best. Längeres Stehen der Probe ist ohne Einfluß auf den Hg-Geh. Salvarsan, Bi, Chloralhydrat, Barbital, geringe Mengen Hexamethylentetramin u. kleine Mengen Bromide, die in der Medizin oft mit Hg zusammen angewandt werden, stören die Best. nicht. Aromat. Verbb., wie Natriumsalicylat, Cinchophen, große Mengen Hexamethylentetramin, komplizieren die Oxydation. Der störende Einfluß von Jodiden u. größeren Mengen Bromiden kann durch Zusatz von $NaNO_2$ behoben werden. — Bei der Best. von Hg in *Faeces* muß die organ. Substanz mit $KMnO_4$ u. konz. HNO_3 statt H_2SO_4 zerstört werden. Die Ggw. einer kleinen Cu-Spirale verhindert die Oxydation des zur Fällung des HgS angewandten H_2S. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1620—25. 1928. Cleveland [O.], Univ.) E. JOSEPHY.

S. C. Ogburn jr. und **A. H. Riesmeyer**, *Die quantitative Bestimmung von Palladium mittels 6-Nitrochinolin.* Vff. untersuchen die Brauchbarkeit des 6-Nitrochinolins zur quantitativen Fällung von Pd. Aus einer Lsg., die nur $PdCl_2$ enthielt, wurde Pd durch eine h. gesätt. wss. Lsg. von 6-Nitrochinolin vollständig gefällt; verglühen im H_2-Strome gab den theoret. Wert an Pd-Metall. Aus Lsgg., die a) 95% Pd u. je 1% der anderen Pt-Metalle, u. b) gleiche Beträge aller 6 Pt-Metalle enthielten, erhielt man etwas zu niedrige Pd-Werte. Ggw. von viel Pt allein störte sehr viel weniger, allerdings waren auch hier die Pd-Werte etwas zu niedrig. Die Zus. des Nd. ist $Pd(C_9H_6NNO_2)_2$; man kann ihn auch nach dem Waschen (mit dest. W. bis zur Chlorfreiheit) trocknen u. wägen; der Faktor ist 0,2345. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 3018—22. Nov. 1928. Lewisburg [Penns.], BUCKNELL Univ.) KLEMM.

Organische Substanzen.

G. Pfeiffer, *Die saure Aufschlußmethode zur Bestimmung kleinster Jodmengen in organischen Produkten.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 796.) Verbesserung der früher angegebenen Methode mit dem Ziel, während der Verbrennung die Fettsäuren zu entfernen, das geschlossene System (Vermeidung jedes offenen Erwärmens) beizubehalten. Das geschieht einmal in der Ausfällung der Fettsäuren in Form unl. Ca-Seifen, u. ferner — als zweiter besserer Weg, weil in der Absorptionsfl. auch sehr viel $CaCO_3$ niedergeschlagen wird — durch Zwischenschaltung eines Fettsäurekondensors. Dieser wird in Form u. Anwendung beschrieben u. abgebildet. (Biochem. Ztschr. **201**. 298—304. 3/11. 1928. Bonn-Poppelsdorf, Landw. Hochsch., Inst. f. Tierphysiol.) Oppenheimer.

Santiago A. Celsi, *Erkennung des Tannins und der Gallussäure.* (Vgl. C. **1928**. I. 2850.) Zusammenfassung der analyt. Rkk. zum Nachweis des Tannins u. seiner Unterscheidung von der Gallussäure. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **17**. 12—20. 1928. Buenos-Aires, Inst. f. analyt. Chemie.) Willstaedt.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

L. Brull, *Verwirklichung der Ultrafiltration in vivo. — Ultrafiltrat in vivo.* Angabe einer Methode u. Apparat, der nach einem den Zwecken angepaßten Prinzip der Ultrafiltration nach Giemsa arbeitet. — Mit dieser Apparatur wird nachgewiesen, daß *Cl*, *Dextrose*, u. der *Nicht-Eiweiß-N* zu einem sehr hohen Prozentsatz, dagegen der mineral. P u. Ca nur zum kleineren Teil ultrafiltrabel sind. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1605—07. 1607—08. 23/11. 1928. Lüttich, Unters. Labor. d. med. Univ.) Oppenh.

Sudhamoy Ghosh, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Antimongehalts in organischen Antimonverbindungen.* Die Substanz wird durch $H_2SO_4 + K_2SO_4$ zerstört, dann bei Ggw. von Weinsäure in alkal. Lsg. mit $^1/_{100}$-n. Jod titriert. (Indian Journ. med. Res. **16**. 457—60. Okt. 1928. Calcutta, Dep. of Chem. School of Trop. Med. and Hyg.) F. Müller.

Pierre Galesesco und **Serban Bratiano**, *Fettfärbung durch den alkoholischen Extrakt von Daucas carota.* Mit dem alkoh. Extrakt der Kortikalschicht von Carotten können (histolog.) Fettgewebe u. die degenerativen Fetteinlagerungen mit scharfer Grenze gefärbt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1460—61. 16/11. 1928.) Opp.

Alexander O. Gettler und **Arthur Tiber**, *Die quantitative Bestimmung von Äthylalkohol in menschlichen Geweben.* Das schnell nach dem Tode entnommene Gewebe wird in einen Kühlschrank gebracht; sobald es eiskalt ist, werden 500 g abgewogen, schnell zerkleinert u. in einer 2-l-Flasche 600 ccm W., 5 ccm gesätt. Weinsäurelsg. u. 1 ccm weißes Mineralöl hinzu getan. Die Mischung wird im Dampfstrom dest., bis 800 ccm überdest. sind. — Zur Best. von A. werden 20 g Kaliumbichromat u. 40 ccm konz. H_2SO_4 in einer $^1/_2$-l-Flasche mit 300 ccm des Destillats gemischt, im Dampfstrom mit Destillationsaufsatz dest. Es soll so schnell gehen, daß in $^3/_4$ Stdn. etwa $^1/_4$ l Destillat überläuft. Von ihm werden 50 ccm in $^1/_{20}$-n. NaOH nach Phenolphthaleinzusatz titriert. — Die Menge A. ausgedrückt in mg, die in 1 kg Gewebe enthalten ist, berechnet sich aus der gefundenen Menge NaOH ccm (a): (a ccm $^1/_{20}$-n. NaOH — 1,32) × 71,58 = mg pro kg. 1,32 gilt nur für Gehirngewebe. Von zugesetztem A. wurden etwa 85% wiedergefunden. Die Methode ist genauer als irgendeine der sonst bekannten. (Arch. Pathology and Laboratory Medicine **3**. 75—83. 1927. New York, Bellevue Hosp. Med. Coll.; Washington Square Coll.; chief. med. Examiner's office. Sep.) F. Müller.

Albert L. Raymond und **J. G. Blanco**, *Blutzuckerbestimmung und Trennung des Zuckers aus lebender Gerste.* Backhefe nimmt *Traubenzucker* quantitativ in verd. Lsg. auf. Nicht gärfähige Zucker werden nicht adsorbiert. Auf diese Weise kann man mit Hilfe von mehrfach gut gewaschener Hefe die reduzierende Substanz aus 0,1—0,3 ccm *frischem Blut* adsorbieren. *Dioxyaceton*, *Xylose*, *Ribose*, *Arabinose*, *Galaktose*, *Lactose*, *Maltose* werden aus wss. Lsg. nicht adsorbiert. *Fructose*, *Mannose* u. *Rohrzucker* werden zum Teil adsorbiert. Traubenzucker wird quantitativ adsorbiert bis zu Blutzuckermengen von 500 mg-%, u. zwar auch aus Gemischen mit anderen Zuckern. Nur Maltose macht hiervon eine Ausnahme; auch sie wird zu etwa 40% bei Ggw. von Blut von Hefe adsorbiert. (Journ. biol. Chemistry **79**. 649—55. Okt. 1928. New York, Rockefeller Inst. Labb.) F. Müller.

C. Lundsgaard, **Chr. N. J. Gram**, **S. A. Holbøll** und **E. Rud**, *Untersuchungen über polarimetrische Bestimmung kleiner Glucosemengen.* Polarimetr. Messungen kleiner

Glucosemengen — selbst mit $^1/_{100}$ Grad eingeteilten Apparaten — bringen Fehler mit sich, die allerdings 0,020% Glucose in 95% der Fälle nicht übersteigen. Bei Apparaten mit fixiertem Nullpunkt ist mit subjektiver Beeinflussung bei einer erwarteten Glucosekonz. infolge Niveauverschiebung (Wahl des Gesichtsfeldes) zu rechnen, ein Fehler, der sich nur ausschließen läßt, wenn unabhängig voneinander mehrere Untersucher die Ablesungen ohne Kenntnis der Stärke der untersuchten Lsgg. vornehmen. Auch dann ist Wahl eines App. mit verschiebbarem Nullpunkt vorzuziehen. Auf Grund der Ergebnisse u. Nachprüfung werden die Resultate früherer Unterss. (vgl. z. B. C. **1925**. I. 2020 u. a. m.) u. Folgerungen daraus (Mutarotation von α- u. β-Glucose) nicht mehr aufrecht erhalten. (Biochem. Ztschr. **201**. 341—52. 3/11. 1928. Kopenhagen, med. Univ.-Klin. A.) OPPENHEIMER.

M. Abeloos, J. Barcroft, N. Cordero, T. R. Harrison und **Julius Sendroy**, *Die Messung der Sauerstoffkapazität des Hämoglobins.* Einige Erfahrungen scheinen dafür zu sprechen, daß die Ferricyanidmethode weniger O_2 liefert als das Verf. mit der Pumpe oder im App. mit konstantem Vol. von VAN SLYKE. Vergleichende Verss. zeigten, daß bei Verwendung größerer Mengen Blut in der alten Blutgaspumpe die Zahlen in der Blutgaspumpe u. im VAN-SLYKE-App. sowohl für O_2 wie für N_2 übereinstimmten. — Nur wenn bei Benutzung von Ferricyankalium das Gasgemisch länger mit dem Blut in Berührung bleibt, können schon im frischen Plasma vorhandene reduzierende Stoffe trotz vollkommener Auflösung der Erythrocyten Fehler bedingen. Diese Gefahr besteht weder in der Gaspumpe noch im VAN-SLYKE-App. (Journ. Physiol. **66**. 262—66. 9/11. 1928. Cambridge, Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

S. L. Leiboff, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der anorganischen Phosphate im Blutserum.* Enteiweißung mit Trichloressigsäure, Arbeiten im Zentrifugenglas zugleich mit einer Vergleichsstandardphosphatlsg. unter Benutzung von *Bromthymol* als Indicator, Einstellen auf $p_H = 7,6$ mit NH_3, dann mehr NH_3 u. Essigsäure bis zur Gelbfärbung bei $p_H = 6,0$. Bldg. eines Nd. durch Uranacetat u. A. Abgießen, Auswaschen mit 20%ig. A., Lösen in 20%ig. Trichloressigsäure. Zusatz von Ferrocyankalium u. colorimetr. vergleichen. Die Färbung ist proportional der Uranmenge u. diese der P-Menge. (Journ. biol. Chemistry **79**. 611—19. Okt. 1928. New York, Lebanon Hosp. Biochem. Lab.) F. MÜLLER.

E. Gorter und **F. Grendel**, *Die Eiweißausbreitung als Methode zur Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin.* Wie Fett durch Ausbreitung in monomolekularer Schicht gemessen werden konnte (vgl. C. **1928**. II. 277), können auch geringe Eiweißmengen bestimmt werden. Das Verh. mehrerer Eiweißkörper *Hämoglobin, Casein, Plasmaeiweiß, Gliadin, Pepton* (WITTE), *Gelatine* bzgl. ihrer Ausbreitung auf verschiedenen Pufferlsgg. u. unter verschiedenen Temp.-Bedingungen wird gezeigt. Nur *Fibrin* wies kein Ausbreitungsvermögen auf. — Die Theorie der Erscheinungen wird ausführlich erörtert u. bei dieser Gelegenheit nochmals auf das Verh. der Fettsäuren (*Palmitinsäure, Stearinsäure* u. *Ölsäure*), ferner des *Hexadecylamin* eingegangen. Über die Methode selbst, die es gestattet, im Serum auch *Albumin* u. *Globulin* getrennt zu erfassen, sei auf das Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. **201**. 391—411. 3/11. 1928. Leiden, Med. Kinderklin. d. Univ.) OPPENHEIMER.

D. von Deseö, *Vergleichende Eiweißbestimmungen im Pferdeserum.* Durch Fällung der Eiweißkörper des Pferdeserums mittels Na_2SO_4 im Mikroverf. von HOWE wurden Resultate erzielt, die der fraktionierten Aussalzung mit gesätt. Ammonsulfat gewichtsanalyt. bestimmt entsprechen. Durch Vergleich mit der Refraktometermethode nach ROBERTSON bekommt man für das gesamte Eiweiß mittels Refraktometers annähernd richtige Werte, aber für Globulin u. Albumin nicht. (Biochem. Ztschr. **200**. 126—34. 30/9. 1928. Budapest, Tierärzt. Hochsch. Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

S. Prikladowizky und **A. Apollonow**, *Jodometrische Mikromethode zur Bestimmung der Chloride.* Best. von Cl in 0,1 ccm Blut oder Plasma mittels $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$, mit $KMnO_4$-Lsg., erhitzen, entfärben durch Traubenzuckerlsg. bis zur vollkommenen Klarheit, Filtration, Titration des $AgNO_3$-Überschusses mittels Jodjodkaliumlsg. aus Mikrobürette. Der Fehler liegt unter 1%. (Biochem. Ztschr. **200**. 135—44. 30/9. 1928. Leningrad, Mil.-Ärztl. Akad. Physiol. Lab.) F. MÜLLER.

Donald D. van Slyke und **James A. Hawkins**, *Eine gasometrische Methode zur Bestimmung reduzierenden Zuckers und ihre Anwendung auf die Analyse von Blut und Harn.* Das Prinzip der Methode beruht auf der quantitativen Red. von Kaliumferricyanid durch Zucker in alkal. Lsgg. u. der gasometr. Best. des durch den Überschuß von Ferrisalzen aus Hydrazin gebildeten Stickstoffes im VAN-SLYKE-NEILL-App.

Das Eiweiß wird nach FOLIN-WU aus dem Blut entfernt. Die Differenz des entwickelten N ohne u. mit Zucker ist proportional der Menge an Traubenzucker. — Die Vergleiche in Mikrobeststs. mit der Methode SHAFFER-SOMOGYI mit 0,2 ccm Blut waren ebenso gut wie bei Verwendung von mehr als 3 ccm Blutfiltrat. — Auch für den Harn bestand mit der BENEDICT-Methode Übereinstimmung innerhalb 0,1%. (Journ. biol. Chemistry **79**. 739—67. Okt. 1928. New York, Rockefeller Inst.) F. MÜ.

L. Buday, *Bestimmung der Chloride im Harn und im Blut mit Hilfe der Leitfähigkeitstitration.* In der Anordnung von KOHLRAUSCH mit kalibriertem Meßdraht u. Telephon wurde die Leitfähigkeit in 1 ccm Harn, Serum oder Blutplasma gemessen nach Ansäuerung mit verd. HNO_3. Im Plasma erwiesen sich die Zahlen als ident. mit denen nach der Methode von KORANYI. Das spricht dafür, daß das gesamte Cl des Plasmas in ionisierter oder leicht dissoziabler Form vorhanden ist. Im hämolysierten u. angesäuerten Vollblut beobachtet man zunächst nach Zusatz von $AgNO_3$-Lsg. einen Anstieg der Leitfähigkeit. (Biochem. Ztschr. **200**. 166—75. 30/9. 1928. Berlin, Pathol. Inst. Chem. Abt.) F. MÜLLER.

C. H. Collings, *Calcium im Urin. Eine neue Methode für seine Bestimmung.* 100 ccm Urin mit Sediment werden mit dem zehnten Teil reiner HCl versetzt u. geschüttelt. Durch $^1/_2$-std. Stehen werden alle Ca-Salze in Chlorid verwandelt. Dann werden 2 ccm H_3PO_4 hinzugegeben, etwa ausfallende Harnsäure wird abfiltriert, darauf wird verd. NH_3 hinzugefügt, das ausgefallene Phosphat abfiltriert, gewaschen, in Essigsäure gel., hierauf mit NH_4-Oxalat wieder ausgefällt u. sorgfältig mit h. W. gewaschen. Dieses Ca-Oxalat wird in einem Becherglas mit 20—25 ccm W. u. 5 ccm H_2SO_4 aufgenommen u. mit $^1/_{20}$-n. K-permanganatlsg. titriert. 1 ccm $^1/_{20}$-n. Permanganat = 0,0014 g CaO. (Chem. News **137**. 263—65.) WINKELMANN.

M. Weiss, *Die Farbstoffanalyse des Harns.* VI. Mitt. *Über ein neues Spektrometer zur qualitativen und quantitativen Analyse der Harnfarbstoffe.* (V. vgl. C. **1923**. II. 609.) Beschreibung eines eigens für die Harnfarbstoffe durchkonstruierten App. (Lieferant: HELLIGE u. Co., Freiburg i. Br.), der für das weitere Studium der Farbstoffe wie *Mesobilirubinogen, Hämato-* u. *Koproporphyrin, Oxyhämin* (*Hämatin*), *Indikan, Urorosein, Uroerythrin* usw. geeignet ist. (Biochem. Ztschr. **201**. 337—40. 3/11. 1928. Wien, Inst. f. med. Chem. I. med. Abt. d. allg. Krhs.) OPPENHEIMER.

Fritz Kopatschek, *Normen für die Analyse von Pferdeharn und Pflanzenfresserharn im allgemeinen.* Arbeitsvorschrift für die Analyse von Pflanzenfresserharn. (Revista de la Facultad de Veterinaria 2. 10 Seiten. 1927. Univ. La Plata, Tierärztl. Fak. Sep.) WILLSTAEDT.

Ernst Komm, *Über neuere klinisch-chemische Untersuchungsmethoden.* I. (*Übersichtsreferat.*) Übersicht über neuere klin.-chem. Unters.-Methoden. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 729—31. 742—45. 22/11. 1928. Dresden-Weißer Hirsch, Dr. Lahmanns Sanatorium.) L. JOSEPHY.

W. A. N. Markwell, *Eine Vorrichtung zur Füllung von Amylnitritkapseln.* (Pharmac. Journ. **121**. 124. 1928.) A. MÜLLER.

R. Dubreuil, *Über die Bestimmung der Gesamtalkaloide in Chininrinden.* 2,5 g Rindenpulver (Sieb Nr. 15) im 150 ccm-Erlenmeyer aus Pyrexglas + 20 ccm 0,01-n. HCl 20 Min. auf sd. W. unter Umschütteln behandeln, abkühlen, 125 ccm eines Gemisches von 250 g Chlf. + 500 g Ä. zufügen, verkorken, kräftig schütteln, 3 ccm Natronlauge zufügen, wieder kräftig schütteln, dieses je 10 Min. wiederholen, nach 1 Stde. 2 g Tragantpulver zusetzen, schütteln, Tragant durch Umschwenken sammeln, nach 30 Min. 100 ccm durch Dekantieren in Scheidetrichter überführen, Ä.-Chlf.-Lsg. 2-mal mit je 4 ccm W. auswaschen. Dann mit 5 ccm 0,1-n. H_2SO_4 3-mal je 50-mal mit einigen Min. Unterbrechung ausschütteln, sauren Auszug in Pyrex-Erlenmeyer bringen, 2-mal mit je 5 ccm W. nachwaschen. Behandlung mit weiteren 5 ccm 0,1-n. H_2SO_4 u. W. wiederholen, darauf mit 3 ccm, dann mit 2 ccm (insgesamt 15 ccm). Jede Spur von Ä. u. Chlf. auf sd. W. verdampfen, Fl. (E_1) abkühlen. Mischung von 20 ccm KJ (5%) u. 20 ccm KJO_3 (5‰) bereiten, die sich durch einen Tropfen 0,1-n. H_2SO_4 deutlich gelb färben muß, 15 ccm neutrale 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. (= 15 ccm 0,1-n. H_2SO_4, jodometr. gemessen) zugeben. In dieses Gemisch (E_2) langsam nach Erkalten E_1 fließen lassen, umschwenken, 5 Min. stehen lassen, darauf 0,1-n. Jodlsg. bis zu plötzlichem Auftreten einer beständigen gelbbraunen Opalescenz (C ccm) zugeben. Menge der Gesamtalkaloide = 30,9 × 1,25 C. — Vergleichende Unterss. nach anderen Verff., die die Genauigkeit der beschriebenen Arbeitsweise dartun. (Bull. Sciences pharmacol. **35**. 635—42. Nov. 1928. Lyon, Société l'Air liquide.) GROSZFELD.

Erik Sadolin, *Untersuchungen über die Haltbarkeit von Cocain- und Pseudococain- (Psicain-) lösungen.* Zwei 1%ig. Cocain-HCl-Lsgg. in W. bzw. in 10^{-4} n. HCl werden bei 20° in Glasgefäßen unter Ausschluß von Licht aufbewahrt u. in längeren Zeitabständen (1 Monat) das Fortschreiten der Hydrolyse festgestellt. Dazu werden je 10 ccm alkalisiert, mit 10 ccm PAe. ausgeschüttelt u. die wss. Lsg. nach dem Ansäuern dest.; der gebildete Methylalkohol wird nach Zeisel bestimmt. Es ergibt sich, daß unter obigen Bedingungen nach einem Monat höchstens 10% hydrolysiert sind, u. daß im Laufe eines Jahres keine weitere Hydrolyse stattfindet. — Weitere Verss. beschäftigen sich mit der Hydrolyse von Cocain, sowie von Pseudococain (in Form der entsprechenden Menge Psicain) in wss. NaOH u. in $NaHCO_3$. Aus den tabellar. wiedergegebenen Resultaten geht hervor, daß Cocain stabiler als Pseudococain ist; in 0,1-n. NaOH wird Cocain in 9 Stdn., Pseudococain in 5 Stdn. vollständig hydrolysiert; in $NaHCO_3$ (1%ig. Lsg.) sind innerhalb der gleichen Zeiten 20 bzw. 30%, nach 1 Stde. 15 bzw. 20% gespalten. (Dansk Tidsskr. Farmaci **2**. 309—15. Dez. 1928. Kopenhagen, Univ.) W. Wolff.

J. S. Long and others, Qualitative analysis. New York: Prentice-Hall 1928. (193 S.) 8°. Lw. $ 2.25.

John C. Ware, Essentials of qualitative chemical analysis. New York: Wiley 1928. (363 S.) 8°. Lw. $ 3.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. H. M. Andreasen, *Zur Kenntnis des Mahlgutes. Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Verteilung der Stoffmenge auf die verschiedenen Korngrößen in zerkleinerten Produkten.* Betrachtungen über die allgemeinen Grundlagen für eine Charakterisierung eines zerkleinerten Prod. Krit. Besprechung der zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden. Mathemat. Festlegung einer Reihe von Begriffen zur Charakterisierung eines zerkleinerten Prod. Experimentelle Best. der Charakteristiken von *Feldspat, Flint, Glas, Ziegelsteinen, Baryt, Eisenglanz, Quarzsand*, die mittels verschiedener Maschinen zerkleinert worden waren. Ausarbeitung der Sieb-, Schlämm- u. Sedimentationsanalyse. (Kolloidchem. Beih. **27**. 349—58. 1/11. 1928. Kopenhagen, Königl. Techn. Hochschule.) Krüger.

A. Crone, *Ursachen und Bekämpfung der Rauch- und Rußbelästigungen.* Unter Ablehnung der Münchener Regelung, die Feuerungen dauernd zu überwachen, steht der Sachverständigenausschuß des Siedlungsverbandes Ruhrkohlenbezirk auf dem Standpunkt, durch richtige Anlagen u. durch Verwendung geeigneter Brennstoffe vorbeugend zu wirken, da eine dauernde Überwachung sich prakt. insbesondere beim Hausbrand u. Kleingewerbe als unmöglich herausstellt. Sollen in Zukunft gesetzliche Maßnahmen getroffen werden, so darf das Schwergewicht nicht auf die Bestrafung gelegt werden, sondern es muß eine gütliche Einw. auf die Übertreter der gesetzlichen Beststt. erstrebt werden. (Gesundheitsing. **51**. 753—57. 24/11. 1928. Essen-Ruhr.) Spl.

I. Barbaudy, Bases physico-chimiques de la distillation. Mémorial des sciences physiques. Fasc. 5. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (66 S.) Br.: 15 fr.

Grafes Handbuch der organischen Warenkunde mit Einschluß der mechanischen Technologie und technischen Warenprüfung. Hrsg. von **Victor Grafe**. In 5. Bdn. zu je 2 Halbbdn. Bd. 4, Halbbd. 2. Bd. 5. Halbbd 1. Stuttgart: E. C. Poeschel 1928. 4°.
4, 2. Konservierg. Kohle u. Erdöl. (XVI, 327 S.) Subskr.-Pr. M. 17.50; Lw. M. 20.—; als Einzelausg. mit Sondertitel, Subskr.-Pr. M. 19.50; Lw. M. 22.—. — 5, 1. Rohstoffe u. Waren aus d. Tierreiche: Ernährg. u. Nahrungsmittel, Knochen u. Leim, Häute u. Leder, Pelze u. Rauhwaren. (XVI, 514 S.) Subskr.-Pr. M. 27.—; Lw. M. 30.—; als Einzelausg. mit Sondertitel, Subskr.-Pr. M. 30.—; Lw. M. 33.—.

Arturo Molinari, Annuario dell' industria chimica e mineraria italiana 1928. Torino: Silvestrellic Cappelletto 1928. (295 S.) 16°. L. 25.—.

IV. Wasser; Abwasser.

Frank E. Hale, *Mangan im Wasser des Crotonwasserwerks der Stadt New York.* Infolge Aufwirbelung des Bodensatzes anläßlich Neufüllung des Croton-Staubeckens nach einer Ausbesserung der Staumauer traten rotbraune, stark Mn-haltige Verunreinigungen, bestehend aus Planktonlebewesen, im Leitungswasser auf. Als Gegenmittel

diente $CuSO_4$. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 661—70. Nov. 1928. Brooklyn, N. Y., Städt. Wasserwerke.) SPLITTGERBER.

Max Eule, *Die Entgasung von Wasser.* Nach längeren Darlegungen über die bisher gebräuchlichen Methoden der Entgasung von W. schildert Vf. unter Beigabe zahlreicher Abbildungen die drei auf dem Prinzip der Vakuumbehandlung in geschlossenen App. beruhenden *Aquapur-Entgasungsverff.*, nämlich A.-Wirbelstromverf., A.-Gegenstromverf. u. A.-Schleuderstromverf. (Gesundheitsing. **51**. 801—06. 15/12. 1928. Bremen.) SPLITTGERBER.

