

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 7.

13. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Warren, *Aufnahme der Wöhlerschen Entdeckung der Harnstoffsynthese durch seine Zeitgenossen*. An Hand von Briefen, Lehrbüchern u. wissenschaftlichen Zeitschriften sind die Ansichten einer Reihe von Zeitgenossen WÖHLERS, wie CHEVREUL, BERZELIUS, LIEBIG, PELOUZE usw. über die Synthese zusammengestellt. (Journ. chem. Education 5. 1539—52. Dez. 1928. Worcester [Mass.], Clark Univ.) POE.

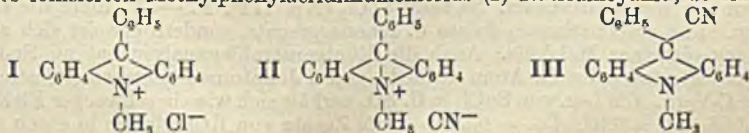
P. Zeeman, *Hendrik Antoon Lorentz, sein Leben und Werk*. Nachruf. (Arch. Néerland. Sciences exact. nat. Serie 3A. 11. 155—66. 1928.) LORENZ.

W. Herz, *Dichte und Temperatur*. VII. (Vl. vgl. C. 1927. I. 1423.) Vf. vergleicht die D.D. in fl. u. in gasförmigem Zustand bei $\frac{9}{10}$ der krit. Temp. Das Verhältnis ist bei den (assozierten) Alkoholen am größten, bei denen es mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt, während der Quotient sonst mit steigendem Mol.-Gew. zunimmt. Die niedrigsten Quotienten findet man bei Stoffen mit tiefer krit. Temp. Der Mittelwert ist 10 (Minimum 6,9 bei Ar, Maximum 14,9 bei Methylalkohol). Bei $\frac{2}{3}$ der krit. Temp. (d. h. etwa bei Kp.₇₆₀) treten die gleichen Gesetzmäßigkeiten auf, aber die Streuung ist größer (Minimum 61 bei O₂, Maximum A. 595). Mit sinkender reduzierter Temp. macht sich die stoffliche Individualität stärker bemerkbar; die Reihenfolge wechselt etwas mit der Temp. (Ztschr. Elektrochem. 34. 857—58. 1928.) W. A. ROTH.

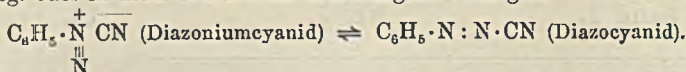
W. Herz, *Über die charakteristische Dichte und die Eigenschaften von Flüssigkeiten*. An Hand einiger Beispiele wird gezeigt, daß für eine bestimmte Fl. der Quotient $\sqrt[3]{\gamma/(d - d_k)}$ konstant ist ($d = D.$, $d_k = \text{krit. D.}$, $\gamma = \text{Oberflächenspannung}$). Ferner wird an Beispielen gezeigt, daß auch $\sqrt[3]{\eta/(d - d_k)}$ in großer Annäherung konstant ausfällt ($\eta = \text{Viscosität}$). Im Gegensatz zu der Formel für γ versagt aber die η -Formel, wenn es sich um assoziierte Fl. handelt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175. 277—80. 8/10. 1928. Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. F. Hallimond, *Über die Atomvolumbeziehungen in einigen isomorphen Reihen*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 2533.) Anwendung der früheren Erkenntnisse auf die Erdalkali- u. die Sauerstoffreihe. In der Reihe CaO bis BaTe ist das Prod. der Molvolumina Ba-Ca/Sr-Ca eine Konstante (2,22—2,29), ebenso ist Te-O/S-O konstant (1,93 bis 1,97). Weniger gut kommt das letztere Prod. in der Reihe Be-Hg zum Ausdruck, wo die Konstante zwischen 2,72 u. 3,15 schwankt (Zinkblendestruktur). Weiterhin wird in Tabellen für die verschiedenen Strukturtypen die Änderung des Molvol. u. des Atomradius beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes derselben Reihe im period. System in isomorphen Verb. gegenübergestellt. Die bei der Additivität der Volumina auftretenden Abweichungen sind wahrscheinlich weniger auf Abweichungen vom konstanten Atomradius, als auf solche der Additivität der Voll. der einzelnen aufbauenden Elemente zurückzuführen. (Mineral. Magazine 21. 480—84. 1928. London, Mus. f. prakt. Geol.) ENSLIN.

T. Martin Lowry, *Die Elektronentheorie der Valenz*. Teil VI. *Die Molekularstruktur starker und schwacher Elektrolyte. Umkehrbare Ionisation*. (V. vgl. C. 1927. II. 2034.) *Wahre Elektrolyte und Pseudo-Elektrolyte*. Obwohl die meisten Elektrolyte vollständig ionisiert sind, gibt es doch auch solche, bei denen die Ionisation durch intramolekulare Umlagerung rückgängig gemacht werden kann. Gibt man zu einer Lsg. des ionisierten Methylphenylacridiniumchlorids (I) Natriumcyanid, so findet ein



Austausch des Chlors gegen Cyan statt, u. das hierbei entstehende Methylphenyl-acridiniumcyanid (II) lagert sich innerhalb eines Tages bei 25° in das nicht ionisierte Methylphenylcyanacridin (III) um (HANTZSCH, KALB, C. 1900. I. 112). Ein ähnlicher Strukturwechsel kann bei den Diazocyaniden hervorgerufen werden, je nachdem sie in wss. Lsg. oder in nicht ionisierendem Lösungsm. vorliegen:

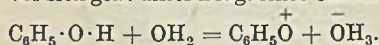


Auch bei Bindung eines OH-Ions kann dieses intramolekular unter Aufhebung der Ionisation umgelagert werden:



Starke und schwache Säuren. Die Vereinheitlichung der bisherigen Vorstellungen über die H'-Ionendissoziation mit den modernen Theorien der Atomstruktur bereitet ziemliche Schwierigkeiten; diese rühren daher, daß die Wasserstoff-, „hülle“ entweder 0 oder 2 anstatt 8 Elektronen enthält; zwischen diesen beiden Formen macht die stat. Formulierung keinen Unterschied. Im Falle HCl stellt dieselbe Formel

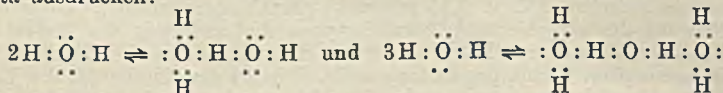
dar: entweder ein Paar von Ionen, $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{Cl}}$, mit 0 u. 2 + 8 + 8 Elektronen, oder die nicht ionisierte Verb. H-Cl, bei der 2 von den 18 Elektronen beiden Atomen angehören; beim dynam. Modell jedoch, bei dem man sich die Bewegung dieser beiden Elektronen auf 2-kernigen Planetenbahnen vorstellt, ist eine klare Unterscheidung zwischen den beiden Typen möglich, indem die Bahnen der in Betracht kommenden Elektronen nur einen oder zwei Kerne umkreisen. Die Vorstellung des freien H-Ions (H^+) in Lsgg. lehnt Vf. daher ab; er nimmt an, daß bei der Ionisation eine Rk. zwischen Säure u. W. vor sich geht unter Bldg. eines Oxoniumions, für Phenol formuliert er folgende Gleichung:



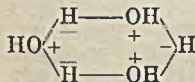
Starke und schwache Basen. Vf. greift hier auf die Vorstellungen von LATIMER u. RODEBUSH (C. 1920. III. 903) zurück, die das Hydrat $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formulierten

als $\overset{\text{H}}{\text{H}} : \overset{\text{H}}{\text{N}} : \text{H} : \text{O} : \text{H}$; da das 4-wertige N-Atom positiv, das 2-wertige H-Atom negativ

geladen ist, würde hier nach dem Ausdruck von J. J. THOMSON (C. 1914. II. 190) eine „intramolekulare Ionisation“ eintreten. Die Bivalenz des Wasserstoffs würde auch der Tatsache Rechnung tragen, daß die Polymerisation des fl. W. nicht von Ionisation begleitet ist. Die Bldg. von di- u. trimeren Molekülen läßt sich durch die folgenden Schemata ausdrücken:



Das Trihydrol ließe sich auch gemäß dem Krystallgitter des Eises ringförmig formulieren (s. nebenstehend).

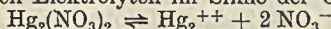


Starke und schwache Salze. Vf. untersucht weiter eine Reihe von Salzen, die sich als schwache Elektrolyte erweisen; *Zinnchlorid.* In einem Ionenaggregat, in dem jedes Ion umgeben ist von einer Anzahl von Ionen mit entgegengesetztem

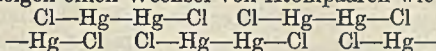
Vorzeichen (z. B. 6 im NaCl-Gitter oder 8 im CsCl-Gitter), liegen ideale Bedingungen vor für den Aufbau eines starren Krystallsystems; umgekehrt wird eine Substanz, die Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit einer organ. Verb. zeigt, kein kontinuierliches Netzwerk von Ionen aufweisen. So zeigt SnCl_2 (Kp. 114°, F. -33°) nicht die elektrolyt. Eigg. eines geschmolzenen Salzes u. Ionenaggregats, sondern erweist sich als eine Anhäufung einzelner Moleküle. Auch die Röntgenstrahlenanalyse hat an SnJ_4 -Krystallen gezeigt, daß jedes Sn-Atom tetraedr. von 4 Jodatomen umgeben ist, gerade wie bei einer C-Verb. Die Lsg. von SnCl_4 in fl. SO_2 verhält sich wie ein schwacher Elektrolyt: $A_0 = 0,068$, $A_{14} = 0,04$, $A_{262} = 0,262$. Beim Zusatz von KCl wird es in einen starken

Elektrolyten verwandelt: $K_2[SnCl_6]$. Hier zeigt die Röntgenstrahlenanalyse ein Ionenaggregat vom Typus des Flußspats. Alle 6 Chloratome sind mit wahren Valenzen an das Zentralatom Sn gebunden; dieser Wechsel findet seinen Ausdruck in dem Übergang von der tetraedr. in die oktaedr. Konfiguration.

Quecksilbersalze. Aus den merkwürdig variablen Leitfähigkeiten der Hg-Salze läßt sich schließen, daß das Hg-Ion nicht ein einfach geladenes Quecksilberatom Hg^+ darstellt, sondern einen Komplex Hg^+-Hg^+ . So zwingen z. B. die Messungen der Überführungszahl u. Leitfähigkeit von Mercuronitrat durch SCHILOW (C. 1924. I. 1751) zur Annahme eines ternären Elektrolyten im Sinne der Gleichung:



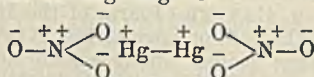
Auch die Röntgenanalyse von MAUGUIN (C. 1924. II. 1310) u. HAYCHERST (C. 1925. II. 1251) zeigen einen Wechsel von Atmpaaren wie im Schema:



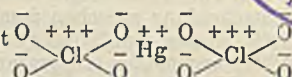
Es lassen sich also 3 Typen von Hg-Salzen unterscheiden:

1. Kalomel $Cl-Hg-Hg-Cl$

2. Mercuronitrat



3. Mercuriperchlorat



Komplexsalze. Je mehr die Festigkeit, mit der ein Metall einem negativen Radikal koordiniert ist, wächst, desto mehr sinkt der Ionisationskoeffizient. Die wenigen Leitfähigkeitsmessungen, die an Komplexsalzen ausgeführt sind, zeigen aber übereinstimmend, daß die Koordinierung von Ionen der Metallsalze eine Umwandlung der Salze in „schwache Elektrolyte“ mit sich bringt. (Philos. Magazine [7] 6. 50—63. 1928. Cambridge, Univ.)

AMMERLAHN.

J. Errera, Die molekularen Assoziationen. Beziehungen zwischen der Viscosität binärer Flüssigkeitsgemische und der Polarität der Moleküle der Mischungskomponenten. (Vgl. C. 1929. I. 27.) Sind die Moll. der beiden Komponenten unpolar oder die eine Komponente dipolar u. die andere unpolar, so ist die Kurve für die Viscositäten, falls sie nicht eine Gerade ist, immer konkav. Ist dieselbe Kurve konvex, so sind die beiden Komponenten immer dipolar. Diese beiden Regeln werden durch die Kurven für die Viscosität der in einer Fl. gel. Gase bestätigt. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1278—80. 26/12. 1928.)

K. WOLF.

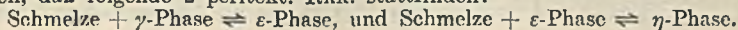
R. Vogel, Modelle zur Veranschaulichung der heterogenen Gleichgewichte in Dreistoffsystemen. VI. beschreibt 12 neu entworfene räumliche Modelle, die eine Auswahl der einfachsten Grundformen von Dreistoffsystemen darstellen u. die unmittelbare Anschauung der Gleichgewichtsverhältnisse ermöglichen. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 389—94. Dez. 1928. Göttingen.)

LÜDER.

N. Agejew, S. Pogodin und N. Kurnakow, Abnorme Eigenschaften hochdisperser eutektischer Gemische. Der Einfluß großer Dispersität eutekt. Gemische auf die Leitfähigkeit, Härte u. linearen Ausdehnungskoeffizienten wird an Hand der Systeme Sn-Pb u. Cu-Au untersucht. Ausgeführt wurden Härtebest. nach BRINELL, Leitfähigkeitsmessungen mit der doppelten THOMPSON-Brücke u. Best. des linearen Ausdehnungskoeffizienten nach der opt. Methode von FIZEAU. Im Einklang mit Ergebnissen anderer Forscher wird festgestellt, daß eine Schmelze eutekt. Zus. infolge ihrer großen Dispersität sich am besten zur therm. Nietung eignet. Die aufgenommenen Kurven sind allgemein abnorm bei Schmelzen eutekt. Zus. Besonders ausgeprägte Abnormalität kommt in den Härtediagrammen zum Ausdruck. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 4. 23—38. 1928. Leningrad, Labor. f. allg. Chemie d. Polytechn. Inst.)

GURIAN.

Yoshiki Ogawa und Takejiro Murakami, Über das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Eisen-Zink. Vff. studieren das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Fe-Zn u. gehen dabei hauptsächlich von gepulverten Gemischen aus. Auch werden Temp.-Gebiete oberhalb des F. von Zn unter Atm.-Druck untersucht. Die therm. Analyse von Legierungen mit weniger als 30% Fe stimmt mit VEGESACKS Befunden (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 52 [1907]. 34) überein; nur scheint Zn in fester Phase Fe kaum zu lösen u. der tiefste Haltepunkt bei Legierungen mit weniger als 7,3% Fe immer mit dem F. von Zn zusammenzufallen. Mkr. Beobachtungen lassen vermuten, daß folgende 2 peritekt. Rkk. stattfinden:



Die magnet. Analyse Fe-reicher Legierungen ergibt, daß die magnet. Umwandlung des Fe durch Zugabe von Zn bis zu 25% erniedrigt wird, um dann bei 623° konstant zu bleiben. Die Messung der therm. Ausdehnung ergibt einen jähren Wechsel bei 623°, was auf eine Phasenumwandlung bei dieser Temp. schließen läßt. Der Grenzwert der Löslichkeit von Zn in α -Fe ergibt sich mkr. zu 18%; des eutekt.-Gemisches. zu 25%. Auch die Best. des elektrolyt. Lösungsdrucks der Fe-reichen Legierungen führt zum Löslichkeitsgrenzwert von 18%. Bestst. des Fe im anod. Rückstand der Elektrolyse Zn-reicher Verb. erweisen, daß der Sättigungspunkt des Zn in der η -Phase bei 7,25% liegt. (Technol. Reports Tohoku Imp. Univ. 8. 53—69. 1928. Kōgakushi u. Rigakuhakushi.) FKBG.

Matsujirō Hamasumi und Sachio Matoba, *Eine Lösung des ternären Gleichgewichtsdiagramms und ein Beitrag zum System Al-Cu-Zn*. Vff. betrachten ein binäres Gleichgewichtsdiagramm als eine Überlagerung vieler Löslichkeitskurven, wobei die Art ihrer Überschneidungen von der Phasenregel maßgebend bestimmt wird. Nach diesem Prinzip wird eine allgemeine Analyse des ternären Gleichgewichtsdiagramms von Al-Cu-Zn in Angriff genommen, d. h. es wird betrachtet, als bestände es aus vielen, durch die Phasenregel beschränkten „Löslichkeits-Oberflächen“. So läßt sich eine Entscheidung zwischen dem von HANSON u. GAYLER (Journ. of the Inst. of Metals 1925) u. dem von NISHIMURA (Memoires of the Coll. of Engineering, Kyto Imp. Univ. 1927) ermittelten Diagrammen treffen; diese beiden unterscheiden sich nur durch den Wechsel der invarianten Punkte O_1 u. O_2 . Vff. studieren die Mikrostrukturen zahlreicher, bei verschiedenen Temp. abgeschreckter Präparate u. finden gute Übereinstimmung mit dem Diagramm von HANSON u. GAYLER, soweit die fl. Oberflächen in Frage kommen. (Techn. Reports Tohoku Imp. Univ. 8. 71—98. 1928.) FKBG.

R. C. Cantelo und R. D. Billinger, *Das Äthyl-Acetatgleichgewicht*. Der Einfluß wechselnder Beigaben von NaCNS, NaJ u. NaCl — die Salze bilden in dieser Reihenfolge eine HOFMEISTERsche Reihe — auf die Lage der Gleichgewichtskonst. K der Rk. $C_2H_5OH + HAc \rightleftharpoons C_2H_5Ac + H_2O$ bei 78° wird untersucht. Für die Gleichgewichtseinstellung waren — da die Rk.-Geschwindigkeit bei Abwesenheit von Säure gering ist — z. T. 30—40 Tage notwendig. Das Gleichgewicht wurde als erreicht angesehen, wenn mehrere aufeinander folgende Bestst. den gleichen Wert ergaben. Die Werte für K liegen durchweg höher als ohne Salzzusatz: Bei NaCl steigt K linear mit der Normalität des zugefügten Salzes, bei NaCNS u. NaJ ist der Zusammenhang komplizierter. Die Reihenfolge der Wrkg. der Salze ist nicht die der HOFMEISTERschen Reihe. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3212—15. Dez. 1928. Cincinnati [Ohio], Univ.) KLEMM.

R. Nitzschmann, *Die volumetrischen und thermischen Verhältnisse der Reaktion* $CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2 + 20540 \text{ WE. II.}$ (I. vgl. C. 1928. II. 2744.) Es werden weitere 13 Gleichungen mitgeteilt, in die sich die bisher entwickelten Gleichungen ändern, wenn im Ausgangsgase außer Methan, Fremdgas noch Wasserstoff vorhanden sind. (Metallborse 18. 2081. 19/9. 1928. Aussig.) K. WOLF.

R. Nitzschmann, *Die volumetrischen und thermischen Verhältnisse der Reaktion* $CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2 + 20540 \text{ WE. III.}$ (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden noch einige Sonderfälle: Bedingung für den Eintritt des Methanzerfalls u. Bedingung für den beginnenden Methanzerfall rechner. behandelt. (Metallborse 18. 2136—37. 26/9. 1928. Aussig.) K. WOLF.

Junzo Okubo und Masatake Hara, *Über die Bestimmung von Druck und Spannung während einer Stoßdeformation*. Der Elastizitätskoeffizient u. die Zeit des Stoßkontaktes nehmen mit wachsender Geschwindigkeit des Stoßkörpers ab. Das Deformationsvolumen ist dem gesamten Verlust an kinet. Energie während des Stoßes proportional. — Der Stoß setzt sich aus 3 Phasen, dem Eindruck, der Rk., der Entspannung zusammen. Von diesen braucht die Rk. die kürzeste, die Entspannung die längste Zeit. Die Entspannungsphase fehlt beim Gummi völlig. Im allgemeinen sind die Verhältnisse der 3 Phasen für ein gegebenes Material annähernd konstant. (Journ. Franklin Inst. 206. 471—88. Okt. 1928.) COHN.

Ernst Jänecke, *Über Entmischungerscheinungen anorganischer Salze in wäßriger ammoniakalischer Lösung (Nachtrag)*. Die von Vf. in einer früheren Mitt. (C. 1928. I. 1140) beschriebenen Entmischungerscheinungen bei Zusatz fester Carbonate der K-Gruppe zu k. NH_3 -Lsg. sind schon von PAULY (C. 1923. III. 352) beobachtet worden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 786. Nov. 1928.) R. K. MÜLLER.

W. Rawitzer, *Spontane und lineare Krystallisationsgeschwindigkeit in binären Gemischen*. Reaktionskinet. Überlegungen auf Grund der VOLMERSchen Theorie des

Krystallwachstums (C. 1923. I. 625) liefern Beziehungen zwischen einerseits der Größe der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit u. des spontanen Krystallisationsvermögens (Keimbildungsgeschwindigkeit) in unterkühlten Schmelzen, andererseits der Konz. Trotz der so verschiedenen Temperaturabhängigkeiten der beiden Größen zeigen die abgeleiteten Beziehungen Analogien zueinander. Die Anwendung der Beziehung für die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit auf binäre einfache Gemische ergibt beste Übereinstimmung mit den Messungen von TAMMANN u. BOTSCHWAR (C. 1927. I. 3). Da zur Bestätigung der Beziehung für das spontane Krystallisationsvermögen keine Messungen vorlagen, untersuchte Vf. unter Anwendung TAMMANNscher Methoden das System *Palmitinsäure-Stearinsäure*. Gemessen wurde nach OTHMER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 91 [1915]. 218) die „Krystallisationszeit“. Die Messungen ergaben, daß die abgeleitete Beziehung für den Grenzfall des einfachen Systems sicher gilt, daß sie aber für das vorliegende komplizierte System in nicht sehr übersichtlicher Weise modifiziert werden muß. — Die Einflüsse von Zusätzen auf unterkühlte Schmelzen lassen sich klassifizieren, zum Teil läßt sich der Mechanismus der Beeinflussung angeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175. 321—34. 8/10. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.) LESZYNSKI.

Zachary T. Walter und Herman Schlundt, *Der Teilungskoeffizient bei der fraktionierten Krystallisation von Radium-Bariumbromidlösungen*. Es wird untersucht, welche von den vorgeschlagenen Gleichungen die Verteilung von wenig $RaBr_2$ auf sehr viel $BaBr_2$ bei fraktionierter Krystallisation am besten wiedergibt. Bei den Verss. wurde besonderer Wert auf vollkommene Trennung von ausgeschiedenen Krystallen u. Mutterlauge gelegt, was durch Zentrifugieren erreicht wurde. Es zeigte sich, daß die K -Werte der Gleichung von CHLOPIN-NIKITIN (C. 1927. II. 2656) einen starken Gang aufwiesen; dagegen waren die Formeln von DOERNER-HOSKINS (C. 1925. I. 2354) u. SCHLUNDT (C. 1923. III. 291) beide gleich gut anwendbar. Die Konstante ist für D.-H. 5,64, für Schl. 6,66. Nach unveröffentlichten Messungen von D. F. Breckenridge ist K (nach D.-H.) für das Sulfatsystem 1,8, für die Chloride 2,74. Die Überlegenheit der Bromidfraktionierung tritt in den K -Werten deutlich zutage. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3266—70. Dez. 1928. Columbia [Miss.], Univ.) KLEMM.

T. M. Lowry, *Einige Probleme der homogenen Katalyse*. Vf. gibt als Einführung für die Vortragsreihe „Homogene Katalyse“ der Faraday-Society eine allgemeine Übersicht über die Probleme, die in Vorträgen behandelt werden. Besonders ausführlich wird die Katalyse durch Säuren u. Basen behandelt u. ein geschichtlicher Abriss der Entw. von OSTWALD (1887) bis zur Gegenwart gegeben. (Trans. Faraday Soc. 24. 545—51. Nov. 1928.) KLEMM.

C. N. Hinshelwood, *Homogene Katalyse. I. Allgemeine Beziehungen*. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht u. bespricht 1. den Mechanismus homogener Rkk.: bimolekular, trimolekular, unimolekular. Photochem. Rkk. u. der Einfluß der Lösungsm. werden besprochen. 2. Bzgl. des Einflusses kleiner Spuren von Fremdstoffen wird die Frage diskutiert, ob es überhaupt unkatalysierte Gasrkk. gibt oder ob immer Spuren einer Verunreinigung, z. B. W., vorhanden sein müssen. Vf. legt die Gründe dar, die gegen die letzt genannte Auffassung sprechen, schlägt aber im Schlußwort ein Kompromiß vor derart, daß er 2 Klassen von Rkk. unterscheidet: Für exotherme Kettenrkk., die bei einer gewissen krit. Konz. plötzlich explosiv werden, wird der Einfluß von W. zugegeben, für andere dagegen abgelehnt. 3. Der Einfluß des Lösungsm. u. von inerten Gasen sowie 4. die Phänomene der Energieübertragung werden besprochen; „Stöße zweiter Art“ hält Vf. für genau so spezif. wie chem. Rkk. Weitere Einzelheiten im Original. (Trans. Faraday Soc. 24. 552—59. Nov. 1928.) KLEMM.

C. H. Gibson und C. N. Hinshelwood, *Der Einfluß von Stickstoffperoxyd auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Ein Problem der „Spurenkatalyse.“* (Vgl. auch C. 1928. II. 1293.) Nach privater Mitteilung von H. B. DIXON an die Vf. erniedrigt NO_2 die Entzündungstemp. von H_2 , der in Luft brennt, um 200° . Vff. untersuchten diesen Einfluß so, daß sie H_2 mit verschiedenen NO -Mengen u. O_2 in einem Porzellangefäß zusammenbrachten u. die Rk.-Geschwindigkeit bestimmten. Sie stellten fest, daß es eine untere Grenze des NO -Gehaltes gibt, unterhalb deren gar keine Rk. eintritt u. oberhalb deren Explosion erfolgt, sowie eine obere Grenze, oberhalb deren die Vereinigung kleiner als 1% /Minute ist; wenn man dabei evakuierte u. durch die „explosible“ Zone kam, beobachtete man ein Aufleuchten. Die Grenzen sind sehr scharf; die untere liegt zwischen 371 u. 421° bei $0,18$ — $0,19$ mm NO , die obere steigt von $0,83$ auf $>3,3$ mm NO . Die beiden Grenzkurvenzüge scheinen sich zwischen

340 u. 360° bei etwa 0,5 mm NO zu vereinen; es zeigte sich bei 352° beim Evakuieren eine scharfe Grenze bei 0,5 mm NO zwischen „aufblitzenden“ u. nicht aufblitzenden Gemischen. — Vff. deuten den Vorgang nicht als Katalyse im Sinne einer O₂-Übertragung durch abwechselnde NO u. NO₂-Bldg., sondern als Detonatorwrkg.: NO leitet die Rk. an einer Stelle ein; entweder wird die Rk.-Wärme abgeleitet oder es tritt Explosion ein. Betreffend die Erklärung der oberen Grenze werden einige Möglichkeiten angedeutet. (Trans. Faraday Soc. 24. 559—62. Nov. 1928.) KLEMM.

Henri Moureu, *Katalytische Phänomene in der Tautomerie gewisser α -Diketone*. Neben den früher beschriebenen Formen A u. B des *Methylbenzylglyoxals* (a) (vgl. C. 1928. I. 1766) wird außer der bekannten weiß-gelblichen A-Form des *Phenylbenzylglyoxals* (b) (F. 90°) eine citronengelbe B-Form (F. 35—36°) festgestellt. A scheint eines der möglichen Stereoisomeren der Keto-Enolform, B das wahre Diketon zu sein. Zu der schon beschriebenen Aktivität alkal. Katalysatoren ist hinzuzufügen, daß auch Glas als Katalysator wirkte; Quarz dagegen war inaktiv. Das Gleichgewicht von a) bei 100 u. 70° wurde durch Refraktionsmessungen bestimmt: bei 100° 64% A, 36% B; bei 70° 71% A, 29% B; ähnliches gilt für b). Die Ketoform (B) wird also durch Temp.-Erhöhung begünstigt; die Rk. B \rightarrow A ist exotherm. Betr. des Mechanismus der Katalyse wird darauf hingewiesen, daß nach Analogieschlüssen ähnlich wie mit SbCl₃ auch mit den Aminen Verbb. bestehen dürften; wie weit diese allerdings mit der Katalyse selbst zu tun haben, ist nicht zu sagen. (Trans. Faraday Soc. 24. 562—65. Nov. 1928.) KLEMM.

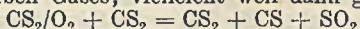
N. R. Dhar, *Ionisation bei chemischen Umsetzungen*. Vff. hat mehrfach darauf hingewiesen, daß die Bldg. von Ionen u. Elektronen bei exothermen Rkk. eine wichtige Rolle spielen kann u. erläutert dies für: 1. induzierte Rkk., 2. den Einfluß von Feuchtigkeit bei chem. Rkk. — H₂O bildet mit den Ionen Schwärme, die sich langsam bewegen u. so nicht so schnell aus dem Rk.-Bereich herauskönnen, — 3. Chemiluminescenz u. Nachglühen von Gasen — besser sichtbar bei Ggw. von Substanzen hoher DE. — u. 4. abnorme photochem. Ausbeute — das Licht bildet Ionen, die dann weiter inaktive Moleküle aktivieren usw. (Trans. Faraday Soc. 24. 565—67. Nov. 1928. Allahabad Univ.) KLEMM.

N. R. Dhar, *Negative Katalyse bei langsamen und induzierten Oxydationen*. Zusammenfassende Übersicht; es handelt sich um Vorgänge folgender Art: Na-Arsenitlsg. wird durch Luft nicht oxydiert, Na₂SO₃-Lsg. dagegen leicht; in Lsgg., die beide Komponenten enthalten, werden dagegen beide oxydiert u. zwar ist die Oxydationsgeschwindigkeit von Na₂SO₃ viel geringer als sonst; Na-Arsenit wirkt also als negativer Katalysator. Es wird eine große Reihe von ähnlichen Beispielen behandelt u. Erklärungsverss. — u. a. auf Grund der Erzeugung von Ionen bei exothermen Rkk. (vgl. vorst. Ref.) — besprochen. (Trans. Faraday Soc. 24. 567—70. Nov. 1928. Allahabad Univ.) KLEMM.