R. Wernicke und **F. Modern**, *Untersuchungen über die oligodynamische Wirkung des mit metallischem Silber behandelten destillierten Wassers.* (Vgl. WERNICKE, DORTGENBASCH u. DE LA BARRERA, C. **1927**. II. 116). Das oligodynam. akt. W. enthält in ionalem Zustand 0,0005 mg Ag pro ccm. Durch Elektrolyse wird es entaktiviert. Ag auf der Kathode nachweisbar. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1519—20. 16/11. 1928. Buenos-Aires, Bakter. Inst. d. Hygienedepart.) OPPENHEIMER.

Bureau of Mines, *Abstumpfung von saurem Grubenwasser.* Die Behandlung mit Kalkstein oder gebranntem Kalk ist das billigste u. zugleich unschädlichste Verf. zur Entsäuerung saurer Grubenwässer. (Journ. Franklin Inst. **206**. 705—07. Nov. 1928.) SPLITTGERBER.

Geo W. Burke, *Die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches.* Nach einer Schilderung der Ursachen für die zahlreichen Abweichungen bei der Oxydierbarkeitsbest. empfiehlt Vf. $^1/_2$-stdg. Kochdauer nach Zusatz der Permanganatlsg. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 677—83. Nov. 1928. Ames, Iowa, Staatl. Iowa-Inst.) SPLITTGERBER.

W. Plücker und **W. Bartels**, *Die Bestimmung der Keimzahl im Wasser.* Die Ergebnisse der die in Frage kommende Literatur ausführlich berücksichtigenden u. die prakt. Ausführung der Best. näher beschreibenden Arbeit werden auf Grund vergleichender Verss. mit verschiedenen Nährböden wie folgt zusammengefaßt: Der Nährboden von PRALL mit 5% Gelatine u. 0,75% Agar bietet gegenüber 10% Gelatine so erhebliche Vorteile, daß seine offizielle Zulassung gefordert wird. Als günstigster p_H-Wert erwies sich 7,0, Bebrütungszeit u. Temp. wie bisher. Empfehlung des automat. Zählapp. von BRUDNY, der mkr. Auszählung nach HESSE-NIEDNER. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**. 51—60. Juli/Aug. 1928. Solingen, Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

A. C. Janzig und **I. A. Montank**, *Die Ausschaltung von voraussichtlich falschen Ergebnissen.* Bact. coli entwickelt aus einer Lactosebouillonnährlsg. mit mehr als 7,5 p_H beinahe doppelt so viel Gas als aus einer Nährlsg. mit geringerem p_H; es empfiehlt sich eine andere Fassung der entsprechenden Untersuchungsmethode in den Standard Methods of U. S. A. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **20**. 684—95. Nov. 1928. Minneapolis, Minn., Columbia Heights Filtrationsanlage.) SPLITTGERBER.

M. Neisser, *Bemerkungen zu der Arbeit von W. Blumenberg: „Über den Indoltiter nach Gersbach zur Begutachtung von Wasserproben".* Gegenüber den Einwänden von BLUMENBERG (vgl. C. **1928**. II. 928) betont Vf., daß die Indolprobe zum Nachweis von fäkalen Verunreinigungen des W. zuverlässig genug ist u. ihre Anwendung in allen Fällen berechtigt erscheint, in denen es sich um eine an Ort u. Stelle vorzunehmende Vorprüfung handelt. Auch bei notwendigen wiederholten Unterss., besonders zum Nachweis erfolgreicher Entkeimung des W. hat die Rk. ihren Wert, ohne bei gutachtlicher Beurteilung die eingehende Unters. ersetzen zu können. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. **109**. 346—50. 7/11. 1928. Frankfurt a. M., Hyg. Inst.) SCHNITZER.

Christian Hülsmeyer, Düsseldorf, *Verfahren und Apparatur zur Wasserreinigung* unter Anwendung eines entoxydierenden Mittels, wie Fe_3O_4, Eisenhammerschlag etc., in fein verteilter Form, das von dem abfließenden W. durch Magnete zurückgehalten wird. Das W. wird z. B. mit dem freien Fe_3O_4 durch Düsen in einem zylindr. Rohr hochgeschleudert u. fällt als Regen in feiner Verteilung in dem Reiniger nieder. Dadurch findet eine innige Durchmischung u. Reinigung des W. von Luft, Gasen u. mineral. Stoffen statt. Im oberen Teil des Reinigers sind zur weiteren Reinigung noch einige Filterschichten von Stahlspänen etc. auf durchlöcherten Platten angeordnet. (**A. P. 1 683 780** vom 19/9. 1923, ausg. 11/9. 1928. D. Prior. 31/7. 1922.) M. F. MÜLLER.

Paul E. Leiss, Youngstown (Ohio), *Wasserenthärtung* mittels einer Mischung von *Bariumcarbonat* u. *Kalkhydrat* in W., wobei sich die Ba-Verb. mit den im W. enthaltenen Ca- u. Mg-Sulfaten umsetzt, die die dauernde Härte des W. erzeugen. Der Zusatz von Ca-Hydrat bewirkt eine schnellere u. vollständigere Umsetzung des Ba-

Salzes. Die Mischung wird vor dem Zusatz zu dem W. hergestellt. (A. P. 1 689 036 vom 1/11. 1923, ausg. 23/10. 1928.) M. F. Müller.

John M. Hopwood, Dormont Borough (Pennsylvanien), übert. von: **George W. Smith**, Pittsburgh, *Apparatur zur Destillation von hartem Wasser und Einrichtung zur Entfernung des Kesselsteins.* Während des Verdampfens des W. wird dieses ununterbrochen durch ein Kies- oder Schlackenfilter geleitet, um die flockigen u. schlammigen Verunreinigungen zu entfernen, während die harten Kesselsteinbildner gel. bleiben u. sich an den spiraligen Heizschlangen hauptsächlich als spröde, harte Schicht absetzen. Die Heizschlangen sind elast. u. lassen beim Gegenklopfen die Schicht abplatzen, die dann als lockere M. sich am Boden des Verdampfers ansammelt u. durch W. durch ein weites Rohr abgeführt wird. (A. P. 1 686 715 vom 17/7. 1924, ausg. 9/10. 1928.) M. F. Müller.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Carl Hahn**), *Verhüten des Ansetzens von Kesselstein unter Verwendung einer Wechselstromquelle*, die einpolig an den zu schützenden Behälter angeschlossen ist. (D. R. P. 468 392 Kl. 13b vom 12/12. 1925, ausg. 19/11. 1928.) M. F. Müller.

Travers-Lewis Process Corp., übert. von: **John T. Travers**, Columbus, Ohio, *Behandlung von Abwässern*, insbesondere den sauren Abwässern von Hüttenwerken usw., zwecks Entsäuerung u. Reinigung mittels $CaCO_3$, insbesondere in Form von porösen Stücken. Eine Abscheidung der als Verunreinigung vorhandenen Metallsalze in Form von Hydroxyden, insbesondere Fe-Hydroxyd, wird dabei durch Regelung der Einwirkungszeit u. Fl.-Geschwindigkeit vermieden. (A. PP. 1 685 300 vom 21/6. 1927, ausg. 25/9. 1928, 1 685 301 vom 9/7. 1928, ausg. 25/9. 1928.) M. F. Müller.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Ernst Jänecke, *Kurze Bemerkungen zu den letzten Äußerungen von Prof. Dr. Kühl über den Alit.* (Vgl. C. 1928. II. 2048.) Entgegen Kühl beharrt Vf. auf der Ansicht, daß es kein $3\,CaO \cdot SiO_2$ gibt u. daß $2\,CaO \cdot SiO_2$ u. der Jäneckeit fast ident. Gitterbau haben u. als Alit anzusprechen sind. (Zement 17. 1626—27. 8/11. 1928. Heidelberg.) Salmang.

Albert Hirt, *Die künstliche Trocknung der keramischen Erzeugnisse in einem kontinuierlichen Trockner.* Vf. beschreibt eine noch nicht ausgeführte Anlage, bei der durch doppelte Türen an beiden Enden u. in der Mitte des Trockenkanals 2 Räume geschaffen werden. Im ersten zirkuliert warme Luft, im zweiten ein anderer heißerer Luftstrom. (Céramique 31. 290—97. Nov. 1928.) Salmang.

Wolfgang Henze, *Türkisblaue Glasuren für Kunsttöpfereien.* Nach Besprechung der älteren Literatur gibt Vf. 14 Glasuren an, die CuO neben wechselnden Mengen anderer Glasurbildner enthalten u. die verschiedene Färbungen ergeben. (Keram. Rdsch. 36. 821—26. 1/11. 1928.) Salmang.

—, *Fabrikationsfehler bei ungefritteten Bleiglasuren.* Die verwendeten Mennige müssen frei von Schwerspat sein. Dieser verursacht auf der Glasurschmelze die Bldg. von Sulfatgalle. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 5. 603—04. 23/11. 1928.) Salmang.

F. W. Adams, *Die Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften von Gläsern und ihrer Eignung zur Verarbeitung in Maschinen.* Die Ann. geeigneter Gläser u. die Verarbeitungsbedingungen werden erörtert. (Journ. Soc. Glass Technol. 12. 114—19. Sept. 1928.) Salmang.

S. English, *Die Viscosität von Glas.* Füs die 3 Verarbeitungsbereiche der Läuterung, der Verarbeitung u. der Kühlung sollten auch 3 verschiedene Meßmethoden für die Viscosität gebraucht werden. Diese werden kurz geschildert. (Journ. Soc. Glass Technol. 12. 106—13. Sept. 1928.) Salmang.

I. Kitaigorodsky und **S. Rodin**, *Der Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Aluminiumoxyd im Glase.* Werte für die Wärmedehnung der Oxyde in den Gläsern sind von Winkelmann u. Schott u. von English u. Turner berechnet worden. Für SiO_2, MgO u. Al_2O_3 weichen die Angaben voneinander stark ab. Verff. machten deshalb Verss., die für Al_2O_3 den Wert 0,52 ergaben, entsprechend den Werten von English u. Turner. (Journ. Soc. Glass Technol. 12. Nr. 47. 164—69. Sept. 1928. Moskau, Inst. f. Silicatforschung.) Salmang.

F. H. Stang, *Die maschinelle Tafelglasfabrikation nach dem Fourcaultverfahren.* Schilderung der Verbreitung u. der wichtigen Patente über dieses Verf. (Keram. Rdsch. 36. 841—43. 8/11. 1928. Lahti, Finnland.) Salmang.

Egon Arnot, *Über Glaskühlöfen.* (Sprechsaal **61**. 924—27. 22/11. 1928.) Salm.

E. A. Coad Pryor, *Die Glaskühlung vom Standpunkte des Fabrikationsganges.* Die Notwendigkeiten der Temp.-Kontrolle, des Vermeidens von Zug u. bester Isolation werden begründet u. Zeichnungen guter Kühlöfen gegeben. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. T. 204—12. Sept. 1928. Charlton, United Glass Bottle Manufacturers.) Salm.

M. Flerow, *Über die Entstehung von Verziehungen und Rissen bei Porzellan.* Die Festigkeit von roher Kaolinmasse ist in Filterpreßkuchen parallel zur Kuchenfläche größer als bei geknetetem u. bei diesem größer als bei gegossenem Material. Die Teilchen scheinen sich immer parallel zur Basisfläche zu ordnen u. geringeren Zusammenhang zu haben, wenn dieses unmöglich ist. Gut geordnete Teilchen lassen sich schlechter abreiben als ungeordnete Teilchen. Die Teilchen ordnen sich beim Pressen von Porzellanmasse in derselben Weise an wie bei Kaolinkuchen. Aus Brennverss. solcher Massen schließt Vf., daß die Teilchen in ihrer Breite eine andere Schwindung haben als in ihrer Länge. Biegt man ein geformtes Kaolinstäbchen in der Mitte hin u. her, so wird es merklich bildsamer. Nach dem Brande hat das Stäbchen in der Mitte weniger Schwindung als an den Enden. An Verss. mit einer großen Masse-Knetmaschine konnte ermittelt werden, daß diese Maschine ungleichmäßig mischt, was sich durch Brennproben nach der oben beschriebenen Art leicht ermitteln ließ. Diese Unregelmäßigkeiten in der formfertigen M. sind die Ursache des Verziehens der daraus geformten Gegenstände beim Brennen. Erforschung des Verformungsvorganges u. Beeinflussung der Teilchenlagerung in der M. wird diese Fehler zu beheben lernen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **9**. 596—603. Nov. 1928. Moskau.) Salmang.

P. Thor, *Mißerfolge beim künstlichen Trocknen.* Man muß darauf achten, daß die Berechnung der Trocknung auf die Temp. der austretenden Luft, die als gesätt. angenommen wird, erfolgt. (Tonind.-Ztg. **52**. 1897—99. 24/11. 1928.) Salmang.

V. Busch, *Niederschlagsmittel für aufgeschlämmte Kaoline.* Frisches Kalkwasser, dessen Bereitung u. Anwendung geschildert wird, wird empfohlen, ferner Extrakt des billigen Carragheemooses. 1 kg Moos genügt für 400 cbm Schlämme. Ein so behandelter Kaolin hat den Nachteil, auf der Drehscheibe zu rutschen. Säuren sollten wegen der Rostbldg. vermieden werden. (Keram. Rdsch. **36**. 844. 8/11. 1928.) Salm.

Pierre Bremond, *Untersuchungen über die Verglasung und den Brand der eisenhaltigen Tone.* Der Verlauf der Verglasung von 3 Steinzeugtonen u. von 3 unreinen Sanden u. die Wrkg. von oxydierendem u. reduzierendem Feuer darauf wurde studiert. Reduzierendes Feuer fördert die Verglasung. Wäscht man den Sand aus den Rohstoffen aus, so ist die Verglasung stärker u. schneller. Die Ggw. von Quarz ist zur Regelung der Verglasung erwünscht. (Céramique **31**. 285—90. Nov. 1928.) Salmang.

W. Fischer, *Steinzeug als säurefester Werkstoff in der Emailindustrie.* Schilderung der Eigg. Empfehlung von Steinzeug mit dünner Salzglasurhaut, weil dicke Haut alkalireich u. l. ist. (Keram. Rdsch. **36**. 824—26. 1/11. 1928.) Salmang.

W. J. Rees, *Neuere Entwicklung der Fabrikation von feuerfesten Stoffen für die Glasindustrie.* (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. 120—22. Sept. 1928.) Salmang.

J. F. Hyslop, R. F. Proctor und **H. C. Biggs**, *Ausdehnung und Zugfestigkeitsversuche an feuerfesten Steinen für Glashütten.* Die verschiedensten Massen wurden untersucht u. die Wärmedehnung bis 1400° u. die Dehnung bei Belastung mit 0,5 kg je qcm. Das reichhaltige Zahlenmaterial muß im Original eingesehen werden. Al_2O_3 setzt die Temp. der Zerreißung stark herauf. Solche Massen haben bei scharfem Brand höhere Festigkeit als bei schwachem Brand. SiO_2-Zusatz übt wenig Einfluß aus. Fe_2O_3 setzt die Zerreißtemp. herab. Feines Magerungskorn verursacht höhere Festigkeit als grobes. Für feuerfeste Steine der Glasindustrie muß verlangt werden: niederer Flußmittelgeh., niedere Porosität, hoher Geh. an Mullit oder Korund u. guter Verband zwischen Bindeton u. Magerungsmittel oder zwischen Krystall u. Grundmasse. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. T 190—204. Sept. 1928. Wembley General Electr. Co.) Salm.

G. Gehlhoff, H. Kalsing, K. Litzow und **M. Thomas**, *Die Kennzeichen feuerfester Tone für die Glasindustrie.* Etwa 25 Massen wurden nach allen Richtungen hin untersucht. Bei der Biegefestigkeit wurden keine Gesetzmäßigkeiten beobachtet. Entsprechend dem Geh. an Al_2O_3 steigt die Dichtbrandtemp. bis über 1600°. Kegelschmelzpunkt u. Erweichungstemp. verhalten sich ähnlich, sind aber von den Flußmitteln abhängig. Der Erweichungsbeginn steigt mit besserem Vorbrand. Bei der Prüfung auf therm. Widerstandsfähigkeit zeigte sich, daß die Tempp., bei denen der Prüfkörper nach Abschrecken auf Zimmertemp. durch eine bestimmte Schlagarbeit zerstört wird, mit steigendem Al_2O_3-Geh. anwachsen. Dichte Steine sind gegen Soda, Erdalkalien,

PbO u. B_2O_3 entsprechend ihrem Al_2O_3-Geh. beständig. Porige Steine werden bei niederer Vorbrenntemp. u. hoher Porigkeit stärker angegriffen. Na_2SO_4 greift entsprechend dem Al_2O_3-Geh. an. Sand im Stein wirkt bis 1350° nicht ein. — Das chem. Verh. der Tone gegen Glasgemenge entspricht dem gegen Glasrohstoffe, desgleichen das Verh. der Tone gegen ruhendes Glas. Bei Mischungen verschlechtert ein geringer Tonzusatz die Güte eines guten Tones stark, dagegen muß einem schlechten Ton viel guter Ton zugesetzt werden, um ihn zu verbessern. Wachsende Porosität u. z. T. auch steigende Korngröße mindern die Erweichungstemp. u. die chem. Widerstandsfähigkeit. Feldspat mindert die chem. Widerstandsfähigkeit außer bei solchen Tonen, die sehr porös brennen. (Journ. Soc. Glass Technol. **12**. Nr. 47 213—79. Sept. 1928. Berlin u. Weißwasser, O.-L.) Salmang.

Hans Hirsch, *Beziehungen zwischen Festigkeit und Temperatur bei feuerfesten Baustoffen.* In einer hydraul. 10 t-Presse mit einschiebbarem Kohlegriesofen wurde die Festigkeit feuerfester Steine bei verschiedenen Tempp. bestimmt. Bei Schamottesteinen steigt die Festigkeit zu einem bei 1000—1200° liegenden Maximum an, dann erfolgt Rückgang derselben bis zur Erweichung. Dieses Maximum scheint mit dem Verh. der Glasphase im Stein zusammenzuhängen. Die verschiedenen Flußmittel beeinflussen die Festigkeit verschieden. Silica-, Magnesit- u. Tonerdesteine mit viel Fe_2O_3 u. TiO_2 haben bei Erhitzung gleichmäßigen Festigkeitsabfall. Die Art der Herst. u. des Brandes drücken sich in den Festigkeitskurven aus. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **9**. 577—96. Nov. 1928. Berlin.) Salmang.

H. B. Henderson und **J. H. Caldwell**, *Erhöhung der Feuerfestigkeit keramischer Massen durch unterbrochene Wärmebehandlung.* Die meisten gebrannten, natürlichen Tonmassen u. viele gebrannte synthet. hergestellten Massen sind durch die Wärmebehandlung feuerfester geworden, was wahrscheinlich auf die Bldg. von Al-Silicaten zurückzuführen ist. Der Urheber der Feuerfestigkeit ist in allen Fällen die Tonsubstanz, nicht aber andere Al-haltige Körper wie Feldspat usw. Diese Verbb. neigen nicht zur Ausscheidung feuerfester Krystalle. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 795—802. Nov. 1928. Columbus, Ohio, Standard Pyrometric Cone Co.) Salmang.

T. N. Mc Vay und **R. K. Hursh**, *Einige Wirkungen von Kohlenasche auf feuerfeste Steine.* Geprüft wurden Steine mit verschiedensten Gehh. an Tonerde u. Kieselsäure bei 1500 u. 1600° u. verschiedenen Versuchsdauern in einem Drehofen. Die Widerstandsfähigkeit feuerfester Steine gegen den Schlackenangriff beruht auf der Bldg. einer glasigen Haut auf den Steinen. Bei zu viel Glas wird der Stein zerstört. Bei hohen Tempp. ist die Haut dünn u. frei von Feldspat. Er tritt bei tieferen Tempp. bei dickerer Haut aber auf. Die auch bei hohen Tempp. porigen Diasporsteine lassen die Schlacke tief eindringen, bis sich die Glasschicht gebildet hat. Solche Steine haben nie doppelte Schlackenhaut, wohl andere Steine bei langsamer Erhitzung auf 1600°. Verschiedene Aschen, Tempp. u. Zeiten ergaben dasselbe Bild. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 868—73. Nov. 1928. Univ. of Illinois.) Salmang.

G. Linde, *Schutzanstrich für Schamottemauerwerk.* Vf. empfiehlt einen Schutzanstrich mit „Pyroment". Dies ist ein Tonpräparat mit etwa 1700° F., das aber bereits bei 700° eine feste Schicht auf dem Stein bildet. Diese wird bei 1400° prakt. porenfrei. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **72**. 1740. 1/12. 1928. Bad Schwartau.) Salmang.

Adolf Spengel, *Vorgänge beim Zerfall von Drehrohrofenklinkern durch lange Lagerung.* Lange Klinkerlagerung fördert die Mahlfähigkeit, aber auch chem. Zerfall. Zerfallender Klinker gibt verschiedene Korngrößen mit verschiedener Zus. (Tonind.-Ztg. **52**. 1939—40. 1/12. 1928.) Salmang.

Max Gensbaur, *Die Wechselerhärtung der Portlandzemente.* Die gemischte Lagerung beruht auf der Kalkbindung durch Luft-CO_2, die neben der Abbindung in W. notwendig ist. (Tonind.-Ztg. **52**. 1976—77. 8/12. 1928. Kladno.) Salmang.

Shoichiro Nagai, *Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Zementmörtelfestigkeit bei gemischter Erhärtung.* I. Die Unterschiede zwischen W.-Lagerung u. gemischter Lagerung in bezug auf Zugfestigkeit u. Druckfestigkeit sind von der chem. Zus. der Zemente abhängig. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 200 B. Sept. Tokyo, Univ.) Salmang.

A. F. Roscher Lund, *Der Einfluß der Erhärtungstemperatur auf die Mörtelfestigkeit eines Tonerdezementes.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 1999.) Eine plast. Mischung ergab bei Verss. von 1—95° die beste Erhärtung bei 16°. Kältere Tempp. minderten die Festigkeit stärker als höhere Tempp. Die Nacherhärtung ist bei Abbindung bei hohen Tempp. fast vernichtet. Die Wrkg. hoher Erhärtungstemp. auf Tonerdezement

beruht auf vergröberndem Einfluß auf das Zementgefüge. Zugleich tritt Quellneigung auf, die die Dichtigkeit verringert. (Zement **17**. 1690—92. 1725—29. 29/11. 1928. Trondhjem, Techn. Hochschule.) Salmang.

Richard Grün, *Die Verwendung schwedischer Hochofenschlacken zur Zementfabrikation.* Eine Unters. der Möglichkeiten zur Darst. von Zementen unter Verwendung schwed. Hochofenschlacken. — Es wird gezeigt, daß sich Holzkohlenhochofenschlacke durch Anreicherung mit Tonerde u. Kalk in eine bas. Hochofenschlacke verwandeln läßt, die vorteilhaft zur Herst. von Hüttenzement dienen kann. Die hydraul. Eigg. der nicht angereicherten Schlacke werden untersucht, wobei sich ergibt, daß dieselben verhältnismäßig gering sind, aber immerhin zur Fabrikation von *Eisenportlandzement* genügen. Ebenso ist ein Vermahlen der unveränderten Schlacke zu einem künstlichen Puzzuolan möglich, der wie Traß zur Erhöhung der Salzwasserbeständigkeit von Portlandzement oder zur Gewinnung von Traßkalkbruch verwendet wird. — Schwed. Kokshochofenschlacke hat bedeutende hydraul. Eigg. u. gibt einen guten Hochofenzement, wobei die zu seiner Herst. erforderlichen Klinker aus der Schlacke selbst bereitet werden können. (Teknisk Tidskr. **58**. 436—43. 24/11. 1928. Düsseldorf, Forsch.-Inst. d. Hüttenzementind.) W. Wolff.

Wernekke, *Sägemehl-Mörtel.* Beton mit Sägemehl neigt zur W.-Aufnahme u. deren Nachteilen. In England hat man mit $CaCl_2$-Zusatz gute Erfahrungen gemacht. (Tonind.-Ztg. **52**. 1964. 5/12. 1928.) Salmang.

P. Mecke, *Die chemische Einwirkung von Kalk auf Si-Stoff und Traß.* Die Best. der sodal. SiO_2 ist unvollkommen. Vf. schlägt vor, sie mit Barytwasser zu bestimmen, u. gibt ein Titrationsverf. an. Die Temp.-Erhöhung, die bei Mischung von Si-Stoff u. Kalk entsteht, wird gemessen u. die Löslichkeit in HCl bestimmt. Die auf nassem Wege gebildeten Silicate werden durch CO_2 zersetzt, ebenso die Ca- u. Ba-Verbb. des Si-Stoffs. Die bei Behandlung gebundene freie SiO_2 wird also nach dem Abbinden wieder frei. Auch Sodalsg. löst die gebundene SiO_2 aus den Silicaten. (Tonind.-Ztg. **52**. 1498—99. 1517—19. 12/9. 1928.) Salmang.

Wernekke, *Nachbehandlung von Beton ohne Wasser.* Die wünschenswerte Erhärtung ohne Zusatz von W. zum abbindenden Beton kann nach Hunt durch einen Überzug von Asphalt erzielt werden, der die Verdunstung hindert. Die Festigkeit des Betons wird dabei um 8,5% gesteigert. (Tonind.-Ztg. **52**. 1883—84. 21/11. 1928.) Salmang.

Rud. Grimm-Göschwitz, *Wärmemessung und Wasserdichte bei Beton.* Die Temp.-Erhöhung eines abbindenden Mörtels wurde in einem calorimeterähnlichen Gefäß mittels eines Thermometers gemessen. Die W.-Dichte von Beton wird mittels einer einfachen Druckapparatur mit Gummidichtung geprüft. (Zement **17**. 1723—25. 29/11. 1928.) Salmang.

W. Fischer, *Zur Frage der Temperaturmessung mit optischen Pyrometern.* Besprechung von Meßfehlern. (Tonind.-Ztg. **52**. 1975—76. 8/12. 1928. Berlin.) Salmang.

W. Tschaplin und **T. Maximow**, *Die Wärmeleitfähigkeit von Baustoffen und Isoliermaterial.* Ausführliche Übersicht der bisher angewandten Methoden zur Messung der *therm. Leitfähigkeit* von *Baustoffen* u. *Isoliermassen* nebst Diskussion der Fehlerquellen. Anschließend eine tabellar. Zusammenstellung aller bekannt gewordenen Leitfähigkeitszahlen von ca. 250 gewöhnlichen u. feuerfesten Baustoffen u. Isoliermaterialien. (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] **1925**. 11 [13]. 28—66. Moskau, Wärmetechn. Inst., Lab. für Heizung u. Ventilat.) Röll.

Paul J. Siegel, *Eine Untersuchung über die Hydrometermethode zur Bestimmung des Kolloidgehaltes.* An einem Bentonit u. einem Floridakaolin konnte gezeigt werden, daß man den Kolloidgeh. nicht nach dieser Methode bestimmen kann. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 851—53. Nov. 1928. Ames, Jowa, College.) Salmang.

Wilbur F. Fischer, *Bemerkungen über die Kallauner- und die Segermethode der rationellen Analyse.* Beide Methoden wurden an einem Kaolin u. einem Bindeton vorgenommen. Durch die Kallauner-Methode werden keine Werte von 100% erreicht, weil die Lsg. der Al_2O_3 auch die l. Salze von K, Na, Ca u. Mg enthält. Erhöhung der Konz. der lösenden Säure beim Kallauner-Prozeß hat keinen Zweck. Obwohl er ungenau ist, muß er der Seger-Methode vorgezogen werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 842—44. Nov. 1928. Ames, Jowa, Jowa State College.) Salm.

Herbert Insley, *Das petrographische Mikroskop als Instrument der Glastechnologen.* Beschreibung des Mk. u. seiner Anwendung. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 812—28. Nov. 1928. Bureau of Standards.) Salmang.

R. L. Hallows, *Mennige für den Glasschmelzer. Ihre Herstellung und ihre Analysenmethoden.* Mitteilungen über die Entdeckung u. Herst. im Altertum u. der modernen Herst. aus reinstem Pb über PbO. Es wird dann ein An.-Gang angegeben zur Best. von aq, Pb_3O_4, PbO_2, Cu, Fe u. metall. Pb. (Glass Ind. **9**. 269—71. Dez. 1928. Joplin, Missouri, Eagle Picher Lead Co.) Salmang.

Wilhelm Schaper, *Die Qualitätsbestimmung von Gips.* Man rührt etwas Gips in viel W. ein, gießt das überstehende W. ab u. gießt den Brei auf eine Glasplatte. Drehofengips wird flach, Kesselgips wird in der Mitte erhöht. Der im Glase verbleibende Rest wird umgeschwenkt. Gut gebrannter Gips erhärtet ohne Risse. Richtig gebrannte Schnellgipse, mit dem Maximum an W. versetzt, brauchen nur wenig u. langsam umgerührt zu werden, um glatte Kuchenproben zu ergeben. Geringwertige Gipse sättigen sich ungleichmäßig, also knotig, müssen also stark umgerührt werden. Jeder Rohstoff hat andere Brenntempp. Zahnarztgips muß 15—20° höher gebrannt werden als Formgips. (Tonind.-Ztg. **52**. 1923—24. 28/11. 1928.) Salmang.

W. N. Harrison und **G. T. Thaler**, *Eine Prüfmethode über die Adhäsion von glasiger Email auf Metall.* 2 Emailstreifen werden im Ofen aufeinandergepreßt u. in einem anderen Ofen von oberhalb 500° herab erkalten gelassen. Dann werden sie so in eine Zerreißmaschine hineingespannt, daß jeder Streifen einzeln gefaßt wird. Obwohl die Probe roh ist, gibt sie genügend prakt. Anhalt. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 803—11. Nov. 1928. Bureau of Standards.) Salmang.

P. Gilard, *Die gebräuchlichen feuerfesten Baustoffe im Hüttenwesen: Eigenschaften und Prüfung.* Vf. bespricht die Silica-, Schamotte-, Magnesit-, Bauxit-, Dolomit,-Chromit-, Zirkon- u. Kohlenstoffsteine, ihre Feuerfestigkeit, mechan. Widerstand, Gasdurchlässigkeit, Ausdehnung, Nachwachsen, Leitfähigkeit für Wärme u. Strom, Zerreiblichkeit, Splitterung, Verschlackung, Abrieb u. Zerstörung durch C-haltige Gase. Die bekannten Prüfmethoden werden besprochen. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] **20**. 170—202. 15/11. 1928. Val St. Lambert, Belg.) Salmang.

W. Raymond Kerr und **Edgar B. Read**, *Bestimmung von Eisenoxyd und Titansäure in feuerfesten Tonprodukten.* Vff. schlagen vor, die Probe in HF u. H_2SO_4 zu lösen. Ein Rückstand wird in HCl gelöst u. Fe, Al u. Ti mit NH_3 gefällt. Der Nd. wird erst mit $KHSO_4$ geschmolzen, in H_2SO_4 gelöst, mit Zn reduziert u. mit $KMnO_4$ titriert. Ti wird in einem aliquoten Teil der Lsg. titriert. Ein erprobter An.-Gang wird angegeben. Die Genauigkeit ist so groß wie bei den herkömmlichen Ann., der Zeitverbrauch ist geringer. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 845—50. Nov. 1928. Pittsburgh, Pa., Mellon Institute.) Salmang.

Hirsch, *Die Bedeutung des Brenngrades von tonigen feuerfesten Stoffen für die Druckerweichungsprüfung.* Wenn der Stein im vorliegenden Zustand beurteilt werden soll, so kann man ihn ohne Vorbehandlung drücken. Soll er seine Eignung im Industrieofen zeigen, so muß man ihn auf 1400° vorbrennen. (Tonind.-Ztg. **52**. 1899. 24/11. 1928. Berlin, Chem. Lab. f. Tonindustrie.) Salmang.

Sandford S. Cole, *Änderungen der Segerkegelwerte von Silicamörteln und feuerfesten Tonen.* Die zu prüfenden Proben wurden in verschiedenen Korngrößen u. mit verschiedener Wärmevergangenheit geprüft. Dabei wurden bei verschiedenen Proben Unterschiede von $1^1/_2$—2 Kegeln gefunden. (Journ. Amer. ceram. Soc. **11**. 854—57. Nov. 1928. Pittsburgh, Pa., Mellon-Inst.) Salmang.

Établissements Rouchaud et Lamassiaude, Frankreich, *Abtrennung fester Stoffe aus Flüssigkeiten, die sie in Suspensionen enthalten, z. B. Emaillen.* Die fl. M. wird auf einer porösen Platte mit einer Fl. unter Druck behandelt. (**F. P. 646 230** vom 10/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) Kausch.

Carborundum Co., Niagara Falls, New York, übert. von: **Ralph B. Manley**, Newark, New Jersey, *Herstellung von Smirgelpapier oder -leinen* unter Anwendung von künstlichen Tonerdeschleifmitteln, wie Carborundum etc., die durch Schmelzen von Bauxit erhalten werden u. ca. 90% Al_2O_3 enthalten. Das Schleifmittel wird auf das mit Leim bestrichene Band derart verteilt, daß nur 25 bis 75% der Oberfläche bedeckt sind, damit das Schleifgut sich in den Zwischenräumen ansammeln kann. (**A. P. 1 683 623**, vom 18/8. 1924, ausg. 11/9. 1928.) M. F. Müller.

Carl Benedicks, Stockholm, *Befreiung geschmolzener Massen von darin befindlichen Gasen.* Man rührt diese Massen (z. B. geschmolzenes *Glas*) mit einem erhitzten Körper,

dessen Temp. höher als die der geschmolzenen Massen ist. (**A. P. 1 691 458** vom 29/1. 1925, ausg. 13/11. 1928. Schwed. Prior. 2/7. 1924.) KAUSCH.

Fred M. Locke und **Fred J. Locke**, Victor, V. St. A., *Gläser.* Die Gläser besitzen einen hohen Geh. an Al_2O_3, einen geringen Geh. an SiO_2, enthalten ein Erdalkalioxyd u. sind prakt. frei von Alkali. (**Can. P. 266 617** vom 25/11. 1925, ausg. 14/12. 1926.) KÜHLING.

Soc. d'Étude des Verres et Glaces de Sûreté, übert. von: **J. Duclaux**, Paris, *Verbundglas.* Die zu verbindenden Glasplatten werden mit einer Gelatineschicht bedeckt u. diese Schicht durch Behandeln mit einer wasserbindenden organ. Fl. getrocknet. Zwecks Verbesserung der Klebfähigkeit kann in der aufzubringenden Gelatine eine Lsg. von Nitrocellulose, eines anderen Celluloseesters, eines Celluloseäthers, eines wasserunl. Harzes, Wachses, Balsams o. dgl. emulgiert oder ihr die wss. Lsg. eines Lösungsm. für Celluloid oder Celluloseacetat zugesetzt werden, welche zwischen den mit Gelatine bedeckten Glasplatten angeordnet werden sollen. An Stelle der Glasplatten kann man auch die Celluloid- oder Celluloseacetatseele mit Gelatine überziehen, der eine Fl. zugesetzt ist, welche sowohl Celluloseester wie Gelatine löst oder emulgiert. (**E. P. 296 026** vom 21/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 23/8. 1927.) KÜHL.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **B. F. Niedergesäß**, Lynn, V. St. A., *Quarzglasgegenstände.* Gepulverte SiO_2 wird bei Tempp., bei denen SiO_2 schm., gegen eine ebenfalls hoch erhitzte Tragfläche geschleudert, wobei sich ein klar durchsichtiger Belag bildet. Z. B. wird eine Tragfläche aus undurchsichtigem Quarzglas auf etwa 800° erhitzt u. Quarzpulver mittels eines Knallglasgebläses aufgeschleudert. (**E. P. 296 059** vom 22/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 24/8. 1927.) KÜHLING.

C. S. Johnson, Champaign, V. St. A., *Mörtel.* Eine Mischvorr. für W. u. Sand ist mit einer Wägevorr. versehen. In ihr wird die zur Mörtelbldg. erforderliche Menge Sand mit der nötigen Menge W. gemischt. Überschüssiges W. fließt durch einen Überlauf ab. (**E. P. 295 894** vom 9/1. 1928, ausg. 13/9. 1928.) KÜHLING.

Robert Caccia, Windhuk, Südwestafrika, *Mörtel- oder Kunststeinmasse, bestehend aus Kalk, Sand und Schwefelsäure.* (**D. R. P. 468 778** Kl. 80b vom 14/7. 1923, ausg. 17/11. 1928. — C. **1925**. I. 888.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Auskleideplatten oder Steine aus geglühten Siliciumkittmassen.* Weiterbildung des Verf. des D. R. P. 462 052, dad. gek., daß die nach diesem Verf. hergestellten Auskleideplatten oder Steine nach Verfestigung vor Verwendung geglüht werden. (**D. R. P. 469 169** Kl. 12f vom 23/7. 1927, ausg. 30/11. 1928. **Zus. zu D. R. P. 462 052; C. 1928. II. 1964.**) KAUSCH.

Frederick Morton, Huddersfield, England, *Herstellung von Pflasterblöcken.* (**D. R. P. 468 873** Kl. 80 b vom 8/4. 1927, ausg. 24/11. 1928. E. Prior. 20/4. 1926. — C. **1927**. I. 1058.) KÜHLING.

Sven Michelsen, Witkowitz, *Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Schlacken.* (**D. R. P. 467 829** Kl. 80b vom 14/3. 1926, ausg. 31/10. 1928. — C. **1927**. II. 624.) KÜH.

Harvey Elmer Manning, Little Rock, V. St. A., *Geformte Massen.* Kaolin u. MgO werden innig gemischt, die Mischung mit h. verdünnter HNO_3-HCl zu einem dünnen Brei angerührt, dieser in Formen gegossen u. im Vakuum abbinden gelassen. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch Festigkeit u. Leichtigkeit aus. (**A. P. 1 690 305** vom 12/4. 1927, ausg. 6/11. 1928.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. v. Rathlef, *Wie lassen sich die Stickstoffverluste beim Ausfahren des Stallmistes vermeiden? und verwandte Düngungsfragen.* Vf. referiert über Aufsätze von AAGAARD-Tuno, JENSEN-Haslev, KARSTEN IVERSEN, THOMSEN-Hjarup u. BERTEL BJERRE-Goldagger (Vort Landbrug **1927**. Nr. 44. **1927**. Nr. 5. 6. 8. 9. 10), die sich gegen die Unsitte, Stallmist lange auf dem Felde liegen zu lassen, wenden. So ergab z. B. eine Verzögerung der Einpflügens von Stallmist um 4 Tage bei Rüben solche Mindererträge, daß die Ernte einer derart behandelten Parzelle noch um 8 dz pro ha niedriger ausfiel als die einer Vergleichsparzelle mit nur der halben Düngungsmenge bei unverzüglicher Unterbringung. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 1028—29. 15/11. 1928. Halle a. S.) TRÉNEL.

A. Jacob, *Der Einfluß der Düngung auf die Qualität der Ernte.* Vf. bespricht die neueren Veröffentlichungen über den Einfluß der Düngung auf die Qualität von

Getreide u. Hackfrüchten. Für die Qualität des Getreides ist ganz besonders das K von ausschlaggebender Bedeutung. Eine intensive K_2O-Düngung erhöht den Wert der Gerste als Brauware, weil sie bessere Malzausbeuten ergibt. Backfähigkeit, Eiweiß- u. Stärkegeh. von Weizen werden durch K günstig beeinflußt, ebenso die Saatgut-eigg., Lagerfestigkeit u. Halmquerschnitt des Getreides. Bei Kartoffeln kann durch KCl-Düngung der Stärkegeh. herabgesetzt werden. Diesen schädlichen Einfluß kann man durch Anwendung von schwefelsauren K-Salzen vermeiden. Für den Zuckergeh. der Zuckerrübe ist ganz besonders die P_2O_5 von Bedeutung. Der Zuckerrübe ist es gleichgültig, in welcher Form ihr das K geboten wird. Durch Volldüngung mit starken N-Gaben u. ganz besonders durch Kalkung läßt sich der Nährwert von Heu erheblich steigern. K beeinflußt insbesondere die Brennbarkeit von Tabak im günstigen Sinne, durch K_2SO_4 werden die Tabakblätter länger, feiner u. heller. Die Eigg. des Weines u. der Nesselfaser werden durch K günstig beeinflußt, ebenso Gemüse. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3.** 1057—65. 1/12. 1928. Berlin.) Trénel.

Ekkehard Hauer, *Überprüfung der Keimpflanzenmethode nach Neubauer.* Vf. berichtet über einige Resultate von Bodenunterss. aus Graz nach Neubauer, Mitscherlich u. Lemmermann. Die Ergebnisse stimmen hinsichtlich des K-Bedarfs gut, hinsichtlich P_2O_5 nicht ganz so gut überein, so daß die Neubauer-Methode für die Praxis empfohlen werden kann. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3.** 1086—89. 1/12. 1928. Grottenhof bei Graz.) Trénel.

H. Niklas und **W. Schropp**, *Die Lysimeteranlage des Agrikulturchemischen Instituts der Hochschule Weihenstephan.* Vff. beschreiben die neu erbaute Lysimeteranlage ihres Instituts. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3.** 1017—19. 15/11. 1928.) Trénel.

L. Martinozzi, *Über die Messung des Reflexionsvermögens des Bodens mit dem Photometer von Richardson.* Die Messung des Reflexionsvermögens des Bodens mit dem Richardson-Photometer ist nicht zuverlässig. Es werden Vergleichsmessungen zweier fester Körper vorgeschlagen. (Nuovo Cimento **5.** 318—25. Okt. 1928. Rom, Ufficio Presagi.) R. K. Müller.

A. Demolon, *Die Kolloide und die Fruchtbarkeit der Böden.* Die anorgan. u. organ. Kolloide des *Bodens*, ihr Verh. zu W., ihr Adsorptionsvermögen u. ihre Bedeutung für die Rk. des Bodens werden besprochen. (Rev. gén. Sciences pures appl. **39.** 604—12. 15/11. 1928. Ministère de l'Agriculture.) Krüger.

J. Arthur Harris, *Über die mögliche Beziehung des Salzgehalts des Bodens zum Wachstum der Baumwolle.* Der Elektrolytgeh. der Bodenlsg. wird konduktometr. gemessen. In salzreichen Böden wurde ein besserer Saatenstand beobachtet. (Journ. agricult. Res. **37.** 213—31. 1928. Univ. Minnesota.) Trénel.

E. S. Haber, *Der Einfluß der Bodenreaktion auf den durch Elektrodialyse bestimmbaren Elektrolytgehalt der Tomate.* Vf. hat Tomaten auf Böden mit alkal., neutraler u. saurer Rk. — p_H 8,5—9, p_H 6,5—7, p_H 4,0—4,5 — kultiviert u. die lufttrockenen Wurzeln, Stengel, Blätter in feingemahlenem, gesiebten Zustande u. frisch geerntete reife u. grüne Früchte der Elektrodialyse unterworfen; Elektroden Platin, Diaphragmen aus Pergamentpapier, Potentialdifferenz 82—110 Volt. Die in den Elektrodenkammern überführten Säuren bzw. Basen wurden durch Titration bestimmt. Bei den reifen Früchten zeigte sich kein Einfluß der Bodenrk., bei den grünen Früchten, Wurzeln, Stengeln u. Blättern war die Bodenrk. von Einfluß; die auf saurem Boden gezogenen Tomaten enthielten z. B. 8% mehr Säure als die des neutralen Bodens. Die Blätter haben den größten Elektrolytgeh., Wurzeln u. Früchte den kleinsten. (Journ. agricult. Res. **37.** 101—14. 1928. Jowa State Coll.) Trénel.

W. von Brehmer, *Die Einwirkung der Anionen der Kalisalze auf Kartoffelstauden und die Beeinflussung des Bodens durch die Wurzeltätigkeit der Pflanze.* Vf. untersucht in Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. **1927.** I. 345) den Einfluß von KCl, K_2SO_4, KNO_3 u. K_2HPO_4 auf das Wachstum der Kartoffel in Sand-Torfmullkulturen. Die Grunddüngung bestand aus 10 g NH_4NO_3, 4 g $MgSO_4$, 5 g $CaHPO_4$, 0,2 g $Fe_2(SO_4)_3$ u. 0,5 g NaCl. Durch Zusatz von $KHSO_4$ wurde die Nährlsg. auf p_H 4,0 eingestellt. Die Bodenrk. wurde an Proben aus der oberen Schicht der Töpfe u. solchen des Untergrundes durchgeführt unter Verwendung des „Azidimeters" nach Trénel. Durch das Wachstum wurde die Bodenrk. nach der neutralen Seite verschoben. Mit fortschreitendem Pflanzenwachstum fällt der p_H von 4,0 bis 7,3. Der Untergrund ist immer stärker sauer als die Krume. In der „Chlor- u. Sulfatreihe" läuft die p_H-Kurve mit der Staudenhöhe annähernd parallel. Optimale Entw. der Kartoffel liegt bei

den verschiedenen Kalisalzen zwischen p_H 5,9 bis 6,5. Vf. betont, daß bei allen Vegetationsverss. die Bodenrk. eine wesentliche Rolle spielt. Aus den Verss. geht hervor, daß die Pflanze die Rk. ihrer Vegetationsbasis so zu gestalten bemüht ist, wie es ihrem Leben am zuträglichsten ist. (Ernährung d. Pflanze **24**. 393—97. 1/11. 1928. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwiss.) TRÉNEL.

H. Kappen, *Der Sättigungszustand des Bodens und seine Bestimmung.* Krit. Besprechung der Methoden zur Best. des Sättigungszustandes nach GANSSEN, HISSINK, GEHRING, KELLEY, GEDROIZ, BOBKO-ASKENASI. Da die genannten Methoden in ihren Resultaten nicht übereinstimmen u. außerdem wenig expeditiv sind, hat Vf. die Methode von DAIKUHARA mit der von HISSINK in Beziehung gebracht u. gefunden, daß man den y_1-Wert DAIKUHARAs etwa mit dem Faktor 2,5 multiplizieren muß, um das austauschbare Ca nach HISSINK zu erhalten. Vf. hat ferner die von GEDROIZ benutzte Salzsäuremethode vereinfacht. 50 g Boden werden mit 250 ccm 0,1-n. HCl 1 Stde. lang geschüttelt, nach 24 Stdn. wird abfiltriert u. die HCl zurücktitriert. Die mit dieser vom Vf. sogenannten „absoluten Neutralisation" erhaltenen Werte werden mit denen nach BOBKO u. ASKENASI verglichen u. befriedigende Übereinstimmung festgestellt. Bei stark sauren Böden wird erst dann Übereinstimmung erzielt, wenn man die $H^{\cdot}$ bzw. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ von der Menge des aufgenommenen Ba abzieht. Vf. schlägt vor, den Wert $T - S$ HISSINKs durch elektrometr. Titration mit Kalkwasser bis p_H 8,5, u. den Wert S durch die „absolute Neutralisation" zu bestimmen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 1009—14. 15/11. 1928. Ldw. Hochschule Univ. Bonn-Poppelsdorf.) TRÉNEL.

Opitz und **Rathsack**, *Beitrag zur Untersuchung des Nährstoffgehaltes von Ackerböden nach dem Verfahren Mitscherlichs.* Vff. bestätigen den Wert des Wirkungsfaktors für N in Form von schwefelsaurem Ammoniak; er wird von ihnen zu 0,127 berechnet. Für Körner ist er etwas kleiner als für Stroherträge. Der Wirkungsfaktor für N in Form von $(NH_4)NO_3$ ist größer (0,54). Er ändert sich außerdem durch P_2O_5-Düngung; er wird mit steigenden P_2O_5-Gaben kleiner. Die Übereinstimmung der Ergebnisse des Feldvers. mit denen des Gefäßvers. ist unbefriedigend. In der Regel ergab der Feldvers. einen größeren Nährstoffvorrat. Die Unstimmigkeiten führen Vff. auf Fehlerquellen des Feldvers. zurück. Die Resultate aus den Feldverss. sind 3—4-mal unsicherer als die der Gefäßverss. Die Annahme MITSCHERLICHs, daß sich das *b* des Gefäßvers. zum Feldvers. wie 1 : 0,5 verhält, konnte nicht bestätigt werden. Auch exakte Feldverss. scheinen sich für die mathemat. Auswertung nach MITSCHERLICH nicht zu eignen. Durch Vorfrucht u. Gründüngung dem Boden zugeführter N wird von der Methode MITSCHERLICHs nicht erfaßt, wahrscheinlich wegen zu großer W.-Sättigung des Bodens. Vff. bezweifeln die Brauchbarkeit des Gefäßvers. für die Lsg. der N-Frage, weil der aus ihm berechnete Bodenvorrat kleiner ist als der tatsächliche Nährstoffentzug auf dem Felde ohne Stickstoffdüngung. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. 321—48. 1928. Berlin, Ldw. Hochsch.) TRÉNEL.

Richard Henry Morris, Philadelphia, *Düngemittel.* Mischungen, welche zu 20 Teilen aus alkal., ein Desinfektionsmittel enthaltendem Torf u. zu 80 Teilen aus Stroh u. Pferdedünger bestehen, werden in feuchtem Zustand u. bei gewöhnlicher Temp. 3 Monate lang als Boden von Frühbeetkulturen gebraucht. Nach dieser Zeit wird die M. in Schneidevorr. zerkleinert. Sie bildet dann einen guten Kopfdünger für Grasflächen u. dgl. (**A. P. 1 691 077** vom 20/8. 1925, ausg. 13/11. 1928.) KÜHL.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Düngemittel.* (**Holl. PP. 17 968** vom 11/5. 1925, ausg. 16/4. 1928. — C. **1926**. I. 1023 [E. P. 235860] u. **17 969** vom 11/5. 1925, ausg. 16/4. 1928. — C. **1926**. I. 1023 [E. P. 237875].) KÜHLING.

Agricultural Development Co. (Pyrford) Ltd., London, *Herstellung von stickstoffhaltigen Düngemitteln.* (**D. R. P. 467 850** Kl. 16 vom 20/4. 1924, ausg. 1/11. 1928. E. Prior. 23/4. 1923. — C. **1925**. I. 280 [E. P. 219 384].) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Bernhard Osann, *Die Hochöfenvorgänge im Lichte der Sinterung und der Kohlenstoffausscheidung.* (Stahl u. Eisen **48**. 1402—03. 4/10. 1928. — C. **1928**. II. 2675.) SCHULZ.

Helmut Weiß, *Beitrag zur Frage der Citronensäurelöslichkeit und Härte der Thomasschlacke.* (Stahl u. Eisen **48**. 1403—04. 4/10. 1928. — C. **1928**. II. 2590.) SCHULZ.

E. Marke, *Der Einfluß des Kaltwalzens und Glühens bei verschiedenen Temperaturen auf die Festigkeitseigenschaften und das Gefüge von Qualitätsfeinblechen.* (Stahl u. Eisen **48**. 1404—05. 4/10. 1928. — C. **1928**. II. 2679.) SCHULZ.

Anton Pomp, *Vergleichende Untersuchungen über die Festigkeitseigenschaften von Stahlguß bei erhöhten Temperaturen.* Nach den bereits früher vom Vf. veröffentlichten Verff. (vgl. C. **1928**. I. 1704) wurden 12 verschiedene Stahlgußsorten, u. zwar unlegierte verschiedener Festigkeit u. Zus. aus dem SIEMENS-MARTIN-Ofen, der Bessemer Birne u. dem Elektroofen sowie 2 Si-legierte u. 2 Ni-legierte auf ihre Festigkeitseigg. innerhalb des Temp.-Bereichs von 20—500° untersucht. Die Elastizitäts- u. 0,2-Dehngrenze hängt bei höheren Prüftempp. ebenso wie bei Raumtemp. stark von der chem. Zus. ab, ohne daß aber bestimmte Gleichmäßigkeiten sich ergaben. Ähnlich ist die Abhängigkeit der Streckgrenze, die aber durch höheren C-Geh. sowie durch höheren Mn- u. Si-Geh. deutlich erhöht wird. Untersucht wurde auch der Einfluß der Probeform u. der Lage der Probe im Gußstück auf die Ergebnisse der Kerbschlagprüfung. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **48**. 1321—30. 20/9. 1928. Düsseldorf.) SCHULZ.

Jacques S. Negru, *Über die Industrie der Metalle der Platingruppe.* Kurzer Überblick über Vork. u. Verteilung von *Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium* u. *Ruthenium* auf der Erde, über Erzeugung, Preis u. Anwendung. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] **20**. 157—69. 15/11. 1928.) BLOCH.

G. J. Weissenberg, *Schnellschneidmetalle.* Übersicht über die Entw. u. den Stand unserer Kenntnisse der Stellite, stellitähnlichen Legierungen u. der zu Schneidzwecken benutzten Metall- (W-, Mo-) Carbide an Hand der vorliegenden Literatur u. Patente. (Metall-Wirtschaft **7**. 1031—36. 1928.) SCHULZ.