Eric K. Rideal, *Hemmung bei chemischen Reaktionen*. Die Verzögerung einer Rk. durch Zufügung eines Fremdstoffes wird kurz behandelt u. besonders die Rkk., die unter gewissen Bedingungen hohe Geschwindigkeiten erreichen, besprochen. Die Systematik SEMENOFFS (C. 1928. I. 2786) teilt diese ein 1. in adiabetische exotherme Rkk., die den Vorgang durch kinet. Erregung bis zur Explosion steigern können u. 2. in solche, bei denen Rk.-Zentren gebildet werden. Der Mechanismus von 2. wird nach den Ansichten von NERNST, BODENSTEIN, BERTHOU, CHRISTIANSEN, SEMENOFF usw. besprochen. Die Wirksamkeit der Verzögerer wird darin gesehen, daß sie die Rk.-Zentren zerstören, nicht darin, daß sie irgendwie ein im Laufe der Kettenrk. gebildetes Prod. desaktivieren. Als Zentren, die die Ketten einleiten, dienen vielleicht Ionen; bei einer sehr großen Anzahl können diese allerdings ihre katalyt. Wirksamkeit verlieren, indem sie irgendein Glied der Kette desaktivieren. Die Möglichkeiten für das Eingeleitetwerden einer Rk. durch Ionen wird kurz besprochen, insbesondere die „Schwarmbldg.“ (vgl. RIDEAL, Solvay-Bericht 1928) herangezogen. Entweder dienen die Ionen als Energiereservoir, deren Energie bei Neutralisation in Freiheit gesetzt wird u. so die Rk. einleiten kann, oder sie bewirken nur durch ihre Feldwrkg. Störungen in den umgebenden Moll. u. daher Rk., ohne daß sie selbst dabei neutralisiert werden. (Trans. Faraday Soc. 24. 571—74. Nov. 1928.) KLEMM.

F. Gill, E. W. J. Mardles und H. C. Tett, *Phosphorescenz und Autokatalyse während langsamer Verbrennung*. Vff. bringen eine große Anzahl von Beobachtungen über langsame Verbrennungen von Gemischen von Luft mit CS₂, Ä., Acetaldehyd, Amylen, Hexan. Insbesondere werden beschrieben: Das Auftreten eines ersten Nebels,

die Farbe der Phosphoreszenz u. die Temp. ihres Auftretens sowie für Gasgemische verschiedener Zus. des Gasgemisches die Temp., bei der lebhaftere Verbrennung auftritt. Sehr eingehend wird der verzögernde Einfluß verschiedener Zusätze untersucht: leicht flüchtiger organ. Stoffe, Metalle, Antiklopfmittel (Eisencarbonyl u. Bleitetraäthyl). Über Einzelheiten der experimentellen Unters. muß Näheres im Original nachgelesen werden. — Als Ergebnis fassen die Vff. zusammen: Phosphoreszenz, Autokatalyse u. Detonation haben ihre Ursache in der Bldg. von Peroxyden. Rk.-Verzögerer deaktivieren diese u. zerstören so die Ursache von Phosphoreszenz u. Detonation. Es konnte gezeigt werden, daß dabei Benzol, Kohlendgas, A., Äthylen usw., welche Phosphoreszenz u. Detonation von CS_2 , C_6H_6 usw. erschweren, autoxydiert werden. — Überschuß von CS_2 erschwert Phosphoreszenz, Selbstentzündung u. langsame Verbrennung desselben Gases; vielleicht weil dann gemäß:



durch Zusammenstoß mit einem 2. Molekül eine Rk. eingeleitet wird, die das Peroxyd aufbraucht. — Bzgl. der Verbrennung von Hexan erscheint die Feststellung wichtig, daß Bleitetraäthyl u. A. einen ausgeprägten Einfluß auf das Leuchten u. den Verlauf der Rk. haben, während diese Stoffe bei Acetaldehyd keine besondere Wrkg. zeigen; offenbar ist also Acetaldehyd kein Zwischenprod., sondern es bilden sich Hexanperoxyde. — Bei Metallen zeigte sich das Glühen des Gases gewöhnlich nur an der Oberfläche des eingetauchten Stückes; dabei veränderte sich das Metallgemisch nicht, verzögerte aber die Selbstentzündung erheblich. Dies ist im Einklang mit der Annahme, daß die Wrkg. von Bleitetraäthyl usw. darauf beruht, daß sich durch therm. Zers. kolloidales Metall bildet, das dann reaktionsverzögernd wirkt. (Trans. Faraday Soc. 24. 574—87. Nov. 1928.)

KLEMM.

James Kendall und Lilian E. Harrison, *Verbindungsbildung in Ester-Wasser-Systemen*. Es wird — mit bezug auf den Mechanismus der Esterverseifung — kurz diskutiert, welche Verbb. bekannt sind zwischen: Ester u. Säuren, Säuren u. A., Estern, Säuren u. W. u. schließlich besonders eingehend das System Ester-W. GRIFFITH u. LEWIS (Journ. chem. Soc., London 109 [1916]. 80) hatten angenommen, daß Verbb. zwischen Ester u. W. als erster Schritt der Hydrolyse stets eintreten, der n. Verlauf der Gefrierpunktskurve schien jedoch gegen diese Annahme zu sprechen. KENDALL u. KING (C. 1926. I. 3765) haben aber für das System Essigester-W. bereits darauf hingewiesen, daß nach HILDEBRAND für unvollkommen mischbare Fl. dieser n. Verlauf ungewöhnlich ist; man sollte eine viel geringere Depression erwarten u. muß schließen, daß infolge Verb.-Bldg. die Werte erniedrigt werden u. so ein n. Verlauf vorgetäuscht wird. — Neu bestimmt wurden a) Mischbarkeit mit W. u. b) Gefrierpunktserniedrigungen vss. Lsgg. von 1. *Methylpropionat*, 2. *n-Propyl-Format*, 3. *Äthyl-Format*, 4. *Methylacetat* u. 5. *Dimethyloxalat*.

Die in Tabellen u. Figuren gegebenen Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den auf verschiedenen Wegen berechneten inneren Drucken besprochen; nach den inneren Drucken lassen sich 3 Gruppen unterscheiden: I. Essigester, 1. u. 2.; II. 3. u. 4.; III. 5. Der innere Druck steigt von I. zu III.; I. ist nur wenig in W. löslich, II. mehr, III. am meisten; die Löslichkeit von I. fällt, die von III. steigt mit der Temp., II. ist bis 50° nahezu temperaturunabhängig u. steigt dann etwas. Wegen der noch unvollkommenen Kenntnis der Theorie des inneren Druckes wird auf eine theoret. Auswertung verzichtet. — Die Gefrierpunktsdaten sind ähnlich den früher bei Essigester gefundenen. Die Verb.-Bldg. hängt stark von der Stärke des Säureradikals ab: sie ist am stärksten bei 5., schwächer bei 2. u. 3., am schwächsten bei Essigester, 1. u. 4. Bekanntlich hängt die Geschwindigkeit der Hydrolyse in sauren Lsgg. von demselben Faktor ab, so daß ein weiteres Studium dieser Beziehungen aussichtsreich erscheint. (Trans. Faraday Soc. 24. 588—96. New York City, Columbia Univ.)

KLEMM.

J. A. Christiansen, *Bericht über die Theorie der Kettenreaktionen*. Die binären Elementarrkk. sind berechenbar aus den Konz. der reagierenden Komponenten u. ihrer Verteilung; Beimischungen, die klein sind gegen diese Konz., können die Geschwindigkeit nicht wesentlich beeinflussen. Beschleunigt also ein Katalysator die Geschwindigkeit einer solchen Rk., dann eröffnet er andere Wege; verlangsamt er sie, dann ist ein komplexer Verlauf anzunehmen, bei dem mindestens eine wesentliche Zwischensubstanz zu einem relativ großen Anteil beseitigt wird. Besprochen wird der Einfluß von W. auf die Zers. von Oxalsäure durch Schwefelsäure, die Hemmung der Chlorknallgasrk. durch O_2 , sowie der Autoxydation von organ. Aldehyden durch oxydable Substanzen. Dieser letztere Fall wird auf Grund einfacher Annahmen durch-

gerechnet u. eine Gleichung erhalten, die mit den Ergebnissen von BÄCKSTRÖM (C. 1928. I. 147) übereinstimmt. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit, daß eine Elementarrk. eine andere induziert < 1 gesetzt. Ist $P > 1$, was grundsätzlich durchaus möglich ist, dann spielt die Anzahl von Fällen eine Rolle, in denen ein akt. Reaktionsprod. ein anderes reagierendes Molekül aktiviert, dividiert durch die Gesamtzahl der Fälle, in welchen es durch Zusammenstoß mit reagierenden Moll. inaktiviert wird. Drei verschiedene Möglichkeiten $\alpha = 1, \alpha \ll 1$ u. eine kompliziertere Funktion, werden diskutiert; die 3 Fälle führen entweder zu konstanten, äußerst kleinen oder explosionsartigen Geschwindigkeiten; alle diese Möglichkeiten sind angenähert bei Gasexplosionen realisiert. (Trans. Faraday Soc. 24. 596—601. Nov. 1928.) KLEMM.

Hans L. J. Bäckström, *Der Mechanismus der Hemmung bei Autoxydationsreaktionen*. In Fortsetzung der früher (C. 1927. II. 2036; C. 1928. I. 147) beschriebenen Verss. untersucht Vf. mit **Hubert N. Alvea** die Oxydation von Sulfitlsgg. bei Ggw. von Isopropyl-, sek. Butyl- u. Benzyl-A. als Verzögerer; diese werden dabei zu Aceton, Methyläthylketon u. Benzaldehyd oxydiert; da es gelang, den Nachweis dieser Oxydationsprodd. durch Farbrrk. $10 \times$ schärfer zu führen als bisher, konnten Feststellungen darüber gemacht werden, wie die Alkohole auf die Ketten einwirken. Wenn V_d die Geschwindigkeit der Dunkel-, V_e die der Lichtrk. ist, so ergab sich früher — in Übereinstimmungen mit der Theorie von CHRISTIANSEN (vgl. vorst. Ref.) — daß gilt: $V_d = k_1/(kC + K_2)$; $V_e = K_3 V_d = K_2 \cdot K_1/(KC + K_2)$. Wenn man K_2 zunächst außer Betracht läßt, so geschieht das Abbrechen der Ketten proportional der Konz. C des Alkohols u. seiner hemmenden Kraft K ; eine einfache Überlegung ergibt; daß die Menge des gebildeten Oxydationsprod. proportional CV ist. Wie zu erwarten, steigt CV mit steigenden Werten C bis zu einem konst. Wert. Sobald dieser erreicht ist, werden alle gebildeten Ketten abgebrochen; wenn C noch größer wird, die Kettenlänge kürzer. Das Gebiet konst. CV -Werte wird bei um so kleineren Konz. erreicht, je größer K ist; befindet man sich aber in diesem Gebiet, dann sind die durch „induzierte Oxydation“ gebildeten Mol.-Mengen Oxydationsprod. pro Stunde für alle Alkohole gleich. Wenn 2 Alkohole in gleicher Konz. in der Lsg. vorhanden sind, dann verhalten die sich in gleicher Zeit gebildeten Oxydationsprodd. umgekehrt wie die K -Werte. Belichtung ändert die Rk.-Geschwindigkeit der Hauptrk. u. die der Alkohol-Oxydation in gleicher Weise. Die $h\nu$ -Ausbeute bei Ggw. von Benzylalkohol hatte sich früher zu 64 Molekülen / $h\nu$ ergeben; die neuen Verss. zeigen, daß die Ketten in diesem Falle bei der Dunkelrk. eine Länge von 58 Gliedern haben wie der Quotient: CV durch Geschwindigkeit der induzierten Oxydation ergibt; die Übereinstimmung dürfte kaum zufällig sein; er ergibt sich demnach auch, daß die photochem. Rk. dem EINSTEINschen Gesetz folgt. Bei der durch Cu katalysierten Rk. wird — ebenso wie bei der photochem. — nur die Gesamtrk. beschleunigt, nicht aber das Verhältnis: Oxydiertes Sulfit zu oxydiertem Alkohol geändert; d. h. die Kettenlänge bleibt konstant. (Trans. Faraday Soc. 24. 601—05. Princeton, Univ. Nov. 1928.) KLEMM.

M. Polanyi, *Die Hemmung von Kettenreaktionen durch Brom*. Vf. berichtet zu nächst kurz über die gemeinschaftlich mit **H. v. Bogdandy** (vgl. C. 1928. I. 1353) u. **H. v. Hartel** durchgeführte Verss. über die durch Alkalimetalldämpfe induzierten Kettenrrk. von H_2 u. CH_4 mit Cl_2 u. deren Hemmung durch Br_2 -Zusätze zum Chlor; es ergibt sich dabei, daß H $7 \times$, CH_3 $3 \times$ schneller mit Cl_2 reagiert als mit Br_2 ; geschieht aber letzteres, dann ist die Kette unterbrochen. An Stelle von Alkalimetallen lassen sich auch 2-wertige Metalle — Cd, Zn, Mg — sowie Metalloide — As, P — verwenden. Ausführlich untersucht werden Zn u. Cd. Es ergibt sich aus der Abhängigkeit vom N_2 -, H_2 - u. Cl_2 -Partialdruck daß die induzierende Rk. nicht $Me'' + Cl_2 = Me''Cl_2$ ist, sondern $Me'' + Cl_2 = Me''Cl + Cl$ (näheres im Original). Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß jeder 5000. Stoß eines Zn-Atoms u. jeder 100 000. eines Cd-Atoms mit Cl_2 zu $ZnCl$ bzw. $CdCl$ führt; daraus berechnen sich Aktivierungswärmen von 8 bzw. 12,5 Cal. u. Bildungswärmen aus Metallatom u. Chloratom für $CdCl$ von mindestens 71 u. für $ZnCl$ von mindestens 67 Cal.; diese unteren Grenzen dürften nahe an den wahren Werten liegen, denn aus $Q_{MeCl} < \frac{1}{2} Q_{MeCl_2}$ ergeben sich obere Grenzen von 75 bzw. 78 Cal. Mindestens $5 \cdot 10^5$ Stöße können bei Zn u. Cl_2 , mindestens 10^5 bei Cd u. Cl_2 stattfinden, ohne daß $ZnCl_2$ bzw. $CdCl_2$ gebildet werden, jeder 10^5 Stoß ist bei den Versuchsbedingungen ein Dreierstoß; es führt also nicht jeder Dreierstoß zur $MeCl_2$ -Bldg. — Auf die therm. Bldg. von HCl wirkt Br_2 befördernd, nicht hemmend; es handelt sich also bei der therm. HCl -Bldg. nicht um eine Kettenrk., dagegen hemmt Br_2 die Rk. zwischen CH_4 u. Cl_2 , so daß hier induzierte u. therm. Rk. denselben Mechanismus

haben dürften. (Trans. Faraday Soc. 24. 606—11. Nov. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physik. u. Elektrochemie.) KLEMM.

J. Böeseken, *Die Anwendung der Theorie der molekularen Dislokation auf die homogene Katalyse*. An dem Beispiel der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. läßt sich zeigen, daß Katalyse u. Verb.-Bldg. des Katalysators mit dem Ausgangsprod. nicht immer parallel gehen. Am Beispiel der unter dem Einfluß von J_2 verlaufenden Umwandlung von P gelb in Prot wird besprochen, daß man 1. „Pseudo“- u. 2. „reine“ Katalyse unterscheiden muß. Bei 1. würde der Verlauf der Rk. über das PJ_3 gehen, während nach 2. J_2 den P nur in einen labilen Zustand bringt, wodurch er in die stabile rote Form übergehen kann. 1. wird auch als „chemische“, 2. als „physikal.“ Katalyse bezeichnet. Allgemein wird bei 2. eine zumeist polare Beimengung die Aktivität einer nicht polaren Bindung vergrößern u. diese so reaktionsfähig machen. Ausführlich werden die verschiedenen Möglichkeiten der Polymerisation von Acetaldehyd u. Benzaldehyd, sowie eine große Anzahl weiterer Rkk. besprochen; als besonders wichtig wird die Erweiterung der ARRHENIUSschen Formel $\ln K = -A/R \cdot T + B$ durch SCHEFFER u. KOHNSTAMM (Proceed. R. Acad. Amsterdam 13. 789; 15. 1101) u. ihre Anwendung auf eine Untersuchung von VAN THIEL (C. 1923. I. 883) hervorgehoben. (Trans. Faraday Soc. 24. 611—20. Delft, Techn. Hochsch.) KLEMM.

R. G. W. Norrish und **F. F. P. Smith**, *Ein neuer Fall von photo-chemischer Katalyse. Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Cyan und ihr Mechanismus*. Gemische von NO u. $(CN)_2$ von je $1/2$ — $1/3$ at Partialdruck bleiben im Dunkeln unverändert, reagieren aber — vorausgesetzt, daß eine Spur O_2 , d. h. NO_2 , vorhanden ist — bei Belichtung mit Licht zwischen 360 u. $220 \mu\mu$ gemäß I. $4NO = N_2 + 2NO_2$ u. II. $4NO + (CN)_2 = 3N_2 + 2CO_2$; I. verläuft $6 \times$ schneller als II. Dabei spielt für I. CN_2 nur die Rolle eines Katalysators, NO_2 die des Promotors, u. da NO_2 während der Rk. entsteht, erhält man eine typ. autokatalyt. Rk. — Mehrere Gründe sprechen dafür, daß der Rk.-Verlauf nicht so einfach ist, wie I. u. II. summar. angeben: a) bei kontinuierlicher Belichtung hört der Druckabfall schließlich auf, man kommt zu einem Gleichgewicht; im Dunkeln fällt der Druck dann langsam weiter. b) Der DRAPER-Effekt ist größer als mit NO_2 allein. Es wird zur Erklärung die Bldg. einer verhältnismäßig stabilen Zwischenverb. angenommen, vermutlich Nitrosylcyanid NOCN; es stellt sich ein photochem. Gleichgewicht ein gemäß III. $2NO + (CN)_2 \xrightleftharpoons[\text{Licht (2)}]{\text{Licht (1)}} 2NOCN$

wobei die Hinrk. durch NO_2 katalysiert oder sensitisiert wird; im Gleichgewicht sind etwa 90 mm NOCN vorhanden. Dieses ließ sich bei -78° ausfrieren, aber nicht von den anderen leicht kondensierbaren Substanzen trennen. Im Dunkeln zers. es sich dann gemäß $2NOCN = N_2 + O_2 + (CN)_2$; $2NO + O_2 = 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$; mit III. ergibt dies den Gesamtverlauf von I. II. ist eine Nebenrk. von III. gemäß

$NOCN + NO_2 \xrightleftharpoons[\text{Licht}]{\text{Licht}} NO + CO_2 + N_2$. (Trans. Faraday Soc 24. 620—29. Cambridge, Dep. of Physical. Chem.) KLEMM.

J. N. Brönsted, *Die Theorie der Säuren- und Basenkatalyse*. Kürzere Zusammenfassung der z. Z. bestehenden Theorien über die katalyt. Wrkg. von Säuren u. Basen als in der (C. 1929. I. 188) ref. Arbeit. (Trans. Faraday Soc. 24. 630—40. Nov. 1928. Kopenhagen, Polytechn. Inst.) FRANKENBURGER.

Harry Medforth Dawson, *Katalytische Wirkungen von Säuren und Basen und der Einfluß von inerten Salzen*. Vf. faßt seine in zahlreichen Abhandlungen (vgl. C. 1928. II. 1059) gegebenen Unterss. u. ihre Ergebnisse zusammen. (Trans. Faraday Soc. 24. 640—51. Nov. 1928. Leeds, Univ. Physical Chemistry Dep.) KLEMM.

H. v. Euler, *Verbindungen zwischen Katalysatoren und Substraten und ihre Reaktivität*. Vf. nimmt, wie früher mehrfach auseinandergesetzt ist, an, daß bei der Katalyse hydrolyt. Rkk. durch Säuren u. Basen Verb. zwischen Katalysator u. Substrat gebildet werden an der Stelle, an welcher die Hydrolyse eintritt; infolge der Ladung ist das Substrat im Ionenzustand reaktionsfähiger als sonst. Je nach den Umständen kann die Rk.-Fähigkeit — neben den freien Substratmolekülen — den Substratanionen oder Kationen zukommen. Die Theorie des Vf. wird verglichen mit der „Stoßtheorie“ von BRÖNSTED. Beide geben ident. Ergebnisse nur dann, wenn die Rk.-Konstante K proportional $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ ist. Für die Acetamidhydrolyse konnte Vf. gemeinsam mit Ölander zeigen, daß K nicht mit $[H^+]$ proportional geht, sondern mit γ , den Dissoziationsgraden des Acetamidsalzes; für die Hydrolyse des Dioxopiperazins durch $[OH^-]$ sind die Verss. damit im Einklang, daß doppelt geladene

Ionen die Zwischenstoffrolle spielen. — Die Reaktivität $r \cdot q$ der Zwischenionen dürfte mit Deformationswvrgg. zusammenhängen. Die Forderung der Theorie, daß K u. K_1 , die Dissoziationskonstante (z. B. der Säuren von Estern mit gleichem Alkohol), proportional sein sollen, kann man erst dann prüfen, wenn man den Einfluß der verschiedenen $r \cdot q$ -Werte eliminieren kann. — Für E n z y m e wird die Theorie des Vf. in gleicher Weise angewendet u. eine vereinfachte Ableitung der 1913 entwickelten quantitativen Theorie von MICHAELIS am Beispiel der Zuckerinversion durch die Saccharose gegeben (vgl. dazu C. 1926. II. 1427 sowie EULER, Chemie der Enzyme, 3. Aufl. II., 1. [1928]. 189). Der Unterschied ist der, daß hier der Katalysator zwar nur in kleiner Konz. vorliegt, sich aber mit dem Substrat mit großer Affinität verbindet, während bei der Katalyse durch starke Säuren u. Basen die notwendige Katalysatorkonz. 10^6 -mal höher, die Affinität dagegen 10^6 -mal kleiner ist. — Vf. sieht den Vorzug seiner Theorie darin, daß Ausdrücke gegeben werden, die den Verlauf der Rk. als Funktion bestimmbarer Größen — Dissoziationskonst. u. spezif. Reaktivität — angeben lassen. (Trans. Faraday Soc. 24. 651—62. Oslo, Univ. Nov. 1928.) KLEMM.

Heinrich Goldschmidt, *Über die katalytische Aktivität von Wasserstoffionen in Äthylalkohol*. Für methylalkohol. Lsgg. hatte sich für die Geschwindigkeitskonstante ergeben, daß $K = k/\alpha \cdot c$ (k = Konst. für die Konz. c , K desgl. für $[H^+] = 1$), für verschiedene Säuren konstant war, d. h. daß nur die H^+ wirksam waren. Unters. in A. zeigten jedoch, daß dies für Essigsäure, Phenyllessigsäure, N-Buttersäure u. Isovaleriansäure nicht mehr der Fall war, wenn Pikrinsäure, Trinitro-m-kresol, Trichlor-essigsäure u. Trichlorbuttersäure als Katalysatoren benutzt wurden. K war um so größer, je schwächer die Säure war; bei der stärksten Säure, Pikrinsäure war K unabhängig von der Säurekonz., bei der schwächsten fällt K mit fallender Konz. an Katalysatorsäure. Es ist daraus zu schließen, daß auch das Anion katalysiert; berücksichtigt man dies, dann wird K_{H^+} , der Anteil der H^+ , für alle Säuren gleich. Dasselbe schließt Vf. aus dem Verh. bei Salzzusatz. — Gegen diese Annahme schien zu sprechen, daß für Pikrinsäure nach BJERRUM (1916) gilt $\alpha = k \cdot b \cdot f^2 / K \cdot a$ (α = Affinitätskonst. von Pikrinsäure, k die beobachtete Rk.-Geschwindigkeit, K die für $[H^+] = 1$, a = Konz. an Pikrinsäure, b = Konz. eines zugefügten Pikrats, f der Aktivitätskoeffizient). Es ergab sich Abhängigkeit von f nur von b , nicht von a ; nach neueren Potentialmessungen von LARSSON ist $f \cdot k / K$ (k/K = effektive $[H^+]$) prakt. konstant, d. h. es bleibt kein Raum für den undissoziierten Anteil. Dies gilt aber nur für die starke Pikrinsäure; bei der schwächeren Trichlorbuttersäure fand man durchaus keine derartige Konstanz mehr. (Trans. Faraday Soc. 24. 662—66. Oslo, Univ. Nov. 1928.) KLEMM.

Herbert S. Harned und Gösta Åkerlöf, *Untersuchungen über Salzwirkungen bei homogener Katalyse*. Vf. bringen einen kurzen Abriss der BRÖNSTEDSchen Theorie (vgl. C. 1925. II. 511) u. geben zu, daß ihr Vers., die Probleme der homogenen Katalyse durch individuelle Ionen-Aktivitätskoeffizienten zu lösen, sich als ungangbar erwiesen hat. Für die Trennung des primären u. sekundären Salzeffektes — letzterer gibt den Einfluß des Salzes auf die Konz. der für die Rk. in Frage kommenden Stoffe — wird ein einfacher Weg für den Fall gewiesen, daß der Katalysator ein schwacher Elektrolyt mit bekannter Dissoziationskonstante ist (näheres vgl. C. 1928. I. 1494). Der Einfluß des primären Salzeffektes wurde an mehr als 6 Rkk. geprüft, ohne daß eine Gleichmäßigkeit gefunden wurde, wie aus den Tabellen- u. figurenmäßig gegebenen Ergebnissen früher bereits veröffentlichter Unters. folgt. Im allgemeinen erhöht Salzzusatz die durch H^+ bewirkte Katalyse, erniedrigt die $[OH^-]$ -Wrgk., jedoch gilt das nicht durchweg. (Trans. Faraday Soc. 24. 666—78. Nov. 1928. New Haven, Yale Univ.) KLEMM.

F. O. Rice und J. J. Sullivan, *Keto-Enol Isomerie und der Mechanismus homogener Reaktionen*. Vf. untersuchen die Geschwindigkeit, mit der ein durch Hochvakuumdest. u. Kondensieren bei -80° erhaltenes Prod. von Acetessigester mit 40% Geh. an der Enolform sich umlagert. Die Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante K wurde nach der Gleichung: $K = 2,12/t \cdot \log [(x_0 - 0,078)/(x - 0,078)]$ berechnet, wobei x_0 der anfängliche Mol.-Bruch an Enolform, x der nach t -Stunden ist. K erwies sich für ein u. dasselbe Präparat konstant, war aber bei verschiedenen Präparaten sehr verschieden; es hängt das damit zusammen, daß schon minimale Spuren von Verunreinigungen die Geschwindigkeit stark erhöhen; so fand man folgende Werte für K_2/K_1 (K_1 ohne Zusatz, K_2 mit Zusatz von Katalysator zur Konz. 4×10^{-5} Mol.): Piperidin 11 400; Ammoniak 4000; Pyridin 264; Chinolin 17; Brom 1300. — Nach einer ziemlich

ausführlichen allgemeinen Betrachtung über unimolekulare Rkk. vermuten Vff. auch hier unimolekularen Mechanismus; die Enolform (oder ein Komplex mit dem Katalysator) erleidet eine Umsetzung, die abhängig von der Konz., unabhängig von der Zeit zwischen den Zusammenstoßen ist; die Geschwindigkeit ist bestimmt durch einen Prozeß im Innern des Mol. oder Komplexes u. dieser wiederum durch die Zahl von inneren Freiheitsgraden. (Trans. Faraday Soc. 24. 678—82. Nov. 1928.) KLEMM.

Thomas Martin Lowry und Gordon Leslie Wilson, Bestimmung des katalytischen Koeffizienten des Hydroxyliions bei der Mutarotation von Glucose und Laktose. Vff. setzen die besonderen Schwierigkeiten auseinander, die Geschwindigkeit der Mutarotation von Glucose usw. in alkal. Lsg. zu messen, da die Geschwindigkeit schon bei sehr geringen $[OH^-]$ sehr groß ist. Infolgedessen stimmen die Werte verschiedener Beobachter auch schlecht untereinander überein. Es wurde zunächst versucht, Pufferlsgg. von Borsäure u. Natriumborat zu benutzen; es zeigte sich aber, daß bei den Mindestkonz., bei denen noch Pufferwrkg. zu erwarten war, die Wirkung der Borationen die der OH^- um ein vielfaches übertraf. Man benutzte daher Alkalilsg. vom $pH = 10,9—11,1$ ohne Borsäure u. überzeugte sich durch Blindvers., daß es möglich war, alle Operationen so durchzuführen, daß CO_2 nicht aufgenommen wurde. Man fand folgende katalyt. Koeffizienten K_{OH} bei 20° : Laktose 5000, Glucose 8000, Tetramethylglucose 1600. Es ist merkwürdig, daß trotz der ähnlichen Konst. u. trotz der nahezu gleichen Geschwindigkeit der Mutarotation in W. ($K_e = 0,0108; 0,0146; 0,0128$) die K_{OH} -Werte so verschieden sind. (Trans. Faraday Soc. 24. 683—87. Nov. 1928. Cambridge, Univ.) KLEMM.

Anton Skrabal, Über die Kinetik der Säure- und Basenkatalyse. Vf. diskutiert vom Standpunkt der Kinetik die Theorien, die zur Erklärung der Säure- u. Basenkatalyse gegeben sind. In den älteren Theorien wird angenommen, daß die Rk. $A \rightarrow B$ durch eine Zwischenstufe geht gemäß 1. $A + K \rightleftharpoons Z$ u. 2. $Z \rightarrow B + K$. EULERS Theorie entsprechen Gleichungen, die man unter der Annahme enthält, daß 2) sehr langsam verläuft u. so die Geschwindigkeit bestimmt; demnach würden die Zwischenprodd. Z langlebig sein; solch langlebige Prodd. hat zuerst ARRHENIUS (Ztschr. physikal. Chem. 4. 226 [1889].) angenommen. Ist aber 1) die bestimmende Rk., dann würden die Zwischenprodd. kurzlebig sein, wie VAN'T HOFF (Chemische Dynamik 1896. 104) zuerst angenommen hat (Theorien von MARCELLIN u. BRÖNSTED). Zwischen den beiden Ansichten ist experimentell nur äußerst schwer zu entscheiden. — LOWRY hat diese Theorien erweitert (vgl. C. 1928. I. 31) u. ein weiteres Zwischenstadium angenommen, entsprechend dem Schema: $A + K \rightleftharpoons Z_1; Z_1 + M \rightleftharpoons Z_2 + K; Z_2 \rightarrow B + M$; dabei wird angenommen — u. experimentell erwiesen — daß immer ein Protonenlieferer u. ein Protonenacceptor (K bzw. M oder umgekehrt) vorhanden sein muß; die Vorstellung ist etwa so: Der Protonengeber lagert sich an einem Punkt des umzulagernden Moleküls an, unmittelbar nachher der Acceptor an einen anderen Punkt desselben Moleküls u. es fließt durch das Molekül ein elektr. Strom von wandernden Valenz-Elektronen. Nach Ansicht des Vf. wird die Theorie von LOWRY am besten allen bekannten Tatsachen gerecht; aus kinet. Gründen scheint die Bildung von Zwischenkörpern vom ARRHENIUS-Typ weniger wahrscheinlich als von solchen vom VAN T'HOFF-Typ. (Trans Fraday Soc. 24. 687—96. Nov. 1928. Graz, Univ.) KLEMM.