Hikoroku Shoji, *Über den Bauschingereffekt.* Die von SACHS u. SHOJI (C. **1928**. I. 1576) an Messingkrystallen erhaltenen Zugdruckkurven können gedeutet werden, wenn man das Prinzip der Superposition (BOLTZMANN, Wied. Ann., Ergbd. **7**. [1876]. 624) als gültig annimmt. (Ztschr. Physik **51**. 728—29. 2/11. 1928. Sendai.) LESZ.

O. v. Auwers und **H. Weinholdt**, *Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit von A. Kussmann und B. Scharnow.* Vff. wenden sich gegen von KUSSMANN u. SCHARNOW (C. **1928**. I. 2655) gegen die Verss. von TAKE (Göttinger Abh. **8** [1911]. Nr. 2) u. die theoret. Deutung durch RICHARZ (Physikal. Ztschr. **12** [1911]. 151) erhobenen Einwände. TAKE hat luftabgeschreckte, u. daher nach Ansicht der Vff. einwandfrei fixierte Proben untersucht. (Ztschr. Physik **51**. 754—56. 2/11. 1928. Berlin-Siemensstadt.) LESZYNSKI.

A. Kussmann und **B. Scharnow**, *Notiz zu der Bemerkung von O. v. Auwers und H. Weinholdt über die Theorie der Heuslerschen Legierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. zeigen, daß es nur durch sehr rasche Wärmeentziehung gelingt, den sich während der Alterung ausbildenden unmagnet. Zustand zu fixieren, u. daß dazu — wenigstens im Hinblick auf magnet. Messungen — bereits eine Luftabschreckung nicht mehr genügt. (Ztschr. Physik **51**. 757—58. 2/11. 1928. Berlin-Charlottenburg.) LESZYNSKI.

Keiji Yamaguchi, *Die bei der Reckung von Al-Krystallen entstehenden Gleitbänder.* I. Teil. In Anlehnung an die Verss. von TAYLOR u. Mitarbeitern (vgl. C. **1927**. II. 2779) wird versucht, die Beziehungen zwischen bleibender Dehnung, Gleitwiderstand u. Gleitpaketen an Aluminiumkrystallen zu verfolgen, um Rückschlüsse auf den inneren Gleitmechanismus zu ermöglichen. — Die krystallograph. Orientierung der Einkrystallproben bzgl. der Probenachse wurde durch Laueaufnahmen ermittelt. Aus der Bedingung der größten Scherung wurden Gleitebene u. Gleitrichtung für die einzelnen Proben vor der Dehnung berechnet. Die Messung der Gleitpakete erfolgte mkr. u. bestätigte die berechneten Gleitrichtungen. Für die Beziehung zwischen Anzahl der Gleitbänder N' n. zur Gleitebene u. Gleitwiderstand wurde die empir. Beziehung $N' = a\,(S - S_0)$ abgeleitet, wo a eine Probenkonstante u. S_0 den Gleitwiderstand bedeutet, der sich aus der Scherspannung ergibt, bei der das erste Gleitpaket auftritt. Für den Zusammenhang zwischen Scherspannung s u. Gleitwiderstand S in kg/qmm ergab sich: $s = 0{,}015\,S^{2,5}$. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 289—317. 1928. Tokyo.) SCHULZ.

Raffaello Zoia, *Über die Verteilung der inneren Spannungen in der Zone maximaler Kontraktion einer auf Zug beanspruchten Stahlprobe von kreisrundem Querschnitt.* (Atti R. Accad. Scienze Torino **63**. 349—57. 1928. Turin.) R. K. MÜLLER.

E. Scheuer, *Das metallographische Laboratorium im Dienste der Praxis.* Arbeitsgebiete u. Ziele des metallograph. Laboratoriums werden — teilweise an Hand von Beispielen — in ihrer Bedeutung für die Praxis besprochen. (Metall-Wirtschaft **7**. 1126—30. 1928.) SCHULZ.

O. v. Bohuszewicz und **W. Späth**, *Die Schnellbestimmung der Dauerwechselfestigkeit.* Beschreibung einer neuen Maschine zur Durchführung eines Kurzzeitverf. zur Best. der Dauerfestigkeit von Metallen, bei der die Beanspruchung erfolgt durch Überlagerung einer dynam. Verdrehungsschwingung über eine stat. Verdrehungsvorlast mit einer Reihe von Beispielen für die Verwendung. (Arch. Eisenhüttenwesen **2**. 249—55. 1928.) SCHULZ.

O. Schlippe, *Anwendung des Herbertschen Härtependels zur Härteprüfung der Oberflächen aufgekugelter Bohrungen.* (Metall-Wirtschaft **7**. 1130—34. 1928.) SCHULZ.

E. H. Schulz, *Praktische Korrosionsforschung.* Einleitend wird dargelegt, daß Korrosionsbekämpfung auch für den Metallerzeuger ein wirtschaftliches Interesse hat; dabei ist besonders Gewicht zu legen auf die prakt. Korrosionsforschung. Klarheit ist zu schaffen über die Art der korrodierenden Mittel, sie fördernde oder hemmende Faktoren. Als grobe Gliederung ergibt sich: Angriff durch die Atmosphäre, durch natürliche Wässer, durch Dampf, durch Säuren u. Salzlsgg., durch Gase bei hohen Tempp. Neben den hochlegierten säurefesten Stählen müssen in der Metallurgie besonders noch behandelt werden die schwach legierten, preiswerten, schwerrostenden Stähle, deren typ. Vertreter der gekupferte Stahl (etwa 0,25% Cu) ist, auf dessen Verh. im einzelnen eingegangen wird. Die Schwierigkeiten von Laboratoriumsverss. über den Korrosionswiderstand werden eingehend behandelt u. die Aufstellung einheitlicher Richtlinien gefordert, für die einige grundlegende Angaben gemacht werden. (Stahl u. Eisen **48**. 1393—1402. 1928. Dortmund.) SCHULZ.

Combined Metals Reduction Co., übert. von: **Edward H. Snyder** und **William D. Green**, Bauer, V. St. A., *Anreichern von Erzen.* Ag, Cu oder Pb oder mehrere dieser Metalle in Form von Oxyden, Carbonaten, Chloriden, Sulfaten oder Arsenaten enthaltende Erze werden zerkleinert, mit einer zur völligen oder teilweisen Lsg. der genannten Verbb. der zu gewinnenden Metalle ausreichenden Menge Alkalithiosulfat, nach erfolgter Lsg. mit Alkalisulfid oder -polysulfid versetzt u. die M. dem Schaumschwimmverf. unterworfen. Es werden an Ag, Cu oder Pb stark angereicherte Konzentrate erhalten. (**A. P. 1 691 310** vom 2/7. 1925, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Harold Gray**, Akron, Ohio, *Lösungen von Thiocarbanilid in Aminen*, u. zwar Mono- oder (u.) Diaminen oder Gemischen derselben, von denen eins fl. sein muß, zwecks Verwendung als Mittel beim *Schaumschwimmverf.* — Eine Lsg. besteht z. B. aus 33,3 Teilen *Anilin*, 26,6 Teilen *Dimethyl-p-phenylendiamin* u. 40 Teilen *Thiocarbanilid*, die 1—2 Stdn. zusammen auf 100—120° erhitzt werden. — Eine andere Lsg. besteht aus 60 Teilen Thiocarbanilid, 20 Teilen Dimethyl-p-phenylendiamin, 50 Teilen Anilin u. 30 Teilen *Xylidin* — oder aus 25 Teilen Thiocarbanilid, 30 Teilen Anilin, 30 Teilen *o-Toluidin* u. 15 Teilen *p-Toluidin*. (**A. P. 1 690 166** vom 28/4. 1927, ausg. 6/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

M. Odling, Marton-in-Cleveland und **A. A. Street**, Grangetown, Yorkshire, *Aufarbeitung von Schlacken usw.* Hochofenschlacken oder Natursteine oder Schlacken ähnlicher Eigg. werden gemahlen oder gekörnt u. mit verhältnismäßig konz. H_2SO_4 gegebenenfalls in Ggw. von oxyd. Mitteln (Nitrate oder Peroxyde) behandelt. Die M. wird dann ein- oder zweimal mit W. behandelt, um das $Al_2(SO_4)_3$ daraus zu entfernen, die erhaltene Lsg. wird filtriert oder dekantiert bzw. verdampft, während der Rückstand (SiO_2 u. $CaSO_4$) entweder getrocknet für landwirtschaftliche Zwecke oder geglüht wird bei niedriger Temp. für hartes Pflaster. Abwechselnd können CaO oder $CaCO_3$ zu der Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ zugesetzt werden, zwecks Bldg. von bas. $Al_2(SO_4)_3$. (**E. P. 298 141** vom 4/5. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KAUSCH.

New Metallurgy Ltd., London, *Gewinnung von Metallen durch Schmelzflußelektolyse* mit Kohle- oder Graphitelektroden aus solchen Stoffen, die wenig oder keinen Schwefel oder unvollständig oxydierte Schwefelverbb. enthalten. 1. dad. gek., daß die Kohle- oder Graphitelektrode vor dem Angriff durch O_2 durch Einführung von Schwefel oder Schwefelverbb. oder -mischungen in den Elektrolyten geschützt wird, wobei der Zusatz dieser Stoffe in einer Menge erfolgt, die genügt, um die Verb. des gesamten, im Elektrolyseur vorhandenen O_2 mit dem Schwefel zu sichern. — 2. dad. gek., daß die in den

Elektrolyten eingeführte Schwefelverb. das Sulfid (mit oder ohne Zusatz von Sulfat oder Sulfit) des wiederzugewinnenden Metalles ist. — Es werden nicht nur die in den Elektrolyten eintauchenden, sondern auch die im Gasraum befindlichen Teile der Anoden vor Zerstörung geschützt. (**D. R. P. 469 090** Kl. 40c vom 9/3. 1927, ausg. 7/12. 1928.) KÜHLING.

International Western Electric Co., Inc., Delaware, V. St. A., *Gehärtete Bleilegierungen.* Pb wird mit einer Menge eines anderen Metalles, besonders Sb, welche geringer als die bei der eutekt. Schmelztemp. u. größer ist, als die bei gewöhnlicher Temp. vom Pb gel. Menge, z. B. mit 2,5% Sb zusammengeschmolzen, die Mischung einer längeren Wärmebehandlung bei einer nahe der eutekt. Schmelztemp. liegenden Temp., z. B. bei 240°, unterzogen u. schließlich in W. abgeschreckt. (**Oe. P. 111 236** vom 19/12. 1924, ausg. 10/11. 1928.) KÜHLING.

W. S. Smith, Newton Poppleford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks, und **J. A. Holden**, Gidea Park England, *Legierungen.* Wenigstens 50% Ni u. eins oder mehrere der Elemente Fe, Cr, W, V, Mo, Si, Al, Cu, Co, Ti u. Zr enthaltende Legierungen werden unter Zusatz einer z. B. aus CaO, SiO_2 u. wenig CaF_2 oder $CaCl_2$ bestehenden Schlacke in einer reduzierenden Atm., besonders von H_2, zweckmäßig im Induktionsofen geschmolzen u. entweder sofort oder erst nach Abstellen des reduzierenden Gases, Entfernen der ersten Schlacke, Zusatz einer kleinen Menge des Oxydes eines der Legierungsmetalle u. einer neuen Schlacke sowie kurzem Weitererhitzen gegossen. Der Geh. der Legierungen an Schwefel wird verringert. (**E. P. 296 112** vom 25/4. 1927, ausg. 20/9. 1928.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Georg Masing**, Berlin und **Otto Dahl**, Charlottenburg), *Material für Reibungsbeanspruchung unterworfene Teile, und metallene Federn von technischen Anordnungen*, gek. durch die Verwendung einer nach Patent 468 688 vergüteten Kupferberylliumlegierung, gegebenenfalls mit überwiegendem u. noch anderen Zusätzen. — Die Legierungen können zu Achslagern, Schleifkontakten, Kollektoren, Blatt-, Schrauben-, Spiralfedern u. dgl. verarbeitet werden. (**D. R. PP. 469 218** u. **469 219** Kl. 40 d vom 23/5. 1926, ausg. 5/12. 1928. **Zus. zu D. R. P. 468 688; C. 1929. I. 296.**) KÜHLING.

Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bituminöse Stoffe, z. B. Steinkohlenpech, und Schwefel enthaltende Massen zur Herstellung von Gießereimodellen*, 1. dad. gek., daß die M. aus einem innigen Gemisch von natürlichen oder künstlichen bituminösen Stoffen sowie mineral. Stoffen, z. B. Kaolin oder Lehm, in gepulvertem Zustand u. geringen Mengen von die Sprödigkeit der M. herabmindernden Stoffen, z. B. Harz oder Wachs, besteht. — 2. dad. gek., daß künstliche oder natürliche bituminöse Stoffe bei erhöhten Tempp., z. B. 150°, mit mineral. Stoffen, z. B. Lehm, unter Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von die Sprödigkeit des Endgutes herabsetzenden Stoffen, wie Wachsen, Harzen, Fetten, Schwefel u. dgl. zu einer homogenen Mischung vereinigt wird, worauf das Mischgut zweckmäßig einer Nacherhitzung, gegebenenfalls unter Druck unterworfen wird. — Die Massen können durch Umschmelzen in andere Modelle verwandelt werden u. sind im Gegensatz zu bekannten ähnlichen Massen nicht spröde. (**D. R. P. 469 292** Kl. 31c vom 9/12. 1925, ausg. 6/12. 1928.) KÜHLING.

E. Kelsen, Wien, *Elektrolytisches Verfahren.* Entgegengesetzte Flächen einer gedrehten Kathode von z. B. zylindr. Gestalt sind von Zellen umgeben, welche verschiedene l. Anoden u. diesen angepaßte Elektrolyte enthalten. Bei der sehr langsamen Drehung der Kathode bilden sich aufeinanderfolgende dünne Beläge verschiedener Metalle. (**E. P. 296 060** vom 22/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 24/8. 1927.) KÜHLING.

Friedrich Eichleiter, Wien, *Gegen Korrosion widerstandsfähige Rohre.* Die Rohre werden aus Legierungen hergestellt, welche 48—55% Cu, 3—10% Ni, bis 3% Mn, 1—2% Al u. mehr als 40% Zn, vorzugsweise 52% Cu, 3% Ni, 1% Mn, 1% Fe, 0,5% Al u. 42,5% Zn enthalten. (**Oe. P. 111 204** vom 22/2. 1924, ausg. 10/11. 1928.) KÜHL.

Handbuch der Eisen- und Stahlgießerei. Hrsg. von **Carl Geiger.** 2., erw. Aufl. Bd. 3. Berlin: J. Springer 1928. 4°. 3. Schmelzen, Nacharbeiten u. Nebenbetriebe. (IX, 747 S.) Lw. M. 68.50.

A. Lelong et E. Mairy, Traité pratique de fonderie. Fonte, fonte malléable, acier, alliages industriels. Paris-Liége: Ch. Béranger 1928. 3. vol. (II, 434 S.; 4 Bl. + 352 S.; 4 Bl. + 466 S.)

IX. Organische Präparate.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Charles A. Kraus** und **Conrad C. Callis**, Worcester, V. St. A., *Herstellung von Bleitetraäthyl* aus $PbCl_2$ durch Einw. von Mg u. $C_2H_5 \cdot Cl$ in äth. Lsg. bei ca. 40°. Das intermediär sich bildende C_2H_5MgCl reagiert dabei sofort mit dem $PbCl_2$ nach der Gleichung:

$$2\,PbCl_2 + 4\,C_2H_5 \cdot MgCl = Pb(C_2H_5)_4 + 4\,MgCl_2 + Pb$$

Das gebildete *Tetraäthylblei* wird mit W.-Dampf aus dem Rk.-Gemisch abdest. In gleicher Weise können auch andere Bleialkylverbb. hergestellt werden. (**A. P. 1 690 075** vom 5/4. 1923, ausg. 30/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Herbert Wilkens Daudt, V. St. A., *Herstellung von Tetraäthylblei* durch Einw. einer Mischung von Mg, $Cl \cdot C_2H_5$, $PbCl_2$ u. Äther als Lösungsm. bei 28—40°, evtl. unter Zusatz von Jodalkyl oder Jod als Katalysatoren; in gleicher Weise können auch andere Halogenalkyle verwendet werden. — In eine Suspension von 30 Teilen $PbCl_2$ u. 10 Teilen Mg-Drehspänen in 200 Teilen wasserfreiem Ä. werden unter Rückfluß bei 30—35° portionsweise insgesamt 50 g BrC_2H_5 zugesetzt u. dann die M. ca. 12 Stdn. in langsamem Sieden gehalten, worauf sie in W. gegossen wird u. die Lsg. mit Natronlauge ganz schwach alkal. gemacht wird. Schließlich wird rasch der Ä. abgetrieben u. dann das $Pb(C_2H_5)_4$ mit W.-Dampf überdestilliert. (**F. P. 642 120** vom 8/10. 1927, ausg. 22/8. 1928. A. Priorr. 15/10. 1926 u. 20/1. 1927. **E. P. 283 913** vom 14/10. 1927, Auszug veröff. 14/3. 1928. A. Prior. 20/1. 1927.) M. F. MÜLLER.

Hermann Suida, Wien, *Gewinnung von konzentrierter Essigsäure* aus verd. Essigsäure in überhitzter Dampfform mittels eines Lösungsm., das einen höheren Kp. hat als Essigsäure u. in W. unl. ist u. das acylierte, insbesondere acetylierte Hydroxylgruppen enthält, z. B. acylierte mehrwertige Alkohole, wie Glykol, Glycerin, Butylenglykol oder auch höhere aliphat. Alkohole, wie Amylacetat oder -butyrat, Hexylacetat, ferner acetylierte schwere Holzteeröle oder Braunkohlenkreosote. (**E. P. 280 501** vom 22/7. 1927, Auszug veröff. 11/1. 1927. Oe. Prior. 9/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Essigsäureanhydrid* aus Essigsäure, die zunächst durch Erhitzen auf höhere Tempp. in Ggw. von Katalysatoren in Anhydrid u. W. gespalten wird, die dann durch fraktionierte Diffusion durch poröse Platten getrennt werden, indem das W. mit dem kleineren Molekül schneller hindurchdiffundiert u. das Säureanhydrid als langsamer diffundierende Substanz vom W. getrennt wird. (**F. P. 640 721** vom 9/9. 1927, ausg. 20/7. 1928. D. Prior. 22/9. 1926.) M. F. MÜLLER.

Albert Fritz Meyerhofer, Zürich, Schweiz, übert. von: **Max Buchner**, Hannover-Kleefeld, *Kreisprozeß zur Gewinnung löslicher Salze organischer Säuren u. ä.* (**A. P. 1 683 159** vom 22/12. 1925, ausg. 4/9. 1928. D. Prior. 16/1. 1925. — C. **1928**. II. 711 [E. P. 246 142].) SCHOTTLÄNDER.

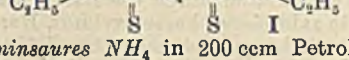
B. A. S. Co., Philadelphia, übert. von: **Eugene E. Ayres jr.**, Swarthmore und **Erling H. Haabestad**, Philadelphia, *Herstellung von Estern organischer Säuren* aus einem Salz einer in W. unl. organ. Säure, das selbst in W. unl. sein kann, u. einem fl. Ester einer anorgan. Säure, durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß. — Z. B. gibt

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,C_{17}H_{35} \cdot COONa = C_2H_4(C_{17}H_{35} \cdot COO)_2 + 2\,NaCl.$$

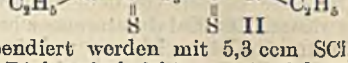
Ferner eignen sich neben anderen Salzen resp. Seifen Na- oder NH_4-Salze sulfonierter Fettsäuren u. auch in W. unl. Salze, wie Al-Oleat oder -Stearat oder Schwermetallresinate. Von den Estern anorgan. Säuren sind besonders die O_2-freien Ester, wie fl. Halogenkohlenwasserstoffe, Mercaptane u. auch Nitrate von KW-stoffen geeignet. (**A. P. 1 691 425** vom 21/10. 1924, ausg. 13/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Koppers Co., Pennsylvanien, übert. von: **Robert R. Fulton**, Wilkinsburg, Pennsylvanien, *Entfärben von Erdalkalithiocyanatlösungen*, insbesondere Ca-Thiocyanatlsg., durch Erwärmen mit Derivv. von wasserl. Fettsäuren, insbesondere mit 0,4—2% CH_2O bei 120—130°. (**A. P. 1 691 345** vom 31/12. 1926, ausg. 13/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **George Stafford Whitby**, Montreal, Quebec, *Substituierte Thiurampolysulfide* aus den NH_4-Salzen von substituierten Dithiocarbaminsäuren u. Schwefelchloriden. — 338 g *phenyläthyldithiocarbaminsaures* NH_4 werden in Bzn. suspendiert u. unter Eiskühlung u. Rühren werden 107 g S_2Cl_2, in Bzn. gel., allmählich zugesetzt. Der Nd. wird abfiltriert, mit Bzn. gewaschen, getrocknet, in W. aufgeschwemmt, filtriert u. getrocknet. Erhalten werden 276,5 *Diphenyläthylthiuramtetrasulfid* (I.), F. 142°. — 35 g *phenyläthyldithio-*



I



II

carbaminsaures NH_4 in 200 ccm Petroläther suspendiert werden mit 5,3 ccm SCl_2, mit Petroläther verdünnt, verrührt, dabei fällt das Diphenyläthylthiuramtrisulfid (II.) aus. Ausbeute 21,5 g, F. 133°, von schwach gelber Farbe. (**A. P. 1 681 717** vom 27/1. 1926, ausg. 21/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Albert Verley, St. Denis, Frankreich, *Herstellung alkylierter aromatischer Verbindungen* durch Verrühren der aromat. Verbb., wie KW-stoffe, Halogen-KW-stoffe, Phenoläther, Äther oder aromat. Säuren, mit einem Alkohol in Ggw. von H_2SO_4-Monohydrat u. Alkalipyrosulfat. — In 100 kg Monohydrat mit 25% $Na_2S_2O_7$ werden 5 kg Isopropylalkohol u. 25 kg Toluol unter Rühren eingetragen u. die M. 1 Stde. bei 60° gehalten. Nach dem Verdünnen mit W. wird die obere Schicht abgetrennt u. frakt. destilliert, wobei zunächst Toluol u. dann reines *p-Cymol* übergehen. — In gleicher Weise wird aus *Methylalkohol* u. *Benzoesäure* m-Toluylsäure u. aus *m-Kresol* u. *Isopropylalkohol Thymol* erhalten. (**E. P. 288 122** vom 16/6. 1927, Auszug veröff. 23/5. 1928. F. Prior. 31/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Canadian Electro Products Co. Ltd., übert. von: **Howard Watson Matheson**, Montreal, Canada, *Herstellung von Benzoesäureestern* aus Benzaldehyd u. *Al*-Alkoholat evtl. unter Anwendung von Estern als Lösungsm., z. B. Essigester, Buttersäureäthyl- oder -butylester, Essigsäurebutylester oder Benzoesäurebenzylester. — 100 Teile Benzaldehyd u. 3 Teile Al-Alkoholat bei 90—95° behandelt liefern ca. 90% *Benzoesäurebenzylester*. (**E. P. 270 651** vom 9/3. 1927, Auszug veröff. 29/6. 1927. A. Prior. 4/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

Antal Fodor, V. St. A., *Herstellung von Phthalaminsäure und deren Estern* aus *Phthalsäureanhydrid* u. molekularen Mengen 28%ig. wss. NH_3. Nach 8 Stdn. Stehen bei gewöhnlicher Temp. wird die Lsg. bei Tempp. unterhalb 80° eingedampft. Man erhält *Phthalsäureimid*, F. 283°, das durch Behandlung mit K- oder Ba-Hydrat oder einem anderen Alkali in Phthalaminsäure übergeführt wird. — z. B. werden 240 Teile Phthalsäureimid mit 600 Teilen 25%ig. Kalilauge behandelt, dann durch Glaswolle filtriert u. durch Erhitzen das frei werdende NH_3 abgetrieben. Nach beendeter NH_3-Entw. wird die M. mit der doppelten Menge dest. W. verdünnt u. HCl im Überschuß zugesetzt; dabei fällt die *Phthalaminsäure* aus. Die Ester dieser Säure werden aus phthalaminsaurem Kalium durch Behandlung mit Alkohol u. H_2SO_4 (66° Bé.) hergestellt — z. B. werden 100 Teile A. u. 200 Teile H_2SO_4 gemischt u. dazu portionsweise 200 Teile K-Phthalamat zugesetzt. Nach 30 Stdn. Kochen unter Rückfluß wird die Esterschicht abgetrennt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Der *Phthalaminsäureäthylester* vereinigt sich mit p-Aminoverbb. u. weiter mit Phenolen zu Farbstoffen. (**F. P. 636 846** vom 30/6. 1927, ausg. 17/4. 1928. Belg. Prior. 3/7. 1926.) M.F.M.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., *Katalytische Oxydation von Naphthalin. Naphthalin* wird in Dampfform mit Oxydationsgasen, wie Luft, bei erhöhter Temp. über Katalysatoren geleitet, die *Zeolithe* enthalten, in denen zweckmäßig das akt. Element, wie z. B. V, chem. in nicht austauschbarer Form gebunden ist. Je nach der Zus. der Katalysatoren u. der Rk.-Temp. entstehen *α-Naphthochinon* oder *Phthalsäureanhydrid*. (**A. P. 1 692 126** vom 24/11. 1926, ausg. 20/11. 1928.) ULLRICH.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Établissements Kuhlmann), Frankreich, *Oxydationskatalysatoren für organische Verbindungen*, insbesondere für aromat. KW-stoffe, bestehend aus niederen Oxyden des Vanadins. — Z. B. werden 30 kg pulverisierte *Vanadinsäure* mit 90 l W. auf 80° erwärmt u. 60 kg krystallisierte Oxalsäure in kleinen Mengen eingetragen u. dann erhitzt, filtriert u. die *Vanadyloxalat*lsg. auf 45° Bé konzentriert; die beim Abkühlen erhaltenen blauen Krystalle von Vanadyloxalat werden wieder gel. u. damit Bimssteinstücke etc. getränkt. Durch Erhitzen auf 270° wird das Oxalat zerstört u. es bleiben die akt. niederen Vanadinoxyde zurück, die bereits bei 320—350° *Naphthalin* zu oxydieren vermögen. (**F. P. 646 263** vom 13/5. 1927, ausg. 9/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Établissements Kuhlmann), Frankreich, *Apparatur zur katalytischen Oxydation organischer Verbindungen*, insbesondere von aromat. KW-stoffen, mit großem Katalysatorraum, in dem der Katalysator in großer Oberfläche

u. dünner Schicht auf einem gut wärmeleitenden Träger, z. B. Al-Metall, verteilt ist. Die Gase werden vor dem Eintritt in den Kontaktraum durch die Rk.-Wärme vorgewärmt. Die Katalysatormasse befindet sich in zahlreichen kurzen zylindr. Kammern, die in der Längsrichtung mehrfach unterteilt sind, um eine schnellere Kühlung zu ermöglichen u. eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden. (**F. P. 646 264** vom 13/5. 1927, ausg. 9/11. 1928.) M. F. Müller.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Kurt Lindner und **Johannes Zickermann**, Oranienburg, *Haltbarmachen von Lösungen und Gallerten organischer Kolloidstoffe.* (**D. R. P. 468 026** Kl. 22i vom 24/6. 1926. — C. **1928**. I. 2458.) Thiel.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Alfred Ullrich, *Farbenlehre und Farbenmessungen mit eingeschlossener Harmonie.* Farbenlehre, Farbenharmonie u. Farbenmessen werden in der Auffassung Dürers, vom Spektrum ausgehend, beleuchtet. Wird das Tageslicht mit Weiß bezeichnet, so kann jede Farbe bestimmt u. mathemat. in einer Formel zum Ausdruck gebracht werden. (Melliands Textilber. **9**. 915—16. Nov. 1928.) Süvern.

M. Iljinsky und **R. Burstein**, *Adsorption von in Wasser suspendierten organischen Farbstoffen an Wollfaser.* Der Prozeß der Färbung, die sich durch Adsorption von groben Suspensionen des Farbstoffs vollzieht, zerfällt in 2 Phasen: 1. Phase: Adsorption des suspendierten Farbstoffs. 2. Phase: Befestigung des Farbstoffs auf der Faser. Vff. untersuchen die Adsorption von Indigo an Wollfaser in saurer Lsg. u. finden, daß wachsende Mengen adsorbierter Säure die adsorbierten Farbstoffmengen steigert. Zur Erklärung der günstigen Wrkg. der Säure wenden Vff. 3 Methoden an (Endosmose, Kataphorese, Sedimentation). Endosmot. Verss. zeigen, daß die adsorbierten H-Ionen die negative Ladung der Wollfaser verringern u. damit die abstoßende Wrkg. auf die ebenfalls negativ geladenen Farbstoffteilchen aufheben. Die koagulierende Wrkg. der Säure folgt aus kataphoret. Verss. (bei wachsender Säurekonz. fällt die Geschwindigkeit der Kataphorese) u. aus Sedimentationsverss. (wachsende Säurekonz. beschleunigt die Sedimentation). Um die Koagulation erst auf der Faser zu bewirken, ist es ratsam, die Säure vorher von der Faser adsorbieren zu lassen u. nicht die Suspension anzusäuern. Die Struktur der Wollfaser kann schematisiert werden durch die Formel $W<^{NH_2}_{COOH}$. Die Säure wird daher 1. adsorbiert, indem eine salzartige Verb. mit der Aminogruppe entsteht, 2. verdrängen ihre H-Ionen die Kationen der Carboxylgruppe, wodurch in der Lsg. Salze entstehen. Die Ggw. von Methylorange erleichtert die quantitative Adsorption des Farbstoffs. Die Homogenisierung der Adsorptionsschicht wird erst in der 2. Phase des Färbungsvorganges erreicht. (Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] **1928**. Nr. 8. 85—95. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem., Kolloidchem. Labor.) Gurian.

Richard Hünlich, *Das Anbläuen in der Baumwollbleicherei.* Hinweise für die Anwendung der gebräuchlichen Bläuungsmittel. (Melliands Textilber. **9**. 928—29. Nov. 1928.) Süvern.

R. Fisel und **M. Münch**, *Entstehung und Bekämpfung der Kalkseife.* Die Verwendung von Intrasol, einem in jeder Hinsicht gegen Ca- u. Mg-Salze höchst beständigem Prod. ist besprochen. Intrasol ist auch zusammen mit gebräuchlicher Seife anwendbar, ein Ausflocken von Ca-Seife tritt nicht ein. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. **43**. 435—37. 1928.) Süvern.

H. Perndanner und **J. Hackl**, *Untersuchungen über das Verhalten von Wasch- und Netzmitteln gegen Seifenlösungen.* Ergebnisse von Titrationen mit Ba-Salzlsg. werden mitgeteilt. Alle Prodd., welche Naphthalinsulfosäuren oder deren Derivv. enthalten, beeinflussen die Titration, am meisten Nekal. Im mkr. Bilde liefert Nekal die kleinsten Teilchen in vollkommen gleichmäßiger Verteilung, alle anderen Präparate verkleinern wohl die Krystalldrusen, bringen sie aber nicht zu dem gleichen Grade der Gleichmäßigkeit. Präparate, die erwiesenermaßen die Oberflächenspannung herabsetzen, geben keine Verminderung der verbrauchten Titerfl. (Melliands Textilber. **9**. 913—15. Nov. 1928. Großenhain.) Süvern.

R. Haller, *Kombination an anthrachinoiden und indigoiden Farbstoffen im Zeugdruck.* Auf Grund der Beobachtung, daß eine Kombination von Formaldehydsulfoxylaten, Leukotrop W, $FeSO_4$ u. $SnCl_2 + 2\,H_2O$ in der Verdickung möglich ist, wurde ein Buntätzverf. auf Indigo ausgearbeitet, das die Herst. eines wohl bisher

unerreicht echten Artikels ermöglichte. Das Verf. läßt sich auf alle indigoiden, mit Sulfoxylaten ätzbaren Fonds ausdehnen. Druckvorschriften u. Muster. (Melliands Textilber. **9**. 924—26. Nov. 1928.) SÜVERN.

Karl Reinking, *Die Erfindung der Farbenbefestigung durch Wasserdampf.* II. (Vgl. C. **1928**. I. 1332.) Das Verf. ist zuerst in England in Aufnahme gekommen, doch hielten die Engländer die Erfindung geheim. BANCROFT berichtet darüber zuerst etwas in seiner 1813 erschienenen „Philosophy of Permanent Colours". In Frankreich wurde der Dampfdruck von GEORGES DOLLFUS u. LOFFET im Jahre 1814 gefunden u. von DOLLFUS-MIEG u. Co. erfolgreich aufgenommen u. ausgebeutet. In Deutschland wurde das Verf. von DANNENBERG gefunden, wahrscheinlich 1812, ihm gebührt das Verdienst, 1815 eine genaue Beschreibung veröffentlicht zu haben. (Melliands Textilber. **9**. 929—30. Nov. 1928.) SÜVERN.

M. Tschilikin, *Glucoseverfahren für Indigoküpenfärberei.* Es wird empfohlen, die Küpe bei Ggw. von Glucose u. NaOH-Lsg. bei erhöhter Temp. zu reduzieren u. nachher kalt unter Zusatz eines Reduktionsmittels zu färben, welches zurzeit zur Hand ist. Hydrosulfit u. Zn-Staub sind entbehrlich. Erörterung des Reaktionsmechanismus. (Melliands Textilber. **9**. 926—28. Nov. 1928. Moskau.) SÜVERN.

Fred. Grove-Palmer, *Einige Notizen über das Färben von Piassava.* Die Gewinnung der verschiedenen Piassavasorten, das Bleichen u. das Färben mit bas. u. substantiven Farbstoffen ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 749—50. Nov. 1928.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten.* Die *Tylammonfarben* der Adler-Farbenwerke A.-G., Essen dienen zum Bedrucken von Baumwolle, Kunstseide, Mischgewebe, Seide u. Wolle, ihre guten Echtheitseigg. werden betont. Bedruckte oder in der Flotte gefärbte Gewebe erhalten durch Behandeln mit Fixacol derselben Firma bisher unerreichte Reibechtheit. — Königs Malzfabrik A.-G. in Dresden-N. bringt in der *Königs-Diastase extra stark* ein Stärkeaufschließungsmittel auf den Markt, welches die Stärke vollständig aufschließt u. eine vorteilhaft wirkende Schlichte ergibt. — Das *Latex-Konzentrat Revertex* der Kautschuk-G. m. b. H., Frankfurt a. M. eignet sich für das Kaschieren von Stoffen. Es kann ohne Verdünnung mit Bzn. in jeder beliebigen Stärke aufgestrichen werden, für Stoffe, an deren Widerstandsfähigkeit höhere Anforderungen gestellt werden, ist ein Zusatz von S u. Vulkanisieren durch Überleiten über eine Heizplatte erforderlich. — *Rapidechtgelb 2 GH* der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. eignet sich für den Maschinendruck u. wegen seiner raschen Entw. beim Verhängen besonders für den Hand-, Spritz- u. Garndruck. Eine Musterkarte der Firma zeigt *Palatinechtmarineblau RNO* auf Wollstoffen, bei gutem Egalisiervermögen zeigt der Farbstoff sehr gute Echtheiten u. ist auch eine gute Abendfarbe. Die Wrkg. von *Ramasit I* als Schlichte- u. Appreturmittel wird durch Muster aus der Praxis veranschaulicht. — Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zeigt in einer Karte licht-, schweiß- u. tragechte Chromschwarz auf Herrenstückware, hergestellt mit *Chromreserveschwarz B* u. *Pottingchromschwarz CL*, auf einer anderen Karte licht- u. tragechte Marineblau für Herrenstoffe. *Chromechtgranat* derselben Firma kann in der ganzen Wollfärberei, im Wollstück- u. Vigoureuxdruck sowie im Seidendruck benutzt werden. 3 neue Cibanonfarbstoffe der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel sind *Cibanonbraun BGO* u. *GRO* sowie *Cibanonolive RRO*, welche mit den Ciba- u. Cibanonfarbstoffen leicht zu verwenden sind u. zu den echtesten Küpenfarbstoffen gehören. Weitere Musterkarten derselben Firma zeigen lichtechte Modenuancen auf Damentuch, hergestellt mit *Neolanblau GG*, ferner die Säurefarbstoffe im Wolldruck u. licht-, schweiß-, trag- u. seewasserechte Neolanmarineblau auf Herrenstückware. (Melliands Textilber. **9**. 939—40. Nov. 1928.) SÜVERN.

W. Vaubel, *Der Zusatz von Bleioxyd zu Anstrichfarben.* Von der Erfahrungstatsache ausgehend, daß Bleiweiß, Sulfobleiweiß u. Bleioxychlorid im Gegensatz zu Bleioxyd mit freiem Glycerin nicht reagieren u. so durch dessen große Hygroskopizität Rostbldg. zu verursachen scheinen, schlägt Vf. Zugabe von PbO zu obigen Farben, sowie zu Zink-, Titan- u. Lithoponweißfarben für bunte Anstriche vor. Die Bldg. von freiem Glycerin kann durch Autoxydation u. Bakterienwrkg. im Film erfolgen. (Farben-Ztg. **34**. 563. 1/12. 1928. Darmstadt.) KÖNIG.

—, *Farbschichtprüfung mit dem Rostapparat.* Der Rostapp. nach V. DUFFEK beruht auf der Tatsache, daß die Geschwindigkeit des Rostens von Eisen im W. eine lineare Funktion des Partialdrucks des über dem W. in der Atmosphäre befindlichen

Sauerstoffs ist. Die auf der Basis des Gewichtsverlustes erhaltenen Ergebnisse des Rostvers. werden durch die dauernde Beobachtung des elektrochem. Zustands des Prüfkörpers ergänzt. Beschreibung des abgebildeten App., der die Ergebnisse einer viermonatlichen atmosphär. Rostprüfung innerhalb 24 Stdn. als Kurzvers. zu erhalten gestattet. (Farben-Ztg. **34**. 614—15. 8/12. 1928.) König.

Erhard Zieger, *Weißmessungen.* Zuverlässigere Prozentzahlen als das Halbschattenphotometer liefert das Stufenphotometer mit Farbfiltern beim Arbeiten mit gleichbleibendem künstlichem Licht. Zur Kontrolle des bei den Bleicharbeiten steigenden Weißgeh. wird das Stufenphotometer bei sinngemäßer Anwendung gute Dienste leisten können. (Melliands Textilber. **9**. 916—21. Nov. 1928. Sorau.) Süvern.

W. Kind, *Über die Prüfung von Wasch- und Bleichverfahren.* Die Einschätzung des jeweils erzielten Reinheitsgrades, analyt. Unterss. u. Prüfungen auf Oxycellulose lassen nicht zu einheitlichen Werturteilen über Wasch- u. Bleichverff. gelangen. Bleichverss. mit O_3 werden beschrieben. Nach Möglichkeit soll weiches W. verwendet werden, für das letzte Ausspülen kann härteres W. benutzt werden, um das restliche Alkali umzusetzen. Scharfe Laugen sind zu vermeiden, Seife u. nicht Na_2CO_3 soll das Waschmittel sein. (Ztschr. ges. Textilind. **31**. 773—75. 31/10. 1928. 793—95. 7/11. 1928.) Süvern.

J. J. Hedges, *Verschießen von Farbstoffen auf Textilgeweben.* (Vgl. C. **1927**. II. 2355.) Bei der Prüfung der Lichtechtheit ist auch die Prüfung der Feuchtigkeit unbedingt notwendig. Ebenso notwendig ist die Kontrolle der Temp. Eine rechner. Festlegung des Verschießens unter Berücksichtigung dieser Faktoren sowie der Zeit wird ausgeführt. (Journ. Soc. Dyers Colourists **44**. 341—46. Nov. 1928.) Süvern.

Percy H. Walker und **E. F. Hickson**, *Unzuverlässigkeit der visuellen Beobachtung von Probeanstrichen.* An einem Fall eines Stahlanstriches mit Leinöl-Bleirotfarbe wird die Unzuverlässigkeit der Inaugenscheinnahme dargetan u. die erforderliche Entwicklung quantitativer Methoden zur Auswertung solcher Verss. betont. (Ind. engin. Chem. **20**. 997. Okt. 1928. Washington, Bureau of Standards.) König.

Chemische Fabrik Pott & Co., übert. von: **Rainer Hermann Pott**, Dresden, Deutschland, *Netzen von Faserstoffen, Leder oder ähnlichen Stoffen.* Bei der Behandlung der Wolle mit sauren Bädern, z. B. beim Carbonisieren, Färben, sauren Walken von Wolle, setzt man den Behandlungsbädern Sulfosäuren mehrkerniger aromat. KW-stoffe zu. Man verwendet *Tetrahydronaphthalin-β-sulfonsäure, Isopropylnaphthalinsulfonsäure,* hierdurch wird das Netzen u. das Eindringen der Behandlungsfl. gefördert. (**A. P. 1 686 836** vom 26/7. 1924, ausg. 9/10. 1928. D. Prior. 10/7. 1923.) Franz.

Chem. Fabr. Milch Akt.-Ges., Berlin, *Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmittel* durch Sulfonierung höher molekularer *Fettsäuren, Harze, Mineralöldest.-Prodd., Teer, Naphthensäuren* mit $Cl \cdot SO_3H$ in Ggw. von KW-stoffen oder deren Derivv., wie höhere Alkohole, Ketone, Carbonsäuren. — *Ricinusöl* wird mit 80 bis 100% $Cl \cdot SO_3H$ unterhalb 40° verrührt u. über Nacht stehen gelassen. Das Prod. wird mit Kalk neutralisiert, das ausgefallene $CaSO_4$ abfiltriert u. das Ca-Salz mit Na_2CO_3 in das Na-Salz umgesetzt. — In gleicher Weise wird *Mineralöl* mit 100—200% $Cl \cdot SO_3H$ sulfoniert — oder 1 Mol. *Ölsäure* u. 1 Mol. *Bzl.* mit 2 Moll. $Cl \cdot SO_3H$ — oder ein Gemisch von 50 Teilen *Mineralöl* u. 10 Teilen *Propylalkohol* mit 90 Teilen $Cl \cdot SO_3H$ — oder 50 Teile *Ricinusöl* u. 15 Teile *Essigsäureanhydrid* mit 30 Teilen $Cl \cdot SO_3H$ — oder 100 Teile *Wollfett* mit 50% Nichtverseifbarem u. 15 Teile *Milchsäure* mit 150 Teilen $Cl \cdot SO_3H$. (**F. P. 640 617** vom 1/8. 1927, ausg. 18/7. 1928. D. Priorr. 2/8., 2/10. u. 21/10. 1926, 13/1., 29/1., 1/2. u. 1/4. 1927.) M. F. Müller.

Paul Karrer, Zürich, *Darstellung von Baumwollfasern, die sich direkt durch saure Farbstoffe anfärben lassen.* (**D. R. P. 466 937** Kl. 8 m vom 16/12. 1925, ausg. 15/10. 1928. **Zus. zu D. R. P. 438324. C. 1927. I. 1391.** — C. **1927**. I. 2358 [E. P. 263 169].) Franz.

Paul Karrer, Zürich, *Darstellung von Baumwollfasern, die sich durch saure Farbstoffe anfärben lassen.* (**D. R. P. 467 585** Kl. 8m vom 16/12. 1925, ausg. 26/10. 1928. **Zus. zu D. R. P. 438324; C. 1927. I. 1391.** — C. **1927**. I. 2358.) Franz.

Carl Mocker, Plauen i. V., *Herstellung von Druckformfüllungen unter Verwendung von Wollfilzstaub,* dad. gek., daß als Füllung eine spachtelfähige Paste aus Eisenkitt mit seinem Lösungsm. nebst Wollfilzstaub in durch die Wahrung der Aufsaugefähigkeit bestimmter Menge verwendet wird. — Die M. ist widerstandsfähig gegen die zer-

störende Wrkg. von Chemikalien. (**D. R. P. 469 332** Kl. 15 l vom 4/3. 1928, ausg. 8/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Soden), *Herstellung von Azofarbstoffen.* (**D. R. P. 427 246** Kl. 22 a vom 12/6. 1923, ausg. 20/11. 1928. — C. **1928**. I. 418 [A. P. 1 635 594].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Siebert**, Dessau, **Karl Thiess**, Höchst a. M., **Bernhard Schöner**, Wolfen b. Bitterfeld, **Robert Schmidlin**, Höchst a. M., **Walther Benade**, Dessau, und **Bernhard Deicke**, Höchst a. M.), *Darstellung von mindestens zwei Nitrogruppen im Molekül enthaltenden Farbstoffen.* (**D. R. P. 436 943** Kl. 22 c vom 4/12. 1923, ausg. 30/11. 1928. — C. **1927**. II. 2576 [E. P. 274 999].) FRANZ.

Georges Wisner, Frankreich, *Überzugs- und Anstrichmittel sowie Lack.* Bei der Herst. oder Verwendung setzt man den Überzugsmitteln o. dgl. fette gesätt. Säuren (0,25—1%) zu. (**F. P. 646 195** vom 6/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

Johann Plesch, Berlin, *Vorrichtung zur Feststellung des prozentischen Anteils der Farbkomponenten einer Farbmischung*, dad. gek., daß bei einer Farbmischung, z. B. aus 2 Komponenten, neben dieser, aber in der Blickrichtung hintereinander 2 gegenläufig angeordnete, feste oder fl., den beiden Komponenten entsprechende Farbkeile vorgesehen sind, die sich gemeinsam neben der untersuchenden Farbmischung auf u. ab verschieben lassen. — Bei Farbmischungen, welche aus mehr als 2 Komponenten bestehen, werden entsprechend mehr Farbkeile verwendet. (**D. R. P. 468 689** Kl. 42 h vom 22/3. 1927, ausg. 19/11. 1928.) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Guido Fromandi, *Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Kautschuk und Dekalin.* (Vgl. C. **1928**. II. 2293.) Es wird der Einfluß der stillen elektr. Entladung auf *Dekalin* u. Lsgg. von Natur*kautschuk* u. synthet. Kautschuk („Natriumkautschuk" u. „n. Isoprenkautschuk") in Dekalin untersucht. — Die Viscosität von Dekalin steigt mit der Entladungsdauer; es erfolgt analog wie bei der Ölveredlung eine Polymerisation, die in H_2- oder N_2-Atmosphäre ungefähr gleich groß ist (Erhöhung der mittleren Mol.-Größe auf ca. das 3-fache), während sie in O_2-Atmosphäre durch den Eintritt einer spezif.-chem. Rk. etwas zurückgedrängt wird. Die Entladung bewirkt primär Abspaltung von H_2; die ungesätt. Spaltstücke lagern sich dann sekundär zu größeren Moll. zusammen, wobei in O_2-Atmosphäre Anlagerung von O bzw. O_3 unter Bldg. eines Ozonids, in N_2-Atmosphäre Eintritt von N_2 in die Dekalinmol. stattfindet. — Reiner Naturkautschuk in Dekalin zeigt mit zunehmender Entladungsdauer in H_2-Atmosphäre ein Sinken von Jodzahl, Viscosität, Schmelz- bzw. Erweichungspunkt, Mol.-Gew., bis zuletzt ein pulverförmiges Prod. erhalten wird; bei synthet. Kautschuk steigen dagegen Viscosität, Jodzahl etc. zunächst etwas u. fallen dann stark. Die bei verschiedenen Entladungszeiten erhaltenen Kautschukpräparate haben immer die gleiche Elementarzus. wie der Ausgangskautschuk, unterscheiden sich aber in ihren sonstigen Eigg. (Erweichungstemp., Verh. bei der Einw. von S_2Cl_2, Lösungsgeschwindigkeit in Bzl., CS_2 etc.) wesentlich, wobei stets der synthet. Kautschuk zu Beginn der Entladung eine Sonderstellung einnimmt. — Der Einfluß der stillen elektr. Entladung auf Kautschuk in Dekalin besteht in einer stufenweisen Isomerisierung über Mono- zu Polycyclokautschuk; bei synthet. Kautschuk, der schon von Anfang an als cyclisiert zu betrachten ist, wird zunächst eine Polymerisierung bewirkt, der eine Auflockerung des Ringschlusses vorausgeht. Der kurze Zeit elektr. behandelte synthet. Kautschuk erinnert in Aussehen u. Eigg. stark an Naturkautschuk u. besitzt ausgesprochene kolloide Struktur. — Unters. des Einflusses von ultravioletter Strahlung auf Dekalin ergibt, daß letzterer für die Erklärung der chem. Wrkg. der stillen Entladung nicht ausreicht. (Kolloidchem. Beih. 27. 189—222. 1/11. 1928. Gießen.) KRÜ.

K. A. Jurasky, *Die Herkunft des fossilen Kautschuks („Affenhaar") in der mitteldeutschen Braunkohle.* Nach den vom Vf. an fossilen Blättern gemachten Beobachtungen ist es wahrscheinlich, daß in den fossilen Kautschukrinden der eozänen mitteldeutschen Braunkohle die Reste naher Verwandter einer heute vor allem in den asiat. Tropen lebenden Ficus-Sippe vorliegen. (Braunkohle **27**. 1130—32. 15/12. 1928. Freiberg [Sa.], Inst. f. Brennstoffgeologie an der Bergakademie.) BÖRNSTEIN.

Paul Bary, *Ist die Vulkanisation ein chemisches Phänomen?* Ein krit. Ref. der

Arbeit von BACON (vgl. C. **1928**. II. 2293). (Rev. gén. Caoutchouc **5**. Nr. 45. 3 bis 8. 1928.) HAUSER.

Ralph H. Mc Kee und **Harlan A. Depew**, *Die normale Alterung von Kautschukmischungen.* (Rubber Chemistry Technology **1**. 218—39. Juli 1928. — C. **1928**. II. 944.) HAUSER.

P. G. Nagle, *Die Quecksilberdampflampe; ihre Anwendung in Kautschukwarenfabriken.* (Rubber Chemistry Technology **1**. 284—87. Juli 1928. — C. **1928**. I. 1811.) HAUSER.

H. F. de Poix & Cie., Seine-et-Oise, *Formen von plastischen Massen, insbesondere Kautschuk.* Zwischen die Form u. die plast. M. legt man ein nicht klebendes Blatt aus Cellophane. (**F. P. 643 550** vom 11/4. 1928, ausg. 18/9. 1928.) FRANZ.

Jean Louis Henry de Galard de Béarn, Dordogne, Frankreich, *Geruchlosmachen von Kautschukgegenständen.* Man lagert die Kautschukgegenstände längere Zeit in zerkleinerter erhitzter Kohle. (**F. P. 640 145** vom 7/2. 1927, ausg. 6/7. 1928.) FR.

Rubber Latex Research Corp., übert. von: **William B. Wescott**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilch.* Zum Verdicken der Kautschukmilch verwendet man Bluteiweiß (Hämoglobin) u. ZnO oder das durch Einw. von ZnO auf Hämoglobin entstehende Prod. Der Zusatz des Bluteiweiß verhindert eine vorzeitige Koagulation der Kautschukmilch. (**A. P. 1 690 150** vom 25/11. 1927, ausg. 6/11. 1928.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Man vulkanisiert unter Zusatz von Kondensationsprodd. aus Guanidinen u. Oxybenzolen, wie *Diphenylguanidin* u. *Hydrochinon.* Hierdurch wird die Vulkanisation beschleunigt u. die Widerstandsfähigkeit des Vulkanisats gegen das Altern erhöht. (**A. P. 1 688 755** vom 17/2. 1925, ausg. 23/10. 1928.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *p-Dimethylaminophenyl-p-phenetidylguanidin*, erhältlich durch Einw. von Phenetidylsenföl auf p-Aminodimethylanilin u. Entschwefeln des erhaltenen Thioharnstoffs mittels Pb. (**A. P. 1 688 756** vom 8/4. 1925, ausg. 23/10. 1928.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *p-Dimethylaminodiphenylguanidin*, erhältlich durch Einw. von Phenylsenföl auf p-Aminodimethylanilin u. Entschwefeln des Thioharnstoffs mittels Pb. (**A. P. 1 688 757** vom 8/4. 1927, ausg. 23/10. 1928.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **Winfield Scott**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *p-Dimethylaminophenyl-o-tolylguanidin*, erhältlich durch Einw. von o-Tolylsenföl auf p-Aminodimethylanilin u. Entschwefeln des erhaltenen Thioharnstoffs mittels Pb. (**A. P. 1 688 758** vom 8/4. 1927, ausg. 23/10. 1928.) FRANZ.