Bernhard Neumann und Erich Goebel, Die Wirksamkeit verschiedener Kontaktsbstanzten beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß. II. (I. vgl. C. 1928. II. 2324.) Im Anschluß an die Unters. der V-haltigen Katalysatoren werden einige weitere, vor allem Fe_2O_3 -Kontakte in ihrer Wirksamkeit für die SO_2 -Oxydation untersucht. Mit reinem Fe_2O_3 wird eine maximale Ausbeute von 69,5% bei 625° u. 150 ccm/Min. erreicht, Fe_2O_3 + 4% Bi_2O_3 ergibt unter denselben Bedingungen 72,2% Ausbeute. Während K_2O Zusatz verschlechternd wirkt, steigert ein Zusatz von SrO [$1 Fe(NO_3)_3$ + 1,5 $Sr(NO_3)_2$ auf MgO] die Ausbeute auf 71,2% schon bei 600° . Mit Fe_2O_3 + SnO (durch Fällung erhalten) werden bei 600° 76,2% erreicht. Besonders auffällig ist die gute Wrkg. eines Kontaktes aus Cr_2O_3 + SnO (durch Mischen der mit NH_3 gefällten Hydroxyde erhalten), der als Maximum der Ausbeute schon bei 475° 96,3% (d. h. 98,3% der Theorie) gibt. SnO allein ist ein schlechter Katalysator für diese Rk. (bei 600° erst 13,4%), etwas besser ist TiO_2 mit 21,4% bei 600° . (Ztschr. Elektrochem. 34. 734—40. Nov. 1928. Breslau, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

- Leon B. Richardson and Andrew J. Scarlett jr., A laboratory manual of general chemistry. New York: Holt 1928. (63 S.) 12^e. pap. 90 c.
- W. F. F. Shearcroft, A revision course in chemistry to matriculation standard. London: Pitman 1928. (114 S.) 8^e. 2 s. 6 d.
- Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique, de biologie et de technologie. Vol. 6. Années 1923—1924. 2^e partie. Paris: Gauthier-Villars et Cie., New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1928. (XXIX, S. 681—1675) 4^e.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Luis Rossi, *Atomstruktur*. Gemeinverständlicher Aufsatz. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 265—71. 1928.) R. K. MÜLLER.

Maurice Curie und Adolphe Lepape, *Über die dielektrische Kohäsion der Edelgase*. Es zeigt sich, daß in der Reihe Ne, Ar, Kr, Xe die dielektr. Kohäsion mit der Atomzahl zunimmt, während das Ionisationspotential abnimmt. Das Minimum der dielektr. Kohäsion ergibt sich für Ne. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1283—85. 26/12. 1928.) K. WOLF.

P. Scherrer und J. Palacios, *Die Krystallstruktur des Praseodymidioxyds*. Die Krystallstrukturen einer gelben u. einer schwarzen Probe von PrO₂ sind ident., vom Fluorittypus. Die Kante des Elementarwürfels ist $a = 5,39 \cdot 10^{-8}$, er enthält 4 Moll. u. hat die D. 7,32. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 26. 309—14. Okt. 1928. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

L. Passerini, *Röntgenographische Analyse des Cadmiumarsenids und des Arsenigsäureanhydrids*. Unters. von As₂Cd₃ u. As₂O₃ nach der Pulvermethode. As₂Cd₃ krystallisiert kub., mit nicht-ion. Struktur vom As₂Zn₃-Typus, Koordinaten: Cd ($1/2, 1/2, 0$); ($1/2, 0, 1/2$); ($0, 1/2, 1/2$); ($1/2, 0, 0$); ($0, 0, 1/2$); As ($1/4, 1/4, 1/4$); ($3/4, 1/4, 3/4$); ($1/4, 3/4, 3/4$); ($3/4, 3/4, 1/4$). $a = 6,29$ Å, D. für eine Zelle mit 2 Moll. 6,495. Abstand As-Cd 2,723 Å. — Für die kub. Modifikation des As₂O₃ wird die von BOZORTH (C. 1924. I. 543) angegebene Struktur bestätigt; Seitenlänge der Elementarzelle mit 16 Moll. As₂O₃ 11,08 Å; D. 3,851; Entfernung As-O 2,016 Å, daraus Radius des As⁺⁺⁺-Ions 0,696 Å. (Gazz. chim. Ital. 58. 775—81. Nov. 1928. Mailand, R. Politecnico.) KRÜGER.

P. Krishnamurti, *Beugung der Röntgenstrahlen durch wässrige Lösungen von Rohrzucker, Lävulose und Glucose*. (Vgl. C. 1928. II. 2098.) Vf. untersuchte die Beugung von Röntgenstrahlen durch Rohrzucker, Lävulose u. Glucose sowohl in gepulvertem Zustande als auch durch ihre wss. Lsgg. bei verschiedenen Konz. 7 Tabellen bringen das Beobachtungsmaterial. Lävulose u. Glucose zeigen einige wesentliche Unterschiede in ihren Gitteranordnungen. In einer 2:1-Lsg. von Lävulose erscheint der von W. herrührende Ring sehr schwach bei ca. 3,6 Å, während im Falle der Glucose die beiden Ringe miteinander verschmelzen. In einer 1:1-Lsg. ist der von W. herrührende Ring deutlich von dem inneren Ring in Lävulose getrennt, während bei Glucose diese Trennung noch gerade wahrnehmbar u. außerdem der äußere Ring etwas schmaler ist. Diese Unterschiede werden mit der Tatsache in Zusammenhang gebracht, daß Glucose mit einem Mol. Krystallwasser krystallisieren kann. (Indian Journ. Physics 3. 209—23. 30/11. 1928.) K. WOLF.

P. Krishnamurti, *Beugung der Röntgenstrahlen durch Krystallpulver und Flüssigkeiten mit Bezug auf ihre Konstitution*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte folgende Fl.: Salicylaldehyd, Methylsalicylat, n-Butylsalicylat, Benzylacetat, Ölsäure, o-Toluidin, o-Nitrobenzaldehyd, Äthylphthalat, Methylpropylbenzol, Geraniol, Terpeneol, Benzylbenzoat, Diphenylmethan, o-Nitrophenol, o-Nitranilin, m-Nitrobenzaldehyd, p-Toluidin, Acetophenon, Diphenylamin, Acetamid, um ihre Konst. mit dem Beugungsgitter der Röntgenstrahlen in Beziehung zu bringen. Die o-substituierten Benzolderivv. zeigen die Ggw. von zwei Ringen, die p-Verbb. nur einen Ring. n-Butylbenzoat zeigt einen sehr schwachen inneren Ring in fast derselben Lage wie im Salicylat. Einige Benzolderivv. mit einer langen Seitenkette zeigen Ringe von ungefähr derselben Größe wie Ölsäure. Einige o-substituierte Verbb. u. eine m- u. eine p-Verb. wurden in pulvrigem u. fl. Zustande untersucht. Die Ggw. von 2 getrennten Ringen in den o- u. m-Verbb. wird in der Weise erklärt, daß für den äußeren Ring die Dicke u. für den inneren Ring die Länge u. Breite des Mol. verantwortlich gemacht wird. Die klare Trennung der Ringe wird dem orientierenden Einfluß der Moll. aufeinander zugeschrieben. (Indian Journ. Physics 3. 225—40. 30/11. 1928. Indian Association for the Cultivation of Science.) K. WOLF.

L. R. Maxwell, *Kosmische Strahlung und radioaktive Zersetzung*. Vf. findet an Po in 1150 Fuß Tiefe unter dem Erdboden in dem Bergwerke der New Jersey Zinc Co

zu Franklin [N. J.] eine Änderung der Radioaktivität von nicht mehr als 10% gegenüber Po auf der Erdoberfläche, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Demnach kann die durch die über dem Bergwerk liegende Erdschicht abgeschirmte kosm. Strahlung keinen Einfluß auf die Radioaktivität haben, was entsprechende Modifikationen der Theorie von PERRIN bedingt. (Nature 122. 997. 29/12. 1928. Philadelphia [Pa.], Franklin Inst.)

BEHRLE.

A. Piccard und E. Stabel, *Über die Schwankungen des Ionisationseffektes einzelner α -Strahlen*. Es wurden verschiedene Ursachen untersucht, welche Ionisationsschwankungen der α -Strahlen erzeugen können. Es wird gezeigt, daß keine derselben zur Erklärung der von GREINACHER (C. 1928. I. 234) u. RAMELET (C. 1928. II. 1972) beobachteten Schwankungen ausreicht. (Helv. phys. Acta 1. 437—40. 1928. Brüssel, Univ.)

WRESCHNER.

H. Greinacher, *Schwankungen der Ionisation einzelner α -Teilchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es scheint heute noch nicht möglich, den Grund für die Schwankungen des Ionisationseffektes anzugeben. Auch scheint es verfrüht, Erklärungsmöglichkeiten zu diskutieren. (Helv. phys. Acta 1. 534—36. 1928. Bern, Univ.)

WRESCHNER.

Abraham Lincoln Marshall, *Die Bildung von Ozon durch Kathodenstrahlen*. Es werden die früheren Arbeiten, insbesondere die von KRÜGER u. UTESCH (C. 1926. I. 1102) krit. besprochen u. eine eingehende Beschreibung der zu den eigenen Verss. benutzten Anordnung gegeben: Röhre nach COOLIDGE (vgl. Journ. Franklin Inst. 1926. 693) mit einigen Abänderungen, „Resistal“-Fenster, zylindr. kupferne Rk.-Gefäße verschiedener Länge, dauernde Zirkulation von O₂ durch einen Kompressor, der mit Hg arbeitete (das Hg wurde bei einem Teil der Verss. ausgefroren); Stromstärken 0,1—1 Milliamp. Zunächst wurde sehr reiner O₂ benutzt, später mit elektrolyt. Laboratoriums-O₂ die gleichen Ergebnisse erzielt. Die Art der O₃-Best. u. viele Einzelheiten im Original. — Vorverss. ergaben zunächst, daß die Ausbeute von der Oberfläche des Rk.-Gefäßes prakt. unabhängig war; es handelt sich also um eine homogene Gasrk. Die Abhängigkeit der Ausbeute von Spannung, Zellenlänge, Druck u. Strömungsgeschwindigkeit wurde untersucht u. ist im Original in Figuren gegeben. Es zeigt sich, daß 50% der Rk. in einem Vol. innerhalb 2 cm von der Fensteroberfläche vor sich gehen, obwohl die Kathodenstrahlen 20 cm weit reichen. Es entspricht dies dem exponentiellen Abfall der Energie des Strahls. — Die Ergebnisse von mehreren 1000 Verss. mit 2 Zellen von 162 cm u. 1520 cm Inhalt u. systemat. Änderung der Bedingungen sind in Tabellen zusammengestellt. Trägt man die erhaltenen Konz. an O₃ im Gase gegen die Zeiten, die ein Gasmol. in dem Rk.-Gefäß bleibt, auf, so erkennt man, daß ein Gleichgewicht erreicht wird, d. h. die Kathodenstrahlen bilden nicht nur O₃, sondern zerstören es auch; im Gleichgewichtszustand kommt 1 Ozon auf ~1700 Teile O₂, das ist nur $\frac{1}{12}$ von dem Betrage, den man nach WARBURG u. LEITHÄUSER (Ann. Physik [4] 28 [1900]. 24) bei der stillen Entladung erhält. Kathodenstrahlen zersetzen O₃ also viel kräftiger als stille Entladungen. Die maximale Geschwindigkeit der O₃-Bldg. erhält man, wenn man auf die Verweilzeit 0 im Rk.-Gefäß extrapoliert, weil dann die O₃-Anfangskonz. 0 ist. Die maximale Ausbeute wurde in einem runden Gefäß von 12 l Inhalt zu 825 cem/Stde. bei 1 Milliamp. u. 180 KV. u. 660 cem/Stde. bei 0,8 Milliamp. bestimmt; in zylindr. Gefäßen ist die Ausbeute kleiner, weil nicht alle Elektronen wirksam sind. — Die Ergebnisse von KRÜGER u. UTESCH, die den Betrag der Ionisation nach der Sättigungsstrommethode ermittelten, konnten nicht bestätigt werden; Vf. erhielt regelmäßiges Ansteigen der Ionisation mit dem angelegten Feld u. überhaupt keine Sättigung, obwohl er unter denselben Bedingungen arbeitete. Das Verhältnis der entstandenen O₃-Moll. zu den gebildeten Ionen läßt sich also — im Gegensatz zu den Ergebnissen von KRÜGER u. UTESCH — noch nicht angeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3178—97. Dez. 1928.)

KLEMM.

Abraham Lincoln Marshall, *Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die zur Unters. benutzte Apparatur ist im wesentlichen die gleiche; nur wurde durch ein empfindliches Relais dafür gesorgt, daß die Stromstärke 0,8 Milliamp. nicht überschritt, damit das Fenster nicht so heiß wurde, daß Explosionen auftraten. Die Trocknung der — aus Laboratoriumsleitungen — entnommenen Gase erfolgte durch H₂SO₄, da beim Ausfrieren mit fl. Luft infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit Schnee verstäubte. Zur Analyse wurde H₂O u. H₂O₂ mit Kohlensäureschnee ausgefroren, etwaige nicht kondensierte Anteile mit W. ausgewaschen u. O₃ mit alkal. KJ absorbiert. H₂O + H₂O₂.

wurde gewogen u. H_2O_2 titriert; in der W.-Vorlage wurde H_2O_2 titriert u. angenommen, daß ebensoviel H_2O übergegangen sei. Andere primäre Prodd. wurden nicht gefunden. W.-Dampf hatte keinen Einfluß auf die Rk., H_2O_2 bildete sich sicher nicht über W. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nahm die gebildete Menge H_2O ab, die von O_3 u. H_2O_2 zu; das zeigt, daß sich H_2O_2 unter dem Einfluß der Strahlung wieder zersetzt; dementsprechend blieb die Summe von $H_2O + H_2O_2$ bei gleicher Konz., aber verschiedener Strömungsgeschwindigkeit, konstant. — Zur Unters. des Konz.-Einflusses wurden verschiedene Gemische so schnell wie möglich durchgesaugt, um die Zers. des H_2O_2 möglichst zu vermeiden. Es zeigte sich, daß die Änderung der Konz. die H_2O_2 -Ausbeute nur wenig beeinflusste; dagegen änderte sich die an H_2O um das 5-fache, die von O_3 um das 10-fache. Zwischen der H_2O - u. O_3 -Ausbeute besteht ein sehr enger, graph. dargestellter Zusammenhang. Offenbar gehen beide auf einen ähnlichen Mechanismus zurück, der von dem der H_2O_2 -Bldg. verschieden ist. Die $H_2O_2 + H_2O$ -Ausbeuten hängen von der Konz. in ähnlicher Weise ab wie bei den Verss. von LIND (Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 543) mit α -Strahlen; vermutlich ist der Mechanismus in beiden Fällen ähnlich. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3197—3204. Dez. 1928. Schenectady, New York, General Electric Co.) KLEMM.

Warren F. Busse und Farrington Daniels, *Die chemischen Wirkungen von Kathodenstrahlen auf Sauerstoff, Luft, Stickoxyd und Kohlendioxyd*. Die Vers.-Anordnung unterschied sich von der von MARSHALL (vgl. vorst. Reff.) einmal dadurch, daß die Gase nicht zirkulierten, u. ferner dadurch, daß zur Schonung des Ni-Fensters der COOLIDGE-Röhre das Rk.-Gefäß von der Röhre getrennt war, so daß die Strahlung erst durch eine kurze Luftstrecke gehen mußte. Besonders ausführlich wurde die Einw. auf O_2 untersucht; man variierte Spannung, Stromstärke, Zeit der Behandlung, Zwischenraum zwischen Gefäß u. COOLIDGE-Röhre u. die Quelle des O_2 . Genau wie MARSHALL beobachteten auch Vff. ein Gleichgewicht, in dem ca. $0,1\%$ O_3 vorhanden sind. Bei konstanter Spannung stieg bei 0,5 Min. Expositionszeit die Ausbeute an O_3 linear mit der Stromstärke. Vff. rechnen die Werte M/C aus; d. h. die Anzahl gebildeter Moll. O_3 pro Elektron, das in der Röhre selbst sich bewegt (die Zahl der Elektronen außerhalb der Röhre ist viel kleiner als C). M/C wächst sehr stark mit der Spannung. — In Luft erhält man nicht nur O_3 , sondern auch NO , das sich mit dem überschüssigen O_3 sofort zu N_2O_5 umsetzt. Die NO -Ausbeute ist proportional der Zeit, strebt also keinem Gleichgewicht zu. — NO wurde zu $O_2 + N_2$ umgesetzt; auch wurde kein Gleichgewichtseffekt beobachtet. CO_2 zers. sich zu CO . Die M/C -Zahlen sind für NO -Zers. 230 , $O_2 \rightarrow O_3$ 100 , Luft $\rightarrow O_3$ 44 , Luft $\rightarrow NO$ 14 , $CO_2 \rightarrow CO$ 3 . — Mit einem kleinen *Cu-Calorimeter*, das mit Nitrobenzol gefüllt war, welches gleichzeitig als Thermometerfl. diente, bestimmte man die durch das Fenster durchgehende Energie, sie betrug 3—16 Cal./Minute, u. machte nur wenig mehr als 1% der aus Stromstärke u. Spannung berechneten Energie aus; Näheres über die Gründe im Original. — Die Zahl der gebildeten Ionen wurde nicht bestimmt, sondern nur rechner. abgeschätzt. Das Verhältnis von Ionen zu gebildeten O_3 -Molekülen dürfte zwischen 1 u. 2 schwanken; ähnlich fand man es bei α -Teilchen. Überhaupt wird die Ähnlichkeit im chem. Verh. zwischen den Kathodenstrahlen u. α -Teilchen betont. Die Ausbeute hängt von dem Ionisationspotential des Gases u. den der Ionisation folgenden chem. Rkk. ab. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3271—86. Dez. 1928. Madison [Wisc.], Univ.) KLEMM.

S. Chandrasekhar, *Thermodynamische Behandlung des Comptoneffektes mit Bezug auf das Innere der Sterne*. Mathemat. (Indian Journ. Physics 3. 241—50. 30/11. 1928. Madras, Presidency Coll.) K. WOLF.

Jesse W. M. DuMond, *Die Struktur der modifizierten Comptonlinie*. Vorläufige Mitt. Die Übereinstimmung zwischen beobachteter u. berechneter Linienstruktur der Streuung durch Al ($Z = 13$) ist eine gute. Dagegen ist die experimentell gefundene Verteilung für Be ($Z = 4$) größer als sich theoret. erwarten ließ. Zwei schwache, aber durchaus deutliche Linien ergeben sich bei 2768 u. 777 . (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 875—78. Nov. 1928. California Technol. Inst.) K. WOLF.

K. S. Krishnan, *Der Ramaneffekt bei der Röntgenstrahlenzerstreuung*. 3 Linien der von $Mo-K\alpha$ -Strahlung angeregten zerstreuten Strahlung von Graphit der Unters. von DAVIS u. MITCHELL (C. 1929. I. 194) werden vom Vf. als Beweis der Existenz des Ramaneffektes herangezogen. (Nature 122. 961—62. 22/12. 1928. Calcutta, 210 Bowbazar Street.) BEHRLE.

E. O. Wollan, *Sind charakteristische Röntgenstrahlen polarisiert?* In Übereinstimmung mit BEARDEN (C. 1928. II. 1859) zeigt der vom Vf. nach einer anderen

Methodo durchgeführte Vers., daß die $K\alpha$ -Linien von *Mo* nicht über 1% polarisiert sind. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 864—67. Nov. 1928. Chicago, Univ.) K. WOLF.

F. P. Mulder, *Über die Energieniveaus der Elemente Cr bis La im Gebiet der Röntgenstrahlen*. Vf. dehnt seine früheren Unters., die den Elementen Rb bis Cd galten (COSTER u. MULDER, C. 1926. II. 1826) auf die Elemente Cr bis La aus. Apparatur u. Messungen wie früher. Aus den Werten für die *L*-Absorptionsbandkanten u. den für die großenteils neu gemessenen *L*-Linien werden die Niveauewerte berechnet u. die Niveaukurven gezeichnet. Diese werden durch einige opt. Daten ergänzt. Sie zeigen wieder die eigentümlichen Knicke, die mit der Ausbreitung einer inneren Elektronengruppe in Zusammenhang gebracht werden. Der Kurvenverlauf wird eingehend diskutiert. (Arch. Néerland. Sciences exact. nat. Serie 3A. 11. 167—205. 1928. Groningen, Univ., Laborat. für Physik.) LORENZ.

L. Goldstein, *Über einige Schwierigkeiten bezüglich der spontanen Emission der Strahlung*. Mathemat. Ein innerer physikal. Grund für die Möglichkeit der spontanen Emission existiert in den bisher betrachteten Atomstrukturen nicht. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1285—86. 26/12. 1928.) K. WOLF.

Benedict Cassen, *Spektrale Intensitäten der Strahlung aus nichtharmonischen und aperiodischen Systemen*. Mathemat. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 880—82. Nov. 1928. California Technol. Inst.) K. WOLF.

J. v. Neumann und E. Wigner, *Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons*. Es wird eine erste Näherung der Eigenfunktion des Atoms abgeleitet, die den Elektronendral mit enthalten soll, u. die auf dem Drall beruhenden Spektraleigg. — LANDÉSche *g*-Formel, BURGER-DORGELOsche Summensätze usw. — in Übereinstimmung mit der Erfahrung abgeleitet. (Ztschr. Physik 51. 844—58. 12/11. 1928. Göttingen u. Berlin.) RABINOWITSCH.

W. de Groot, *Ein Versuch über Absorption von ultraviolett Licht durch metastabile Atome*. Im Hinblick auf eine mögliche Erklärung für Erscheinungen der Gasentladung untersucht Vf., ob ultraviolettes Licht durch metastabile Atome in merklicher Menge absorbiert werden kann. Da die zur Ionisation erforderliche Energie bei metastabilen Atomen von *Ne* bzw. *Ar* nur 4,9 bzw. 4,2 Volt beträgt, entsprechend 2550 bzw. 2950 Å, würde man von diesen Wellenlängen ab eine kontinuierliche Absorption erwarten. Die Unters. liefert hierfür keine Anzeichen, der Absorptionskoeffizient liegt unterhalb 10^{-4} . Die Unters. liefert obere Grenzwerte für die Zahl der metastabilen Atome, die in Entladungsröhren durch die kurzwellige Resonanzstrahlung des Gases ionisiert werden. (Naturwiss. 17. 13. 4/1. Eindhoven, Natuurkund. Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabr.) LESZYNSKI.

F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren*. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 215.) Für die genaue Berechnung der Mol.-Terme liegen nur erste Ansätze vor. Aussichtsreicher erscheint eine qualitative Unters., d. h. eine halbempir. Systematik der Mol.-Terme, die der bei Atomen erfolgreich durchgeführten Systematik analog sein muß. Vf. versucht, eine solche Systematik durch folgende Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse in der Mol. zu gewinnen: 1. Wechselwrkg. zwischen dem Drall- u. dem Bahnmoment der Elektronen wird als kleine Störung behandelt. 2. Desgleichen die Wechselwrkg. der Bahnmomente untereinander. 3. Die Kerne werden entweder als unendlich nahe ($3a$) oder als unendlich entfernt ($3z$) betrachtet. Die einzige von Vereinfachungen unabhängige Quantenzahl in der Mol. ist i (die Gesamtimpulskomponente in der Kernverbindungsrichtung; Bedeutung wie die von j in dem Atom). Vereinfachung 1 ergibt die Quantenzahlen i (Bahnimpuls in der Kernverbindungsrichtung) u. s (Summe der Drallimpulse); $i = i_s + i_e$ ($i_s = -s, -(s+1) \dots + s$). Dies ergibt Termbezeichnungen, die den Atomtermbezeichnungen $^1S_0, ^2P_{1/2}$ usw. entsprechen. Da aber statt l bei den Moll. i_l maßgebend wird, schlägt HUND vor, statt $S, P, D \dots$ bei Moll. $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ zu schreiben (Σ entspricht $i_l = 1, \Pi i_l = 1$ usw.). Vereinfachung 2 ergibt bei Atomen Bezeichnung der einzelnen Elektronen mit $6s, 4p$ usw. (Quantenzahlen n, l). Bei Moll. treten an Stelle von n, l , die Quantenzahlen n, i_{τ} (τ bezeichnet das τ -te Einzelelektron, l seinen Bahnimpuls, i_l die Komponente des Bahnimpulses in der Kernverbindungsrichtung). Vf. schlägt vor, auch die einzelnen Elektronen in der Mol. mit griech. Buchstaben zu bezeichnen: $6\sigma, 4\pi, 3\delta \dots$ (σ entspricht $i_{\tau} = 0$ usw.). Nach dem PAULI-Prinzip können in der Mol. nur zwei σ -Elektronen von gleichen n, l , auftreten, dagegen je vier π -, δ - usw. -Elektronen. Man erhält für die Moll. Zusammensetzungsformeln wie etwa $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \sigma^2 \pi^3$; d. h. die Mol.

enthält 3 Paare von σ -Elektronen (von verschiedenem n oder l), vier π -Elektronen von einem u. 3 von einem anderen Typus. Die σ -Paare u. die π - oder δ -Vierergruppen bilden „abgeschlossene“, impulslose Elektronengruppen. In den Moll. gibt es also Zweier- u. Viererschalen. Die Addition der einzelnen i_r -Werte ergibt den i_r -Wert des resultierenden Terms. Abgeschlossene Zweier- oder Viererschalen liefern ${}^1\Sigma$ -Terme. Für einfache Kombinationen von „Valenzelektronen“ ergeben sich folgende Terme:

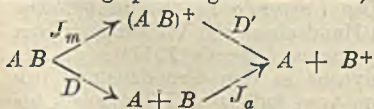
Elektronenkombination:	π	π^2	π^3	δ	δ^2	δ^3
Terme	2H	${}^1\Sigma$	2H	2A	${}^1\Sigma$	2A
„		1A			${}^1\Gamma$	
„		${}^3\Sigma$			${}^3\Sigma$	

usw. Ein nichtäquivalentes σ -Elektron verändert s um $\pm 1/2$ u. läßt i_r unverändert. *Vereinfachung 3a* (sehr nahe Kerne) ergibt (wenn auch 1 u. 2 gelten) eine energet. Reihenfolge der Elektronen („Aufbauprinzip“), die ihrer Reihenfolge im Atom entspricht: zuerst $1s$ (σ); dann $2s$ (σ); $2p$ (σ, π); $3s$ (σ); $3p$ (σ, π); später $4s$ (σ), $4p$ (σ, π), $3d$ (σ, π, δ) bei kleiner Kernladung (BOHR), dagegen $3d$ (σ, π, δ), $4s$ (σ), $4p$ (σ, π) bei großer Kernladung. Der Beweis dafür, daß von den $2p$ -Bahnen ($l_r = 1$) die σ -Bahnen ($i_r = 0$) energieärmer sind, als die π -Bahnen ($i_r = 1$) wird durch Betrachtung der entsprechenden Eigenfunktionen gegeben. (Allgemein ist bei gegebenem n u. l , die Reihenfolge der Bahnen durch die der i_r -Werte gegeben.) Dem Normalzustand des Atoms mit 18 Elektronen (Ne): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ wird z. B. bei der 18-Elektronenmolekel entsprechen: (1) $1s^2, 2s^2, 2p^2, 2p\pi^4, 3s^2, 3p^2, 3p\pi^4$. *Vereinfachung 3z* (unendlich entfernte Kerne) ergibt eine Termreihenfolge, die derjenigen von zwei getrennten Atomen entspricht. Zwei gleiche Atome ergeben z. B.:

Atom I	$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$3s$	$3s$
Atom II	$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$3s$	$3s$
Molekel	$\sigma^2 \sigma^2$		$\sigma^2 \sigma^2$		$\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi^4$				$\sigma^2 \sigma^2$			

Im ganzen ergibt sich bei sehr fernen Kernen relativ zu sehr nahen Kernen eine Bevorzugung der σ -Bahnen. (Die Anordnung fängt mit mindestens 8 σ -Bahnen an, während bei nahen Kernen — Anordnung (1) — schon an siebenter Stelle π -Bahnen auftreten.) Die Zuordnung der σ, π - usw. -Bahnen bei fernen Kernen zu solchen bei nahen Kernen wird diskutiert. Für zwei gleiche weit entfernte Kerne ergibt sich die Reihenfolge (2) $1s^2, 2p^2, 2s^2, 2s^2, 3p^2, 2p\pi^4, 3s^2, 4p^2, 3d\pi^4, 4s^2$ (wobei die Buchstaben s, p usw. l -Werte bei nahen Kernen bedeuten), (2) ist mit der Reihenfolge (1) zu vergleichen. Eine hypothet. Anordnung wird auch für bestimmte *Zwischenlagen* der Kerne (Fälle 3b, 3c, 3d . . .) gegeben. *Termabschätzung.* Für die abgeleiteten Elektronenanordnungen lassen sich die möglichen Terme angeben u. ihre relativen Lagen abschätzen (Regel: Terme von größerer Multiplizität liegen tiefer). Es wird eine Termtable für 1—18 Elektronen, für Kernentfernungen 3a, 3b, 3c u. 3d gegeben, u. es werden die Moll. angegeben, bei denen diese Termmannigfaltigkeiten zu erwarten sind (H_2^+ bis F_2). Die zu erwartenden Grundterme der Moll. mit 1—8 Valenzelektronen sind sehr einfach: ${}^2\Sigma, {}^1\Sigma, {}^2\Sigma, {}^1\Sigma, {}^2\Pi, {}^3\Sigma, {}^2\Pi, {}^1\Sigma$. Von Moll. mit gerader Elektronenzahl hat nur die mit 6 Valenzelektronen keinen ${}^1\Sigma$ -Grundterm (Sauerstoff u. sein Paramagnetismus). Im Kopplungsfall 3a u. 3b haben beide Kerne gemeinsame K-Schale (2 Elektronen), L-Schale (2 + 2 + 4 Elektronen) u. M-Schale (2 + 2 + 4 Elektronen); im Falle 3d hat jeder Kern eine eigene K-Schale (je 2 Elektronen), dann folgen gemeinsame L- u. M-Schalen. *Prüfung an der Erfahrung.* In *Hydriden LiH* (4 Elektronen) bis *FH* (10 Elektronen) muß der Fall 3a oder 3b vorliegen. Die gefundenen tiefen Terme entsprechen durchweg den Voraussagen der Theorie. Bei anderen Moll. (CO, CN, CO^+ , N_2^+ usw.) kann eine Entscheidung darüber, ob Fall 3b, 3c oder 3d vorliegt, auf Grund des empir. Termmaterials noch nicht getroffen werden; der Fall 3d (relativ weite Kerne) scheint aber nicht aufzutreten. *Molekelbildung durch Atomannäherung.* Es wird untersucht, welche Molekelterme aus bestimmten Termen der getrennten Atome entstehen. Die Mannigfaltigkeit der Mol.-Terme berechnet sich in genau derselben Weise, wie man bei den Atomspektren die Termmannigfaltigkeit bestimmt, die durch Hinzufügung neuer Elektronen zu einem Atom in gegebenem Zustand entsteht. Die tiefsten Terme entstehen im Atom stets dadurch, daß die neu hinzukommenden Elektronen die Lücken in den bereits im Ausbau begriffenen Schalen ausfüllen; im übrigen sind Terme mit dem größten s -Wert u. bei

gleichem s mit dem größten l -Wert am tiefsten. Wenn jedes Atom je ein „Valenzelektron“ enthält, so entsteht der tiefste Term der zweiatomigen Mol. dadurch, daß die beiden Elektronen eine gemeinsame σ -Schale u. somit einen ${}^1\Sigma$ -Term bilden. Dies entspricht der LONDONSchen Vorstellung der „Valenzabsättigung durch symmetr. Verknüpfung von Elektronenpaaren“. Da aber zwei Elektronen nicht stets eine „abgeschlossene Schale“ liefern, so braucht der energet. tiefste Mol.-Zustand nicht immer ein ${}^1\Sigma$ -Zustand zu sein; z. B. können zwei Atome im p^2P -Zustand beim Zusammentreten außer einem tiefen $\sigma^2{}^1\Sigma$ -Term noch einen $\pi^2{}^3\Pi$ -Term erzeugen, bei dem beide Elektronen ebenfalls äquivalent sind, so daß auch dieser Term bei bestimmter Kernentfernung sehr tief liegen kann. Dies bedeutet, daß die Bldg. einer stabilen Mol. unter Umständen auch ohne Absättigung sämtlicher Valenzen (im LONDONSchen Sinne) möglich sein muß. Die Termkombinationen. Für die Hydride LiCl bis FH können die relativen Lagen der tiefsten Terme u. ihre nach den Auswahlregeln erlaubten Kombinationen theoret. vorausgesagt werden. Soweit Prüfung möglich ist, ergibt sich Übereinstimmung mit der Erfahrung. Hier kommen nur Kernentfernungen 3 a u. 3 b in Frage. (Schon die K-Schale muß gemeinsam sein, da der H-Kern nicht mehr als 1 Elektron festhalten kann.) Bei Moll., die aus zwei Atomen mit $Z > 1$ bestehen, können auch Fälle 3 c u. 3 d auftreten. Vfs. sucht, für diese Moll. den Verlauf der Terme beim Übergang von 3 a zu 3 b, 3 c usw. im einzelnen zu verfolgen. Er stellt versuchsweise Regeln für die Erhaltung bestimmter Termeigg. bei solchen Übergängen auf. (Überschneidung der Terme soll nur stattfinden, wenn dies durch Symmetriecharaktere der Terme — z. B. zur Erhaltung der Werte von l , oder s — gefordert wird.) Eine Anwendung auf die Moll. BO, CN, CO⁺, N₂⁺; CO; N₂; NO, O₂⁺ wird versucht; die Termschemata für diese Moll. (13, 14, 15 Elektronen) für die Termantfernungen Null, 3 a, 3 b, 3 c, 3 d u. Unendlich werden angegeben. Ionisierungsspannungen der Moll. Die Atome mit nur abgeschlossenen Schalen besitzen die größten Ionisierungsspannungen. Bei Moll. sind abgeschlossene Schalen immer möglich, wenn eine gerade Anzahl von Elektronen vorhanden ist u. ein passender Kernabstand gewählt wird. Bei wirklichen Moll. sind wahrscheinlich nur die Kupplungsfälle 3 b, 3 c u. 3 d zu berücksichtigen; dann können von den leichten Moll. nur solche mit 2, 4, 6, 12, 14 u. 20 Elektronen vollständig aus abgeschlossenen Schalen bestehen. Anregungsspannungen sind im allgemeinen bei denjenigen Atomen am größten, die auch die größten Ionisierungsspannungen besitzen. Bei Moll. ist analoges Verhalten z. B. beim CO u. N₂ zu erwarten, bei anderen Moll., wie z. B. beim O₂ u. F₂, dagegen nicht. (O₂ zeigt dementsprechend schon im Ultraroten eine Absorption, u. F₂ ist farbig, obwohl beide Gase hohe Ionisierungsspannungen aufweisen.) Zusammenhang zwischen Ionisierungsspannung u.