Dr. Wernicke & Beyer, Köln a. Rh., *Selbsttätiges Schlauchdichtungsmittel für Auto- und Fahrradreifen*, 1. bestehend aus Al-Grieß, welcher mit an sich bekannten, nicht faulenden, hochviscosen Klebmitteln zu einem dickfl., aber noch gut laufenden Brei angerührt ist, 2. dad. gek., daß dem Al-Grieß noch andere, unzers. pulverige bzw. grießige Stoffe, wie z. B. Sand, Bolus o. dgl., zugesetzt sind. (**D. R. P. 467 948** Kl. 22i vom 22/11. 1927, ausg. 29/11. 1928.) THIEL.

Wernicke & Beyer, Köln a. Rh., *Selbsttätiges Schlauchdichtungsmittel für Auto- und Fahrradreifen*, dad. gek., 1. daß man zu Leichtmetallegierungsgrieß noch Blättchen aus Al hinzufügt, 2. daß die grießige Leichtmetallegierung aus Al, das mit Cu, Zn, Sn oder Si legiert ist, besteht. (**D. R. P. 468 420** Kl. 22i vom 17/3. 1928, ausg. 29/11. 1928. **Zus. zu D. R. P. 467 948; vorst. Ref.**) THIEE.

E. A. Hauser, The colloid chemistry of the rubber industry. New York: Oxford 1928. (56 S.) 8°. (Oxford technical pub'ns) Lw. $ 1.50.

Gummi-Kalender. Hrsg. von **Ernst A. Hauser** u. **Kurt Maier**. (Ausg. 14) 1929. Berlin: Union, Zweigniederlassg. 1928. (VIII, 376, 54 S.) 16°. Lw. M. 5.80.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Vicente Colobraro, *Sterilisierende und konservierende Substanzen.* Vf. bespricht die gebräuchlichsten sterilisierenden u. konservierenden Substanzen, ihre Anwendung,

ihre qualitative u. quantitative Best. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **17**. 240—45. 287—97. 1928. Buenos-Aires, Inst. f. Nahrungsmittelkunde.) Willst.

Kurt Täufel, *Theodor Paul zum Gedächtnis.* Nachruf für den um die Pharmazie u. Lebensmittelchemie verdienten Forscher. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1253—55. 24/11. 1928.) Groszfeld.

W. Deckert, *Die Eigenschaften der Blausäure und ihre Bedeutung für die Praxis der Mühlendurchgasungen.* Besprechung der wichtigen Eigg. der HCN: Flüchtigkeit, Farbe, Beweglichkeit des Moleküls, Haftfestigkeit, Inaggresivität, Geruch, Giftigkeit, der techn. Einzelheiten der Durchgasungspraxis: Vorbereitungsarbeit, Beschickung, Einwirkungszeit, Lüftung. (Ztschr. ges. Mühlenwesen **5**. 150—53. Dez. 1928. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.) Groszfeld.

Alfred Stock und **Wilhelm Zimmermann**, *Geht Quecksilber aus Saatgutbeizmitteln in das geerntete Korn und in das Mehl über?* Nach den Verss. gehen selbst aus dem Trockenbeizmittel nachweisbare Mengen Hg in die wachsende Pflanze u. in die Ernte über, allerdings nur ein kleiner Teil des ursprünglich anhaftenden Hg. Auch Mahlgut u. Brot enthielten Spuren (bis zu 0,05 γ/100 g) Hg. Ihre Menge ist zwar an sich noch nicht gesundheitlich bedenklich, bei weiterer Ausdehnung der Hg-Beizung u. besonders bei Verfütterung von gebeiztem, wenn auch gewaschenem, Saatgut an das Vieh sind aber Schäden nicht ausgeschlossen. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1336—37. 22/12. 1928. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Groszfeld.

Heinz Gehle, *Weitere Ausführungen zur Weizenvorbereitung.* (Vgl. C. **1928**. I. 2217.) Beschreibung des Vorganges der Weizenvorbereitung u. der dazu dienenden Maschineneinrichtung an Hand von Zeichnungen u. Abb. (Ztschr. ges. Mühlenwesen **5**. 124—25. 142—44. Nov. 1928.) Groszfeld.

C. Förderreuther, *Die Überwachung der Feinheit des Mahlprodukts mittels Siebmaschinen.* Besprechung der Einrichtung u. Wirkungsweise der Maschinen. Kurvenzeichnungen, Abb., vergleichende Verss. mit Mineralstaubarten, Weizenmehl, Roggenmehl. (Ztschr. ges. Mühlenwesen **5**. 131—34. 153—56. Dez. 1928.) Groszfeld.

John H. Irish, *Fruchtsäfte und Fruchtsaftgetränke.* Teil 1. u. 2. (Vgl. C. **1928**. I. 1593.) Prakt. Winke zur Filtration von Fruchtsäften, Lagerbehälter, Flaschenpasteurisierung, Füllmaschinen. Erzielung eines spezif. u. angenehmen Geschmackes in Grapesaft. Vermahlung u. Entschälung u. Entkeimung. Extraktion der Farbe. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **7**. No. 11. 10—12. No. 12. 17—19. u. 21. Berkeley, Cal., Agricult. Experim. Station.) Groszfeld.

John H. Irish, *Fruchtsäfte und Fruchtsaftgetränke.* Teil 3. (2. vgl. vorst. Ref.) Die zweckmäßigsten Verff. zur Flaschenfüllung, Pasteurisierung, Beseitigung des Trubes u. Imprägnierung mit CO_2. Konservierung von Grapesaft, Pasteurisierung in Fässern, Haltbarmachung mit SO_2, Kosten u. Gewinn. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **8**. No. 2. 15—17. Okt. 1928.) Groszfeld.

John H. Irish, *Fruchtsäfte und Fruchtsaftgetränke.* Teil 4. (3. vgl. vorst. Ref.) Besprechung der Herst. u. Behandlung von Apfelsaft, Granatapfelsaft, Citrussäften. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **8**. No. 3. 12—14. Nov. 1928.) Groszfeld.

P. Guigues, *Die Ernährung am Libanon. — Das Lèben. — Das Lebné.* (Vgl. C. **1927**. II. 1767.) Beschreibung der Herst. des Lèben, einer Art mit besonderen Fermenten geronnener Milch, u. des Lebné, einer Art Käse daraus. Analysenergebnisse: Lèben (Lebné): D.^{15} 1,0357, Milchsäure 16,36 (21,90), NH_3 0,376 (0,882), Extrakt 137,73 (275,25), W. 862,27 (724,75), Fett 33,84, Casein 47,37 (118,88), Lactoschydrat 31,47 (24,57), Asche 6,88 (7,60), P_2O_5 2,49 (3,30), Gesamt-N 6,20 (17,60 ‰). (Bull. Sciences pharmacol. **35**. 642—48. Nov. 1928. Beyrouth, Faculté française de Médecine et Pharmacie.) Groszfeld.

L. Eberlein, *Fortschritte auf dem Gebiete der Milchindustrien.* I. *Städtische Milchversorgung.* Behandelt werden: Städt. Milchversorgung, Herst. kondensierter Milch u. Casein. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 1255—57. 1279—81. 24/11. 1928. Leipzig.) Gd.

Otto Rahn und **Hans H. Boysen**, *Die Verteilung der Bakterien in der Butter.* Von dem Plasmatröpfchen der Butter sind bei Herst. aus saurem Rahm 40—50 %, aus pasteurisiertem Süßrahm 90—99 % bakterienfrei, um so mehr, je stärker die Butter bearbeitet wurde. Die in 100 ccm Plasma in Butter gebildete Säuremenge ist bedeutend geringer als nach Entfernung des Fettes, aber nur in den ersten Tagen unterhalb der durch Berechnung der infizierten Wassermenge sich ergebenden Fl., später mehr, was, da ein Wandern der Bakterien ausgeschlossen ist, durch Diffusion

der Milchsäure bedingt sein muß. Vf. schließen hieraus, daß die Wassertröpfchen in Butter wahrscheinlich miteinander in Verb. stehen. Da fast alle kleinen Tröpfchen keimfrei sind u. durch Waschen die größeren entfernt bzw. durch Salzwasser ersetzt werden, das keine Bakteriennahrung enthält, erklärt sich so die günstige Wrkg. des Waschens u. Ausknetens. Schimmelpilze können sich den Weg in benachbarte Tröpfchen erzwingen. — Zur Herst. haltbarer Butter sind notwendig: pasteurisierter Rahm, süß oder mit Reinkultur schwach gesäuert, keimfreies Butterfaß, gründliches Waschen der Butter mit einwandfreiem W., gründliches Kneten. Salzen begünstigt die Unterdrückung von Bakterien u. Schimmeln, beschleunigt aber auch die langsame chem. Zers. Keimarme Butter hält sich länger ohne, keimreiche mit Salz. (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 214—32. 26/11. 1928. Ithaca, N. *Y.*, Cornell Univ.) GROSZFELD.

W. Kirsch, *Die physiologischen Grundlagen der Silofutterbereitung.* Vf. bespricht die Erfolge, die mit der Ensilierung von Futtermitteln erzielt werden. Er zeigt auf Grund der wissenschaftlichen Arbeiten einer Reihe von Forschern, daß diese Konservierungsmethode die großen Nährstoffverluste, die bei der Trocknung entstehen, vermeidet. Der Vitamingeh. der Futtermittel bleibt unverändert. Die Verfütterung kann ohne diätet. Nachteile erfolgen, wenn mit dem Silofutter nicht mehr als 1—2 g Milchsäure pro Körperkilo u. Tag verabreicht werden (das Silofutter enthielt 2—3% Milchsäure). Bei größeren Gaben, die in der Praxis häufig vorkommen, können Verdauungsstörungen auftreten. (Fortschr. d. Landwirtsch. **3**. 1019—22. 15/11. 1928. Königsberg, Tierzuchtinst., Univ.) TRÉNEL.

J. Tillmans, *Ein neues Kohlenhydrat in Roggenmehl und ein darauf aufgebautes Verfahren zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl und anderen Mehlarten.* Nach in Gemeinschaft mit **H. Holl** und **L. Jariwala** ausgeführten Versuchen. Bei Feststellung der *ϑ-Kurven* nach HIRSCH (vgl. C. **1928**. II. 1726) an mit 70%ig. A. hergestellten Weizenmehl- u. Roggenmehlauszügen lag bei Roggen zwischen p_H = 7—12 stets ein erheblich größerer Laugenverbrauch als bei Weizen vor, u. bei Titration mit NaOH entstand ein in A. unl. Nd., der sich als Na-Salz eines neuen Kohlenhydrates erwies, dessen präparative Darst. über das Na-Salz auf Grund dieser Beobachtung u. Zerlegung des Salzes mit $HClO_4$ näher beschrieben wird. Erhalten wurde ein weißes, krystallin. Prod. mit noch 1,2% Asche (Perchlorat + Carbonat), $[\alpha]_D^{20}$ vor Inversion —43,93°, nach Inversion —92,70°, Gesamtzucker (als Invertzucker) 100,2, C 43,38, H 6,43, N0, Mol.-Gew. 487,9, ein Polysaccharid, u. zwar *Trifructosan* oder *Trifructoseanhydrid*, $C_{18}H_{30}O_{15}$. In anderen Mehlarten als Roggenmehl war es nicht nachweisbar. — Daraus abgeleitet Verf. zum Nachweise von Roggenmehl: 5 g Mehl mit 20 ccm 70%ig. A. 15 Min. im Schleuderröhrchen schütteln, 10 Min. bei —3° in Eis-Salz kühlen bei Durchrühren, 5 Min. abschleudern. Von dem klaren Auszug 10 ccm mit 0,5 ccm N-NaOH in 70%ig. A. mischen, bei Roggenmehl starke Trübung oder Nd., bei Weizen höchstens ganz leichte Trübung, noch 10% Roggenmehl nachweisbar. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**. 26—32. Juli-Aug. 1928. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

W. Grimmer und **Hans Benduski**, *Beiträge zur physikalischen Milchuntersuchung.* In säuernder Milch steigt [H˙] anfangs nahezu parallel der Titrationsacidität *a*, später sehr viel rascher. [H˙] bildet möglicherweise eine Exponentialfunktion von *a*: $y = c \cdot a^x$. Bei 3 Verss. war zwischen 8 u. 9 bzw. 9 u. 11 Säuregraden nach SOXHLET-HENKEL die Zunahme der [H˙] sehr viel geringer als oberhalb u. unterhalb. Mit zunehmendem *a* steigt die Refraktion des $CaCl_2$-Serums aber weder parallel zu ersterer noch zur [H˙], Unterscheidung von 3 Typen: a) Sinken der Refraktionszunahme mit steigendem *a*, b) die Refraktion steigt anfangs rascher, später langsamer als *a*, c) umgekehrt wie b. Da [H˙] rascher als *a* ansteigt, nimmt der Zuwachs der Refraktion mit steigender [H˙] schneller ab als mit steigendem *a*. (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 76—99. 26/11. 1928. Königsberg, Univ.) GROSZFELD.

Alfred Schneck, *Dispersoid-chemische Methoden zur Untersuchung der Milch.* Zur Unters. der Änderungen der Milch beim Aufrahmen, Buttern u. Gerinnen, in der Hauptsache auf einer Änderung der Dispersität der Bestandteile beruhend, eignet sich besonders die Best. der Lichtdurchlässigkeit, zwischen der u. der Teilchengröße ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht, lichtelektr. mittels der K-Ar-Zelle. Bei Verdünnungen über 1 : 250 ist für Vollmilch u. Magermilch das BEERsche Gesetz annähernd erfüllt, bei höheren Konzz. größere Abweichungen. Bei Konz. 1 : 250 ist die Extinktion der Magermilch verschiedener Herkunft fast gleich u. nur wenige %

der Vollmilch, die der Vollmilch bei gleicher Fettkonz. von der Teilchengröße abhängig. Empir. Festlegung des Zusammenhanges; der Extinktionskoeffizient k_F des Milchfettes ist eine verschiedene Milchproben kennzeichnende individuelle Konstante. Beim Gerinnungsvorgange bleibt k_F konstant. Die „Gerinnungszeit" nach bisherigen Verff. stellt auf den Gerinnungskurven keine ausgezeichneten Punkte dar, ist also rein willkürlich. — Verfolgung des Aufrahmungsvorganges durch eine Vorr., die mit Hilfe einer analyt. Waage den Auftrieb automat. registriert. Es ergab sich eine Zerlegung des Vorganges in 3 Teile, die kurze Konglomerationszeit des Fettes, die Hauptphase (gleichförmige Geschwindigkeit) u. die Endphase (fast gleichförmig, aber viel langsamer). (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 1—34. 26/11. 1928. Halle, Univ.) GD.

Thure Sundberg, *Über elektrometrische Chlorbestimmung in der Milch.* Ausführliche Beschreibung von Versuchsanordnung u. Ausführung der Best. Vergleich der Ergebnisse mit den nach VOLHARD-DROST gefundenen. Die potentiometr. Titration geht bei Verwendung geeigneter App. u. nach einmaliger Best. des Umschlagpotentials schneller als nach VOLHARD, der Titrationsendpunkt ist mit größerer Genauigkeit zu ermitteln, besonders auch bei gefärbter Milch, u. es wird nur eine Titrationsfl. benötigt. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**. 32—38. Juli-Aug. 1928. Stockholm, Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Karl J. Demeter, *Eine neue Mikroskopierlampe für molkereibakteriologische Untersuchungen.* Beschreibung u. Abb. einer kleinen, einfachen, stabilen Lampe. Hersteller: F. M. LAUTENSCHLÄGER, München, Lindwurmstr. 29—31. (Milchwirtschaftl. Forsch. **7**. 212—13. 26/11. 1928. Weihenstephan, Südd. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

Sunland Sales Cooperative Association, Fresno, Californien, übert. von: **Thomas W. W. Forrest**, *Behandlung von getrockneten Feigen und Pflaumen*, in loser oder verpackter Form, die mit Zucker überzogen sind, zwecks Aufquellung etc. durch Wärmebehandlung während 15 Min. bis 6 Stdn. bei Tempp. bis zu +100°. (**A. P. 1 683 068** vom 27/12. 1926, ausg. 4/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Pectinerie du Kervor, Frankreich, Oberrhein, *Vorbehandlung von pektinhaltigen Stoffen* durch Waschen mit W., das anorgan. Säuren enthält, evtl. mit angesäuertem h. W., wodurch die Löslichkeit der schädlichen Stoffe erhöht wird. — Z. B. werden aus Äpfeln oder Apfelmark dadurch zunächst die Zuckerstoffe, Salze, Säuren etc. entfernt, während die Pektine zurückbleiben. (**F. P. 645 993** vom 21/12. 1927, ausg. 6/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Société Française des Produts Alimentaires Azotés, übert. von: **Maurice Kahn**, Paris, *Stickstoffhaltige Produkte.* (**A. P. 1 642 209** vom 26/3. 1925, ausg. 13/9. 1927. F. Prior. 1/4. 1924. — C. **1926**. I. 3288 [E. P. 246148].) KAUSCH.

Henry Stanley, Galveston, Texas, *Eierkonservierungsmittel*, bestehend aus 92,76% *Weizenkleie*, 7,01% NaCl, 0,23% gelber *Mineralocker*. Die Schalen werden dadurch gleichmäßig feucht gehalten u. die Poren werden luftdicht abgeschlossen. (**A. P. 1 683 631** vom 12/2. 1927, ausg. 11/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Franz Hoffmann, Österreich, *Behandlung von Flüssigkeiten, z. B. Milch, mit ultravioletten und ähnlichen Strahlen.* Man läßt die Fl. während der *Bestrahlung* in dünner Schicht über die zahlreiche Unterbrechungen aufweisende Oberfläche eines metall. Drahtgitters oder Gewebes laufen. (**F. P. 643 254** vom 31/10. 1927, ausg. 13/9. 1928. Oe. Prior. 30/10. 1926.) SCHÜTZ.

Ragnar Berg, Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Zusammensetzung und ihr Einfluß auf die Gesundheit, mit bes. Berücks. der Aschenbestandteile. 5. verm. Aufl. Dresden: E. Pahl 1929. (68 S.) gr. 8°. Hlw. M. 4.—.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

B. C. J. G. Knight und **P. Stamberger**, *Untersuchung über Gelbildung. Vulkanisierte Öle.* (Vgl. STAMBERGER, C. **1928**. I. 436.) Röntgenograph. Unters. ergibt, daß die Prodd. sämtlicher Rk.-Stufen beim Erhitzen von *Triolein* mit *S* amorph sind. Vff. untersuchen dünne Filme der verschiedenen Substanzen auf W. nach der Technik von ADAM. Die Verb. mit S im 1. Teil der Rk. ändert die Art der Orientierung nicht u. die Moleküldimensionen nur sehr wenig. Der Film des acetonl. Prod. ist beim Druck 0

etwa 1 Å dicker als derjenige von Triolein, was darauf hinweist, daß die KW-stoffketten einer mehr senkrechten Orientierung zur W.-Oberfläche zustreben. Nach der Verseifung wird noch ca. 16,5% S beim Glycerin, nicht als anorgan. S gefunden; wahrscheinlich steht der S in einer Kette, die die Doppelbindungen benachbarter Ölsäureketten verbindet. Kryoskop. Beststs. zufolge bilden diese S-haltigen Fettsäuren noch Gruppen von je 3. Der im 2. Teil der Rk. erhaltene elast. feste Körper läßt sich bei fortdauerndem Erhitzen in Bzl. auflösen, wobei wahrscheinlich die höher polymerisierten oder aggregierten Moll. in Doppelmoll. zerfallen. Diese Bzl.-l. Substanzen geben beim Ausbreiten auf W. Filme derselben Dicke wie der acetonl. Teil, die Fläche pro Mol. beim Druck 0, aus dem theoret. Mol.-Gew. (kryoskop. Messung u. S-Geh.) berechnet, ist doppelt so groß wie beim acetonl. Teil. Durch 2-tägiges Erhitzen auf Tempp. nicht über 60° kann das aus dem benzoll. Teil durch längeres Stehen erhaltene elast. Polymerisationsprod. vollständig aufgel. werden; Mol.-Gew. kryoskop. mindestens 7000; dies Prod. gibt einen unimolekularen Film etwas größerer Dicke, vielleicht infolge Polymerisation zu größeren Molekelgruppen (wenigstens 7) u. dichterer Packung der Fettsäureketten; der Film ist viel weniger expandiert. Das elast. Polymerisationsprod. wird auch bei 14-tägiger Aufbewahrung unter Bzl. bei Zimmertemp. fast vollständig gel., die Lsg. gibt auch bei einer Konz. von 7% keine Depression des F., die Filme sind monomolekular, höhere Molekülaggregate sind wie bei der Bldg. von Doppelmolekülen durch seitliche Aneinanderlagerung entstanden. Der langsame Übergang der in Bzl. l. viscosen Fl. in einen elast. festen Stoff kann mit langsamer Orientierung der Moll. unter Bldg. langer Ketten erklärt werden. Die beschleunigende Wrkg. des Erhitzens u. ultravioletter Bestrahlung beruht auf einer Zunahme der Zahl wirksamer Zusammenstöße. Durch Verseifung des elast. Prod. oder durch Erhitzen von Ölsäure mit S erhaltene *sulfurierte Öle* sind unelast. u. geben Filme gleicher Dicke, etwas dicker wie Ölsäure; die Bldg. des elast. Körpers kommt also wahrscheinlich durch Bindung zwischen den Glycerylbestandteilen der Moll. zustande. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 2791—98. Okt. London, Univ.) Krüger.

J. Pritzker, *Über den Chemismus der Verdorbenheitsreaktion Kreis.* Beschreibung der Vorgänge an Hand von Formelbildern. (Vgl. C. **1928**. I. 437.) (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **19**. 379—85. 1928. Basel.) Groszfeld.

J. Lewis, London, *Extraktion von Fetten und Ölen aus tierischen Stoffen*, insbesondere *Fischen*, durch Zerkleinern in Trommeln mit rotierenden Armen unter Zuleiten von Dampf oder h. Luft u. Abschleudern des Öles oder Fettes in Schleudern unter gleichzeitigem Einblasen von h. Luft oder Dampf gegen die Trommelwandungen. Es ist eine Ausführungsapparatur beschrieben. (**E. P. 292 327** vom 22/12. 1926, ausg. 26/7. 1928.) M. F. Müller.

Syndicat d'Études des Matières Organiques, Frankreich, *Ölextraktionsmittel für ölhaltige Samen und Früchte etc.* Als Extraktionsmittel werden verwendet hydrierte aromat. KW-stoffe, wie *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan* u. deren Homologe. (**F. P. 638 909** vom 29/12. 1926, ausg. 7/6. 1928.) M. F. Müller.

Karl Hugo Bauer, Chemische Technologie der Fette und Öle. Berlin: P. Parey 1928. (XV, 423 S.) gr. 8°. = Pareys Bücherei f. chem. Technologie. Bd. I. Lw. M. 24.—.

Vincenzo Trischitta, I cascami industriali del limone. Loro composizione chimica, loro uso nell' alimentazione del bestiame e ricerche sull' olio dei semi per l' industria del sapone. Monografie agrarie e zootecniche. no. 143.

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

George H. Johnson, *Eine Untersuchung über das Schrumpfen von Baumwollgeweben.* Aus einer großen Reihe von Verss. werden folgende Schlüsse gezogen- Die Größe der Schrumpfung wechselt mit dem Material. Wesentlich dabei ist die Feuchtigkeit, ohne sie tritt Schrumpfen nicht ein. Höhere Tempp. beeinflussen das Schrumpfen nicht merkbar, ebensowenig Waschzusätze. Die Kette schrumpft im allgemeinen mehr als der Schuß. Verschieden hoher Flüssigkeitsstand beim Waschen ist prakt. ohne Einfluß, auch die Waschdauer macht sich nur wenig bemerkbar. Etwa 85% der Kettenschrumpfung tritt beim ersten Waschen ein, gleichgültig wie gewaschen

wird. 65—85% des Schrumpfens beruht auf der Feuchtigkeit, Appreturmittel setzen diese Wrkg. erheblich herab. Pressen mit heißem Bügeleisen streckt den Stoff etwas, verhindert aber nicht starkes Schrumpfen in Kette oder Schuß. Zu konfektionierende Stoffe müssen aus richtig geschrumpftem Material hergestellt werden. Längenzunahme beim Fertigmachen entspricht einem Schrumpfen beim Waschen. Neigung zum Schrumpfen kann beim Waschen nicht beseitigt werden. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 725—30. 12/11. 1928.) Süvern.

V. Kaczkowski und **N. Krol**, *Studie über das Abkochen und Bleichen der Baumwolle.* Die Bedingungen für das Entfernen der Fette, Farbstoffe u. Pektine werden besprochen. Für die Entfernung der Pektine sind Säuren, selbst starke, brauchbar, sofern Zutritt von Luft u. Trockenwerden verhindert wird. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6**. 1255—61. Nov. 1928. Warschau.) Süvern.

J. Clavel, *Das Waschen der rohen Wolle.* Das zunächst erfolgende Waschen mit reinem W. entfernt den l. Teil des Wollschweißes, K-Salze, K-Seifen, Harnstoff, NH_3-Carbonat, Exkremente u. bewirkt einen Gewichtsverlust von 20%. Das dann kommende Entfetten mittels Seifenlsg. entfernt den unl. Anteil u. ergibt einen Gewichtsverlust von 10%. Das Trocknen nach der Wäsche bewirkt einen Verlust von 24% u. das Carbonisieren von 3%. Man erhält im Durchschnitt aus 100 kg roher Wolle 50 kg markt- u. verarbeitungsfähiger. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6**. 1239—43. Nov. 1928.) Süvern.

J. C., *Das Schmälzen der Wolle.* Angaben über Gewinnung u. Eigg. des *Oleins*. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **6**. 1243—53. Nov. 1928.) Sü.

E. W. Pierce, *Sericin und Fibroin, Aufstellung einer Hypothese zur Erklärung der Verschiedenheiten von Seiden.* (Vgl. Grove-Palmer, C. **1928**. II. 2287.) Es wird darauf hingewiesen, daß die Seidenraupe außer den beiden Spinndrüsen, die eine kolloidale Proteindispersion enthalten, in Verb. mit den Spinnröhren noch 2 feine Drüsen hat, deren Inhalt den Faden in Fibroin u. Sericin scheidet. Der Faden bleibt gleichmäßig von Anfang bis zu Ende. Ist die Rk. richtig verlaufen, so ist die Faser dicht u. fest, ist die Koagulation aber nicht vollkommen, so ist die Faser nicht so dicht u. der Seidenleim ist schwer zu entfernen. Solche Differenzen beruhen wahrscheinlich auf dem Mangel an gewissen Mineralsalzen im Futter für die Raupen. Daß der Faden innerlich ein molekulares Gefüge hat, sieht man an den „Seidenläusen", abgesplitterten u. aufgerollten Fibrillen. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 684. 29/10. 1928.) Süvern.