Dissoziationsenergie. Wenn man den Kreisprozeß (nebensteh.) betrachtet, so ist D' (Dissoziationsarbeit des Mol.-Ions) gewöhnlich klein; ein großes D ist also zu erwarten, wenn J_M groß gegen J_A ist. Die Ionisierungsspannung des LiH ist groß gegen die von Li, die von He₂ dagegen klein gegen die von He; daher ist von diesen beiden „Be-ähnlichen“ Moll. die erste stabil, die zweite instabil. Mehratomige Moll. Es werden nur einige Bemerkungen über mehratomige Moll. gemacht. Es ergibt sich, daß hier höchstwahrscheinlich nur Zweierschalen auftreten, u. daß daher die Molekelbldg. stets der vollen Absättigung aller Valenzen entsprechen muß. Gesichtspunkte zur Frage der chem. Bindung. Die LONDONSche Theorie fordert stets die Absättigung aller Valenzen, also einen ${}^1\Sigma$ -Term als Grundterm aller Molekeln. Daher ist C bei LONDON (in seinem Normalzustand) zweiwertig, B u. Al einwertig. Die Überlegungen des Vfs. zeigen, daß beim Zusammentreten zweier Atome nicht immer ein ${}^1\Sigma$ -Term als tiefster Term entsteht. Aus zwei O-Atomen entsteht z. B. zwar zuerst eine ${}^1\Sigma$ -O₂-Molekel; bei näherem Zusammenrücken der Kerne wird aber der Term ${}^3\Sigma$ zum tiefsten. Die Vorstellung von „bindenden Elektronenpaaren“ ist also darum so fruchtbar, weil in der zweiatomigen Molekel die Zahl der Elektronen pro abgeschlossene Schale meist, in mehratomigen Molekeln wahrscheinlich stets zwei beträgt. Die Vierwertigkeit des C muß auf der Bldg. der abgeschlossenen Vierschale ($1s\sigma^2, 2s\sigma^2, 2p\sigma^2, 2p\pi^4$ im CH₄) beruhen. Eine Erklärung der Neigung bestimmter Atome zur Kettenbldg. wird versucht. (Ztschr. Physik 51. 759—95. 12/11. 1928. Rostock, Univ.)

RABINOWITSCH.

E. Wigner und E. E. Witmer, Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik. Mit Hilfe der Gruppentheorie wird 1. der Bau der Rotations-

banden (Auswahl- u. Intensitätsregeln) u. 2. der Aufbau der Elektronenterme im Molspektrum behandelt. Speziell wird die Entstehung der Mol.-Terme aus bestimmten Termen der getrennten Atome bei adiab. Kernannäherung verfolgt. (Ztschr. Physik 51. 859—86. 12/11. 1928. Göttingen.)

RABINOWITSCH.

Joseph Kaplan, *Die rote Nordlichtlinie*. Die Überprüfung der Platten, auf denen die rote Linie 6654,8 (vgl. C. 1928. I. 3034) photographiert war, ergab, daß diese Linie in Wirklichkeit eine zur ersten positiven Gruppe von N, gehörenden Bande ist. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 882—84. Nov. 1928. Los Angeles, Univ.)

K. WOLF.

Otto Struve, *Die Heliumlinien in Sternspektren*. Alle Linien des neutralen He in Sternspektren gehören zu untergeordneten Serien u. Vf. schätzte an 312 Sternen die mittlere Intensität für die Triplettabsorptionslinie λ 4472 ($2p-4d^3$) zu 5,2 u. für die Singlettabsorptionslinie λ 4388 ($2P-2D$) zu 3,2, so daß das durchschnittliche Verhältnis Triplett/Singlett von dem im Laboratorium unter normalen Drucken gefundenen nicht sehr abweicht. (Nature 122. 994—95. 29/12. 1928. Cambridge, Observat.)

BEHRLE.

Seth B. Nicholson und Nicolas Perrakis, *Nachweis des Bors auf der Sonne*. Von den Elementen mit kleinen Ionisierungsspannungen (von sehr schweren abgesehen) wurde bis jetzt nur Bor auf der Sonne noch nicht nachgewiesen. Der Grund liegt darin, daß alle zum Nachweis geeigneten B-Linien im fernen Ultraviolett liegen. Die Vff. führen daher den Nachweis des Vorhandenseins des B auf der Sonne in der Weise, daß sie die B-Banden auf einem Spektrum der Borsäure, das von King aufgenommen wurde, ausmessen, u. das Auftreten dieser Banden im Spektrum der Sonnenflecken nachweisen. (Astrophysical Journ. 68. 327—34. Nov. 1928. Washington, Mount Wilson Obs., Carnegie Inst.)

RABINOWITSCH.

E. U. Condon und H. D. Smyth, *Die kritischen Potentiale von molekularem Wasserstoff*. Krit. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse. Elektronen von etwas größerer Geschwindigkeit können 3 Dinge bewirken: 1. direkte Anregung in den 1^3S -Zustand, unter Bldg. von H-Atomen mit großer kinet. Energie, 2. Anregung in den 2^1S -Zustand unter Strahlungserzeugung, 3. Anregung in den 2^3S -Zustand, der sodann in den 1^3S -Zustand übergeht, wobei das kontinuierliche Spektrum entsteht u. gleichzeitig atomarer H gebildet wird. Vff. sind der Ansicht, daß von diesen 3 Vorgängen etwas in den verschiedenen Verss. stattfindet, bei denen ein krit. Potential von ca. 11,5 sowohl für die Bldg. der Strahlung u. atomaren H gefunden wurde. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 871—75. Nov. 1928. Princeton, Univ.)

K. WOLF.

J. G. Winans und E. C. G. Stueckelberg, *Der Ursprung des kontinuierlichen Spektrums des Wasserstoffmoleküls*. Mathemat. An Hand eines von Vff. aufgestellten Diagramms ergibt sich für das kontinuierliche Spektrum folgende Erklärung: Der Übergang von irgendeinem der erregten Triplett-niveaus in den Grundzustand des Systems (1^3S) ergibt ein kontinuierliches Spektrum vom äußersten Ultraviolett bis ins Sichtbare. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 867—71. Nov. 1928. Princeton, Univ.)

K. WOLF.

E. C. Kemble und V. Guillemin jr., *Notiz über die Lymanbanden des Wasserstoffs*. Bei der Deutung des H_2 -Spektrums durch HORI (C. 1927. II. 2647) blieb eine Unsicherheit bzgl. der Lymanbanden ($B_3 - A_n$) bestehen. HORI meinte, daß diese Banden aus drei Zweigen P, Q u. R bestehen, daß aber infolge einer starken „ σ -Aufspaltung“ je eine Linie von P u. Q prakt. zusammenfallen. Die Vff. halten eine so starke σ -Aufspaltung für unglücklich; außerdem weisen sie auf den Umstand hin, daß der B-Zustand bei Anwesenheit von 3 Zweigen ein II-Zustand sein müßte, u. daß theoret. nur ein solcher Zustand zu erwarten ist, der mit dem Grundzustand stark zu kombinieren vermag. Als solcher II-Zustand ist aber der Ausgangszustand der WERNER-Banden bereits mit Sicherheit bekannt. Der B-Zustand muß also vom Σ -Typus sein, u. die LYMAN-Banden dürfen daher keinen Q-Zweig enthalten. Die Vff. zeigen, daß eine solche Deutung zu Bandenformeln führt, die mit der Erfahrung verträglich sind. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 782—87. Okt. 1928. Harvard Univ., Jefferson Physical Labor.)

RABINOWITSCH.

Ernst Bengtsson, *Über die Bandenspektren von Aluminiumhydrid*. Zwei neue AlH-Banden im Ultraviolett werden im Al-Bogen in H_2 -Atm. gefunden; sie liegen bei 2229 u. 2254 Å. Die Banden werden Übergängen $1S' \rightarrow 1S$ zugeordnet, während früher bekannte 4 Banden den Übergängen $1P \rightarrow 1S$ entsprechen müssen. Es werden

folgende Werte des Trägheitsmoments S_0 u. des Kernabstands τ_0 (für den schwingungslosen Zustand) berechnet:

	J_0	τ_0
1S'	$4,53 \cdot 10^{-40}$	1,65 Å
1P	$4,56 \cdot 10^{-40}$	1,69 „
1S	$4,38 \cdot 10^{-40}$	1,66 „

(Ztschr. Physik 51. 889—94. 12/11. 1928. Upsala, Phys. Inst. d. Univ.) RABIN.

Stanley Smith, *Einige Multiplets von doppelt ionisiertem Blei*. Es werden nur Kombinationen zwischen Tripletttermen mitgeteilt, welche die charakterist. Gruppe ${}^3P - {}^3P$ u. $(6s\ 6p) {}^3P - (6s\ 7s) {}^3S$ betreffen. Für die grundlegende Kombination ${}^3D - {}^3F$ ergab sich das Triplet λ 3043,92; 3137,92; 3176,61. 2 Tabellen bringen die systemat. Übersicht des Beobachtungsmaterials. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 878—79. Nov. 1928. Alberta Univ.) K. WOLF.

John R. Bates, *Die Dämpfung der Resonanzstrahlung des Cadmiums*. Aus der Arbeit von BATES u. TAYLOR (C. 1928. I. 2784) ergab sich, daß nur ganz wenige H_2 -Moll. ausreichende Wärmeenergie besitzen, um Dissoziation herbeizuführen. Wird jedoch die Temp. erhöht, so nimmt diese Zahl zu, u. diese Zunahme soll der Gleichung für den Temp.-Koeffizienten chem. Rkk. gehorchen. In vorliegender Arbeit wird dieses durch Messung der Dämpfung der Resonanzstrahlung des Cd durch zugemischtes H_2 untersucht. Es zeigt sich, daß H_2 wie Hg die Resonanzstrahlung des Cd dämpft. Es ist durchaus sicher, daß H-Atome bei diesen Zusammenstößen nicht gebildet werden. Der Übergang der Anregungsenergie des $2\ {}^3P_1$ -Zustandes von Cd, die bis 3,78 V beträgt, auf das H_2 -Mol. führt zu einer Zunahme der Schwingungsenergie des letzteren. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 849—52. Nov. 1928. John Hopkins Univ.) K. WOLF.

F. S. Brackett, *Charakteristischer Unterschied in den Spektren der gesättigten Kohlenwasserstoffe*. Die mit *n-Octan*, *n-Heptan*, *n-Hexan*, *Isopentan* u. Bzl. durchgeführten Messungen zeigen, daß ein Unterschied im Spektrum gesätt. KW-stoffe auftritt, der sich für die Best. der einzelnen Bindungskräfte eignet, die auf die H-Atome ausgeübt werden, wenn sie an ein primäres, sekundäres oder tertiäres C-Atom gebunden sind. Für einen sehr kleinen oberen Grenzwert wird der mögliche Unterschied in der Bindung der verschiedenen H-Atome im Bzl. verantwortlich gemacht. Es wird hervorgehoben, daß die bindende Kraft im Bzl. erheblich größer ist als in den gesätt. KW-stoffen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 857—64. Nov. 1928. Univ. California.) K. WOLF.

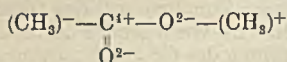
J. Savard, *Über die ultravioletten Absorptionskurven des Isoeugenols und des Eugenols*. (Vgl. C. 1928. II. 326.) Die Absorptionskurve des *Eugenols* enthält drei Hauptteile, eine sehr individualisierte Bande A von etwa 400 Å Breite zwischen 2500 u. 2900 Å, eine intensivere Bande B zwischen 2500 u. 2200 Å u. unmittelbar an sie anschließend eine dritte Bande C, die in den ultravioletten Teil des Spektrums hinein-führt, ohne daß ein Maximum zu bestimmen ist. *Isoeugenol* ist durch eine ähnliche, aber etwas modifizierte Kurve charakterisiert, A ist gegen das Rot hin um etwa 100 bis 120 Å, die am meisten beeinflusste Bande B ist gestiegen u. gegen das Rot hin um 280 Å, C gegen das Rot um etwa 100 Å verschoben. Die Kurven des *Eugenols* u. *Veratrols* sind ähnlich. Die Einführung des Allyls — der Äthylenbindung in $\beta\gamma$ -Lage zum Kern — ist also fast ohne merklichen Einfluß auf das *Veratrolspektrum*, die Einführung des Propenyls — der Äthylenbindung in $\alpha\beta$ -Lage u. Konjugation mit der Benzolbindung — dagegen verschiebt das gesamte Spektrum gegen das Rot hin, am meisten die Bande B der Äthylenbindung, am wenigsten die Phenolbande, u. hat auch eine Steigung des Maximums B zur Folge. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 1072—75. Okt. 1928. Zürich, Univ., Lab. f. physik. Chem.) BLOCH.

A. Carrelli, *Über das neue Streuungsphänomen*. Vf. berechnet auf Grund der Quantentheorie der Diffusion die Intensitäten in Beziehung zu den verschiedenen Frequenzen beim *Ramaneffekt*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 155 bis 160. 1928.) R. K. MÜLLER.

M. Czerny, *Zum Ramaneffekt des Quarzes*. Da die Unters. des *Ramaneffektes* an kristallinem Quarz für Frequenzen oberhalb $30\ \mu$ Werte ergeben haben, für die keine entsprechenden Absorptionsstellen bekannt waren, untersucht Vf. mit einem Gitterspektrometer die ultrarote Absorption bis $80\ \mu$. Es werden — übereinstimmend mit den Ergebnissen der Unters. des *Ramaneffektes* — Absorptionen bei etwa $38\ \mu$ u. $78\ \mu$ gefunden. Bei $48\ \mu$ war keine Anomalie festzustellen. Zwischen den relativen Inten-

sitäten der ultraroten Absorptionsstellen u. der zugehörigen Ramanlinien bestehen starke Abweichungen. (Naturwiss. 17. 12. 4/1. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) LE.

R. Samuel, *Mitteilung über Molekularrefraktion und unpolare Bindung*. (Vgl. C. 1928. II. 841.) Zur Deutung der bei der Berechnung von Molekularrefraktionen aus den Atomrefraktionen festgestellten Anomalien wird angenommen, daß bei der Berechnung zwei verschiedene Refraktionsäquivalente R^+ u. R^- an Stelle des bisher benutzten Mittelwertes zu benutzen sind, je nachdem, ob sie in dem betrachteten Molekül als positiver oder negativer Partner auftreten. In allen bisher nachgerechneten Fällen fallen die Anomalien dann fort; die Exaltationen u. Depressionen verschwinden, die Molekularrefraktion der Amine kann mit nur einer Konstanten für N dargestellt werden. Es wird auch die Übereinstimmung zwischen berechneter u. beobachteter Molekularrefraktion einfacher Körper (Alkohole, Ester u. a.) verbessert. — Umgekehrt kann man aus der Beobachtung der Molekularrefraktion Schlüsse auf den Aufbau der unpolaren Moleküle ziehen. Es ist damit eine Möglichkeit gegeben, die verschiedenen Funktionen der Partner unpolare Moleküle durch eine meßbare physikal. Größe festzustellen. Ein Vorzug dieser Methode kann auch darin erblickt werden, daß die Refraktionsmessungen am ungestörten Molekül vor sich gehen. Im allgemeinen ergeben sich die Strukturformeln, die von der Chemie zur Erklärung der chem. Prozesse aufgestellt wurden, z. B. ist die Strukturformel des Essigsäuremethylesters wie nebenstehend zu schreiben. (Naturwiss. 17. 13—14. 4/1. Breslau.)



LESZYNSKI.

Jaqueline Zadoc-Kahn, *Brechungsindices einer mesomorphen Substanz in festem Zustande*. Gut ausgebildete Krystalle von Paraazoxyanisol wurden hergestellt durch langsames Abkühlen einer gesätt. Lsg. (Lösungsm.: Bzn.). Aus diesen Krystallen wurden mit einem Mikrotom Prismen geschnitten (Flächengröße 6—30 qmm) u. an diesen die 3 hauptsächlichsten Brechungsindices bestimmt. Paraazoxyanisol zeigt eine besonders starke Doppelbrechung. Zum Schneiden von Krystallen ist das Mikrotom vorzüglich geeignet; nicht nur weiche Krystalle lassen sich so schneiden, sondern auch Krystalle von der Härte des Zuckers. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1138—39. 10/12. 1928.)

Paul Soleillet, *Theorie der Polarisation des Fluoreszenzlichtes*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 187. 976.) In vielen Fällen wird die n. Polarisation verringert durch eine Verschiebung des schwingenden Elementes in dem Augenblick zwischen der Anregung u. der Lichtemission. Dies kann geschehen durch Stoß der angeregten Atome gegen Moleküle eines fremden Gases, durch BROWNSche Rotationsbewegung oder durch LARMORSche Drehung, die durch ein Magnetfeld hervorgerufen wird. Vf. konnte Formeln aufstellen für die Beziehungen der 9 Parameter der neuen Emission zu den 9 Parametern der n. Emission. Das Studium der anisotropen Absorption führte zur Aufstellung von 9 neuen charakterist. Größen für die Absorption. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1136—38. 10/12. 1928.)

WRESCHNER.

R. Coustal, *Über die dauernde Lumineszenz einiger kristallisierter Uransalze*. Die Lumineszenz kryst. Uransalze ist unabhängig von jeder früheren Einstrahlung; Urannitrat, das 2 Jahre lang im Dunkeln aufbewahrt wurde, zeigte die gleiche Lumineszenz wie ein frisch bestrahltes Präparat. Auch die Temp. (zwischen -15 u. $+40^\circ$) ist ohne Einfluß auf die Lumineszenz, infrarote Strahlen haben keine sichtbare Wrkg. Die Lumineszenz ist am stärksten beim Uran-Sulfat, geringer beim Nitrat, sehr gering beim Acetat, die der anderen Salze liegt an der Grenze der Sichtbarkeit u. kann nur wahrgenommen werden, wenn das Auge mehrere Stdn. in der Dunkelheit adaptiert wird. Die radioakt. Energie der Uransalze genügt zur Anregung der Lumineszenz, denn 1 g U I im Gleichgewicht mit U X_1 , U X_2 u. U II (ohne die weiteren Zerfallsprodd.) sendet pro Sekunde 24 000 α -Teilchen aus, das entspricht einer Energie von 0,13 erg/sec. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1139—40. 10/12. 1928.) WRESCHNER.

A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar, *Einfluß der Änderung der Intensität des einfallenden Lichtes auf die Geschwindigkeit einiger photochemischer Reaktionen*. Es wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der unten angeführten Rkk. von der Lichtintensität bei Belichtung mit einer gasgefüllten W-Lampe u. mit Sonnenlicht untersucht. Die Intensität wurde mit Hilfe einer Irisblende variiert (Durchmesser 2 cm, 0,8 cm u. 0,4 cm). Der Ablauf der Rkk. wurde teils durch Titration, teils spektrophotometr. verfolgt. Die untersuchten Rkk. sind: 1. Zers. einer wss. $\text{N}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ -Lsg. — 2. Zers. einer wss. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. — 3. Rk. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{KJ}$. — 4. Rk. $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$.

— 5. $\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. — 6. Oxalsäure + Chromsäure. — 7. Aceton + Jod in Ggw. von HCl . — 8. Milchsäure + KMnO_4 in Ggw. von MnSO_4 . — 9. Weinsäure + KMnO_4 in Ggw. von MnSO_4 . — Nach Abzug der Dunkelrkk. erweisen sich die Rkk. 3. u. 6. als der Lichtintensität direkt proportional, während die Geschwindigkeiten aller übrigen Rkk. der Quadratwurzel aus der Intensität proportional sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175. 357—66. 8/10. 1928. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LESZYNSKI.

Ronald G. W. Norrish und John G. A. Griffiths, *Die photochemische Zersetzung von Glyoxal*. Vff. untersuchen die Zers. von monomolekularem Glyoxaldampf unter der Einw. von Licht — zumeist einer Hg-Lampe, wobei die Gebiete von 436, 405 u. 365 μm wirksam waren. Die manometr. Verfolgung der Rk. ergab Druckabnahme bis nahezu zum halben Anfangswert; die Rk. war bimolekular. Als Rk.-Prodd. fand man einen weißen festen Beschlag auf den Gefäßwänden u. in der Gasphase 97% CO u. 2,5% H_2 . Dementsprechend dürfte vorzugsweise die Rk. $2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ erfolgt sein, daneben (zu etwa 1,5%) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + 2 \text{CO}$. — Das feste Prod. war zwl. in W., ll. in A., wl. in Ä. u. Aceton, unl. in Bzl. Es zers. sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Die Zus. war $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_x$, A. bildete ein (nicht krystallisierendes) Additionsprod. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. Das Mol.-Gew. in W. betrug in frisch gesätt. Lsgg. ~ 350 , fiel aber dauernd u. nahm schließlich einen konstanten Endwert von ~ 90 an ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 = 88$); ähnlich war das Verh. in A. In W. besteht ein Gleichgewicht einer aciden u. einer nichtaciden Form, das sich sehr langsam einstellt; es dürften dabei etwa 20% der aciden Form vorhanden sein. Der Tautomerismus der monomeren Substanz läßt sich auch durch Farbänderungen zeigen: ein Tropfen Alkali färbt gelb, ein Tropfen Säure entfärbt wieder. Das Na-Salz (aus $\text{Na}_2\text{CO}_3 +$ weißem Polymerisat + möglichst wenig W.) konnte nur glasig erhalten werden; konz. Lsgg. waren rot, verd. gelb. Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe ließ sich qualitativ u. quantitativ nachweisen. Diesen Eigg. entsprechend stellen Vff. für die neutrale Form die Formel $\text{CHO} \cdot \text{C} : \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ auf, für die saure $\text{CHO} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$. — Rkk. Mit o-Phenylendiamin: weißer Nd. $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. F. 165°. Die wss. Lsg. des Ausgangsstoffes ergab mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50% Essigsäure in der Kälte einen gelben glänzenden Nd., F. 161°; $\sim \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6$; offenbar Gemisch, in dem sowohl neutrale, wie saure Form reagiert hat. Bei der Rk. mit Hydroxylaminchlorid ließ sich schließlich ein weißer Stoff (F. 168° unter Zers.) isolieren, der nach seinem Verh. Hydroxymethylglyoxim sein dürfte. — Schließlich wird die Kinetik der photochem. Rk. kurz diskutiert. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2829—40. Nov. Cambridge, Univ.) KLEMM.

E. Rousseau, *Die photochemische Oxydationswirkung des Cholesterins und Ergosterins nach Bestrahlung durch Quecksilberbogenlicht*. — Bestimmung des Oxydationsvermögens der Cholesterin- und Ergosterinlösungen nach ihrer Bestrahlung. Die Oxydationsfähigkeit der bestrahlten Sterine wird durch J-Abspaltung (vgl. C. 1926. I. 2124) nachgewiesen. Die verschiedenen Sterine u. ihre Lsgg. (alkoh. u. wss.) verhalten sich recht verschieden. Auch ob in trockenem oder gel. Zustand bestrahlt wurde, spricht mit. — Jedenfalls kann man qualitativ mit der Jodstärkepapiermethode, quantitativ durch Jodometrie mit Hyposulfit (neu angegeben) feststellen, ob ein in A. oder PAe. gel. Sterin bestrahlt worden ist. Bis zu einem gewissen Grad läßt sich durch die Best. auch die Wellenlänge, die benutzt wurde, erkennen. Die kurzen Strahlen des Hg-Bogenlichts scheinen am stärksten zu oxydieren. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1844—47. 21/12. 1928. Paris, Lab. de l'ecole de puériculf. de la Fac. de méd.) OPP.

J. Böeseken, *Die Reaktion der Ketone mit den Alkoholen unter dem Einfluß des Lichtes*. IV. G. H. Visser, *Der photoelektrische Effekt des Benzophenons*. (III. vgl. BÖESEKEN, COHEN u. LANGEDYK, C. 1928. I. 883.) Unters. des photoelektr. Effektes bei Benzophenon mittels einer GEIGERSCHEN Zählkammer ergibt, daß der Schwellenwert zwischen 302,5 u. 253,7 μm liegt, also nicht mit dem für die photochem. Rk. akt. Spektralgebiet übereinstimmt. Die photochem. Rk. unter dem Einfluß violetter Strahlen, die nicht einer Ionisation zugeschrieben werden kann, rührt wahrscheinlich vom Übergang eines Elektrons auf ein höheres Quantenniveau her. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 1037—41. 15/12. 1928. Delft.) KRÜGER.

J. A. Becker, *Über die Sättigung des lichtelektrischen Stromes*. Vf. führt aus, daß die Theorie von BECKER u. MUELLER (C. 1928. I. 2346), die davon ausgeht, daß ein Elektron, das sich von einer Fläche befreit, Arbeit gegen elektr. Flächenfelder leisten muß, auch die Entdeckung von SUHRMANN (C. 1928. II. 1532; vgl. auch GUDDEN, C. 1928. II. 1065) erklären kann, daß hochfrequentes Licht einen sich gut sättigenden

Strom liefert, während Licht nahe der langwelligen Grenze einen Strom liefert, der stetig mit der angelegten Spannung wächst. Ebenso erklärt die Theorie, daß der Effekt für atomare Schichten von *K* größer ist als für kompaktes *K*. (Naturwiss. 17. 12. 4/1. New York, Bell Tel. Lab.)

LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

W. J. de Haas und J. Voogd, *Das Verhalten des elektrischen Widerstandes von reinem Hafnium und Zirkonium zwischen 1,3° K und 90° K*. Der spezif. Widerstand von *Hf* bei 0° war 0,0000296. 2 Tabellen bringen das Beobachtungsmaterial (unter Mitarbeit von J. D. Rutgers van der Loeff). Weder beim *Zr* noch beim *Hf* tritt in der Widerstands-Temp.-Kurve ein Minimum auf. In dem untersuchten Temperaturgebiet wurde keine Supraleitung festgestellt. Hiernach sind vorläufig *Hf* u. *Zr* zu den Nichtsupraleitern zu rechnen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37. 872—74. 24/11. 1928. Leiden, Univ.)