W. W. Bray, **J. B. Crowe** und **S. Meeker**, *Methode des Abkochens von Seide.* Das Abkochen von Strängen, Stücken, das Abkochen im Schaum, die innezuhaltende Zeit u. Temp. sowie die Beschaffenheit der Seife ist besprochen. Als besonders vorteilhaft wird ein näher beschriebenes Verf. bezeichnet, mit 2 Seifenbädern zu arbeiten. (Amer. Dyestuff Reporter **17**. 743—48. Nov. 1928.) Süvern.

P. E. King und **E. N. Johnson**, *Festigkeit und Längung von Kunstseiden.* Korrigierte Festigkeiten in trocknem u. feuchtem Zustand schwanken bei Viscoseseide beträchtlich, bei den feineren Titern ist die Naßfestigkeit höher als bei den gröberen. Bei feinfädiger Cu-Seide ist die Längung trocken u. naß etwa halb so groß wie bei Viscoseseide, während die Festigkeit etwas größer ist. Bei Celluloseacetatseide ist die Festigkeit, obwohl geringer als bei Viscoseseide trocken, praktisch dieselbe wie bei Viscoseseide naß. Die Festigkeiten sind konstant bei niedrigen u. hohen Titern. Die Längung ist etwas höher als bei Viscoseseide. Die Längung von Chardonnetseide ist von derselben Größenordnung wie die der Cu-Seide. (Journ. Soc. Dyers Colourists **44**. 346—50. Nov. 1928. Leeds.) Süvern.

G. Kita und **G. Kanno**, *Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose.* I. *Zusammenhang zwischen der Qualität der Acetylcellulose und der Filmgüte.* Bei Tempp. zwischen 25 u. 7° acetylierte u. hydratisierte Cellulose wurde auf Filme verarbeitet. Die Temp. von 25° während der Acetylierung übt auf die Filmgüte einen deutlichen Einfluß aus, während es beim Hydratisieren nicht der Fall ist. Der aus einer bei 7° hergestellten Acetylcellulose getrennte acetonlösliche Anteil gibt prakt. einen ähnlichen Film wie die bei 13° hergestellte Acetylcellulose. Zu niedrige Temp. hat keinen Zweck, aber der Unterschied der Temp. von 13 u. 25° bei der Acetylierung zeigt sich deutlich in der Filmgüte. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 176 B—177 B. August 1928.) Süvern.

G. Kita und **G. Kanno**, *Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose.* II. *Zusammenhang zwischen der Filmgüte und den Herstellungsbedingungen.*

(I. vgl. vorst. Ref.) Verss. über den Einfluß des Drucks beim Verdunsten mit Drucken von 76, 70 u. 64 cm ergaben, daß bei 70 cm der zugfesteste u. bei 64 cm der minderwertigste Film erhalten wurde, zwischen 70 u. 76 cm war der Unterschied nicht sehr groß. Verss. über den Einfluß der Konz. der Lsgg. ergaben den zugfestesten Film bei einer 12%ig. Lsg. Weiter wurde der Einfluß des Verdünnungsmittels untersucht. Aceton wurde mit bis 25% W. versetzt. Bis zu 5% W. ist der Einfluß des W. nicht besonders, aus der Lsg. mit 10% W., wo die Viscosität der Acetylcelluloselsg. am niedrigsten war, erhielt man einen minderwertigen Film. Weiter wurde Aceton mit bis 20% Bzl. versetzt. Die Lsg. mit 20% Bzl. ist weiß getrocknet, der zugfesteste Film wurde aus der Lsg. mit 15% Bzl. erhalten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 177 B—78 B. Aug. 1928.) Süvern.

G. Kita, T. Uematsu und **S. Masuda**, *Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose.* III. *Spinnen des Acetylcellulosefadens.* (II. vgl. vorst. Ref.) Für eine gewisse Konz. der Spinnlsg. gibt es eine Grenze des Drucks, unter zu schwachem wie unter zu großem Druck ist sie nicht spinnbar. Unter sonst gleichen Bedingungen hat der bei bestimmter Geschwindigkeit gesponnene Faden die höchste Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeit ist auch von der Konz. der Lsg. u. dem Spinndruck abhängig, die Temp. beeinflußt die Viscosität u. damit die durchlaufende Menge u. Fadeneig. Bei Verss. mit Aceton u. verschiedenen Mengen Bzl. ergab sich ein Zusatz bis 10% Bzl. als günstig. 20%A. zu Aceton erwies sich ferner als beste Mischung. Beim Zusetzen von A. u. Bzl. zu Aceton, zusammen 20% des Acetons, ist die ungleiche Mischung günstiger als die gleiche. Ggw. von W. bis 10% in Aceton prägt sich in der Zugfestigkeit des Fadens nicht stark aus, mit 10% W. nimmt der Glanz des Fadens deutlich ab. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 178 B—79 B. Aug. 1928.) Süvern.

A. Sakostschikow, *Beiträge zur Mikroskopie der Elementarfaser von Linum usitatissimum.* Die auf der Leinenfaser beobachteten, als Verschiebungen bezeichneten Querlinien treten erst im Laufe der Behandlung der Faser auf u. beruhen auf einem Zerfall der Faser in zylindr. Stückchen, die als „Parzellen" bezeichnet werden. Die Bearbeitung der Leinenfaser muß darauf eingestellt werden, daß die schwächeren Stellen der Faser geschont u. die Verb. der Parzellen nicht geschwächt wird. Mkr. Bilder. (Melliands Textilber. **9**. 930—31. Nov. 1928. Nowotscherkassk.) Süvern.

R. H. Comey Brooklyn Co., Inc., übert. von: **Raymond H. Oakes**, Brooklyn, V. St. A., *Reinigen von Hüten aus Panamastroh.* Man legt die Hüte etwa 24 Stdn. in eine Lsg. von $Ca(OH)_2$ u. entfernt den Kalk durch Waschen mit verd. Oxalsäure. (**A. P. 1 685 199** vom 20/1. 1927, ausg. 25/9. 1928.) Franz.

Hermanus Thomassen, Holland, *Reinigen von Papierzeug in einer Schleuder.* (**D. R. P. 469 318** Kl. 55d vom 8/4. 1923, ausg. 8/12. 1928. — C. **1926**. I. 273 [Can. P. 246 384].) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben, Leimen und Imprägnieren von Papier* (vgl. E. P. 293 000; C. **1929**. I. 170), u. zwar wird die Papiermasse oder ein Teil der M. in Breiform evtl. vor dem Holländern etc. behandelt. (**E. P. 295 288** vom 8/8. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 8/8. 1927. Zus. zu E. P 293 000; C. 1929. I. 170.) M. F. Müller.

David Genese und **William H. Orem**, Baltimore, Maryland, *Erhöhung der Elastizität und Widerstandsfähigkeit von Papier* durch Eintauchen der Papierbahn in eine konz. Lsg. von H_3BO_3 u. Trocknen zwischen beheizten Rollen. (**A. P. 1 690 631** vom 18/8. 1926, ausg. 6/11. 1928.) M. F. Müller.

Webster E. Byron Baker, York Haven, Pennsylvanien, *Wiedergewinnung der schwefligen Säure in Zellstoffablaugen* durch Behandlung derselben nach dem Filtrieren bei 80—85° mit Erdalkalioxyden oder -hydroxyden, die bis zur $[H^{\cdot}] = 9$ u. mehr zugesetzt werden. Der dabei entstehende Nd. wird abfiltriert u. zu frischer Kochlauge zugesetzt, u. die abfiltrierte Fl. wird eingedickt u. als Leim, Klebstoff oder Gerbmittel verwendet. (**A. P. 1 685 800** vom 25/2. 1922, ausg. 2/10. 1928.) M. F. Müller.

Müller & Mann, Barmen, *Metallform für eiweißhaltige plastische Massen*, dad. gek., daß sie einen Überzug von Cr oder Cr-Legierungen hat. — Die Eiweißmassen kleben an diesen Formen nicht. (**D. R. P. 469 280** Kl. 39a vom 29/4. 1925, ausg. 7/12. 1928.) Franz.

Karl Wilharm, Hofgeismar, *Wetterfestmachen von Naturhorn oder aus Hornmehl gepreßten Formlingen*, dad. gek., daß man die Hornmassen vor oder nach dem

Polieren mit einer Lsg. von $ZnCl_2$, der man Sublimat oder essigsaure Tonerde zusetzen kann, behandelt. — Die so behandelten Horngegenstände sind unempfindlich gegen Hitze u. Feuchtigkeit. (D. R. P. 469 217 Kl. 39b vom 1/10. 1927, ausg. 5/12. 1928.) Fr.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Bode und **G. Feist**, *Beiträge zur Kenntnis der Moskauer Kohle.* Petrograph. Beschreibung der carbon. Braunkohle aus dem Moskauer Revier. Die Hauptmasse bildet die Mattbraunkohle mit 68—75 C, 5—6,5 H, 18—22 O + N. Der W.-Geh. ist sehr hoch, 28—35% durchschnittlich, mitunter auch 40%. Der Aschengeh. der grubenfeuchten Kohle schwankt zwischen 11 u. 20%. Sehr hoch ist der Geh. an S (bis 9%), der aus dem Schwefelkies stammt. Die Verschwelung im Laboratorium lieferte 30,8% CO_2, 15,0% H_2S, 4,4% C_nH_m, 8,0% CO, 14,6% H_2, 20,6% CH_4, 4,3% C_2H_6 u. 2,3% N als Gas. Teerausbeute 3 bis 10%. Die „Boghead"-Kohle des Moskauer Reviers liefert höhere Teerausbeuten (37—45%) u. ebenso hohe Gasausbeuten (11—14%) u. enthält überwiegend Mikrosporen, weshalb Vff. für sie den Namen Kannelkohle vorschlagen. Vergleich mit den deutschen u. böhm. Braunkohlen. (Braunkohle 27. 1070—87. 1/12. 1928. Berlin.) Enszlin.

F. W. Freise, *Über die Tieftemperaturverkokung brasilianischer Steinkohlen.* Analytische Zahlenreihen zur Charakterisierung einer Anzahl brasilian. Steinkohlen u. ihres Verh. bei der Tieftemp.-Verkokung. (Brennstoff-Chem. 9. 385—87. 1/12. 1928. Rio de Janeiro.) Börnstein.

F. Vallette, *Synthetischer Methylalkohol.* Kurze Angabe über die Gewinnung des *Methylalkohols* als Nebenprod. der synthet. Ammoniakdarst. u. theoret. Studie über die Herstellungsmöglichkeit aus $CO + 2\,H_2$ unabhängig von dem genannten Prozeß, sowie Erörterung der Aussichten des Methylalkohols für die Verwendung als Motorbetriebsstoff, besonders in Frankreich. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 235—38. 1928. Comp. des Mines de Bethune.) Bloch.

P. Wichert, *Der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von festen bituminösen Stoffen und Teerprodukten.* Bemerkungen zu den Ausführungen von C. Helmholz, C. 1928. II. 2422. (Asphalt-Teerind. Ztg. 28. 1139. 1928.) Naphtali.

N. Karawajew, *Die Extraktion von Benzol und Leichtöl aus Steinkohlengas.* Der *Benzolgeh.* des Kokereigases nimmt im Laufe der Verkokung ab u. sinkt in den späteren Anteilen auf geringe Spuren. Es ist deshalb unvorteilhaft, die ganze Menge des Gases durch die Benzolwäsche zu schicken, vielmehr empfiehlt Vf., nur die Fraktionen zu waschen, die soviel Benzol enthalten, wie es dem Dampfdruck des Benzols über dem Waschöl entspricht. Es ergeben sich daraus 2 Vorteile: erhöhte Leistungsfähigkeit der Benzolwäscher, da sie nur einen Teil des Gases zu verarbeiten haben, u. größere Benzolausbeute, da ein Teil des mit dem gelösten Benzol im Gleichgewicht stehenden Benzoldampfes bisher vom armen Gas wieder fortgeführt wurde. Der Teil des an Benzol genügend reichen Gases ergibt sich nach Daten in der Literatur zu etwa der Hälfte des überhaupt aus der Kohle gewinnbaren. Doch gilt dies Verhältnis nur für Koksöfen mit engen Kammern, in denen die Temp. genügend schnell bis in die Mitte der Kohle dringt. Für große Kammern verteilt sich die Benzolabgabe der Kohle über einen längeren Teil der gesamten Verkokungsdauer. (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] 1929. 11 [13]. 24—27. Moskau, Chem. Lab. d. wärmetechn. Inst.) Röll.

Ralph L. Brown, *Ergiebiges Rohmaterial zur technischen Gewinnung von Indol und Styrol.* In dem Tropföl der Hauptrohre, Gasometer u. Zubehör von Anlagen für carburiertes *Wassergas* wurden bei der Fraktionierung von 13 Durchschnittsproben ca. 35% *Indol* u. ca. 15% *Styrol* gefunden. Man kann Rohmaterial mit 75% Indol oder Styrol erhalten, der Rest besteht fast ganz aus beständigen aromat. KW-stoffen. Die beiden KW-stoffe finden Verwendung zur Herst. von Harzen u. plast. M. Styrol wird in der Kautschukindustrie u. seine Derivv. in der Riechstoffindustrie angewandt. Zurzeit wäre es möglich (in U. S. A.), etwa jährlich 8 Millionen Pfund Styrol u. wenigstens die doppelte Menge Indol zu gewinnen. Angaben über Titration der KW-stoffe bei —10 bis —20° mit Br in CCl_4, u. Tabb. (Ind. engin. Chem. 20. 1178—80. Nov. 1928. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines.) Naphtali.

K. Stockfisch, *Über das Vorkommen von Erdgasen in Deutschland und ihren Gehalt an Helium.* (Metallbörse 18. 2133—34. 2190—91. — C. 1928. II. 869.) Wilke.

F. A. Oetken und **O. Hubmann**, *Das Lurgischwelverfahren in seiner Anwendung auf Braunkohle.* Besprechung der Einrichtungen u. Ergebnisse der Spülgasschwelung nach dem LURGI-Verf. in Großöfen. (Braunkohle **27**. 1097—1104. Frankfurt a. M. 8/12. 1928.) BÖRNSTEIN.

Othmar Kühn, *Das Alter des braunkohlenführenden Tertiärs von Bosnien, der Herzegowina und Dalmatien.* Angaben über die paläontolog. Zeugen (Pflanzen, Mollusken u. Wirbeltiere), sowie über die Lagerungsverhältnisse. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. B. **1928**. 569—71.) NAPHTALI.

Bretislav G. Simek, *Neue Forschungsergebnisse in der Chemie der natürlichen Huminsäuren.* Aus nordwestböhmischer Braunkohle („Kapuzinerkohle") von der Grube Heinrich in Schwatz bei Bilin, die ca. 76% Alkalilösliches enthält, stellte Vf. durch Lösen in Na_2CO_3-Lsg., Sedimentation u. Abdampfen u. darauffolgendes mehrwöchentliches Stehen des in alkal. W. gel. Rückstandes an der Luft, Filtrieren u. Ausfällen mit verd. HCl Huminsäure dar, die abfiltriert, mit dest. W. gewaschen u. auf porösen Porzellantellern bei Zimmertemp. getrocknet wurde. Dieses Rohmaterial zerlegte er in a) ätherl. Harzsäure, b) alkoholl. Hymatomelansäure, c) alkoholunl., pyridinl. Huminsäure, d) unl. Rest u. stellte außerdem relativ gut definierte Nitrierungs- u. Halogenisierungsprodd., Amidoderivv. u. Azoverbb. her. Die Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Annahme aromat. Natur der Huminsäuren wird hervorgehoben. (Brennstoff-Chem. **9**. 381—85. 1/12. 1928.) BÖRNSTEIN.

Charles Roux, *Kohle als sparsames Ersatz-Carburationsmittel.* Hervorhebung der Vorzüge der gekörnten *Kohle*, besonders des getrockneten u. granulierten *Torfes* (*Granols, Synthocarbone*) u. der *Holzkohle* als Ersatzbetriebsstoff für Lastautomobile u. Beschreibung einer Anlage zur Gewinnung dieses Materials. (Vgl. auch C. **1928**. II. 1046.) (Chim. et Ind. **19**. Sond.-Nr. 218—27. 1928.) BLOCH.

Helena Maveroff de Lissner, *Über die Entstehung des Petroleums.* Kurzer Bericht über einige bekannte Theorien der Entstehung des Erdöls. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica **17**. 252—53. 1928.) WILLSTAEDT.

N. Tschernoshukow, *Über die Adsorption von Harzen durch Paraffine und über die Erstarrung von Paraffinprodukten.* (Ber. wärmetechn. Inst. [russ. Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] **1925**. 6[8] 15—19. — C. **1926**. I. 1910.) RÖLL.

N. Tschernoshukow, *Über die Abscheidung von Paraffinen aus Paraffinnaphtha von Grosny.* (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] **1925**. 1[3]. 37—39. — C. **1925**. II. 1000.) RÖLL.

A. Nikuradse, *Elektrizitätsleitung und Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten.* Bericht über Messungen der Leitfähigkeit, der Durchschlagsspannung u. der Ionenkonstst. von Transformatorenöl in Abhängigkeit von dem Reinigungsgrad, dem Stromdurchgang, der Polarität, dem Elektrodenmaterial u. von Druck u. Temp. Die Resultate sind in Kurven veranschaulicht. (Physikal. Ztschr. **29**. 778—81. 1/11. 1928. München.) HANDEL.

N. Butkow, *Bestimmung der Oxydierbarkeit von Isolationsölen.* (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] **1927**. Nr. 4 [27]. 37—40. — C. **1928**. I. 1481.) GOINKIS.

Willy Kinberg, *Die Kyansche Tiefimprägniermethode für Kiefer und Tanne.* Es gelang Vf., das KYANsche Holzimprägnierverf. dadurch wirksam zu verbessern, daß die Stämme vor der Einw. des $HgCl_2$ einer Behandlung mit W.-Dampf von 100 bis 120° in Ggw. von niedrigsd. organ. Lösungsmm. (z. B. Trichloräthylen) unterzogen werden. Das so vorbereitete, noch w. Holz kommt in die übliche 0,66%ig. $HgCl_2$-Lsg., wodurch letztere auf ca. 80° erwärmt u. eine bedeutend größere Imprägnationstiefe erzielt wird. — Durch besondere Verss. wird festgestellt, daß die angewandten Tempp. von 80—40° die günstigsten sind, daß die so behandelten Stämme die gleiche Bruchfestigkeit zeigen wie die unvorbehandelten, u. daß der imprägnierte Teil des Holzes vor dem Angriff des Holzschwammes geschützt ist. (Teknisk Tidskr. **58**. Kemi 94—96. 8/12. 1928.) W. WOLFF.

G. Dupont und **R. Lascaud**, *Einwirkung der Katalysatoren auf die Destillation von Holz.* (Chim. et Ind. **19**. Sond.-Nr. 284—88. April 1928. — C. **1927**. II. 1112.) BÖRNSTEIN.

Robert Hadfield und **R. J. Sarjant**, *Technische Heizung mit festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen. Heizprobleme in der Eisen- und Stahlindustrie.* Anpassungsfähigkeit von gasförmigen u. fl. Brennstoffen wiegt je nach den Einzelbedingungen die

geringeren Kosten der festen Brennstoffe auf. Durch Entw. mechan. Ausrüstung, durch Anwendung von Kohlenstaub, durch Vorwärmung der Primärluft u. a. m. bestehen noch beträchtliche Möglichkeiten zu erweiterter Verwendung fester Brennstoffe. (Iron Coal Trades Rev. **117**. 620—21. 652—53. 694. 9/11. 1928.) Naphtali.

E. Berl, K. Heise und **K. Winnacker**, *Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Vorgänge von Motorbetriebsstoffen.* Zur Aufklärung der Verhältnisse im Motor wird die Verbrennung von Paraffinen, Olefinen, hydroaromat. u. aromat. Verbb., sowie von Alkoholen untersucht, die sämtlich in Motorbetriebsstoffen vorkommen. Die genannte Reihenfolge entspricht der zunehmender „Klopf"-Festigkeit (Kl.F.). Es werden zunächst die „Peroxyd"- u. die „Dehydrogenations"-Theorie besprochen u. eine neue Theorie aufgestellt, die beide Ansichten vereinigt. Danach soll aus den Paraffinen zunächst Wasserstoff abspalten; sowohl dieser wie der verbleibende Rest werden im Augenblick des Entstehens besonders reaktionsfähig sein — H verbrennt sofort zu H_2O_2 u. H_2O, der zurückbleibende ungesätt. Rest wird Peroxyde bilden, die eine Art Sprengstoff darstellen u. als Herde für eine rasche Umsetzung fungieren. Eine Tabelle der z. T. neu bestimmten Selbstentzündungspunkte (Ez.P.) zeigt, daß zwar kein strenger Parallelismus zwischen Kl.F. u. Ez.P. besteht, daß aber im allgemeinen hoher Kl.F. ein hoher Ez.P. entspricht. Der Ez.P. fällt nur wenig, wenn man von n. Druck auf Überdruck übergeht, wie er im Motor herrscht; eine Erhöhung des Brennstoffgeh. in der Mischung bewirkt nur eine verhältnismäßig geringe Erniedrigung des Ez.P. bei gleichem Anfangsdruck. Die zu diesen Verss. benutzte Anordnung ist ausführlich beschrieben. Um einen Einblick in die Oxydationsvorgänge der wichtigsten Motorbetriebsstoffe zu bekommen, wurden typ. Vertreter der einzelnen Klassen mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Luftmengen über geeignete Katalysatoren — gewöhnlich F_2O_3 — geleitet. Bei *Hexan* fand bei 400° ein oxydativer Abbau statt; dabei bilden sich im wesentlichen Aldehyde u. Säuren, wobei die Bldg. von Gliedern auf 3 C-Atomen bevorzugt wird. W., das sich in großer Menge vorfindet, scheint als Sauerstoffüberträger zu fungieren. Ähnlich, aber weniger stark ist der oxydative Angriff auf *Cyclohexan*. *Cyclohexen* u. noch mehr *Benzol* wurden schwieriger angegriffen. Bei dem letzteren begann die Veränderung eben bei 600°, W. entsteht dabei nicht. Über die Verhältnisse bei *A.* siehe im Original; W. wirkt bei der Verbrennung von A. als Katalysator. — *Klopffeinde* setzen den Ez.P. kompressionsschwacher Körper wesentlich herauf, u. zwar bei allen um angenähert den gleichen Betrag. Dabei wird schon mit verhältnismäßig kleinen Zusätzen die obere Grenze erreicht, weitere Zusätze wirken dann nicht mehr. Ausführlich untersucht wird der Einfluß auf Hexan. Während dieses ohne Zusatz weitgehend in niedriger u. höher sd. Oxydationsprodukte umgewandelt wird, beobachtet man nach Zusatz von Eisencarbonyl oder Bleitetraäthyl nur eine geringe Änderung der Siedekurve von reinem Hexan; die Klopffeinde sind also kräftige negative Katalysatoren der Sauerstoffübertragung. Sie wirken dabei durch die Bldg. von feinverteiltem Metall, das entweder die Bldg. der Peroxyde (siehe oben) verhindert, oder sie schnell reduziert. Daß es wirklich eine Wrkg. des Metalls ist, ließ sich dadurch beweisen, daß im Lichtbogen feinst zerstäubtes Fe u. Pb qualitativ gleichen, wenn auch geringeren Einfluß zeigten, wie die Klopffeinde selbst. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **139**. 453—81. Dez. 1928. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Klemm.

A. Grebel, *Die Verbrennung in Motoren mit vorheriger Mischung des Brennstoffs mit der Verbrennungsluft.* Theoret. Erörterungen über den Verbrennungsvorgang. (Chim. et Ind. **20**. 813—18. Nov. 1928.) Börnstein.

Henri Marcelet, *Verwendung der Meerestieröle in Motoren.* Vf. hat die Konstanten von ca. 40 Ölen von Meerestieren bestimmt u. kommt zu dem Resultat, daß sie sich sehr gut zum Ersatz der importierten Motorbrennstoffe eignen; besonders das Haifischöl zeigte sehr günstige Eigg. In erster Linie für die Kolonien sei das von Bedeutung. (Chim. et Ind. **20**. 829—36. Nov. 1928.) Börnstein.

—, *Ersatzmittel für und Zusatzmittel zu Petroleumbenzin.* Kurzer Bericht über eine Veröffentlichung von **W. R. Ormandy**, die die Wirtschaftlichkeit der Verwendung von Kerosin, Dieselölen, Ölen der Tieftemp.- u. Ölschieferverkokung, von Kraftalkohol u. CH_3OH an Stelle von Petroleumbenzin behandelt. (Chem. Trade Journ. **83**. 569—70. 28/12. 1928.) Behrle.

L. Ramsin, *Grundlegende Formeln für Rauchgase bei vollkommener Verbrennung.* Ableitung der Formeln für die Best. des Vol. der Verbrennungsgase, des Luftüberschuß-

koeffizienten, der Volumenänderung bei vollkommener Verbrennung, der spezif. Wärme u. des Gewichtes der Rauchgase für wärmetechn. Berechnungen u. *Rauchgasanalyse.* Tabellar. Zusammenstellung der Zahlenwerte für verschiedene Brennstoffe. (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotechnitscheskogo Instituta] **1926.** 1 [14]. 32—50. Moskau, Kessellab. d. wärmetechn. Inst.) Röll.

Paul Girard, Fernand Petit und **Albert Charbonneau**, Frankreich, *Destillation fester Brennstoffe.* Man läßt auf die Brennstoffe u. die flüchtigen Destillationsprodd. der Dest. bei niederer Temp. ein Halogen oder eine Halogensäure einwirken. (**F. P. 646 439** vom 16/5. 1927, ausg. 12/11. 1928.) Kausch.

Gustav Schönbaum, Tschechoslowakei, *Gaserzeuger* mit einer Vorr. zum Erhitzen von Luft u. Erzeugen von Dampf aus W. Das Gemisch von Luft u. Dampf wird in dem ummauerten Teil des Gaserzeugers u. Wassermantels erhitzt. (**F. P. 646 307** vom 3/12. 1927, ausg. 9/11. 1928.) Kausch.