K. WOLF.

Herbert S. Harned und Robert A. Robinson, *Die Ionenkonzentrationen und Aktivitätskoeffizienten schwacher Elektrolyte in gewissen Salzlösungen*. Die umfangreiche Unters. stellt eine Übertragung der zahlreichen, namentlich von HARNED u. Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten über die Aktivitätskoeffizienten γ von starken Säuren u. Hydroxyden in Salzlsgg. auf univalente schwache Elektrolyte dar. γ ist dabei definiert als $\gamma = \sqrt{(ac \cdot a_A)/(m_+ m_-)}$. Es wird zunächst entwickelt, wie γ u. Dissoziationsgrad aus EK.-Messungen von Zellen ohne Fl.-Potentiale, die leicht reproduzierbare Elektroden enthalten, berechnet werden kann. Gemessen wurden Zellen des Typus $H_2 | HAc_{m_1}, MX_{m_2} | AgX | Ag$, die mit bekannten Werten für Zellen der Art $H_2 | HX_{m_0}, MX_{m_3} | AgX | Ag$ (dabei ist *HAc* eine schwache, *HX* eine starke Säure) verglichen wurden; daraus wurde der Aktivitätskoeffizient von *Essigsäure* in *K*-, *Na*-, *Li*- u. *Ba*-Chloridlsgg. erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Figuren gegeben, in denen der Verlauf von $\sqrt{\gamma_A}$ gegen $\mu^{1/2}$ (μ = Ionenstärke) gezeichnet ist. Weiter wurden entsprechende Messungen für Mono- u. Dichloressigsäure in *NaCl*-Lsgg. wechselnder Konz. ausgeführt, u. $\sqrt{\gamma}$ mit denen von *Essigsäure* verglichen. — Zur Best. des Aktivitätskoeffizienten von *Basen* (Ammoniak, Mono-, Di- u. Trimethylamin) wurden folgende Zellen benutzt: $H_2 | MOH_{m_0}, MX_{m_2} | MX_{m_2} | AgX | Ag$ u. $H_2 | BOH_{m_1}, MX_{m_2} | MX_{m_2} | AgX | Ag$; dabei ist *MOH* eine starke, *BOH* eine schwache Base. — Die Bedeutung von *K* u. *KC* entsprechend:

$$K = (C_C C_A / C_{CA}) (\gamma_C \gamma_A / \gamma_{CA}) = K_C \gamma^2$$

wird erläutert: für unendl. verd. Lsgg. ist $\gamma^2 = 1$, u. damit $K = K_C$; *K* mißt die Dissoziation des schwachen Elektrolyten in dem reinen Lösungsm. γ mißt den Einfluß des elektr. Feldes der Salze auf die Ionen des schwachen Elektrolyten. *K_C* mißt die Dissoziation des schwachen Elektrolyten bei verschiedenen Salzkonz. — Die Ergebnisse betreffend *spezifische Salzwirkg.* lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Sowohl für die schwachen Säuren, wie für Ammoniak u. Methylamin gilt, daß in einer Salzlsg. von gegebenem μ die Ionenaktivitätskoeffizienten um so kleiner sind, je höher der Aktivitätskoeffizient dieses Salzes in reinem W. ist; vermutlich gilt dies auch für Di- u. Trimethylamin. Diese Reihenfolge stimmt mit der für die Ionenaktivitäten von W. gefundenen überein; dagegen ist das Verhältnis bei den Halogenwasserstoffsäuren in Salzlsgg. umgekehrt. — Bei den Messungen benutzten Vff. in der Regel solch geringe Konz., daß der Einfluß von *undissoziierten HAc-Molekülen* vernachlässigt werden konnte. In einem Näherungsverf. wurde dieser Einfluß gleich dem von *A.* gesetzt u. annähernd berechnet. — Für $(CH_3)_4NOH$ ließen sich keine genauen Angaben machen; es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei höheren Salzkonz. *NaOH* ~ 6% weniger dissoziiert ist als diese Base; in 0,1-n. *NaCl*-Lsg. enthält jedoch eine 0,01-n. Lsg. von $(CH_3)_4NOH$ eine etwas geringere $[OH^-]$ als *NaOH*. — Schließlich empfehlen Vff. die Anwendung ihrer Methoden beim Studium von Salzeffekten in biolog. u. organ. Medien. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3157—78. Dez. 1928. Philadelphia [Penns.]. Univ.)

KLEMM.

H. Gregory und C. T. Archer, *Das Wärmeleitvermögen von Kohlenoxyd und Stickoxydul*. Zu der Apparatur u. Meßmethodik vgl. GREGORY u. MARSHALL (C. 1928. II. 2535). Die in der Literatur angegebenen Werte für *CO* differieren erheblich. Die von den Vff. benutzten Gase (aus *Na*-Formiat u. *H₂SO₄* bzw. aus *NaNO₂* u. *NH₂OH·HCl*) waren nach den Analysen rein. Vers.-Temp. 0°, Temp. des erhitzten Drahtes 9—25°, Drucke wenige cm bis etwas über 1 Atmosphäre. Resultate:

	K_0	emp. Koeffizient $f = K/C_v \cdot \eta$
CO	0,00005633	0,00317
N ₂ O	0,00003740	0,00462
N ₂	0,00006199	1,97
CO ₂	0,00003798	1,68

f ist also für die beiden zweiatomigen Gase u. für die beiden dreiatomigen je untereinander gleich. Das *Wärmeleitvermögen der Luft* wird in derselben Apparatur bei 0° zu 0,0000583 bestimmt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 121. 285—93. 1/11. 1928.)

W. A. ROTH.

G. Polvani, *Einige unmittelbare thermodynamische Folgerungen aus der Quantelung des idealen einatomigen Gases*. Aus der von FERMI auf Grund der Quantentheorie aufgestellten Zustandsgleichung $p V^{2/3} = \alpha P(x)$ werden durch Berücksichtigung des Degenerationsgrades bei adiab. Umwandlungen thermodynam. Folgerungen abgeleitet: Bei der reversiblen adiab. Umwandlung ist die innere Energie eines idealen einatomigen Gases seiner absol. Temp. proportional u. umgekehrt. Das Gas besitzt, entgegen dem klass. Gesetz von JOULE, einen inneren Druck, der immer negativ ist. Bei der adiab. irreversiblen JOULEschen Umwandlung nimmt der Degenerationsgrad ab, woraus eine Erhöhung der Temp. folgt. $C_p - C_v$ nimmt mit der absol. Temp. proportional deren Kubus bis auf Null ab. (Nuovo Cimento 5. 256—64. 1928. Pisa, Inst. f. techn. Physik.)

R. K. MÜLLER.

W. F. Gianque und H. L. Johnston, *Symmetrischer und antisymmetrischer Wasserstoff und der dritte Satz der Thermodynamik. Thermisches Gleichgewicht und der Tripelpunkt*. HEISENBERG (C. 1927. I. 2388) hat angenommen, daß H₂ u. andere homöopolare Substanzen in 2 Formen, symm. u. unsymm., vorkommen, je nachdem die Protonen entgegengesetzt oder gleichsinnig „spinnen“. Auf dieser Grundlage hat DENNISON (C. 1927. II. 1133) die Wärmekapazität von H₂ gut erklären können. Auf Veranlassung von CONDON (vgl. auch C. 1927. II. 1327) haben Vff. H₂ 193 Tage bei der Temp. der fl. Luft gehalten; dabei sollte theoret. der zunächst zu 1/4 aus der symm. Form bestehende H₂ ganz symm. werden. Der Druck beim Tripelpunkt beträgt für diesen H₂ 5,34 cm Hg, bei n. H₂ 5,38; der Unterschied ist sehr gering, scheint den Vff. doch aber mit großer Wahrscheinlichkeit außerhalb der Versuchsfehler zu liegen. Sicher spricht das Experiment nicht gegen die Annahme der beiden Formen. — Den Entropieeffekt der beiden Formen berechnen Vff. zu $4,39 \pm 0,06$ Cal./Grad/Mol., die zu der SACKUR-Gleichung addiert werden müssen; ein niedrigerer Wert von FOWLER (C. 1928. I. 1941) wird verworfen. Die wirklich gefundenen Abweichungen vom 3. Hauptsatz sind nicht so groß, aber es kann ja auch der H in Verb. in 2 Formen gebunden sein. — Schließlich geben Vff. noch einige allgemeine Betrachtungen zum 3. Hauptsatz. Sie glauben, daß die Entropie beim Nullpunkt immer Null ist, u. daß z. B. streng genommen dann sogar Isotope sich in Phasen trennen bzw. spezif. verbinden müßten. Sie betonen scharf den Unterschied zwischen der exakten Gültigkeit des 3. Hauptsatzes u. der experimentellen Unmöglichkeit, ihn direkt vollkommen anzuwenden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3221—28. Dez. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

P. Vinassa, *Die Schmelzbarkeit der Elemente und die Elektronenzahl*. Vf. trägt das Verhältnis F . (absol. Temp.): Elektronenzahl („Schmelzkoeffizient“), das bei He = 1 statt 0,5 für alle Elemente durch ganze Zahlen gegeben wird, gegen die Ordnungszahlen der Elemente auf u. erhält eine Kurve, bei der die Edelgase die tiefsten, C, Si, Ti (V, Cr), Mo, W, Th u. U die höchsten Punkte einnehmen. Allgemein nimmt der Schmelzkoeffizient für entsprechende Elemente mit steigender Ordnungszahl linear oder in gebrochener Linie ab. Die Schmelzbarkeit der Elemente ist eine Funktion der Zahl ihrer Elektronen u. steht in Beziehung zu deren symm. Anordnung. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 121—25. 1928.)

R. K. MÜLLER.

W. van Gulik und W. H. Keesom, *Die Schmelzkurve von Wasserstoff bei 245 kg/qcm*. Vf. setzten die früheren Messungen (vgl. KAMERLINGH ONNES u. VAN GULIK, C. 1927. I. 1130) über die Schmelzkurve von H₂ weiter fort, bis zu einem Druck von 245 kg/qcm bei 20,35° K. Die graph. Darst. der Meßergebnisse zeigt, wie sich die neuen Messungen zwanglos mit den früheren zu einer Kurve vereinigen lassen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37. 888—89. 24/11. 1928. Leiden, Univ.)

K. WOLF.

C. W. Gibby, C. C. Tanner und Irvine Masson, *Der Druck von Gasgemischen. II. Helium und Wasserstoff und ihre intermolekularen Kräfte*. (I. vgl. C. 1923. III. 533.) Es ergab sich alsbald, daß gewisse Gemische von H₂ u. He noch weniger kompressibel

sind als die Komponenten (am wenigsten bei 30% He), wie auch für Ne + He nachgewiesen ist (LENNARD-JONES, C. 1927. II. 1134). Es werden die Kompressibilitäten von He, H₂ u. 10 Gemischen bei 25° bis zu 125 at gemessen, die der reinen Gase u. einer 50%/ig. Mischung bei 7 Temp. von 25—175° (Genauigkeit 5:10 000). Stets gilt die Gleichung $p v = a + b \cdot p$, nur reines H₂ bei 25° braucht noch ein Glied mit p^2 . Die Vff. arbeiten mit ca. 7 ccm bei 1 at. Bei Gasgemischen ist die Konstante b aus 3 Gliedern b_{11} , b_{22} , b_{21} zusammengesetzt, wo b_{12} aus b , b_{11} u. b_{22} zu berechnen ist, falls jedes Mol. von einem symm., kugelförmigen Kraftfeld umgeben ist. Dem entsprechen die Resultate der Vff. vollkommen: b_{12} ist genügend konstant. Aus der von LENNARD-JONES angegebenen Formel folgt, daß b für Gasgemische größer als b_{11} u. b_{22} sein kann. In den Gemischen ist der Druck stets größer als die Summe der Einzeldrucke. Für reines He sinkt b mit steigender Temp., für reines H₂ geht es bei 130° durch ein flaches Maximum, für das 50%/ig. Gemisch liegt b dazwischen u. sinkt wenig mit steigender Temp. Die Resultate sind mit früheren in guter Übereinstimmung.

Die Kräfte zwischen 2 Moll. (Anziehungs- u. Abstoßungskräfte) werden mathemat. diskutiert. Ist r der Abstand, so ist die resultierende Kraft $= \lambda_m \cdot r^{-m} - \lambda_n \cdot r^{-n}$. Für H₂ ist für alle Temp. $n = 10 - 11$, $m = 5$, für He ist $n = 10$, $m = 5$; nur für sehr tiefe Temp. scheint n größer zu werden. Aus den b_{12} -Werten für die Gemische folgt ebenfalls $n = \text{ca. } 10$ oder 11. Die Komponente der Anziehungskraft ist für 2 He nur $1/4$ von der für 2 H₂, die für He u. H₂ ist wenig von der für 2 He verschieden. Die Konstanten λ für die Abstoßungskraft in einem Gemisch lassen sich nach LENNARD-JONES aus den Daten für die reinen Gase in guter Übereinstimmung mit dem Befund ableiten. Die Anziehung zwischen den Gasmoll. wird bei einer Entfernung von 4,5 Å ein Maximum. Der Abstand bei der engsten Berührung zwischen einer He- u. einer H₂-Mol. ist etwa gleich der Summe der beiden kinet. halben Durchmesser.

Die Verss. werden so ausgeführt, daß das betr. Gas u. H₂ als Manometergas miteinander verglichen werden. Die Voll. des H₂ werden nach HOLBORN-OTTOS Messungen für die Kompressibilität korrigiert. Die Voll. sind bei den höchsten Drucken nur 0,080 ccm. Die Reinigung der Gase wird ausführlich beschrieben. H₂ wird schließlich durch Diffusion durch ein auf 350° erhitztes Pd-Rohr gewonnen. Das mit Cocosußkohle gereinigte He, das anfangs 10% Luft enthielt, hatte schließlich ein Mol.-Gew. von 4,00. Die Drucke werden bis auf 0,002 mm abgelesen; Vol.-Best. bis auf wenige Zehntel %₀₀ (Abbildung des App. u. Tabellen vgl. Original). Für H₂ bei 25,00° ist die beste Interpolationsformel: $p v = 1,090850 + 0,000656 p + 0,000000105 p^2$ (p in Atmosphären); für reines He gilt $p v = 1,09856 + 0,000510 p$. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 122. 283—304. 1/1. 1928. Univ. of Durham.) W. A. ROTH.

Artturi I. Virtanen und L. Pulkki, Die Flüchtigkeit wasserlöslicher organischer Substanzen mit Wasserdampf. Die Dest. mit W.-Dampf kann zunächst zu der Feststellung dienen, ob eine Substanz einheitlich ist oder Homologe derselben Gruppe enthält, indem man entweder die Konstanz des Wertes K der Gleichung:

$$[\log y_1 - \log y_2] / [\log x_1 - \log x_2] = K$$

(x_1 u. x_2 W.-Konz. am Anfang u. Ende, y gilt für den gel. Stoff) oder die Werte für Halb-, Viertel- usw. Destillation prüft. Eine geeignete Anordnung wird angegeben u. geprüft, wie K abhängig von der Dest.-Geschwindigkeit (a) u. der Konz. (b) ist. Sowohl (b) wie (a) gab merklichen Einfluß; man darf nicht zu verd. Lsgg. wählen u. muß immer mit annähernd derselben Geschwindigkeit dest.; für die Anordnung der Vff. war es z. B. besonders günstig, wenn die Hälfte von 200 ccm in 60 Min. abdest. — Andererseits kann man, wenn die K -Werte für die in Frage kommenden Substanzen bekannt sind, den Geh. eines Gemisches von 2 Homologen mit einer einzigen Dest. bestimmen. Man braucht dabei z. B. bei Fettsäuren nur eine Titration des Gesamt säuregeh. vor u. nach der Dest. einer bestimmten Volummenge zu bestimmen. Formeln für die Berechnung im Original; dort auch ein Beleg an Essig- u. Propionsäure (Fehler —0,4 bzw. +1,1%). Bei 3 Substanzen sind 2 Fraktionen notwendig. Bei 4 Substanzen sind die Fehler sehr groß. — Der Wert für K sollte 5 nicht überschreiten [vgl. Ameisensäure (0,53%) 0,398, Essigsäure (0,51%) 0,657, Propionsäure (1,32%) 1,27, Buttersäure (2,29%) 2,0], sonst erhält man keine brauchbaren Zahlen mehr. — Neu bestimmt wurden die Konstanten K für folgende Säuren: Diäthyllessig: (0,018-n.) 4,57; Chlorlessig: (0,036-n.) 0,047; Phenyllessig: (0,017-n.) 0,070; Brenztrauben-: (0,033-n.) 0,074; o-Toluy-: (0,010-n.) 0,508; m-: (0,013-n.) 0,420; p-: (0,009-n.) 0,378; Anis-: (0,006-n.) 0,050; α -Croton-: (0,012-n.) 0,760; Benzoe-: (0,024-n.) 0,270; Salicyl-: (0,020-n.) 0,088; Zimt-: (0,010-n.) 0,102; o-Aminobenzoessäure: (0,020-n.) 0,019; mit Dampf nicht

flüchtig sind: m- u. p-Amino- u. alle Mononitrobenzoesäuren; keine Konstanten er-gaben Lävulin-, Glykol- u. Milchsäure. *Amine*: Ammoniak: (0,02-n.) ~13; Methyl- (0,02-n.) ~11; Äthyl: (0,03-n.) ~20; Propyl: (0,02-n.) ~30; Butyl: (0,02-n.) ~40; Diäthyl: (0,02-n.) ~43; Äthylendi: (0,03-n.) 0,02; Anilin: (0,05-n.) 5,51; Methylanilin: (0,03-n.) 16; Benzyl: (0,02-n.) 3,27; (0,20-n.) 3,25; α -Naphthyl: (0,01-n.) 1,05. *Phenole*: Phenol: (0,10-n.) 1,94; p-Chlor: (0,01-n.) 1,30; p-Nitro: (0,07-n.) 0,005; m-Nitro: (0,06-n.) 0,01; Thymol: (0,06-n.) 12. *Aldehyde*: Form: (0,03-n.) 2,6; Acet: (0,01-n.) >40; Benz: (0,01-n.) 18; Anis: (0,01-n.) 3,1; *Alkohole*: Methyl: (0,05-n.) 8,9; Äthyl: (0,10-n.) 12,5. Aus diesen Ergebnissen werden einzelne Regelmäßigkeiten hervor-gehoben; in homologen Reihen wächst *K* mit der Länge der Kette. Dies hängt offenbar mit der Abnahme der Hydratation zusammen. — Der Einfluß von *Salzen* ist sehr er-heblich; sie bewirken durchweg ein Steigen von *K*. Von den untersuchten Salzen NaCl, CaCl₂, KCl, Na₂SO₄, KNO₃ war NaCl am wirksamsten. Der Einfluß von An-ionen ist größer als der von Kationen. Die Wrkg. ist jedoch bei den einzelnen Stoffen verschieden; lösen sich die flüchtigen Stoffe unbegrenzt in den Salzlgg., dann steigt *K* geradlinig mit der Salzkonz.; tritt dagegen teilweise Entmischung ein, dann wird die Kurve mit steigender Salzkonz. immer steiler. Die Wrkg. der Salze hängt sicher damit zusammen, daß sie die Hydratation der gel. flüchtigen Substanzen verringern; vermutlich die des undissoziierten Anteils besonders stark. Für Benzoesäure wird gezeigt, daß geringerer Löslichkeit in Lsgg. von NaNO₃, Na₂SO₄ u. NaCl größere *K*-Werte entsprechen; die dabei zur Best. der Löslichkeit benutzte Apparatur wird beschrieben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3138—51. Dez. 1928. Helsinki, Finnland, Biochem. Lab. von VALIO.) KLEMM.

Friedrich Merkel, *Die Rektifikation*. Die Rektifikationsvorgänge werden in einem i ξ -Diagramm dargestellt, aus dem man die Änderung der Zus. von Fl. u. Dampf, ihre Mengen, die zu- u. abzuführenden Wärmemengen u. die Grenzen der Durchführbarkeit unmittelbar erkennt. (Arch. Warmewirtsch. 10. 13—17. Jan. Dresden.) SPL.

James A. Beattie und **Oscar C. Bridgeman**, *Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten*. II. *Anwendung auf Helium, Neon, Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Luft und Methan*. (I. vgl. C. 1927. II. 1230. 1929. I. 362.) Die neue Zustands-gleichung:

$$p = [R T (1 - \epsilon)] / V^2 \cdot [V + B] - A / V^2; \quad A = A_0 (1 - a/V); \quad B = B_0 (1 - b/V); \\ \epsilon = c / V \cdot T^3$$

wird auf die Kompressibilitätsmessungen der in der Überschrift genannten Gase, sowie für CO₂ u. Ä. angewendet u. die Konstanten berechnet. Die für die Umformung experi-mentellen Druck-Volumen-Temp. Daten in „isometrics“ (vgl. C. 1927. II. 1134) u. für die Auswertung der Konstanten angewendeten Methoden werden beschrieben. Berechnete u. beobachtete Drucke zeigen für 1777 Punkte der 10 Gase eine mittlere Ab-weichung von 0,08 at oder 0,18% über den ganzen betrachteten experimentellen Druck- u. Temp.-Bereich; für den gesamten Temp.-Bereich u. Dichten bis 5 Moll./Liter ist die mittlere Abweichung 0,06 at, entsprechend 0,16%. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3133—38. Dez. 1928.) KLEMM.

James A. Beattie und **Oscar C. Bridgeman**, *Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten*. III. *Die Normaldichten und die Kompressibilitäten von mehreren Gasen bei 0°*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit den in der vorstehenden Abhandlung berechneten Werten für die Konstanten der Zustandsgleichungen berechnen Vff. für He, Ne, Ar, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, Luft die Werte für λ der bekannten Gleichung:

$$p_0 V_0 / p_1 V_1 = 1 + \lambda,$$

die für At.-Gew.-Bestst. viel benutzt wird, u. vergleichen sie mit den experimentell bestimmten. Abgesehen von einer geringen Abweichung für O₂ stimmen beide Werte gut überein; man erhält dementsprechend auch mit den berechneten λ -Werten die richtigen Atongewichte sehr genau. Die angegebene neue Zustandsgleichung extra-poliert also für niedrige Drucke mit hoher Genauigkeit. Schließlich wird darauf hin-gewiesen, daß man für CO u. N₂O die idealen $p_0 V_0$ -Werte aus den $p_1 V_1$ -Werten bei 1 at bei 0° richtig berechnen kann, wenn man die Konstanten der Zustandsgleichungen der „isosteren“ (vgl. LANGMUIR, Journ. Amer. chem. Soc. 41. 868. 1543. 1919) Verbh. N₂ bzw. CO₂ einsetzt. Man kann also für viele thermodynam. Berechnungen die Kon-stanten von N₂ u. CO₂ für CO u. N₂O benutzen u. umgekehrt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3151—57. Dez. 1928. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KLEMM.

T. W. Richards, **L. P. Hall** und **B. J. Mair**, *Die Kompressibilität von Natrium, Barium und Beryllium*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Messungen erfolgten an einem sehr

reinen Ba von der Aluminum Co. of America, dessen Gießen beschrieben wird, an einem viel weniger reinen Sr aus derselben Quelle und Be von über 99% Reinheit von der Beryllium Corporation of America. Na wurde nur gemessen, um die wegen der Empfindlichkeit der Metalle etwas abgeänderte Apparatur auszuprobieren. Na, Ba u. Sr befanden sich während der Messung in Kerosin, Be in W. Man fand bei 25° folgende β -Werte $\times 10^6$: Na 15,6; Ba 10,48; Sr $\approx 7,22$; Be 0,93. Die Ergebnisse bestätigen Messungen von BRIDGMAN (C. 1923. I. 492. 1928. I. 2043) recht gut. — Die Dichten von Ba (3,66), Sr (2,74, vermutlich zu hoch!) u. Be (1,85) wurden pyknometr. in Kerosin neu bestimmt. Zum Abwägen von Ba wird eine ziemlich umfangreiche Anordnung angegeben, bei der das durch Petroläther von Kerosin befreite Stück im Ar-Strom getrocknet u. in geschlossenem Gefäß unter Ar gewogen wird. Atomvol. u. Kompressibilität von Mg, Ca, Sr, Ba werden zusammengestellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3304—10. Dez. 1928. St. Louis [Missouri] u. Bryn Mawr [Penns.] HARVARD Univ.) KLEMM.

Theodore W. Richards und Joseph D. White, *Die Kompressibilität von Thallium, Indium und Blei*. Der Wert für die kub. Kompressibilität für Thallium ($\beta = 2,85 \cdot 10^{-6}$), den RICHARDS u. STULL (CARNEGIE Institution of Washington Pub. Nr. 76. 65. 1907) bestimmt hatten, weicht von dem aus der linearen Kompressibilität von BRIDGMAN (C. 1923. I. 492) abgeleiteten ab. Da aber nach TERPSTRA (C. 1926. II. 331) u. anderen Autoren Tl tetragonal ist, war die lineare Kompressibilität eines polykrystallinen Stückes nur mit Vorbehalt aufzunehmen. In der Tat bestätigt der in der vorliegenden Unters. neu gefundene Wert $\beta = 2,85 \cdot 10^{-6}$ den alten von RICHARDS u. STULL. Für Indium war eine Neubest. erwünscht, da der frühere Wert (RICHARDS u. SAMESHIMA, C. 1920. I. 875) nur mit 6,7 g Material bestimmt war. Es wurde jetzt zunächst mit 30 g einer 97%ig. In/Zn-Legierung u. ferner mit 85 g sehr reinen Metalls gearbeitet. β für die Legierung $2,51 \cdot 10^{-6}$, für In $2,55 \cdot 10^{-6}$ (früher $2,7 \cdot 10^{-6}$). Bei Blei erfolgte die Neubest. nur zur Kontrolle der Meßanordnung. Man fand $2,40 \cdot 10^{-6}$; dieses stimmt mit verschiedenen älteren Bestst. ausgezeichnet überein. Alle Bestst. beziehen sich auf $24,840 \pm 0,002^\circ$, für ein Druckbereich von 100—500 Megabar. — Die Reinigung des Materials wird ausführlich beschrieben. Zur Abtrennung von Zn vom In wird empfohlen, Zn in einem hoch evakuierten Quarzrohr bei Rotglut abzudest. Das Piezometer aus Glas u. die übrigen experimentellen Hilfsmittel sind früher mehrfach beschrieben (vgl. z. B. RICHARDS u. STULL, sowie J. FRANKLIN Inst. 7. Juli 1914). Zum Schutz der Metalle gegen Hg diente reines Toluol ($\beta = 70,9 \cdot 10^{-6}$). Die Art, wie die Metallstangen blasenfrei gegossen wurden, sowie die Eichung der Druckwage wird ausführlich beschrieben. — Am Schluß wird eine Zusammenstellung folgender Eigg. der Elemente Cu bis As, Ag bis Sb u. Au bis Bi gegeben: Atomvol., Kompressibilität, kub. Ausdehnungskoeffizienten, sowie die Reziproken von F (in absol. Temp.), innerem Druck u. Härte. Im allgemeinen gehen diese Eigg. parallel mit dem Atomvolumen; auf eine Sonderstellung von Ga, In u. T auf den von RICHARDS (Journ. Amer. chem. Soc. 37. 1646. 1915) früher gegebenen period. Kurven wird hingewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3290—303. Dez. 1928. Oxford [Ohio] u. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) KLEMM.

Bernard S. Greensfelder und Wendell M. Latimer, *Die Wärmekapazität und Entropie von Bariumbromat von 16 bis 300° absolut*. Die Entropie des Bromations. In Fortsetzung der Unters. über die Entropie von wss. Ionen (vgl. C. 1929. I. 207) untersuchen Vff. mit Unterstützung von J. Elston Ahlberg mit der früher beschriebenen Anordnung die spezif. Wärme von $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 16,36—295,88° absol. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven gegeben. Die Entropie bei 298,1° absol. beträgt 80,72 E.E. Die Lösungswärme wurde aus den von TRAUTZ u. ANSCHÜTZ (Ztschr. physikal. Chem. 56. 236. 1906) gemessenen Daten für die Löslichkeit unter der Annahme berechnet, daß Hydrolyse u. spezif. Ionenassoziation nicht in merklichem Umfang auftreten; ΔH , die Lösungswärme ist dann $+15,064 \text{ cal.}$; $\Delta F = +7,171 \text{ cal.}$ u. $\Delta S = 26,48 \text{ E.E.}$ Aus diesen Zahlen ergibt sich mit früher berechneten Werten für die Entropie von Ba^{++} u. H_2O die Entropie von BrO_3^- in einer hypothet. einmolaren wss. Lsg. bei 298,1° absol. zu $+43,6 \text{ E.E.}$ (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3286 bis 3290. Dez. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

F. W. Stevens, *Die gasförmige Explosivreaktion bei konstantem Druck*. Der Einfluß von inerten Gasen. (Vgl. C. 1928. II. 2535.) Vf. bespricht die Unters. von NERNST u. seinen Schülern über Gasexplosionen, die im Bomben bei konstantem Vol. untersucht wurden, u. den dort ermittelten Einfluß von inerten Gasen auf die Gleich-

gewichtskonstante. Als wertvolle Ergänzung erscheinen Unterss. bei konstantem Druck, wie sie in der vom Vf. angegebenen Anordnung (vgl. C. 1926. II. 714. 1380) bequem u. einfach durchzuführen sind. Es wird gezeigt, wie die wahre Geschwindigkeit s , mit der die Flamme in das Gas eintritt, aus den aus den photograph. Beobachtungen zu entnehmenden Größen zu berechnen ist. Für die Fortpflanzung der Zone der explosiven Rk. in den akt. Gasen ergab sich $s = K_1 \cdot [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \dots$, wo die eckigen Klammern die Anfangskonz. bedeuten. Der Einfluß von inerten Gasen, He, Ar, N₂, CO₂ auf die Verbrennung von CO mit O₂ ergibt, wie mit zahlreichen Tabellen u. Figuren belegt ist, folgende Beziehung:

$$s = K_i [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \dots + \beta [G_i];$$

dabei ist $[G_i]$ die Konz. des inerten Gases; β ist dabei für He 109; N₂ 41; CO₂ —41,8; Ar 112, wenn 40% des Wertes $[1 - CO]$ durch inertes Gas ersetzt sind. Die Beziehung von β zu spezif. Wärmen u. Wärmeleitvermögen wird kurz diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3244—58. Dez. 1928. Washington, D. C., Bureau of Standards.) KLEMM.

G. B. Maxwell und R. V. Wheeler, *Streifungen in Explosionsflammen*. Bei der Photographie einer Explosion einer 3,35%ig Pentan-Luft-Mischung bei 4 at Anfangsdruck beobachteten Vf. Streifungen in der Flamme, deren Frequenz 1200 pro Sek. betrug, u. diskutieren Erklärungsmöglichkeiten. (Nature 122. 995. 29/12. 1928. Sheffield, Univ.) BEHRE.

H. B. Dixon, *Der Einfluß von Wasserdampf und Wasserstoff auf die Verbrennung von Kohlenoxyd*. Während nach BONE der Zusatz von 1% H₂ zu CO-Knallgas die Geschwindigkeit der Explosionswelle mehr erhöht als Zusatz von 1% Wasserdampf, findet Vf., daß die Entzündungstemp. vom Druck abhängig sind: Bei Zusatz von H₂ zu CO fallen die Zündpunkte mit Erniedrigung des Drucks von 1000 auf 200 mm regelmäßig ab, wenn trockene Luft verwendet wird; wird zur Luft Wasserdampf zugesetzt, dann steigen die Zündpunkte mit fallendem Druck von 1000—600 mm, um von da an erst zu sinken. Eine durch elektrolyt. H₂-Knallgas wandernde Explosionswelle wird beim Eintritt in CO-Knallgas abgedämpft. Es werden noch Verss. über den Einfluß des H₂-Zusatzes auf den Detonationscharakter einer CO-Knallgasexplosion bei n. Temp. u. 100° u. auf die Flammenstrahlung mitgeteilt. (Nature 122. 805. 24/11. 1928. Manchester, Univ.) R. K. MÜLLER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

J. N. Mukherjee und S. P. Raichoudhuri, *Kritisches Potential bei der Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte*. An Kurven über die Koagulation von As₂S₃-Sol durch Lsgg. von KCl verschiedener Konz. zeigen Vf. die Unhaltbarkeit der Annahme, daß die Koagulation bei einem krit. Potential stattfindet, u. daß auch die Art der Darst. des Sols von Einfluß auf die Kurvengestaltung ist. (Nature 122. 960. 22/12. 1928. Calcutta, Univ. Coll. of Science.) BEHRE.