International Combustion Engineering Corp., New York, *Verkoken von Kohlenstaub o. dgl.* (**D. R. P. 469 168** Kl. 10 a vom 25/10. 1925, ausg. 5/12. 1928. A. Prior. 6/11. 1924. — C. **1926.** II. 961.) Kausch.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, und **H. Limburg**, Amsterdam, *Herstellung von Emulsionen und Dispersionen* von Mineralölen, pflanzlichen Ölen, Teer, Asphalt, Schwefel, Kautschuk etc. unter Verwendung von aromat. oder hydroaromat. Sulfonsäuren (Mol.-Gew. höher als 250) oder deren Alkali-, Ca- oder Mg-Salzen. — Mineralöl mit 30% aromat. Verbb. wird mit 5% H_2SO_4 behandelt u. nach Abtrennung der Asphalte mit 10% Oleum (mit 20% SO_3) sulfoniert. Der Säureschlamm wird entfernt u. mit Alkalihydroxyd oder NaCl neutralisiert. Aus dem Sulfonierungsgemisch wird die freie H_2SO_4 ausgesalzen oder mit $BaCl_2$ entfernt. 9 Teile der erhaltenen Lsg. werden in 300 Teilen W. gel. u. mit 800 Teilen *Asphalt* event. unter Druck in der Wärme emulgiert. Die Emulsion ist in HCl-Lsg. oder in Ggw. von Kalk oder Salzlsgg. haltbar. (**E. P. 291 393** vom 7/5. 1928, Auszug veröff. 25/7. 1928. Prior. 1/6. 1927.) M. F. Müller.

Petroleum Sand Products Corp., Delaware, übert. von: **Alfred Schwarz**, Montclair, N. J., *Herstellung von Ölemulsion.* Schweröl wird so hoch erhitzt, daß es Dampf entwickelt u. dann wird Öl u. der Dampf auf Cracktemp. erhitzt u. durch ein sich mit 400—600 Umdrehungen in der Min. drehendes Rührwerk emulgiert. (**A. P. 1 691 085** vom 1/3. 1924, ausg. 13/11. 1928.) Kausch.

Ceska Obchodni Spolecnost, Apollo Ruzicka und **Bretislav Simek**, Tschechoslowakei, *Deshydratisieren von Kohle* durch Erhitzen mit W. bei 150—250° unter einem Druck entsprechend gesätt. W.-Dampf. (**F. P. 645 073** vom 2/12. 1927, ausg. 19/10. 1928. Tschechoslowak. Prior. 4/12. 1926.) Kausch.

Henri Spindler, Frankreich, *Elektrochemische Verbrennungen von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen.* Man läßt auf die Gase in Ggw. von Katalysatoren bei starkem Druck u. unter der Einw. des elektr. Stromes O_2 einwirken. Man verwendet dabei z. B. einen Elektrolyten, der aus einem Salz des Cu, Cr, Co o. dgl. besteht, die befähigt sind, mit O_2 leicht zersetzliche Verbb. zu bilden. Es entsteht z. B. aus CO unter dem hohen Druck $Ni(CO)_4$, das sich an dem Diaphragma unter Bldg. von kolloidalem Ni zers., das den H_2 sehr akt. macht. (**F. P. 640 508** vom 16/2. 1927, ausg. 16/7. 1928.) Kausch.

C. Cooper, D. M. Henshaw und **W. C. Holmes & Co., Ltd.**, Huddersfield, *Trocknen von Brenngasen* mit Hilfe von fl. hygroskop. Stoffen unter Druck u. dann mittels trockner Mittel (CaC_2). (**E. P. 298 097** vom 2/5. 1927, ausg. 1/11. 1928.) Kau.

Fritz Gaisser, Stuttgart, *Gewinnung der organischen Bestandteile von Kaustobiolithen.* Nach der Aufschließung durch Erhitzen mit Alkalilauge (unter Druck) findet zur Entfernung der anorgan. Bestandteile eine Behandlung mit Säure statt. — Zu 100 kg *Ölschiefer* werden 120 kg 20%ig. h. rohe HCl zugegeben, wobei die entweichende CO_2 event. aufgefangen wird. Der abfiltrierte Rückstand wird im Autoklaven bei 300° u. 40—60 at mit 1000 l 4%ig. NaOH 3 Stdn. erhitzt. Die abfiltrierte Lauge wird eingeengt u. mit HCl oder H_2SO_4 zers. u. der H_2S durch Erhitzen abgetrieben. Die saure Lsg. liefert bei der Elektroosmose SiO_2, NaOH u. H_2SO_4 bzw. Cl_2. Der beim Filtrieren erhaltene Rückstand wird in HCl oder H_2SO_4 so weit gel., daß nur Kohle zurückbleibt. Die filtrierte Lsg. wird alkal. gemacht, wobei $Fe(OH)_3$ u. $Fe(OH)_2$ ausfällt u. Al_2O_3 u. SiO_2 gel. bleiben. Die Fe-Oxyde werden filtriert u. das Al wird aus dem Filtrat in

Form von $Al(OH)_3$ mittels CO_2 gefällt, filtriert u. die SiO_2 durch Ansäuern gefällt. (D. R. P. 459 144 Kl. 12o vom 28/3. 1924, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Bernard Ormont Associates, Inc., übert. von: **Bernard Ormont**, New York, *Gasoline und andere leichte Kohlenwasserstoffe aus schwereren Kohlenwasserstoffen.* Die schweren Öle werden so hoch erhitzt, daß die leichteren Fraktionen verdampfen, aber nicht vollständig. Unabhängig davon erhitzt man W. zwecks Dampfbldg. Dann wird das restliche Öl durch den Dampf verdampft, worauf das Gemisch des Öl- u. W.-Dampfes erhitzt wird. (A. P. 1 691 300 vom 9/10. 1923, ausg. 13/11. 1928.) KAU.

Gasoline Products Co., übert. von: **H. A. Gall**, New York, *Cracken von Ölen.* Die Öle werden in fl. Form durch eine Heizzone in eine Umwandlungskammer geleitet, von der die gecrackten Prodd. zu einer Verdampfkammer fließen. Die Dämpfe strömen in einen Dephlegmator. (E. P. 297 949 vom 5/9. 1927, ausg. 25/10. 1928.) KAUSCH.

Electro Metallurgical Co., übert. von: **S. M. Norwood**, New York, *Cracken von Ölen* in App., die aus einer Legierung, die 15—40% Cr, 2—15% Ni, 0,7—3% Si, 0,7 bis 3% Mn neben Fe u. nicht mehr als 1% C enthält, hergestellt oder damit gefüttert sind. (E. P. 298 556 vom 19/6. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 11/10. 1927.) KAUSCH.

Celite Co., übert. von: **Lyle Caldwell**, Los Angeles, Californ., *Raffinieren von Flüssigkeiten.* Öle, Fette u. Wachse werden mit einem pulverigen Mittel, das man durch Chlorieren des Reaktionsprod. zwischen Kieselgur u. einem Erdalkalihydroxyd erzeugt, behandelt u. dann wird das Mittel entfernt. (A. P. 1 691 266 vom 27/1. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

Union Oil Co. of California, Californien, übert. von: **Ira B. Funk**, Alhambra, Californ., *Fraktionieren von Dämpfen.* Man verwendet hierbei einen App., in dem KW-stoffe dest. u. die Dämpfe mit Wasserdampf gemischt werden. Vorr. sind vorgesehen, um die Gemische zu rektifizieren u. den kondensierten Dampf an ausgewählten Stellen abzuziehen. (A. P. 1 691 238 vom 30/10. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

Eusèbe Delvaux und **Sadi Delvaux**, Frankreich, *Emulsionen für Straßen*, bestehend aus Teer, Harzseife, Stärke u. W. (F. P. 646 271 vom 14/5. 1927, ausg. 9/11. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schmier- und Isolieröl.* Man unterwirft KW-stofföle, in denen feste Stoffe, wie Braunkohle, Holzkohle, kolloidale oder gepulverte Mehl- oder Metalloxyde dispergiert sind, der Einw. hochfrequenter elektr. Ströme. (E. P. 297 758 vom 8/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 28/9. 1927.) KAUSCH.

Eddy Bozonier, übert. von: **Charles Williams** und **Ferdinand François**, Oakland, California, V. St. A., *Holzkonservierungsmittel.* Das Mittel besteht aus 2 Gall. *Paraffinöl*, 2 Gall. *Naphthalin*, 3 Gall. C_6H_6, $2^1/_2$ Gall. leichtem *Kreosotöl*, $2^1/_2$ Gall. schwerem *Kreosotöl*, 5 Gall. *Teeröl*, 5 Pfund *Zement*, 5 Pfund $Ca(OH)_2$, 5 Pfund *S* u. 20 Unzen *Parisergrün.* (A. P. 1 690 390 vom 26/12. 1923, ausg. 6/11. 1928.) SCHÜTZ.

Samuel W. Parr, The classification of coal. Urbana, Ill.: Univ. of Ill. 1928. (62 S.) 8°. (Engineering experiment sta., bull. 180) pap. 25 c.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Edwin R. Theis, *Industrielle Biochemie.* II. *Die Chemie der Proteine.* Vf. beschreibt die Chemie der Proteine, speziell vom Standpunkt des Gerbereichemikers. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **23**. 526—51. Nov. 1928. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ. Dep. of Chem.) STATHER.

R. O. Page, *Bestimmung und Natur des Wasserlöslichen in mit Mimosenrindenextrakt gegerbtem Leder.* Die Unterss. des Vfs. über die Natur des Wasserlöslichen in mit Mimosenrindenextrakt gegerbten Ledern ergeben, daß die bei fortgesetzter Extraktion solcher Leder erhaltene Kurve keinen Punkt aufweist, bei dem nicht noch weitere Stoffe extrahiert werden; dagegen existiert ein Punkt, von dem ab die Menge der extrahierten Stoffe nur sehr gering ist; die genaue Lage dieses Punktes variiert mit der [H⁺] der Extraktionslsg. — Die bis zu diesem Punkte extrahierte Substanzmenge stellt die gesamte Substanzmenge dar, die ohne Zers. des Leders extrahiert werden kann. Sie kann für jedes beliebige Leder bestimmt werden durch Wägung des Trockenrückstandes, der bei der Extraktion von 10 g Leder im WILSON-KERN-App.

mit 20—25 l dest. W. von 25° bei einer Extraktionsgeschwindigkeit von 600 ccm/Stde. erhalten wird. Das so bestimmte „Gesamt-Wasserlösliche" kann untergeteilt werden: 1. in das „freie Wasserlösliche", die Substanzmenge, die in Lsg. geht, wenn 10 g Leder 8 Stdn. mit 100 ccm W. geschüttelt werden u. 2. in das „gebundene Wasserlösliche", die Differenz aus Gesamt-Wasserlöslichem u. freiem Wasserlöslichem. Die gegenwärtig üblichen Methoden der Best. des Wasserlöslichen im Leder ergeben wechselnde Resultate von geringer wissenschaftlicher Kennzeichnung, während die beschriebene Methode der Best. des freien u. gebundenen Wasserlöslichen Zahlen von theoret. u. prakt. Wert ergibt. Die Menge des freien Wasserlöslichen ist annähernd proportional der Konz. der letzten Lsg., in der das Leder ausgegerbt wurde. Die Menge des gebundenen Wasserlöslichen dagegen ist unabhängig von der Konz. der benutzten Gerblsgg., aber abhängig von der Behandlung der Haut vor der Gerbung. Sie nimmt zu durch Äschern der Haut, durch Behandlung der ungegrbten Haut mit Lsgg. von Calciumsalzen, Säuren u. Alkalien; dagegen nimmt sie ab bei einer Vorbehandlung der Haut mit Chromsulfatlsgg. Innerhalb des p_H-Bereiches 4—8 sind Änderungen des p_H der Lsg., in der das Leder gegerbt wurde, nur von geringem Einfluß auf die Menge des gebundenen Wasserlöslichen, außerhalb dieses p_H-Bereiches aber beeinflußt die [H'] den Geh. an Wasserlöslichem stärker, u. zwar nimmt er bei einem p_H der Gerblsg. unter 4 zu u. bei einem p_H über 8 ab. Durch Ausdehnen der Extraktionsdauer auf 6 Wochen wird weder der Geh. an freiem, noch an gebundenem Wasserlöslichem merklich beeinflußt. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **23**. 495—523. Nov. 1928. Woolston, New Zealand, Woolston Tanneries.) Stather.

—, *Gerben und Zurichten gepickelter Rindspalte.* Rezepte für das Gerben, Färben u. Zurichten gepickelter Rindspalte. (Hide and Leather **76**. Nr. 18. 34. 3/11. 1928.) Stather.

—, *Sulfidflecken auf der Blöße.* (Cuir techn. **21**. 450—51. — C. **1928**. II. 1412.) Sta.

Kromtan, *Säure in Chromleder.* Vf. bespricht kurz die wissenschaftliche Grundlage der Chromgerbung u. die Art der Säurebindung im Chromleder. (Hide and Leather **76**. Nr. 15. 29—30. 1928.) Stather.

O. Dujardin, *Die Basizität von Chrombrühen.* (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) **1928**. 301—07. — C. **1928**. I. 1607.) Stather.

C. Lamb, *Die Färberei von Handschuh- und Bekleidungsleder.* (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1928**. 308—16. — C. **1928**. II. 391.) Stather.

Société Industrielle des Applications Chimiques, Soc. anon., übert. von: **René Botson**, Auderghem-Brüssel, *Herstellung eines Enthaarungsmittels für Felle und Häute.* (**A. P. 1 683 442** vom 19/8. 1926, ausg. 4/9. 1928. Blg. Prior. 21/8. 1925. — C. **1927**. II. 661 [F. P. 617 628].) Schottländer.

Société Française des Produits Alimentaires Azotés, Paris, *Gerbmittel.* (**Holl. P. 18 963** vom 22/12. 1925, ausg. 15/10. 1928. F. Prior. 20/11. 1923. — C. **1927**. II. 662 [E. P. 247 977].) Schottländer.

Wilhelm Schindler, Die Grundlagen des Fettlickerns. Leipzig: Sächs. Verlagsgesellschaft 1928. (XI, 230 S.) gr. 8°. = Gerbereitechnische Einzelschriften. 2. M. 15.—.

Julius von Schroeder, Gerbereichemische Untersuchungen. Ges. Abhandlungen. Leipzig: Sächs. Verlagsgesellschaft 1928. (VII, 58 S.) gr. 8°. = Gerbereitechnische Einzelschriften. 3. M. 4.—.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Max Knopff, *Aufkleben von Gummi auf Aluminium.* Man ist heute in der Lage, kleine Teile von Al mit Gummi auszukleiden bzw. zu bekleben. Ein haltbares u. wasserbeständiges Klebemittel ist ein Guttaperchaharzkitt, der aus 20 Teilen Guttapercha u. 80 Teilen CS_2 vollkommen aufgelöst wird. Ferner muß man 28 Teile Blätterschellack u. 2 Teile venetian. Terpentin in 70 Teilen starken Alkohol lösen. Beide Lsgg. rührt man durcheinander u. verwendet sie als Klebstoff. Ein anderes Verf. besteht in der Verwendung von 1 Teil unvulkanisiertem Kautschuk in 12 Teilen Terpentinöl u. 2 Teilen Asphalt, Gilsenit, Utait oder Schellack damit vermischt. (Aluminium **10**. Nr. 21. 5. 15/11. 1928. Hannover.) Kalpers.

M. Rüdiger und **E. Mayr**, *Zur Kenntnis der Gelatine- und Leimsorten des Handels.* Vff. prüfen an 7 Sorten von *Gelatine, Leim* u. *Hausenblase* verschiedene zur Wertbest.

vorgeschlagene chem. u. physikal. Methoden. Die analyt. Unters. hat für die Beurteilung nur geringen Wert. Die F.-Best. nach HEROLD ist auf Blattgelatinen beschränkt u. auch bei diesen wenig genau. Das größere Diffusionsvermögen der Abbauprodd. des *Glutins* gibt jedoch die Möglichkeit einer Best. des „Restglutins": 0,5 g feingepulverte Gelatine werden in einem Zentrifugengläschen mit ca. 50 ccm W. von 10—12° aufgerührt, unter häufigem Umrühren mehrere Stunden stehen gelassen; 20 Min. zentrifugieren, abdekantieren, die Fl. durch neue ersetzen u. die Behandlung wiederholen; das W. möglichst vollständig abgießen, den Bodensatz mit W. in ein Becherglas spülen, bei ca. 40° lösen, in ein tariertes Becherglas filtrieren, eindampfen u. bei 105° trocknen, Trockengew. des Bodensatzes × 200 = %-Geh. an Glutin; Trockenrückstand im Filter = Geh. an unl. Verunreinigungen. Die Auswässermethode scheint gute Vergleichswerte zu liefern u. eine richtige Wertbest. von Gelatine zu ermöglichen. Bei französ. Schönungsgelatine „Lainé" beträgt der so ermittelte Glutingeh. nur 0,78%. Nach der Formoltitration ordnen sich die Gelatinen in umgekehrter Reihenfolge wie nach ihren Glutinwerten. Die TRUNKELsche Grenzzahl für das Tanninbindungsvermögen einer Gelatine (Biochem. Ztschr. **26** [1910]. 458) ist von deren Glutingeh. abhängig. Vff. untersuchen die zeitliche Änderung der Viscosität 1- u. 0,25%ig. Gelatine- u. Leimlsgg. bei 20° im OSTWALDschen Viscosimeter. Die Anfangsviscosität u. ihre Zeitveränderlichkeit ist vom Glutingeh. abhängig; die Oberflächenspannung ist dagegen vom Glutingeh. unabhängig u. wird anscheinend vorwiegend durch den Geh. an Verunreinigungen bestimmt. (Kolloid-Ztschr. **46**. 81—89. Okt. 1928. Hohenheim, Württemberg. Landesanstalt f. landwirtschaftliche Gewerbe.) KRÜGER.

A. C. Hart, *Das Eintauchrefraktometer zur Bestimmung der Konzentration verdünnter Leimbrühen.* Best. der spezif. Refraktion $a = (n - n_1)/c$ verd. *Leim-* u. *Gelatine*lsgg. (n u. n_1 = Brechungsindex der Lsg. bzw. von W., c = %-Geh.) mit dem Eintauchrefraktometer bei 20° zeigt, daß a nicht konstant ist (Mittel 0,00183), sondern mit sinkender Qualität fällt. Zwischen a u. dem Aschegeh. besteht keine Korrelation. Für Betriebsanalysen ist das Eintauchrefraktometer der Leimspindel vorzuziehen; bei hohen Ansprüchen an Genauigkeit muß die Qualität des Leims annähernd bekannt sein. (Ind. engin. Chem. **20**. 870—71. Aug. 1928. Chicago [Ill.], Armour Gene Works.) KRÜGER.

J. F. Laucks Inc., übert. von: **Irving F. Laucks** und **Glenn Davidson**, Seattle, *Pflanzenleim.* Pflanzeneiweiß oder Pflanzeneiweiß enthaltende Prodd., insbesondere Sojabohnenmehl, werden mit einer wss. Alkalilsg. u. mit einer S-haltigen Verb., z. B. CS_2 oder Calciumpolysulfid, behandelt. (**A. P. 1 691 661** vom 29/10. 1923, ausg. 13/11. 1928.) THIEL.

J. F. Laucks Inc., übert. von: **Irving F. Laucks** und **Glenn Davidson**, Seattle, *Klebmittel auf Pflanzeneiweiß.* Insbesondere Sojabohnen eignen sich für die Herst. des Klebstoffes; das von Fett befreite Mehl wird mit einer Lsg. von Alkalihydroxyden in W. behandelt. (**A. P. 1 689 732** vom 29/10. 1923, ausg. 30/10. 1928.) THIEL.

United Products Corp. of America, übert. von: **Arthur Biddle**, Trenton, N. J., *Klebstoff*, bestehend aus einer wss. Emulsion von Chiclegummi, Kautschuk (Latex) u. einem Kolloid, z. B. Casein. (**A. P. 1 691 460** vom 22/5. 1926, ausg. 13/11. 1928.) THIEL.

Albert Flexer, Frankreich, *Säurefester Mörtel.* S wird mit einigen Prozenten von organ. Stoffen wie aliphat. oder aromat. KW-stoffen, Mono- oder Polyalkoholen vermischt. Beispiel: 15 g Vaselin, 15 g Glycerin werden mit 500 g sublimiertem S unter Zusatz von 300 g Talkum vermengt. (**F. P. 639 637** vom 18/8. 1927, ausg. 26/6. 1928.) THIEL.

Wan Dober, Colas, mastics y cementos. Barcelona: Araluce 1928. (264 S.) 8°. Biblioteca de Artes aplicadas e industrias. Encuad. M. 8.—.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Rudolf Jarmai und **Eugen Lorand**, Ungarn, *Herstellung eines Kopierfarbstoffes*, insbesondere für Kopierpapier oder -bänder, bestehend aus einem *Farbstoff, Wachs, Öl, Harz* etc. — Z. B. wird ein Prod. hergestellt aus 10 Teilen *Carnaubawachs*, 3 Teilen

Bienenwachs, 1 Teil *Japanwachs*, 0,5 Teile *Harz*, 15 Teilen *Ultramarin*, 5 Teilen *Pariser Blau*, 1 Teil fettl. *Viktoriablau*, 5 Teilen *Olivenöl*, 1 Teil *Olein* — oder aus 10 Teilen *Montanwachs*, 3 Teilen *Carnaubawachs*, 1 Teil *Stearin*, 10 Teilen *Paraffin*, 17 Teilen *Ultramarin*, 10 Teilen Violett ,2 Teilen fettl. *Methylviolett* u. 10 Teilen *Olivenöl*. (**F. P. 642 349** vom 7/9. 1927, ausg. 27/8. 1928. D. Prior. 19/10. 1926.) M. F. MÜLLER.

Johannes Altenburg, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Glycerin aus eiweiß- oder leimhaltigem Material* (*Walzenmassen aller Art*), dad. gek., daß man den glycerinhalt. gel. oder ungel. Rohstoff mit CH_2O bzw. CH_2O abspaltenden Verbb. bei höherer Temp. im offenen oder geschlossenen Gefäß unter oder ohne Druck, gegebenenfalls unter Zugabe eines Kondensationsmittels erhitzt, das erhaltene Kondensationsprod. zerkleinert u. das Glycerin aus diesem systemat. auslaugt. — Man gelangt so zu verhältnismäßig reinen u. gut filtrierbaren u. destillationsfähigen *Glycerinlsgg.* Der infolge des CH_2O-Geh. wesentlich länger als bisher haltbare Rückstand von der Extraktion kann getrocknet werden u. gibt mit Torfmull gemischt ein gutes *Düngemittel.* (**D. R. P. 467 350** Kl. 23 e vom 12/3. 1927, ausg. 24/10. 1928.) ENGEROFF.

Luigi Zuccarino, Italien, *Herstellung von unauslöschbaren Reproduktionen, Schriftstücken usw.* (*Fixativ*). Der Träger wird mit einer transparenten Schicht überzogen, indem er mit einer Lsg. von *Celluloid* in Aceton, Butyl- oder Amylacetat oder mit einem transparenten *Nitrocelluloselack* oder einer Mischung beider behandelt wird, wodurch er gegen W. u. atmosphär. Einww. widerstandsfähig gemacht wird. (**F. P. 639 293** vom 10/8. 1927, ausg. 18/6. 1928.) RADDE.

Luigi Zuccarino, Italien, *Verfahren zur Herstellung von unauslöschbaren Schriftstücken auf Celluloid und daraus bestehende Gegenstände.* Die eine Fläche eines transparenten Blattes, z. B. aus Celluloid wird durch Behandlung mit Aceton, Butyl- oder Amylacetat klebfähig gemacht u. auf die so vorbereitete Fläche ein Blatt oder eine Schicht eines bedruckten oder beschriebenen Materials gebracht, wodurch eine innige Vereinigung der beiden Blätter bewirkt wird. Man kann auch die Zeichnungen zwischen zwei in der beschriebenen Weise vorbereitete Celluloidblätter bringen. Um die verwendete *Tinte* gegen Aceton usw. widerstandsfähig zu machen, setzt man ihr vorteilhaft kleine Mengen *Casein* oder einer anderen geeigneten Substanz hinzu. Das Verf. dient zur Vermeidung von Fälschungen, zum Haltbarmachen von wichtigen Schriftstücken usw. (**F. P. 639 294** vom 11/8. 1927, ausg. 18/6. 1928.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Poliermittels aus oxydiertem Montanwachs.* Die bei der Oxydation von Montanwachs mittels Cl_2, CrO_3 oder Luft u. HNO_3 entstandenen Säuren werden ganz oder teilweise in Metallsalze, Ester, Anhydride, Amide, Ketone etc. übergeführt u. dienen in dieser nicht krystallisierbaren Form als Leder- oder Fußbodenpoliermittel. — 100 Teile mit CrO_3 oxyd. Wachs werden bei 110—120° mit einer Lsg. von 2 Teilen Na_2CO_3 oder KOH in 5 Teilen W. behandelt, oder bei 200° im Autoklaven mit 25 Teilen Glycerin oder mit NH_3-Gas, oder bei 140° mit 8 Teilen Glykol u. dann bei 130—140° mit 2 Teilen $Ca(OH)_2$. (**E. P 296 145** vom 9/6. 1927, ausg. 20/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

George W Darlinton, San Pedro, Calif., *Politur.* Mit einer Seifenlsg. wird Gasolin u. *Eucalyptusöl* emulgiert. Nach dem Auftragen der Emulsion auf die zu polierende Fläche (Metall, Leder, Malereien u. dgl.) bleibt ein Film von Eucalyptusöl zurück. (**A. P. 1 689 864** vom 27/1. 1927, ausg. 30/10. 1928.) THIEL.

Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie (Erfinder: **Georg Wolff**), München, *Reinigungs- und Entfettungsvorrichtung unter Verwendung flüssiger Lösemittel*, wie $CHCl{=}CCl_2$, CCl_4, Bzn., Bzl. o. dgl., bei der das Lösungsm. erwärmt u. in bekannter Weise durch ein Steigrohr in ein höher gelegenes Waschgefäß gefördert wird, 1. dad. gek., daß durch die Lage der unteren Öffnung des Steigrohres das Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Heizgefäß bei der Förderung der Waschfl. so begrenzt wird, daß die Heizflächen stets mit Fl. bedeckt bleiben. — 2. dad. gek., daß ein mit einem Rückflußkühler verbundenes Steigrohr so angeordnet ist, daß die in dem Heizgefäß entwickelten Lösungsmitteldämpfe, sobald der allmählich sinkende Flüssigkeitsspiegel die untere Öffnung des Steigrohres freigibt, durch letztere in den Kühler gelangen, von wo sie kondensiert in das Heizgefäß zurückfließen. — Es wird Überhitzung der Lösemitteldämpfe vermieden, bei der gegebenenfalls Säuren entstehen können. (**D. R. P. 468 772** Kl. 48a vom 22/4. 1927, ausg. 19/11. 1928.) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 19. Januar 1929.