A. Turpain und Bony de Lavergne, *Magnetisches Feld und Brownsche Bewegung*. Unter Anwendung des früher beschriebenen Ultramikroskopes (C. 1928. II. 696) ergibt sich, daß unter bestimmten Bedingungen das magnet. Feld die BROWNSCHE Bewegung zu beeinflussen ermog. Die mit einer Emulsion von Berlinerblau durchgeführten Verss. zeigen, wie das magnet. Feld das Zusammenballen u. Ausflocken der Teilchen beschleunigt. Ähnlich verhalten sich Emulsionen von Eisenoxydhydrat, Chromgelb, venetian. Rot. Nicht beeinflußt werden Emulsionen von Gummigutt u. Vermillon. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1280—82. 26/12. 1928.) K. WOLF.

Paul Bary, *Die durch Trocknung kolloider Lösungen erzeugten Figuren*. (Vgl. C. 1928. II. 2443.) Beschreibung u. Abb. der beim Eintrocknen folgender Lsgg. erhaltenen Trocknungsfiguren („Pektographien“): Sb₂S₃-Sol, Au-Sol, As₂S₃-Sol, Tanninlsg., S-Sol, MoS₂, Kongorot-, Diamantgrün-, Fuchsin- u. Lackmuslsg. Die Struktur der Pektographien hängt einerseits von der Art des gel. Stoffes, andererseits von seiner Konz. ab u. ermöglicht, Schlüsse auf die Struktur der verschiedenen Lsgg. zu ziehen. (Rev. gén. Colloides 6. 209—21. Okt. 1928. Conservatoire des Arts et Métiers.) KRÜ.

J.-E. Verschaffelt, *Die Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Methode der Scheibchen-Losreißung*. Die Kraft, die nötig ist, um ein Scheibchen (Radius r) von einer Fl.-Oberfläche loszulösen, ist $F = \pi r^2 \delta g a \sqrt{2} f(r/a)$, dabei bedeutet δ die Differenz der D. der Fl. u. der DD. des Fl.-Dampfes, a die Quadratwurzel der Capillarkonstante der Fl. Die Funktion f stellt ein Korrektionsglied dar; ist $f = 1$, so erhält man die Formel von GAY-LUSSAC, diese gilt in erster Annäherung, wenn $r \gg a$. Zur

Bestimmung der Funktion f für kleine Scheibchen hat Vf. die Oberflächenspannung verschiedener Fl. gemessen; er benutzt dabei Messingscheibchen ($r = 1,872$ bis $0,1495$ cm) u. eine für diese Zwecke besonders konstruierte Waage. Er fand: $f(r/a) = 1 - 0,236 a/r + 0,9 (a/r)^2$. Zwischen den Grenzwerten $a/r = 0$ u. $a/r = 0,285$ ist das Korrektionsglied $f(r/a) < 1$; bei $a/r = 0,13$ erreicht $f(r/a)$ den minimalen Wert $= 0,984$. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 14. 530—50. 1928.) WRESCHNER.

F. A. H. Schreinemakers, *Osmose ternärer Flüssigkeiten. Allgemeine Betrachtungen*. VII. (VI. vgl. C. 1929. I. 29.) Wählt man ein beliebiges osmot. System u. überläßt es sich selbst, so durchläuft jede Fl. ihre Bahn. Systeme, in denen einer der Stoffe nicht durch die Membran diffundiert, existieren im allgemeinen nur momentan. Infolge der Diffusion der anderen Stoffe ändern die Fl. ihre Zus. u. diese Änderung ist allgemein derart, daß wieder sofort alle Substanzen diffundieren. Die osmot. Wasseranziehung (O.W.A.) spielt eine direkte Rolle bei einer Membran, die nur W. durchläßt; aber nicht mehr, wenn zugleich noch andere Stoffe diffundieren können. Die Diffusion von W. ist dann nicht nur von der O.W.A. abhängig, sondern auch von den anderen diffundierenden Stoffen u. außerdem von der Natur der Membran. Vf. nimmt an, daß eine Funktion existiert, die bei der Diffusion von W. durch eine Membran $M(n)$ eine entsprechende Rolle spielt wie die O.W.A. bei der Diffusion von W. durch eine Membran $M(W)$. Diese Funktion wird als O.W.n.A. einer Fl. bezeichnet; n besagt, daß n Stoffe diffundieren. Haben 2 Fl. dieselbe O.W.A., es diffundiert also kein W. durch die Membran $M(W)$, so nennt man diese „isotonisch“ mit Bezug auf W. Haben 2 Fl. dieselbe O.W.n.A., es diffundiert also kein W. durch eine bestimmte Membran $M(n)$, so nennt man sie „iso- n -tonisch“ oder „isentonisch“ mit Bezug auf W. Alle Fl., die dieselbe O.W.n.A. besitzen wie eine Fl. g , liegen auf einer durch Punkt g gehenden Kurve; diese wird mit „isenton. W -Kurve“ bezeichnet. Diese isenton. Kurven vertiefen unseren Einblick in die Diffusion durch eine Membran $M(n)$. — Aus den weiteren Folgerungen ergibt sich eine Bestätigung des früheren Ergebnisses: Der kongruente u. der gemischte Diffusionstypus (D.T.) sind zulässig. Erfolgt die Diffusion durch eine Membran $M(n)$ nach einem gemischten D.T., so läßt sich dieser D.T. mittels einer anderen Membrane abändern. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37. 849—56. 24/11. 1928. Leiden, Univ.) K. W.

A. Boutaric und M. Doladilhe, *Über die Elektrosiose von Elektrolytgemischen*. Bei Elektrosiose durch ein poröses Gefäß wandert CuSO_4 nach der Kathode, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nach der Anode, die Geschwindigkeit dieser elektrosmot. Verschiebung ist proportional der Stromstärke u. umgekehrt proportional der Konz. der Lsg. Vff. untersuchten die Elektrosiose einer Mischung von CuSO_4 u. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Sie gaben x ccm einer Lsg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 n/p$ zu $(100 - x)$ ccm einer Lsg. von $\text{CuSO}_4 n/q$ u. bestimmten die Verschiebungsgeschwindigkeit als Funktion der Mischung. Für Lsgg. gleicher Normalität ($p/q = 1$) ist die Verschiebungsgeschwindigkeit eine lineare Funktion von x ; für beliebige Werte von p u. q ist kein einfaches Gesetz aufzufinden. Das Mischungsverhältnis, bei dem keine elektrosmot. Verschiebung auftritt, ist gegeben durch die Gleichung: $x \cdot (p/q)^{87} = 72,5$. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1142—44. 10/12. 1928.) WRESCHNER.

B. Anorganische Chemie.

Robert Livingston, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in einer sauren Chlorchloridlösung*. II. *Eine Interpretation der Geschwindigkeitsmessungen in konzentrierter Lösung*. (I. vgl. C. 1925. I. 2453. 1926. I. 2428.) Die früher mitgeteilten Messungen lassen sich für größere Konz. nicht mehr durch die Formel:

$$v = \chi [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] f^2 \text{HCl}$$

wiedergeben. Eine Anwendung der BRÖNSTEDSchen Theorie der Rk.-Geschwindigkeit führt in Verb. mit der Gleichung $\log f_0/\mu = K$ ($f_0 =$ Aktivität eines Nichtelektrolyten, hier H_2O_2 , $\mu =$ Ionenstärke) zu einer neuen Gleichung:

$$v = K [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] f^2 \text{HCl} \cdot 10^{uK}$$

Diese ist durch die Messungen innerhalb der Versuchsfehler erfüllt. — Zu einer weiteren Prüfung dienen Messungen über die Verteilung von H_2O_2 zwischen Salzlsg. u. Isoamylalkohol bei 25° , die schon 1925 an der Univ. von Californien ausgeführt sind. Es werden daraus die $f_{\text{H}_2\text{O}_2}$ -Werte berechnet und K_x gemäß:

$$\log f_x = \log (K/X) f_{\text{H}_2\text{O}_2} = \mu K_x$$

(der Index x bezieht sich auf den BRÖNSTEDSchen „Rk.-Komplex“). Für K_x ergeben

sich zwar ziemlich streuende Werte, die aber keinen Gang zeigen. Eine Darst. der Ergebnisse nach der „Aktivitäts-Geschwindigkeits“-Theorie (vgl. z. B. HARNED u. SELTZ, C. 1923. I. 158) macht Schwierigkeiten. — Ebenso gut wie die genannte Rk. läßt sich die H_2O_2 -Zers. in einer $Br_2 \cdot MeBr$ -Lsg. (C. 1926. I. 2300) durch die BRÖNSTEDSche Theorie darstellen. Dagegen ergeben sich bei der Zers. von *Chloracetylaminobenzol* gewisse Unstimmigkeiten, die mit der von SOPER (C. 1928. I. 4) diskutierten Möglichkeit einer Nebenrk. zusammenhängen. Mit einer gewissen Korrektur hierfür scheinen diese Messungen ebenfalls mit der BRÖNSTEDSchen Theorie vereinbar. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3204—11. Dez. 1928. Minneapolis [Minnesota] Univ.) KLEMM.

Fr. Fichter und Salomon Stern, *Über neue Salze des Jod(III)kations*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Ztschr. angew. Chem. 91 [1915]. 134) wurden folgende Jod(III)-Salze dargestellt: *Jod(III)-phosphat*, JPO_4 . Aus Orthophosphorsäure, Jod, Essigsäureanhydrid u. stärkster HNO_3 unter Kühlung der auftretenden Selbsterwärmung. Leuchtend gelbe, sehr unbeständige Tafelchen. Best. des Jods durch Zers. des Jod(III)-phosphats mit W. nach der Gleichung: $5 JPO_4 + 9 H_2O = J_2 + 3 HJO_3 + 5 H_3PO_4$. — *Jod(III)-trichloracetat*, $J(CCl_3CO_2)_3$. Aus Trichloressigsäure, Jod u. einem unter Kühlung hergestellten Gemisch von Essigsäureanhydrid mit rauchender HNO_3 (D. 1,51). Hellgelber, feinpulveriger Nd. aus A. Zers. sich oberhalb 50° . Bei Anwendung von zuviel HNO_3 oder zu hoher Temp. Bldg. des Doppelsalzes $J(CCl_3CO_2)_3 + J(JO_3)_3$. Es entsteht auch bei Oxydation einer Lsg. von Jod u. Trichloressigsäure in $CHCl_3$ oder CS_2 durch Ozon. Hellgelber wl. Nd. — *Jod(III)-dichloracetat*, $J(CHCl_2CO_2)_2$. Analog dem Trichloracetat mit Dichloressigsäure. — *Jod(III)-monochloracetat*, $J(CH_2ClCO_2)$. Analog dem Trichloracetat mit Monochloressigsäure. — *Doppelsalz*, $J(CH_2BrCO_2)_2 + J(JO_3)_3$. Aus Jod, Bromessigsäure, Essigsäureanhydrid u. rauchender HNO_3 nach Abdest. bei 57° im Vakuum. — *Jod(III)-methansulfat*, $J(CH_3 \cdot SO_3)_2$. Aus Jod(III)-acetat (dargestellt nach FOUQUE, Chem.-Ztg. 38 [1914]. 680) u. Methansulfosäure. Hellgelbe, krystallin. M. — Vff. beschreiben noch die Abscheidung des Jods als 3-wertiges Kation bei der Elektrolyse von Jod(III)-acetat in Essigsäureanhydrid mit versilbertem Platindrahtnetz als Kathode u. Platindrahtspirale als Anode. Stromstärke betrug 2 bis 3 Milliamp. Ferner wurde die opt. Charakterisierung der Lsg. von Jod(III)-acetat in Essigsäureanhydrid versucht durch Vergleich des Absorptionsspektrums dieser Lsg. mit dem einer verd. Lsg. von Jod in Essigsäureanhydrid. (Helv. chim. Acta 11. 1256 bis 1264. 1/12. 1928. Basel, Anstalt f. anorg. Chemie.) MEINHARD-WOLFF.

Eric John Baxter Willey, *Über aktiven Stickstoff*. Teil VI. *Die Bildung von Eisennitrid im Eisenstickstoffbogen*. (V. vgl. C. 1928. II. 1311.) Die auf Anregung von RIDEAL 1925 in Cambridge durchgeführte Unters. geht von der Beobachtung aus, daß man in Bogenlampen mit Fe-Elektroden, die in N_2 brennen, in dem Wandbeschlag 2% Fe-Nitrid findet; da Fe_3N_2 sich sehr leicht zers., sollte sich die Ausbeute steigern lassen, wenn man durch Bewegung des Gasstromes für rasche Fortführung des gebildeten Nitrids aus dem Gebiet hoher Temp. sorgt. Die Anordnung wird ausführlich beschrieben; es war möglich, durch eine Capillare den N_2 von verschiedenen Stellen des Bogens abzusaugen; die Kondensation von $Fe + Fe_3N_2$ erfolgte über Glaswolle. Man fand, als man vom Rande der hellen blauen inneren Zone absaugte, 12—15% des Fe als Nitrid, am äußeren Rande des Bogens 6—8%, u. bei langsamem Strom an den Wänden 2—3%; die Gesamtausbeute an Nitrid stieg bei 3—10 Amp. (35 V) ungefähr mit der Stromstärke. — Der Bogen ist blauweiß mit einer sehr schwachen rötlichen Außenzone; mit einem Spektrographen konnte das Spektrum des nachleuchtenden Spektrums visuell nicht beobachtet werden. Wie bereits in IV. (C. 1928. I. 1161) gezeigt, kann N_2 chem. akt. sein, ohne zu leuchten (vgl. auch KAPLAN u. CARIO, C. 1928. II. 1312). Entweder handelt es sich um RAYLEIGH-Stickstoff, der hier nicht leuchtet, oder es gibt noch eine andere akt. Modifikation des N_2 . (Journ. chem. Soc., London 1928. 2840—44. Nov. Cromwell Road, Northwich, Cheshire.) KLEMM.

C. H. Prescott, jr. und W. B. Hincke, *Gleichgewicht zwischen Aluminiumcarbid und Stickstoff bei hohen Temperaturen*. In ähnlicher Weise, wie dies früher (C. 1928. I. 630) ausführlich für andere Systeme beschrieben ist, wird der N_2 -Partialdruck der Rk. $4 AlN + 3 C = Al_4C_3 + 2 N_2$ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine Pille aus $Al + C$ zunächst in H_2 -Atmosphäre bei 1880° absol. zur Rk. gebracht, nachdem vorher kurz im Vakuum bei 1500° absol. entgast war. Die so vorbereitete Substanz wurde dann bei wechselnden N_2 -Drucken zum Teil in Nitrid umgewandelt. Bei den Druckmessungen, die wie früher „dynam.“ erfolgten, mußte der den Ofen tragende Kolben

von 1 l Inhalt mit W. gespült werden, da sonst sehr große Mengen von Fremdgasen entwickelt wurden; die Gase wurden mit der (C. 1929. I. 929) beschriebenen Einrichtung analysiert; bei den endgültigen Verss. enthielt es 98,5% N₂, bei Vorversuchen (ohne Kühlung) bis zu 90% Verunreinigungen (H₂ u. CO). Zwischen 1774 u. 1909° absol. gilt $\log P_{mm} = 12,772 - 276,97/T$. Der Einfluß der Nitridkonz. im Bodenkörper sprach für geringe gegenseitige Löslichkeit. Für ΔF^0 erhält man für dieses Gebiet $\Delta F^0 = 253,630 - 90,58 T$, $\Delta H = 253,630$ cal. Bei 1875° absol. ist der Gleichgewichtsdruck 0,0100 mm, $\Delta F = 83,800$ cal. Für $Al_2O_3 + 3 C + N_2 = 2 AlN + 3 CO$ berechnet sich $\Delta F^0 = 127,065 - 67,5 T$, $\Delta H = 127,065$. Diese Werte sind in leidlicher Übereinstimmung mit Messungen von FRAENKEL (Ztschr. Elektrochem. 19. 362. 1913). (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3228—37. Dez. 1928. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

G. Malquori, *Das System $Al(NO_3)_3 \cdot KNO_3 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ zwischen 0° und 60°*. (Vgl. C. 1928. I. 1854.) Unters. der Gleichgewichte in den Systemen $Al(NO_3)_3 \cdot HNO_3 \cdot K_2O$ bei 0, 40 u. 60° u. $Al(NO_3)_3 \cdot KNO_3 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ bei 0, 25, 40 u. 60°. Additionsverb. zwischen KNO_3 u. $Al(NO_3)_3$ existieren nicht. Als Bodenkörper treten bei 25, 40 u. 60° nur KNO_3 , $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 8 H_2O$ u. $Al(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ auf, bei 0° noch das saure Salz $KNO_3 \cdot 2 HNO_3$. (Gazz. chim. Ital. 58. 781—91. Nov. 1928. Rom, Univ.)

KRÜGER.

F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters, *Heliumuntersuchungen. IV. Über den Heliumgehalt von Erdgasen*. (III. vgl. C. 1929. I. 217.) Vff. verwenden die früher beschriebene spektroskop. Methode zur Unters. des He- bzw. Edelgasgeh. deutscher Erdgase. Die KW-stoffe sowie alle übrigen reaktionsfähigen Gase werden durch glühendes Ca absorbiert. Es werden getrennt bestimmt: der Gesamtgeh. an Edelgasen, die Menge $Ne + He$ u. die Menge $Ar +$ schwere Edelgase. Die fraktionierte Trennung der schweren Edelgase brauchte nicht ausgeführt zu werden, da das Verhältnis $Ar:Kr:H$ in Erdgasen stets dasselbe ist wie in Luft. Zum Nachweis wurde eine gegenüber der früher ausgearbeiteten etwas vereinfachte Apparatur benutzt, die es aber noch gestattete, bequem mit 10 cm Erdgas, d. h. dem 20. Teil der bisher üblichen Menge, zu arbeiten. Aus prakt. Gründen wurde nicht unter 5 cm Erdgas herabgegangen, obwohl bei Erdgasen von 0,1% He-Geh. die Methode noch mit einer Probe von $\frac{1}{100} - \frac{1}{1000}$ cm eine exakte Analyse gestatten würde. Es wurden Erdgase aus den folgenden Gegenden untersucht: Ahlen (Westf.), Ascheberg (bei Münster), Neungamme (bei Hamburg), Egbell (Tschechoslowakei), Ratischkowitz (Tschechoslowakei), Mediasch (Siebenbürgen), Oberg (bei Hannover), Bujavice (Kroatien), Heide (Holstein), Göding (Tschechoslowakei). Der He-Geh. dieser Gase nimmt in der angegebenen Reihenfolge von 0,19% (Ahlen) u. 0,076% (Ascheberg) bis auf 0,00037% (Göding) ab, reicht also für die beiden zuerst genannten Erdgase bereits in der Größenordnung an die techn. ausgebeuteten amerikanischen Quellen heran. Da aber die Ergiebigkeit um mehrere Zehnerpotenzen hinter der der amerikanischen Quellen zurückbleibt, kommen die deutschen Quellen für eine techn. Ausbeutung nicht in Frage. — Ein deutlicher Zusammenhang zwischen He-Geh. u. chem. Zus. der Erdgase konnte nicht festgestellt werden. — Als Beitrag zu einer geolog. Klärung des He-Vork. wurde untersucht, wie weit das in Ahlen ausströmende He-führende Methan auch unter Tage verbreitet ist. Es wird festgestellt, daß das in 1035 m u. 960 m Tiefe austretende Methan einen He-Geh. aufweist, der rund die Hälfte des Geh. an der Oberfläche trägt. Der nähere geolog. Vorgang der Vermischung von He u. Methan ist noch nicht klar. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175. 383—401. 8/10. 1928. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

K. R. Krishnaswami, *Das Atomgewicht von Antimon verschiedener Herkunft*. (Vgl. C. 1928. I. 311.) Nachzutragen ist, daß MUZAFFAR (C. 1924. I. 1164) für Sb verschiedener Herkunft merklich verschiedene At.-Geww. gefunden hat. Die Herst. des $SbBr_3$ wird eingehend beschrieben. Das T-Glas von GREINER u. FRIEDRICH hat die D. 2,56. Bestimmt wird das Verhältnis $SbBr_3:3 Ag$ u. meist zu $3 AgBr$. Dem Vf. kommt es mehr auf die Identität der At.-Geww. der verschiedenen Sb-Sorten als auf den absoluten Wert an, obwohl die Werte mit den besten modernen Bestst. gut übereinstimmen. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 161—71. 1928. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

W. A. ROTH.

L. Hackspill, *Über einige Eigenschaften von Alkalimetallen*. Vortrag. Überblick über Vork., Trennung u. Gewinnungsmethoden der Alkalimetalle, ihre Eig. — wie z. B. Absorption von Quecksilberdampf, Druck ihres gesätt. Dampfes, Fluorescenz des Alkalimetalldampfes, elektr. Widerstand, thermoelektr. Kraft, photo-elektr. Effekt

— u. einige Verbb. — wie z. B. Legierungen von Alkalimetallen miteinander, Hydride, Oxyde, Phosphide u. Carbide — mit Abb. (Helv. chim. Acta 11. 1003—26. 1/12. 1928. Straßburg, Chem. Inst.)

MEINHARD-WOLFF.

G. Canneri, *Die Trennung von reinem Yttrium aus den Yttererden*. Vf. entfernt aus den Endfraktionen der Oxyde des Gadolinit mit Hilfe der K-Doppelsulfate die Hauptmenge der Cererden u. reichert dann durch Krystallisation der Doppelnitrate mit Mg u. Fällung der Oxalate in salpetersaurer Lsg. die Y-Erden an. Die konz. Lsg. zeigt noch deutlich Er- u. Ho-Banden neben wahrscheinlich vorhandenem Tu, Tb u. Yb. Nach vollständiger Entfernung des Ce durch Fällung mit NH_3 in Ggw. von H_2O_2 erfolgt die Abtrennung des reinen Y durch die fraktionierte Krystallisation der Doppelcarbonate mit Na durch mäßiges Erwärmen der Lsg. u. stufenweise Entfernung der weniger l. Anteile. Das Verf. gibt schon nach 30 Krystallisationsreihen ein Oxyd, aus dem sich das At.-Gew. des Y zu 94,5 berechnet; nach 4 Fällungen nach der $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Methode (vgl. PRANDTL, C. 1925. I. 2213) wird reines Y mit einem At.-Gew. 89,12 erhalten. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 164—67. 1928. Florenz, Univ., Inst. f. allg. Chem.)

R. K. MÜLLER.

J. Guéron, *Elektrochemische Untersuchung der Wirkung von Säuren auf die Lösungen von Zinksalzen*. Die Änderung der pH von Zn-Lsgg. durch Zufügung von Säuren bei konstanten Zn-Konz. wird an den Systemen: A. Zn-Acetat/Essigsäure; B. Zn-Acetat/Salzsäure; C. Zn-Sulfat/Schwefelsäure für einen Zn-Konzentrationsbereich $\gamma = 0,0035$ bis 0,45 gemessen. Es resultieren dabei Kurven, die sich aus graden Strecken mit einzelnen für die verschiedenen Systeme charakterist. Knickpunkten zusammensetzen. Die Knickpunkte lassen sich auch umgekehrt bei Verdünnung der Säurekonz. (immer bei konstantem γ) reproduzieren. — Von gewissen Säurekonz. an entspricht die Verdünnung durch Salzlsg. der in reinem W. Bei kleineren Säurekonz. treten jedoch Rkk. auf, die zum Teil durch die Zurückdrängung des Salzhydrolyse zu erklären sind. — Im System B. zeigt der erste Kurventeil deutlich den Ersatz der an das Zn gebundenen Essigsäure durch HCl, während der weitere Kurvenverlauf dem in System A. u. C. entspricht. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 599—601.)

COHN.

A. Bernardi, *Neue grüne Kobaltverbindungen*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 34.) Vf. analysiert die grünen Co-Verbb., die bei Zusatz der gleichen Menge NaOH, in verschieden großem Vol. W. gel., zu der gleichen Menge $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, stets in der gleichen Menge W. gel., entstehen. Die Zus. ist nicht konstant, die Schwankungen weisen jedoch gewisse Regelmäßigkeiten auf. Dem maximalen Cl-Geh. ($\%$) entspricht z. B. ein Minimum des Geh. an Co u. Na, u. wenn der Na-Geh. in Abhängigkeit von der NaOH-Konz. variiert, so erfährt der Cl-Geh. mehr oder minder regelmäßige Veränderungen im entgegengesetzten Sinne. Bei der aus $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Verb. entspricht dem maximalen Na-Geh. ein Minimum des Geh. an SO_4 , Co u. akt. O, u. einem maximalen Co-Geh. ein Minimum des Na-Geh. Auch bei der Verb. aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ findet sich maximaler Co-Geh. bei minimalem Na-Geh. u. umgekehrt. Die grünen Verbb. entstehen nicht bei Ausschluß von O_2 ; sie geben bei Behandlung mit verd. H_2SO_4 akt. O ab. — Vf. nimmt an, daß bei der Bldg. der grünen Verbb. Co durch gel. O_2 in eine Stufe höherer Valenz übergeht. Die grünen Prodd. müssen vorläufig als Adsorptionsverbb. angesehen werden. (Gazz. chim. Ital. 58. 743—57. Nov. 1928. Bologna, Univ.)

KRÜGER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Studien an synthetischem Bleiglanz als Radio-detektor*. VII. *Thermoelektrische Eigenschaften*. (VI. 1929. I. 494.) Vf. untersucht die thermoelektr. Kräfte von Thermoelementen: Krystall-Kupfer; heiße Lötstelle 25° , kalte $0-1^\circ$. Untersucht werden eine Anzahl von natürlichen bzw. künstlichen Mineralien, die als Detektor verwendet werden. Die gefundenen EKK. sind viel größer als bei Metallpaaren, ändern sich aber bei demselben Stoff sehr beträchtlich — oft wechselt sogar das Vorzeichen — wenn Beimengungen vorhanden sind, wie an dem System PbS/Ag₂S gezeigt wird. Obwohl Parallelität zwischen den Detektoreigg. u. $\Delta E/\Delta T$ besteht, läßt sich eine diesbzgl. Theorie nicht aufrecht erhalten, da man aus 2 Stücken eines 7,5% Ag enthaltenden PbS-Krystalls, von denen das eine mit einer scharfen Spitze leicht auf das andere drückte, einen Gleichrichter fast derselben Güte erhielt wie aus einer Ag-Nadel u. diesem Krystall. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 169 B—170 B. Aug. 1928. Elektrotechn. Labor. Verkehrsministerium Tokio.)

KLEMM.

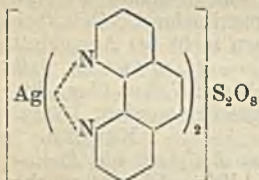
Wakasaburo Ogawa, *Chemische Studien an synthetischem Bleiglanz als Radio-detektor*. VIII. *Eine vom Autor vorgeschlagene neue Theorie der Krystalldetektoren*.

(VII. vgl. vorst. Ref.) Vf. nimmt als maßgebend für die Detektorwrkg. an: 1. Elektronenaffinität der Elektroden — die Differenz soll möglichst groß sein. 2. Leitfähigkeit — soll nicht metall. sein, aber den Durchgang von Elektronen gestatten. 3. Güte des Kontakts: Soll nicht zu gut sein — sonst metall. Leitfähigkeit — aber gut genug, um den Durchgang von Elektronen nicht allzusehr zu behindern. Der Einfluß dieser 3 Faktoren wird an dem Beispiel eines mit metall. Ag versetzten PbS-Krystalls auseinandergesetzt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 171 B—174 B. Aug. 1928.) KLEMM.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Studien an synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor*. IX. Eine positive Bestätigung der vom Autor vorgeschlagenen Theorie. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. prüfte die vorst. gegebene Theorie, daß die Bedingungen zur Elektronenemission für die Gleichrichterwrkg. eines Detektor maßgebend sind, u. bringt zu diesem Zweck die beiden Teile des Detektors nicht in Berührung miteinander, sondern montiert sie im Vakuum so, daß ein kleiner Zwischenraum bleibt. Beim Anlegen eines Wechselstroms zeigt dann eine mit Na_2SO_4 -Lsg. u. Phenolphthalein gefüllte Zelle, die in Serie geschaltet ist, durch Rotfärbung an, daß einseitige Stromwanderung besteht u. ferner die Richtung. Durch geeignete Kombinationen wird eine Reihe nach dem Grade der Elektronenemission aufgestellt: die höchste Emission findet man bei Mg, die geringste bei dem empfindlichsten natürlichen Bleiglanz. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 174 B—176 B. Aug. 1928.) KLEMM.

Roy F. Newton, *Das Gleichgewicht von Silberoxyd und Silberchlorid mit wäßrigem Kaliumchlorid und Kaliumhydroxyd*. Das Gleichgewicht AgCl , Ag_2O , KOH , KCl u. H_2O wird neu bestimmt; benutzt werden verschiedene Darstellungsmethoden für Ag_2O ; die verschiedenen Präparate ergaben nahezu ident. Werte. Über die Methode u. die Analyse (Cl^- wurde elektrometr. bestimmt, OH^- durch Titration) Näheres im Original. Für das Konz.-Verhältnis Cl^-/OH^- erhielt man, ebenso wie früher NOYES u. KOHR (Ztschr. physikal. Chem. 42. 336. 1902), ziemlich schwankende Werte; das Mittel (0,903) ist etwas niedriger als der Wert von NOYES u. KOHR (0,937). Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Wert für 0,05 u. 0,1 molale Lsg. der gleiche. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3258—61. Dez. 1928. Lafayette [Ind.], PURDUE Univ.) KLEMM.

W. Hieber und **F. Mühlbauer**, *Komplexverbindungen des zweiwertigen Silbers*. (Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Ringschluß und „spezifischer Affinität“.) (Vgl. HIEBER u. SONNEKALB, C. 1928. I. 2367.) Die „spezif. Affinität“, die stabilisierende Wrkg. beim Zustandekommen eines Nebenvaleanzringes eines Amins zum Metallatom, läßt sich auch zur Festlegung der zweiwertigen Valenzstufe des Ag in Form cycl. konstituierter Komplexverbb. u. zur bequemen Isolierung von (komplexen) Silber(II)-Salzen anwenden. *o*-Phenanthrolin, mit zwei Pyridin-N-Atomen im Mol., in



neutraler oder saurer Lsg. mit Ag-Salzen mittels NH_4 -Persulfat oxydiert, liefert ein auch in sehr stark sauren Lsgg. beständiges Ag(II) -Kation (vgl. nebenst. Formel). Durch doppelte Umsetzung mit Alkalisalzen lassen sich auch andere Salze dieser Base gewinnen. Mit NH_4F oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entstehen entsprechende gemischte Salze dieses Kations. — Die Zweiwertigkeit des Ag in diesen Verb. wird abgesehen von der braunen Farbe durch quantitative Best. des Oxydationswertes — an Oxalsäure u. KJ —, sowie durch Isomorphismus mit analogen Kupfer(II)- u. Cd-Salzen u. durch Mischkrystalle mit diesen Verb. sichergestellt. Mit Alkalilauge entsteht Silber(II)-oxyd. Die erhebliche Beständigkeit der Ferrosalzverbb. mit α, α' -Dipyridyl u. *o*-Phenanthrolin von BLAU ist ebenfalls durch die infolge Ringbildg. erlangte Stabilitätserschöpfung zu erklären. — *o*-Phenanthrolin; aus *o*-Phenylendiamin nach der SKRAUPschen Chinolin-synthese; man reinigt über das HgCl_2 -Doppelsalz; Kp._{11} 230—240°. Monohydrat; beim Umkrystallisieren aus W. F. 102° . — *Di-o-phenanthrolinsilber(II)-persulfat*, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (s. nebenst.); schokoladebraune mkr. Krystallsplitter; unl. in W., sl. in 64%ig. HNO_3 ; diese Lsg. gibt mit konz. NaClO_4 -Lsg. das Perchlorat $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, rotbraunes, krystallin. Pulver, das beim Erhitzen unter HCN -Bldg. verpufft; mit KClO_3 das noch explosivere, unter Lichterscheinung verpuffende Chlorat $\text{Ag}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, mit Na_2SO_4 das saure Sulfat $\text{Ag}(\text{SO}_4\text{H})_2 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, mit NH_4NO_3 das Nitrat $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2149—53. 10/10. 1928. Heidelberg, Univ.) BLOCH.

J. G. F. Druce und **G. Fowles**, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Kupfer-(I)-Sulfat*. (Vgl. C. 1928. I. 1842.) Durch Einw. von konz. H_2SO_4 bei 180 bis 220° auf Cu wird nach $2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ neben einem geringen Nd. von CuSO_4 unter Grünfärbung der Lsg. Cu_2SO_4 erhalten. Zweckmäßig gibt man Cu-Späne in 200° h. H_2SO_4 . Die Lsg. wird durch Asbest in ein A.-Ä.-Gemisch (1:1) oder Methanol eingetroppt, wobei sich Cu_2SO_4 in fast weißen Krystallen ausscheidet, die dekantiert, gewaschen u. im Vakuum getrocknet werden. Bei Verwendung von Bzl. statt obiger Fl. wird das Prod. schwarz. Durch Umsetzung von CuCl oder CuJ mit H_2SO_4 konnten Vff. nur CuSO_4 , kein Cu_2SO_4 erhalten. (Chem. News 137. 385—86. 21/12. 1928.) R. K. MÜLLER.

Tsunekichi Nishimura und **Takemaro Yamamoto**, *Basische Carbonate des Zinks und Cadmiums*. Das Carbonat des Zn ($\text{ZnCO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), hergestellt bei tiefer Temp. bei Ggw. von CO_2 , ist ganz beständig u. zeigte keine Zers., als es 183 Tage in dünner Schicht der Zimmerluft ausgesetzt worden war. Dagegen wird es in feuchtem Zustand langsam hydrolysiert zu einem bas. Salz. Wird durch seine Suspension in W. ein rascher Luftstrom bei Zimmertemp. geleitet, so verliert es zuerst CO_2 , die Zers. hört aber nach 19 Tagen auf u. der Bodensatz behält während 33 Tage die konstante Zus. $\text{ZnO} \cdot 0,421\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Zinkhydroxyd absorbiert langsam CO_2 aus der Luft 73 Tage lang, der Bodensatz bleibt dann 134 Tage unverändert bei konstanter Zus. $\text{ZnO} \cdot 0,363\text{CO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Die diesen beiden Zuss. entsprechenden Verb. müssen also die stabilen Formen des Carbonats in Luft u. in Berührung mit W. angesehen werden. — Das n. Carbonat des Cd, CdCO_3 , ist stabil in trockner u. in feuchter Luft u. erleidet auch bei langem Kochen in W. keine Zers. Bei tiefer Temp. dargestellt, ist es aber einigermaßen unbeständig. Wird ein Luftstrom durch die Suspension geschickt, so beträgt nach 15 Tagen das Verhältnis 0,93 Mol. CO_2 : 1 Mol. CdO, dann nimmt das Salz wieder CO_2 aus der Luft auf u. behält 235 Tage lang die Zus. des n. Carbonats. Cd-Hydroxyd absorbiert beträchtlich CO_2 aus der Luft, zuerst rasch, vom Verhältnis 0,78 Mol. CO_2 : 1 Mol. CdO ab langsamer, bis nach 208 Tagen das Verhältnis 0,88 Mol. auf 1 Mol. CdO erreicht ist. Ein bas. Carbonat des Cd von bestimmter Zus. konnte nicht gefunden werden. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 95—96. Okt. 1928.) BLOCH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Austin F. Rogers, *Eine tabellarische Zusammenstellung der 32 Krystallklassen*. Hinweis auf die Zusammenstellung u. den Gebrauch einer Tabelle der 32 Krystallklassen. (Amer. Mineralogist 13. 571—77. Dez. 1928.) ENSZLIN.

G. v. Hevesy und **K. Würstlin**, *Über das Häufigkeitsverhältnis Zirkonium/Hafnium und Niob/Tantal*. Vff. bestimmen röntgenograph. — durch Vergleich der Hf-L- β_1 -Linie mit der Cp-L- β_2 -Linie das Verhältnis $\text{HfO}_2 / (\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2)$ in einer großen Reihe von Mineralien. Wenn man von einigen sehr selten vorkommenden Mineralien absieht, bei denen dieses Verhältnis bis auf 0,22 steigt, so erhält man, unter Berücksichtigung früherer Bestst., daß der durchschnittliche Hf-Geh. des $\text{ZrO}_2 \sim 2\%$ beträgt. Bei der chem. Gleichheit der beiden Elemente darf man mit einem geochem. gleichen Verh. rechnen, so daß diese Zahl gleichzeitig die relative Kernstabilität angibt. — Für Nb/Ta führte eine Durchsicht der vorliegenden Analysen zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis $\sim 1,3:1$ ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die durch Ti „camouflierten“ Mengen nicht erfaßt sind; vorläufige Bestst. sprechen aber dafür, daß dadurch keine wesentlichen Änderungen zu erwarten sind. Es ist nach der relativen Gleichheit des Vorkommens u. der geringeren chem. Ähnlichkeit von Nb u. Ta zu verstehen, warum es eine Ta-, aber keine reinen Hf-Mineralien gibt u. auch nicht solche, deren Hf-Geh. größer ist als der Zr-Geh. — Am Schluß werden einige Bemerkungen über die relative Häufigkeit homologer Elemente von ungerader Ordnungszahl gemacht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 139. 605—14. Dez. 1928. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) KLEMM.

B. Gossner, *Die Krystallform von Boleit*. Der Boleit ($\text{PbCl}_2 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2$) mit mehr oder weniger AgCl krystallisiert entgegen der Annahme von FRIEDEL kubisch. Die röntgenspektroskop. Unters. nach der Oscillationsmethode ergab eine Elementarzelle mit der Kantenlänge $a = 15,6 \text{ \AA}$, u. bei Berücksichtigung des Geh. an AgCl enthält dieselbe 32 Moll. Daneben existiert noch ein Pseudoboleit, welcher jedoch röntgenspektroskop nicht nachweisbar war. Die Anisotropie einiger Krystallpartien werden opt.

Anomalien zugeschrieben. Nach Ansicht der Vf. sind die Atomschwerpunkte in einem kub. Gitter angeordnet, während sich die Atome selbst in einer gespannten Lage, vielleicht infolge der isomorphen Vertretung, befinden, wodurch die opt. Anomalie bedingt wird. (Amer. Mineralogist 13. 580—82. Dez. 1928. München, Univ.) ENSZLIN.

A. W. Groves, *Die Bestimmung des Dumortierits in Körnerform; Dumortierit im Cornish Granit. Dumortierit*, welcher je nach seiner Farbe mit blauem Turmalin Glaukophan u. Andalusit verwechselt werden kann, unterscheidet sich von diesen deutlich durch seinen Pleochroismus. Bei der Messung der Dispersion ist immer $\rho < \nu$. In dem Granit von Cornwall kommt er als verbreitetes Mineral in prismat. Ausbildung vor. Die Lichtbrechung ist etwas höher als bei Turmalin u. Glaukophan desselben Fundpunkts. (Mineralog. Magazine 21. 489—92. 1928. London, Coll. of Science and Technologie.) ENSZLIN.

—, *Über Gilsonit*. Beschreibung der Geschichte u. des Vork. (Utah Basin in Utah, U. S. A.) dieses zur Asphaltgruppe gehörigen, glänzend schwarzen bei 400° F. schmelzenden Minerals, sowie seiner vermutlichen Entstehung, Gew. u. Verwendung. (India Rubber Journ. 76. 774. 3/11. 1928.) NAPHTALI.

A. F. Hallimond, *Die Formel des Glaukonits*. Der Glaukonit hat nach SCHNEIDER (Journ. of Geology 35. 289) die Zus. $(K, Na)(Fe, Mg)(Fe, Al)_3Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$. Vf. weist nun nach, daß das Mineral auch nach den 10 Analysen SCHNEIDERS am besten auf die von ihm früher angegebene Formel $R_2O \cdot 4(RO, R_2O_3) \cdot 10SiO_2 \cdot nH_2O$ paßt. Der Glaukonit ist wahrscheinlich aus einem Glimmermol. durch Addition eines sauren Tonmol. entstanden. (Amer. Mineralogist 13. 589—90. Dez. 1928. London, Geol. Survey and Mus. London.) ENSZLIN.

A. Lacroix, *Über den Ursprung des Jadeits von Birma*. Der Jadeit, welcher in Birma mit anderen Gesteinen, wie Serpentin, Granit u. Amphibolit zusammen vorkommt u. mit Albit u. anderen Mineralien das Gestein Jadeitit bildet, hat sich nicht durch Kondensation eines Mol. Albit u. eines Mol. Nephelin gebildet, wie bisher angenommen wurde, sondern durch das Zusammentreffen eines granit. Magmas mit Serpentinestein, wodurch weitgehende Entkieselung des ersteren stattfand, ganz analog wie bei den südafrikan. Korundgesteinen, wo die Entkieselung allerdings viel weiter gegangen ist. Bei dieser teilweisen Entfernung der SiO_2 blieben die Alkalien zurück, wodurch die Bldg. von Jadeit möglich wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 489—93. 17/9. 1928.) ENSZLIN.

F. Rodolico, *Bemerkungen über den Phosgenit von Monteponi*. Vf. gibt Winkelmessungen an Phosgenitkrystallen aus dem Lager von Monteponi u. die chem. Analyse einer Probe, die außer den n. Komponenten 0,01% Ag enthält. D. 6,05. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 171—74. 1928. Florenz, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

G. R. Megathlin, *Spodumen und Autunit von Alstead, New Hampshire*. Beschreibung eines neuen Fundpunkts von Spodumen u. Autunit in den Pegmatiten von Alstead. (Amer. Mineralogist 13. 578—79. Dez. 1928. Cornell Univ.) ENSZLIN.

Tsuruji Okazawa, *Studien über Tone*. Teil XII. *Verwandlung gewisser Tone in saure durch Witterung*. (Vgl. C. 1929. I. 36.) Durch Seewind u. Salze wird ein sehr geringer Teil des Tones in Säure u. l. Al-Salze zers. Die Adsorption von $MgCl_2$ an Ton aus den verschiedensten Lagen war dieselbe. Die Säuerung ist offenbar durch die verschiedene Bindung des Al bestimmt. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstract], Tokyo 1. 93.) SALMANG.

M. Henglein, *Die in neuerer Zeit bergmännisch bearbeiteten Lagerstätten des Schwarzwalds und seiner Ränder*. Fortsetzung von C. 1929 I. 374. Beschreibung der Magnetkies-Nickel-Lager von Todmoos u. Horbach, der Eisencoolithe in der Baar, der Bohnerze im Klettgau, der Steinkohlenlager von Diersberg-Berghaupten, der Schwerspatgänge, von denen die Grube Klara bei Hinterrankach größere Bedeutung hat, der Ölschiefer u. Erdölvork. u. der Flußspat-, Gips- u. Quarzgänge. (Glückauf 64. 1579—84. 24/11. 1928. Karlsruhe.) ENSZLIN.

—, *Die Rügener Kreide*. Die Geologie, Zus. u. der Abbau der Kreide. (Tonind.-Ztg. 52. 1842—43. 14/11. 1928.) SALMANG.

A. A. Pegau, *Die Rutherfordgruben, Amelia County, Virginia*. Beschreibung der Mineralien des Augengneises von den Rutherford Gruben. (Amer. Mineralogist 13. 583—88. Dez. 1928. Virginia, Univ.) ENSZLIN.

E. Onorato, *Das Schwefellager vom Monte Solfioroso bei Scrofanio in der Provinz Rom*. Mineralog. Unters. des S-Lagers vom Monte Solfioroso u. Analyse der

Tuffe u. des neben Alaun als Auswitterung vorkommenden weißen u. gelben *Halo-trichits*. Krystallograph. Unters. der S-Krystalle. Betrachtungen über die Entstehung des Lagers. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 243—51. Okt. 1928. Rom, Univ.) KRÜGER.

Hans Bornitz, *Die sekundären Zinnerzlagerstätten am Chorolque (Bolivien)*. (Metall u. Erz 25. 635—37. 2/12. 1928. Atocha [Bolivien].) LÜDER.

H. R. Seiwel, *Phosphatgehalt und Wasserstoffionenkonzentration des Oberflächenwassers des englischen Kanals und der südlichen Nordsee vom 18.—22. Juni 1928*. In diesen Tagen betrug bei einer durchschnittlichen Wassertemp. von 12,8—12,9° im Kanal der Phosphatgehalt des Oberflächenwassers 8,64 mg P_2O_5 pro cbm bei $pH = 8,0^3$ u. in der südlichen Nordsee 3,44 mg P_2O_5 pro cbm bei $pH = 8,11$. (Nature 122. 921—22. 15/12. 1928. Carnegie Inst. of Washington.) BEHRLE.

G. T. Prior, *Bemerkung über die Alkalilaven von Mount Nimrud, Armenien*. Die vulkan. Laven vom Alkalitypus enthalten Anorthoklas neben freiem Quarz u. gehören teils zur Gruppe der Komendite, teils zu der der Kenyite. Angabe von Analysen verschiedener Ausbrüche. (Mineral. Magazine 21. 485—88. 1928. London, Brit. naturhistor. Museum.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

Jocelyn Field Thorpe, *Hundert Jahre organische Synthese*. Entw. der organ. Chemie seit WÖHLERS Harnstoffsynthese u. Einführung der „Theorie der atomaren Bindung“ oder „Strukturtheorie“ bis auf die heutige Zeit. (Journ. chem. Education 5. 1591—1602. Dez. 1928. London, Imperial Coll. of Science.) POETSCH.

H. E. Fierz-David, *Über die Verwendung von Jod-Eisen als Chlorüberträger*. Bei der Unters. verschiedener Chlorierungen, besonders von Bz.-Deriv. wird festgestellt, daß Jod in Kombination mit Eisen einen außerordentlich akt. Katalysator darstellt, welcher die bisher bekannter Chlorüberträger weit übertrifft. Bei Verwendung von 1% Fe (in beliebiger Form) u. 0,1% J gehen alle Chlorierungen schon bei niedriger Temp. vor sich, auch solche, die sonst nur langsam u. unter Zufuhr von Wärme stattfinden. Z. B. werden p-Nitrochlorbenzol, o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, Nitrobenzol, Paraffin u. a. bei einer Temp. von nur 40—50° unter starker Erwärmung glatt chloriert. Vorteilhaft muß während der ganzen Chlorierung gekühlt werden, da sonst die Temp. zu hoch steigt. Die erhaltenen Cl-Deriv. sind reiner als die bei der Chlorierung mit anderen Katalysatoren erhaltenen. Andere Kombinationen, wie J-Ni, J-Co, J-Sb, J-Bi, J-Zn, J-P, J-Sn u. a., geben kein günstiges Ergebnis. Der Katalysator geht in allen Fällen rasch mit tiefbrauner Farbe in Lsg., u. es wird kein J mit dem entweichenden HCl mit fortgerissen. (Naturwiss. 17. 13. 4/1. Zürich, Chem.-techn. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Kenneth Claude Bailey, *Die Hemmung chemischer Reaktionen. II. Der Mechanismus der Hemmung der Veresterung durch alkalische Substanzen*. (I. vgl. C. 1928. II. 533.) Die l. c. geäußerte Ansicht über die Hemmungswrkg. des Pyridins wird durch Vers. über den Einfluß von Chinolin, Piperidin, NH_3 , NaOH, Benzylchlorid, m-Kresol, Bzl., Chlf., HCl auf die Rk. zwischen Essigsäure u. Athylalkohol bei 43° nachgeprüft. HCl wirkt als stark positiver Katalysator. Benzylchlorid, m-Kresol, Bzl., Chlf. wirken schwach beschleunigend. Chinolin, Piperidin, NH_3 u. NaOH zeigen die gleichen Wrkgg. wie Pyridin (l. c.). Die hemmende Wrkg. steigt mit der Basenstärke vom Chinolin über Pyridin zum Piperidin, das die Oberflächenrk. bei Konz. 1 : 30 000 fast völlig aufhebt. Die Wrkg. von NH_3 ist weniger ausgeprägt, noch schwächer ist die von NaOH. Dies ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß diese anorgan. Basen in der Lsg. in höherem Maße als die organ. als Acetate vorliegen; wenn diese Annahme richtig ist, muß man ferner schließen, daß die anorgan. Acetate auf der Glaswand durch Adsorption des bas. Bestandteils stark dissoziiert sind. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3256—58. Dez. Dublin, Trinity Coll.) OSTERTAG.

J. C. Earl, *Die Darstellung von Tetramethyläthylen*. Zum Ersatz der Darst. von Tetramethyläthylen aus Pinacol über das Dibromtetramethyläthylen schlägt Vf. eine Kombination verschiedener in der Literatur angegebener Rkk. vor. Er geht hierbei von Dimethyläthylcarbinol aus, aus welchem er durch Dehydratation mit kristallisierter Oxalsäure das Trimethyläthylen gewinnt. Aus dem hieraus gewonnenen Chlorhydrin wird durch Einw. von Magnesiummethyljodid nach HENRY das Dimethylisopropylcarbinol erhalten; aus welchem man durch Dehydratation mit verd. H_2SO_4 oder konz. Oxalsäurelsg. den KW-stoff gewinnt. Ausbeute 11% (ber. auf die angewandte

Menge Dimethyläthylcarbinol). (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 68—72. 1928. Sidney, Univ., Organ. Abt.) ELLMER.

Per K. Frolich, P. J. Harrington und Alden H. Waite, *Oxydation von Methan mit Stickstoffperoxyd*. Nach der Theorie von BONE (Coal and its Scientific Uses, S. 176) sollen bei der Oxydation von CH_4 u. anderen KW-stoffen zunächst Zwischenprodd. entstehen, hier Methanol. Dieses ist noch nicht nachgewiesen, wohl aber Formaldehyd. Das Nichtauftreten könnte damit zusammenhängen, daß O_2 2 Atome O abgibt, so daß sofort HCHO gebildet wird; mit NO_2 , das nur 1 O abgibt, wären bei möglichst tiefen Tempp. bessere Aussichten, CH_3OH zu erhalten. Als Mindest-Rk.-Temp. fand man in einem offenen Pyrexrohr 430° ; benutzte man die üblichen Katalysatoren, dann waren die Tempp. bedeutend höher, da dann ein einziger Fleck infolge der Rk.-Wärme sehr h. wurde. Mit u. ohne Katalysator stieg die Mindesttemp. mit Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit. Unter den Rk.-Prodd. fand man kein *Methanol*; das beweist aber nicht, das es nicht entsteht, denn bei 430° ist es nach LEWIS u. FROLICH (C. 1928. I. 2889) quantitativ in 2H_2 u. CO zerfallen. *Formaldehyd* wurde bis zu $\frac{1}{4}$, der umgesetzten CH_4 -Menge gefunden, u. zwar um so mehr, je niedriger die Rk.-Temp. war, so bei: niedriger NO_2 -Konz., langsamer Strömungsgeschwindigkeit u. Abwesenheit von Kontaktflächen. Zers. von NO_2 zu N_2 findet nur wenig statt. — Für den Nachweis event. gebildeter Ameisensäure fand man keine bei den Vers.-Bedingungen — sehr viel $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ — geeignete Rk. — Etwas *Essigsäure*, die man fand, dürfte aus höheren KW-stoffen, die dem CH_4 beigemengt waren, gebildet sein. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3216—21. Dez. 1928. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KLEMM.

Karl Gebauer, *Über Cadmiumacetylide*. Die Darst. gelingt aus einer Lsg. von *Dichlorodanilincadmium* (? Ref.), $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, in Aceton durch Einleiten von *Acetylen*. Die erste Verb. wurde nach TOMBECK (Compt. rend. Acad. Sciences 124. 962 [1897]) durch Ausfällen einer Lsg. von CdJ_2 in A. durch Anilin dargestellt. Das aus der Dichlorodanilincadmiumlsg. ausgefallene Acetylid ist orangerot, nicht krystallin. u. enthält noch CdJ_2 gebunden, dessen völlige Entfernung (durch Auswaschen mit h. W.) nur unter gleichzeitiger beginnender Zers. des Acetylids möglich ist. Die CdJ_2 -haltige Substanz hat wahrscheinlich die Zus. $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CdJ}_2$, während die jodidfreie die Zus. $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ aufweist. Sie sind beide ziemlich beständig, können an der Luft bis 200° erhitzt werden u. sind nicht explosiv. Aus wss. Lsg. konnten sie trotz ihrer Beständigkeit gegen W. nicht dargestellt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176. 283—84. 1/11. 1928. Berlin, Labor. d. Udylyte G. m. b. H.) RÖLL.

Charles Prévost, *Über die Allylumlagerung und die Additionsprodukte der Erythrenkohlenwasserstoffe*. Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1926. I. 3216. II. 876. 1257. 1927. I. 260. 991. 2187. II. 910. 911. 1463. 1928. I. 672. 3047; vgl. ferner C. 1928. II. 2450. Der allgemeine Teil dieser Arbeit ist schon im wesentlichen referiert worden, u. es soll daher nur noch das fehlende experimentelle Material mitgeteilt werden. — Alkylvinylcarbinole. Darst. nach DELABY wurde verbessert. In näher beschriebener App. 25 g Mg mit etwas Alkylbromid aktivieren, mit 200 cem Ä. übergießen, 1,2 g-Mol. Alkylbromid in 5 Voll. Ä. eintropfen, nach beendeter Rk. bei -20° langsam unter Schütteln 0,9 g-Mol. reines Acrolein in 5—6 Voll. Ä. zugeben, Temp. schließlich auf 15° steigen lassen, nach 18-std. Stehen mit ca. 1 l gesätt. NH_4Cl -Lsg. zers., etwa noch vorhandenes Mg mit HCl lösen, äth. Schicht mit sehr verd. HCl schütteln, über K_2CO_3 gut trocknen, mit wirksamer Kolonne rektifizieren, schließlich im mäßigen Vakuum, Prod. nochmals unter at-Druck dest. Bei den beiden ersten Gliedern enthält auch die wss. Schicht etwas Carbinol. Man dest. bis 100° , darauf das Destillat nochmals, zerlegt das azcotrop. Gemisch Carbinol-W. mittels K_2CO_3 u. viel Ä. u. vereinigt die äth. Lsg. mit der Hauptmenge. Dargestellt wurden *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, u. Butylvinylcarbinol*, ferner aus Crotonaldehyd *Athylpropenylcarbinol*. Ausbeuten 60—70% auf Aldehyd. — Isomerisierung des Methylvinylcarbinols u. Crotylalkohols u. ihrer Derivv. Viele Rkk. dieser Alkohole verlaufen anormal, andere n.: 1. Dehydratisierung beider liefert *Erythren*. 2. Bei der Dehydratisierung des Methylvinylcarbinols wird dieses teilweise zu Crotylalkohol isomerisiert. 3. Methylvinylcarbinol liefert mit PCl_3 in Ggw. von Pyridin ausschließlich *Crotylbromid*, Kp. 104 bis 105° . 4. Dieses Bromid wird durch sd. verd. K_2CO_3 -Lsg. zu einem Gemisch beider Alkohole (mit ca. 60% des sek.) verseift. 5. Mit alkoh. KOH oder NaOC_2H_5 liefert das Bromid fast nur *Crotylälthyläther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Kp. 99 — 100° . D.²², 0,7870, $n_D^{22} = 1,4050$, aber auch ein wenig des sek. Isomeren. 4. Dest. über

Baryt oder Gang durch ein Metallderiv. läßt beide Alkohole unverändert. 5. Wird Methylvinylcarbinol mit sehr verd. HCl 10 Stdn. gekocht, so bilden sich 2 Schichten. Die wss. Schicht liefert ein Gemisch der beiden Alkohole mit ca. 70% des sek. Der in W. unl. Anteil wurde durch 6-maliges Fraktionieren in 3 Fraktionen zerlegt von Kp. 123—125, 133—135, 143—144°, D.₄²² 0,7975, 0,8075, 0,8138, n_D²² = 1,4185, 1,4245, 1,4275. Es liegen Äther vor. Die 3. Fraktion ist zweifellos der bekannte *Di-crotyläther*, (CH₃·CH:CH·CH₂)₂O. Die 1. Fraktion ist wahrscheinlich der *disek. Äther* CH₂:CH·CH(CH₃)·O·CH(CH₃)·CH:CH₂ u. die 2. Fraktion der *prim.-sek. Äther* CH₂:CH·CH(CH₃)·O·CH₂:CH·CH·CH₃. Ob jedoch diese Äther schon ganz rein erhalten wurden, ist zweifelhaft. Sättigt man die beiden ersten Äther mit Br u. behandelt mit alkoh. KOH, so entstehen echte Acetylene, wie es die Formeln verlangen. Mengenverhältnis der 3 Äther ist ca. 1:3:1. Ihre Bldg. läßt sich mit der WILLIAMSONSchen Rk. u. der Theorie der Synionie gut erklären.

Veresterung des Methylvinylcarbinols u. Crotylalkohols durch organ. Säuren. Veresterung u. Verseifung der Acetate verlaufen bei beiden Alkoholen n., woraus zu schließen ist, daß hier die Ionen C₃H₇O u. nicht das multipolare Ion C₃H₇ in Rk. treten. Der Fall ist also ganz verschieden von der Veresterung durch Mineralsäuren u. der Verseifung der Halogenide. — 40 g Methylvinylcarbinol mit 150 g Trichloressigsäure 8 Stdn. auf 100° erhitzt, mit W. u. verd. Alkali gewaschen, getrocknet u. dest. Geringe Kopffraktion vgl. unten. Hauptprod. (Kp.₁₃ 73 bis 90°) durch Fraktionieren mit Kolonne zerlegt in 2 Prodd.: *Methylvinylcarbinol-trichloracetat*, C₆H₉O₂Cl₃, Kp._{12.5} 74—74,5°, D.₄²² 1,2990, n_D²² = 1,4588, u. *Crotyl-trichloracetat*, C₆H₉O₂Cl₃, Kp._{12.5} 89—89,5°, D.₄²² 1,3130, n_D²² = 1,4710. Der sek. Ester bildet ca. 55% der Gesamtmenge. Die Veresterung des Crotylalkohols liefert genau dasselbe Resultat. Die Trichloressigsäure verestert folglich mit den H-Ionen

u. macht aus den Alkoholen das tripolare Ion CH₃·CH⁺·CH⁻·CH₂ frei; das Ion CCl₃·CO⁻·O bindet sich an jeden der beiden positiven Pole. Die Resultate sind beweisend für die Theorie der Synionie. Zur weiteren Bestätigung wurden Crotylbromid u. trockenes K-Trichloracetat in Trichloressigsäure auf 100° erhitzt. Rk. verläuft langsam, liefert aber wieder beide Ester, welche sich, wie besonders festgestellt wurde, auch oberhalb 100° nicht zueinander isomerisieren. — Obige geringe Kopffraktion (Kp._{12.5} 24—40°) lieferte durch Fraktionieren unter at-Druck die im vorigen Abschnitt beschriebenen *disek.* u. *prim.-sek. Äther* (hauptsächlich letzteren), während der diprim. Äther fehlte. Dieser Befund wird durch folgende Rk. erklärt: CCl₃·CO₂R + R'O·H = CCl₃·CO₂H + R'O·R'. Darin ist R = tripolares Ion C₃H₇, R'O = CH₂:CH·CH(CH₃)·O—, da die Verseifung des prim. Esters unter den Vers.-Bedingungen äußerst langsam verläuft. R'O bindet sich vorzugsweise an den prim. Pol. des Ions C₃H₇. Bei der Veresterung des Crotylalkohols wurde kein *disek.*, sondern ein Gemisch von *prim.-sek.* u. *diprim. Äther* (hauptsächlich letzterem) erhalten. — Die Verseifung der beiden Trichloracetate, am besten mit stark verd. wss. KOH, verläuft n. Der so erhaltene *Crotylalkohol* war besonders rein u. zeigte Kp. 119—120°, D.₄²¹ 0,8500, n_D²¹ = 1,4260. — *Geraniol* u. *Linalool*. Diese Alkohole schließen sich den Alkylvinylcarbinolen eng an. Vl. hat ihre Veresterung mit PBr₃ in Ggw. von Pyridin untersucht. Geraniol lieferte einen KW-stoff von Kp.₃ 34°, Kp.₁₂ 62°, D.₄²² 0,8175, n_D²² = 1,4780 u. ein Bromid, bei dessen Rektifizierung als Nebenprod. ein anderer KW-stoff von Kp.₁₂ 65°, D.₄²² 0,8340, n_D²² = 1,4784 entstand. Linalool lieferte einen KW-stoff von Kp.₃ 37°, Kp.₁₂ 69°, D.₄²² 0,8477, n_D²² = 1,4815 u. dasselbe Bromid. Die KW-stoffe, wahrscheinlich Terpengemis he, wurden nicht untersucht. Das Bromid zeigte nach weiterer Reinigung Kp.₁₂ 101—102°, D.₄²² 1,0940, n_D²² = 1,4858, EM_D = +0,8 bis 0,9, stark nach Germanium riechend, nicht stechend. Kp. u. Exaltation sprechen für die Formel (CH₃)₂C:CH·CH₂·CH₂:C(CH₃):CH·CH₂Br oder auch CH₂:C(CH₃)·CH₂... Das Br ist äußerst beweglich u. wird durch alkoh. KOH u. Na-Acetat schon in der Kälte sofort abgespalten. Im letzteren Falle entsteht außer einem KW-stoff (ident. mit obigem) *Geranylacetat*, Kp.₁₂ 115°, D.₄²² 0,9004, n_D²² = 1,4500, daraus durch Verseifung Geraniol. Auch hier verläuft der Ersatz von OH durch Br für einen der beiden Alkohole anormal, dagegen die Verseifung des Acetats n.

Dehydratisierung der α-Äthylenalkohole. Vgl. C. 1926. I. 3216. II. 876. 1927. I. 260. Das Al₂O₃ wurde mit granuliertem Bimsstein vermischt. Apparat u. Ausführung des Verf. werden ausführlich beschrieben. Zur Dehydratisierung des *Propylvinylcarbinols* ist nachzutragen: Es wurde etwas *Pentenylcarbinol*,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, Kp. 154—156°, isoliert. Ausbeute an rohem KW-stoff (Kp. 71—85°) 50—55%. Sättigung mit Br ergab einen mit Krystallen durchsetzten Sirup. Die Krystalle konnten in die beiden 1,4-Dimethylerythrentetrabromide, FF. 162 u. 185°, zerlegt werden. Aus dem tiefsd. KW-stoffanteile wurde eine Fraktion von Kp. 72—75°, D.¹³₄ 0,7152, n_D¹² = 1,4416 isoliert, hauptsächlich 1-Äthylerythren, denn sie lieferte ein Tetrabromid von F. 91°. Der höher sd. Anteil ergab die beiden Fraktionen Kp. 77—78°, D.¹³₄ 0,7167, n_D¹³ = 1,4450 u. Kp. 82°, D.²²₄ 0,7179, n_D²² = 1,4490; erstere gab obige Bromide 162 u. 185°, letztere nur das Bromid 185°, beide außerdem fl. Bromide. — Die Dehydratisierung des Äthylpropenylcarbinols wurde auch mit ZnCl₂ bei 100° versucht, aber außer Dimethylerythren entstanden viel Dimere desselben u. noch höhere Kondensationsprodd. — Die Dehydratisierung der α-Äthylenalkohole ist eine sehr komplexe Rk., welche keine sicheren Schlüsse gestattet. Außer dem erwarteten Erythren entsteht auch das Stellungsisomere, gebildet durch α,ε-Wanderung eines H-Atoms, u. ein geometr. Isomeres. Prakt. eignet sich das Verf. nur für die Darst. des Erythrens, 1-Methyl- u. 1,4-Dimethylerythrens.

Einige Derivv. der Erythrene. Die folgenden Tetrabromide werden in CCl₄ bei 20° dargestellt. Man verdampft im Vakuum, trennt die Krystalle vom öligen Teil u. dest. event. im Hochvakuum, wodurch öfters weitere Krystalle erhalten werden. — 1-Methylerythrentetrabromide, CH₃·[CHBr]₃·CH₂Br. Feste Verb.: F. 114°, Kp.₃ 131°; entsteht auch in guter Ausbeute aus dem trans-Dibromid CH₃·CHBr·CH·CH₂Br. Fl. Verb.: Kp.₃ 121—131°, D.¹⁸₄ 2,3195, n_D¹⁸ = 1,5915. — 1-Äthylerythrentetrabromide, C₂H₅·[CHBr]₃·CH₂Br. Feste Verb.: F. 91—92°, Kp.₃ ca. 145°. Aus Fraktion 72—75° aus Propylvinylcarbinol. Ein definiertes fl. Prod. wurde nicht erhalten. — 1,4-Dimethylerythrentetrabromide, CH₃·[CHBr]₄·CH₃. Vf. hat 3 feste Verb. erhalten, welche sämtlich mit alkoh. KOH Dimethyldiacetylen (vgl. unten) liefern. 1. F. 185°, Rhomben. Hauptsächlich aus Fraktion 80—81° des rohen KW-stoffs, ferner aus dem trans-Dibromid CH₃·CHBr·CH·CH₂Br·CH₃. 2. F. 162°. Hauptsächlich aus dem flüchtigsten Teil des rohen KW-stoffs, ferner aus dem trans-Dibromid neben vorigem. Trennung durch A. u. CH₃OH oder fraktionierte Sublimation. Blättchen aus Bzl. 3. F. 108°. Ebenfalls aus dem trans-Dibromid, jedoch nur einmal erhalten. Prismen aus Bzl. Fl. Verb.: Kp.₃ 128—133°, D.¹⁸₄ 2,1990, n_D¹⁸ = 1,5831. — Für alle festen Tetrabromide gibt Vf. die nach seiner Ansicht wahrscheinlichsten Raumformeln an. — Die folgenden Dibromerythrene werden wie Dibromerythren selbst (LESPIEAU u. PRÉVOST, C. 1925. I. 1860) aus den Tetrabromiden mit NaOC₂H₅ dargestellt. Nach beendeter Rk. wird neutralisiert u. dest., wobei die Prodd. mit dem A. übergehen. Man gibt eine Spur Hydrochinon zu u. giebt in W. — 2,3-Dibrom-1-methylerythren, CH₃·CH : CBr·CBr : CH₂, Kp.₁₂ 64,5°, D.²²₄ 1,8225, n_D²² = 1,5630. Polymerisiert sich bald zu einem weißen, amorphem, unl. Prod., aber weniger schnell als Dibromerythren. — 2,3-Dibrom-1,4-dimethylerythren, CH₃·CH : CBr·CBr : CH·CH₃, Kp.₁₂ 83 bis 86°, D.²²₄ 1,6700, n_D²² = 1,5400, nicht ganz rein erhalten. Addiert nur 2 Br zu Verb. CH₃·CHBr·CBr : CBr·CHBr·CH₃, Krystalle. F. 112—113°. — Darst. der folgenden Diacetylene ähnlich dem Diacetylen selbst (LESPIEAU u. PRÉVOST, C. 1925. II. 1594). In Kolben mit langer Kolonne läßt man in h. alkoh. KOH (starker Überschuß) das betreffende Erythrentetrabromid tropfen u. dest. schließlich. Der KW-stoff geht mit dem A. über u. wird mit W. gefällt. Ausbeute an echten Diacetylenen sehr gering, an disubstituierten ziemlich gut. — Methyldiacetylen, CH₃·C : C·C : CH, sehr bewegliche, acetylenartig riechende Fl., Kp. 54—56°, D.²¹₄ 0,7375, n_D²¹ = 1,4431. E_{Mp} = +1,65, an der Luft sehr oxydabel. Liefert bei der Analyse äußerst schwer verbrennliche Kohle. Der mit AgNO₃ entstehende weiße Nd. besitzt wahrscheinlich die Zus. C₅H₃Ag, AgNO₃. Mit CuCl gelber Nd. Beide explosiv. — Äthyldiacetylen, Kp. gegen 87°, oxydabel, leicht verharzend. C₆H₃Ag, AgNO₃. — Propyldiacetylen, Kp. gegen 115°. C₇H₃Ag, AgNO₃. — Dimethyldiacetylen, Kp. 129°, F. 64,5°. Tetrabromid, wahrscheinlich CH₃·CBr : CBr·CBr : CBr·CH₃, F. 47°. — Zur Gewinnung von aromat. substituierten Diacetylenen wurden 1-Phenyl- u. 1,4-Phenylmethylerythren durch Kondensation von Zimtaldehyd mit CH₃MgBr u. C₂H₅MgBr u. Zers. der Komplexe mit 40%ig. H₂SO₄ dargestellt. Die Tetrabromide wurden nicht isoliert. Die mit A. nicht flüchtigen KW-stoffe werden mit W. gefällt. Aus Phenylerythrentetrabromid wurde kein brauchbares Prod. erhalten. Phenylmethyldiacetylen, C₆H₅·C : C·C : C·CH₃. Zuerst unter 3 mm, Fraktion 50—120° unter 20 mm fraktioniert. Fraktionen 125—133° krystallisieren bei starkem Abkühlen. Weitere Reinigung durch Krystallisieren aus dem Schmelzfluß u. Auslesen der Krystalle. Derbe, anscheinend

orthorhomb. Tafeln, F. 22,45°, Kp.₂₀ 129°, D.₄¹⁸ 0,9745, n_D¹⁸ = 1,6368, E_{M_D} = +5,85. Krystallograph. Eig. vgl. Original. Liefert bei vorsichtiger Bromierung nur ein Tetra-bromid, C₆H₅·CBr: CBr·CBr: CBr·CH₃, aus Bzn., F. 98°, bei heftiger Bromierung außerdem wenig eines isomeren Tetra-bromids, F. 127—131°, schwerer l. in Eg. Mehr Br wird nicht addiert. Der reine KW-stoff gibt mit alkoh. HgCl₂ keinen, dagegen der rohe einen Nd. von seidigen Nadeln, wahrscheinlich C₆H₅·CCl: C(HgCl)·C(OC₂H₅): CH·CH₃, verunreinigt durch etwas C₆H₅·CCl: C(HgCl)·CBr: CH·CH₃. — Die Erythrendibromide werden mit 1 Br₂ in viel CCl₄ bei -20° erhalten. Die 1-Methyle-rythrendibromide sind früher (C. 1926. II. 876) als cis-trans-Isomere des γ-Dibromids beschrieben worden. Jetzt faßt Vf. das „cis-Isomere“ als ein Gemisch der beiden α-Dibromide, CH₃·CHBr·CHBr·CH:CH₂ u. CH₃·CH:CH·CHBr·CH₂Br, auf. Die geringere Exaltation 0,6 dieses Prod. ist darauf zurückzuführen, daß die Allylbromid-funktion nur einmal im Mol. vorkommt. Alle 3 Isomeren scheinen sich bei der Dest. teilweise ineinander umzuwandeln. — Die aus den Erythrengemischen C₆H₁₀ (aus Propylvinyl- u. Äthylpropenylcarbinol) erhaltenen Dibromide sind Gemische, in denen 1,4-Dimethyle-rythrendibromid, CH₃·CHBr·CH:CH·CHBr·CH₃, u. 1-Äthyle-rythrendibromid, C₂H₅·CHBr·CH:CH·CH₂Br, vorzuherrschen scheinen. Isoliert wurde nur das erstere (trans-Form), Kp.₁₁ 89—91°, D.₄²¹ 1,6225, n_D²¹ = 1,5335, E_{M_D} = +1,24. — Die Dibromide liefern mit Na-Acetat in Eg. die entsprechenden Diacetine. Das γ-Dibromid des 1-Methyle-rythrens gibt nicht 1, sondern 2 Diacetine, u. die gleichen Prodd. erhält man aus dem Gemisch der α-Dibromide (hier allerdings begleitet von Nebenprodd.). Dies ist jetzt leicht zu verstehen, denn die Dibromide sind synon. Isomere, welche sich bei der doppelten Umsetzung gleich verhalten, u. die Diacetine sind bei der Dest.-Temp. nicht desmotrop, daher trennbar. Die Diacetine sind früher (C. 1926. II. 876) als cis-trans-Isomere des γ-Diacetins beschrieben worden. Das „cis-Isomere“ ist jedoch ein α-Diacetin, u. zwar wahrscheinlich CH₃·CH:CH·CH(O·COCH₃)·CH₂(O·COCH₃). γ-Diacetin (Hauptprod.), Kp.₁₁ 112,5°, D.₄²³ 1,0446, n_D²³ = 1,4398. α-Diacetin, Kp.₁₃ 104—105°, D.₄²¹ 1,0386, n_D²¹ = 1,4365. — 1,4-Dimethyle-rythrendibromid liefert analog: γ-Diacetin (Hauptprod.), CH₃·CH(O·COCH₃):CH:CH(O·COCH₃)·CH₃, Kp.₁₁ 117—118°, D.₄²¹ 1,0247, n_D²¹ = 1,4410. α-Diacetin, CH₃·CH:CH·CH(O·COCH₃)·CH(O·COCH₃)·CH₃, Kp.₁₄ 106—109°, D.₄²¹ 1,0210, n_D²¹ = 1,4390. — Die Verseifung der Diacetine zu den Glykolen führt Vf. jetzt anders aus, als l. c. angegeben. Mit k. wss. Ba(OH)₂-Lsg. (geringer Überschuß) schütteln, nach Verseifung kurz auf 100° erhitzen, mit CO₂ neutralisieren, kochen, filtrieren, das meiste W. entfernen, absol. A. zugeben, aus Filtrat A. u. W. entfernen, mit absol. A.-Ä. aufnehmen. Das frühere „cis-Glykol“ ist jetzt als 1-Methyle-rythren-α-glykol, CH₃·CH:CH·CH(OH)·CH₂(OH), zu bezeichnen. Neuerdings (vgl. C. 1928. II. 2450) hat Vf. durch wss. Verseifung des 1-Methyle-rythrendibromids (Fraktion von Kp.₁₂ 87—88°) 3 Glykole erhalten, die beiden schon beschriebenen u. ein drittes von Kp.₁₃ 93°, D.₄²⁰ 1,0082, n_D²⁰ = 1,4575. Dieses ist offenbar das andere 1-Methyle-rythren-α-glykol, CH₃·CH(OH)·CH(OH)·CH:CH₂. — 1,4-Dimethyle-rythren-γ-glykol (trans), CH₃·CH(OH)·CH:CH·CH(OH)·CH₃, Kp.₁₁ 117—118°, D.₄²¹ 0,9865, n_D²¹ = 1,4660. 1,4-Dimethyle-rythren-α-glykol, CH₃·CH:CH·CH(OH)·CH(OH)·CH₃, Kp.₁₁ 99—100°, D.₄²¹ 0,9838, n_D²¹ = 1,4614. Sämtliche Glykole sind sehr viscose, bittere Fl. — Darst. der Erythrendioxyde aus den Glykolen vgl. C. 1926. II. 1257. Die γ-Glykole liefern α-Dioxyde, R·CH·CH·CH·CH·R', die α-Glykole γ-Dioxyde, wahrscheinlich

$$\text{R} \cdot \overbrace{\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}}^{\text{O}} \cdot \text{R}'$$
 Die Prodd. sind Gemische von geometr. Isomeren. Die

α-Dioxyde sind leicht zu Erythriten hydratisierbar. Die γ-Dioxyde hydratisieren sich sehr unvollkommen u. liefern Prodd., welche sich im Vakuum über H₂SO₄ langsam verflüchtigen, daher keine Erythrite sind. Vom 1,4-Dimethyle-rythren-γ-glykol aus wurde auch ein Dibromhydrin CH₃·CH(OH)·CHBr·CHBr·CH(OH)·CH₃ in reiner Form isoliert; F. 159° (korr.). 1,4-Dimethyle-rythren-α-dioxyd, C₆H₁₀O₂, aus dem Gemisch der Dibromhydrine, Kp. 161°, D.₄²¹ 1,0312, n_D²¹ = 1,4375. γ-Dioxyd, C₆H₁₀O₂, Kp. 151°, D.₄²¹ 1,0373, n_D²¹ = 1,4350. — Darst. der Erythrite aus den α-Dioxyden vgl. ebenfalls l. c. 1,4-Dimethyle-rythrit, CH₃·[CH(OH)]₄·CH₃, rechtwinklige Krystalle, F. 162° (korr.), zugleich süß u. bitter.

Der Rest des experimentellen Teils ist im wesentlichen in den Ref. C. 1927. I. 991. 2187. II. 910. 911. 1928. I. 3047 mitgeteilt worden. Nachzutragen ist: Hexatrien-

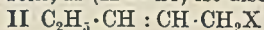
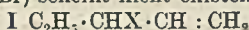
(1,3,5)-dibromid (F. 85°) liefert mit Na-Acetat in Eg. außer dem schon beschriebenen Diacetin etwa gleich viel eines isomeren Diacetins von Kp.₁₂ 129—131°, D.²¹₄ 1,0700, n_D²¹ = 1,4760, E_M_D = +1,1, wahrscheinlich ein Gemisch von CH₂(O·COCH₃)·CH(O·COCH₃)·CH:CH:CH:CH₂ u. CH₂(O·COCH₃)·CH:CH·CH(O·COCH₃)·CH:CH₂. — Die Konst. des Hexatrienglykols-(1,6) wurde durch Hydrierung (+ Pt) zum Hexandiol-(1,6), F. 42°, Kp.₁₂ 151°, endgültig bewiesen. — Darst. des Erythrens wird ausführlich beschrieben. Es liefert mit Br in Chlf. außer den beiden beschriebenen Dibromiden noch ca. 3% Methylallendibromid, CH₃·CHBr·CBr:CH₂, Kp.₁₀ 43°, D.¹⁸₄ 1,8157, n_D¹⁸ = 1,5260, welches kein weiteres Br addiert. Über die Erythrendibromide vgl. auch FARMER, LAWRENCE u. THORPE (C. 1928. I. 2703). — Zur Darst. des Isocrotylbromids wird Trimethylcarbinol über Al₂O₃ zu Isobutylenehydrat, dieses in CCl₄ bei -20° in das Dibromid übergeführt (wobei auch Bromsubstitutionsprodd. entstehen) u. letzterem mit alkoh. KOH 1 Mol. HBr entzogen. (Ann. Chim. [10] 10. 113—46. 147—81. 356—439. Juli-Aug., Sept.-Okt., Nov.-Dez. 1928.) Lb.

Charles Prévost, Reaktion des β-Äthylallylbromids auf Athylmagnesiumbromid. Da Allylbromid leicht mit RMgX reagiert, war zu erwarten, daß sich die Homologen ebenso verhalten würden. Jedoch war zu berücksichtigen, daß die Umsetzungen des β-substituierten Allylradikals im allgemeinen mit teilweiser oder völliger Umlagerung verbunden sind, welche nach der vom Vf. (vgl. vorst. Ref.) entwickelten Theorie so zu erklären ist, daß sich das neue negative Radikal mit dem einen oder anderen positiven

Pol des tripolaren Ions R·CH·CH·CH₂ verbindet. Bei einem möglichst demonstrativen Beispiel mußte das Radikal der Organo-Mg-Verb. schwach elektronegativer u. R so beschaffen sein, daß das Ion elektrostat. möglichst symm. war. Vf. hat daher C₂H₅MgBr u. C₂H₅·CH:CH·CH₂Br gewählt. Die Rk. vollzieht sich sehr leicht u. liefert die beiden KW-stoffe C₂H₅·CH:CH·CH₂·C₂H₅ u. C₂H₅·CH(C₂H₅)·CH:CH₂, u. zwar vom zweiten 4—5-mal mehr als vom ersten. Der erste zeigt Kp. 94°, D.²² 0,7010, n_D²² = 1,4017 u. liefert mit KMnO₄ fast gleiche Mengen Propion- u. Buttersäure. Der zweite zeigt Kp. 85° (in der Literatur 98° angegeben), D.²² 0,6948, n_D²² = 1,3966, liefert ein Dibromid von Kp.₁₅ 93,5°, D.²¹ 1,5251, n_D²¹ = 1,5006 u. dieses mit alkoh. KOH ein echtes Acetylen von Kp. 87°, D.²² 0,7272, n_D²² = 1,4023. Letzteres fällt wss. oder ammoniakal., aber nicht alkoh. AgNO₃, weil das Ag-Deriv. in A. l. ist. Das Cu-Deriv. ist im überschüssigen Acetylen u. in A. l.; die goldgelbe Lsg. gibt beim Verdunsten gelbe Krystalle. Der zweite KW-stoff lieferte mit KMnO₄ wenig Diäthyllessigsäure. — Die Trennung der beiden KW-stoffe gelingt durch mehrfache Fraktionierung. Außerdem entsteht wenig C₁₀H₁₈ (Gemisch) infolge Verdoppelung des β-Äthylallyls. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 946—48. 19/11. 1928.)

LINDENBAUM.

Charles Prévost, Einige neue Tautomerieerscheinungen in der Allylreihe. Die Theorie der Synionie (vgl. C. 1927. II. 1463 u. vorst. Ref.) wird durch einige Verb.-Paare vom Typus I u. II weiter bestätigt. — Die Alkohole (X = OH) sind bei gewöhnlicher u. auch bei höherer Temp. mesomer. I bleibt bei 225° (2¹/₂ Stdn.) unverändert, isomerisiert sich aber bei 360° teilweise zu II (l. c.). — Beide Alkohole liefern mit HBr das prim. Bromid, was für den sek. Alkohol bereits BOUIS (C. 1926. I. 3393) gezeigt hat. I (X = Br) scheint nicht existenzfähig zu sein; II (X = Br) ist also eine pseudo-



mere Form. Die Rückverseifung des Bromids zu den beiden Alkoholen hat sich Vf. erspart, weil er den gleichen Vers. schon bei 3 Homologen ausgeführt hat. Übrigens verläuft auch die Umsetzung des Bromids mit C₂H₅MgBr teilweise anormal (vgl. vorst. Ref.). — Schon BAUDRENHIEU (C. 1924. I. 414) fand, daß der sek. Alkohol mit HCl 2 Chloride liefert, konnte aber nur eines rein isolieren. Vf. hat mit PCl₃ beide Chloride (X = Cl) rein erhalten. Sek.: Kp. 93°, D.²³ 0,8966, n_D²³ = 1,4224. Prim.: Kp. 109,5°, D.²³ 0,9095, n_D²³ = 1,4347. — Mit Na-Acetat geben das Bromid u. beide Chloride das prim. Acetin (II, X = OCOCH₃) u. höchstens Spuren sek. Prod. (nicht isolierbar). — Dagegen erhält man mit NaOC₂H₅ aus beiden Chloriden ein Gemisch der Athylene (X = OC₂H₅), in dem das prim. Prod. vorherrscht. Die Verb. sind mesomer. Sek.: Kp. 102°, D.²³ 0,7768, n_D²³ = 1,3986. Prim.: Kp. 123°, D.²³ 0,7930, n_D²³ = 1,4099. Aber ein großer Teil des sek. Chlorids zerfällt dabei in HCl u. 1-Methylethylene; dieser Zerfall ist beim prim. Chlorid kaum bemerkbar. — Während sich die beiden Chloride bei 100° (12 Stdn.) nicht isomerisieren, werden sie ab 175° desmotrop u. gehen ziemlich schnell in ein Grenzgemisch über, in dem das prim. Chlorid schwach überwiegt. — Diese Unterss. lassen folgendes erkennen: 1. Wenn ein Paar I u. II bei einer Temp. T

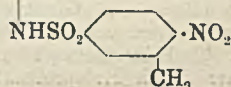
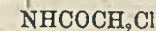
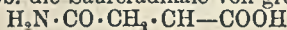
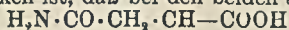
desmotrop (Grenzfall pseudomer) ist, so kann ein anderes Paar mit weniger beweglichem X bei einer Temp. $T' > T$ mesomer sein. 2. Ein bei T mesomeres Paar kann bei $T' > T$ desmotrop werden. 3. Tautomerieerscheinungen werden bei unter der Desmotropietemp. liegenden Temp. beobachtet. 4. 2 Isomere I u. II verhalten sich bei einer X betreffenden doppelten Umsetzung gleich. 5. Der Verlauf einer solchen Rk. hängt nur von der Natur des Radikals X, welches X ersetzen soll, u. der des tripolaren Ions ab. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1052—54. 3/12. 1928.) LINDENBAUM.

Henry Gilman und E. A. Zoellner, *Einige Faktoren, die die Ausbeuten an tertiärem Butylmagnesiumchlorid und tertiärem Amylmagnesiumchlorid beeinflussen, und die Herstellung von Säuren aus tertiärem Butyl- bzw. Amylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd.* (Vgl. C. 1928. I. 1846.) Auch bei tertiärem Amylmagnesiumchlorid sind die Ausbeuten besser, wenn das Rk.-Gemisch infolge der Rk.-Wärme am Rückflußkühler kocht oder mittels W.-Bad während des Chloridzusatzes in gelindem Sieden erhalten wird. Bei der Herst. von GRIGNARDschen Reagenzien treten stets freie Radikale auf, z. B. bei der Herst. von *Athylmagnesiumbromid* Äthylradikale, aus denen C_2H_6 u. C_2H_4 entstehen, bei der Herst. von *Benzylmagnesiumchlorid* wird außer Dibenzyl auch eine kleine Menge Di-p-tolyl erhalten. In Ansätzen für 1—2 Moll. tertiäres Butylmagnesiumchlorid genügen 6 Moll. Ä., in Ansätzen für mehr als 2 Moll. Butylmagnesiumchlorid 5 Moll. Ä.; bei Ansätzen für 0,1 Moll. tertiäres Amylmagnesiumchlorid gaben 7 Moll. Ä. pro Mol tertiäres Amylchlorid die besten Resultate. Auch bei der Herst. von tertiärem Amylmagnesiumchlorid sind langsamer Zusatz der äther. Chloridlsg. u. feine Mg-Späne günstig. Die beste Ausbeute an *Dimethyläthyllessigsäure* aus tertiärem Amylmagnesiumchlorid u. CO_2 betrug 54,1% (2,5 Moll. tertiäres Amylchlorid, 5,2 Moll. Ä. unter den für die Herst. von tertiärem Amylmagnesiumchlorid optimalen Bedingungen). Die Herst. von *Trimethyllessigsäure* aus tertiärem *Butylmagnesiumchlorid* u. CO_2 wird genau beschrieben; maximale Ausbeute 69,5%. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 1058—63. 15/12. 1928. Ames, Iowa, State Coll.) KRÜGER.

Tei-ichi Asahina, *Über eine Molekülverbindung zwischen Glycinanhydrid und Silbernitrat.* *Glycinanhydridsilbernitrat*, $C_2H_4N_2O_5Ag$, entsteht bei Lösen (unter Erwärmen) von 1 g gut pulverisiertem Glycinanhydrid in einer Lsg. von 10 g $AgNO_3$ in 10 ccm dest. W. u. Stehenlassen über Nacht in 80% Ausbeute. Perlmutterglänzende flache lange Krystalle, die dem rhomb. System angehören (Abb. im Original). Zers. sich zwischen 195° u. 210° unter Verpuffung; fast unl. in den meisten organ. Lösungsmm. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 83—87. 21/11. 1928. Tokyo. Univ.) HESSE.

S. Berlingozzi, *Chemische Konstitution und Rotationsvermögen.* III. (II. vgl. C. 1928. I. 1387.) Vf. mißt die opt. Drehung von weiteren Säurederiv. des *l-Asparagins*. Die Herst. der Verb. erfolgt allgemein durch energ. Schütteln der Mischung von *l-Asparagin*, Säurechlorid u. n-NaOH in den berechneten Mengen. — [*4-Isopropylbenzoesäure*]-*l-asparagin*, $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Kugelige, weiße, mikrokristalline Aggregate. F. 158—159° (Zers.). $[M]_D^{20} = +43,9^\circ$. — [*p-Toluyll*]-*l-asparagin*, $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weiße Nadeln. F. 192° (Zers.). $[M]_D^{20} = +43,2^\circ$. — [*p-Chlorbenzoyll*]-*l-asparagin*. Weiße Nadeln. F. 181° (Zers.). $[M]_D^{20} = +41,2^\circ$. — [*m-Tolyl*]-*l-asparagin*. Weiße, seidenförmige Nadeln. F. 162° (Zers.). $[M]_D^{20} = +49^\circ$. — [*o-Chlorbenzoyll*]-*l-asparagin*. Weiße Schuppchen. F. 171° (Zers.). $[M]_D^{20} = +20,5^\circ$. — [*o-Brombenzoyll*]-*l-asparagin*. Weiße Nadeln. F. 163° (Zers.). $[M]_D^{20} = +13,4^\circ$. — [*4-Nitro-3-methylbenzolsulfonyll*]-*l-asparagin*. Lange weiße Nadeln. F. 174° (Zers.). $[M]_D^{20} = -85,6^\circ$. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 925—29. 1928.) AMMERLAHN.

S. Berlingozzi, *Über einige Derivate des d,l-Asparagins.* VI. Beim Eindampfen äquimolekularer Lsgg. der beiden enantiomorphen Asparagine erhält man bekanntlich nicht die racem. Verb., sondern ein Konglomerat, aus dem mechan. die Krystalle der beiden akt. Formen ausgelesen werden können. Vf. untersucht einige Acylderiv. des Asparagins auf ihr Verh. in dieser Beziehung. Diese Vers. führten zur Gewinnung des *m-Nitrobenzoyll-d,l-asparagins* u. des *4-Nitro-3-methylbenzolsulfonyll-d,l-asparagins* (II). Unsicher blieben die Ergebnisse beim *Chloracetyl*- (I) u. *Benzoylasparagin*. Zu bemerken ist, daß bei den beiden *d,l*-Verb. die Säureradikale von größerer M. u. aus-



gesprochenen negativen Charakter sind, was vielleicht Einfluß hat. — Die Acylasparagine wurden in der üblichen Weise dargestellt (vgl. C. 1928. I. 1387 u. vorst. Ref.), nach der die Deriv. des *l*-Asparagins erhalten wurden. Die aus dem *d*-Asparagin erhaltenen opt. Antipoden zeigten dieselbe Zus. u. dieselben Eigg., abgesehen vom Drehungsvorzeichen. *Chloracetyl-d-asparagin*, $[M]_D^{20} = -9,5^{\circ}$; *Benzoyl-d-asparagin*, $[M]_D^{20} = -36,4^{\circ}$; *m-Nitro-d-asparagin*, $[M]_D^{20} = -35,1^{\circ}$; *4-Nitro-3-methylbenzolsulfonyl-d-asparagin*, $[M]_D^{20} = +85,2^{\circ}$. *m-Nitrobenzoyl-d,l-asparagin*, aus W. durchsichtige prismat. Tafelchen, F. 191° (Zers.) (F. der akt. Verbh. 176°). — *4-Nitro-3-methylbenzolsulfonyl-d,l-asparagin* (II), aus W. durchsichtige Prismen, F. 190° (Zers.). Die opt. Antipoden fallen aus W. in langen dünnen Nadeln, F. 174° (Zers.), aus (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 1037—40. 17/6. 1928. Rom, Univ.) FIEDL.

Erich Gebauer-Fülneegg, William H. Stevens und Ernst Krug, Zur Kenntnis der Schwefelsäureester der Kohlehydrate. (Vgl. C. 1929. I. 47.) Der zuerst von CLAEISSON (Journ. prakt. Chem. [2] 20. 18 [1879]) aus Kohlehydraten dargestellte *Monochlorglucosetetraschwefelsäureester* liefert mit *Essigsäureanhydrid* unter Austausch des Halogenatoms u. der Schwefelsäurereste α -*Pentaacetyl-d-glucose*, wohingegen bei der Behandlung mit *Acetylchlorid* β -*Acetochlorglucose* gebildet wird. Auch mit *Acetyl bromid* reagiert der Schwefelsäureester, während *Acetyljodid* zers. wird, bevor es mit dem Ester reagiert hat. — Die geringen Ausbeuten an *Cellulose* beim Abbau der *Cellulose* veranlaßten Vff., HSO_3Cl auf *Cellulose* zur Einw. zu bringen. Die von der intensiven Wirkungsweise dieses Reagens erhoffte Steigerung der Ausbeute an *Cellulose* konnte nicht erzielt werden.

Versuche. *Chlorglucosetetraschwefelsäureester* wurde dargestellt aus reiner *Watte* oder *Glucose* mit der 3—5-fachen Menge HSO_3Cl unter Kühlung. Die nach 24 Stdn. abgeschiedenen, sehr hygroskop. Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluß zentrifugiert u. im Exsiccator über P_2O_5 u. festem KOH getrocknet. Der Ester bildet dann ein weißes Pulver. Für die Umsetzung mit Acetanhydrid bzw. den Acetylhalogeniden ist diese mühsame Isolierung nicht erforderlich, man läßt das Reaktionsgemenge unter Kühlung mit *Acetanhydrid* reagieren. Die so gewonnene α -*Pentaacetyl-d-glucose*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ wurde aus Bzn. umkristallisiert, F. 112°; $[\alpha]_D$ (in CHCl_3) = 101,75°. — β -*Acetochlorglucose*, aus dem rohen Krystallbrei der *Monochlorglucosetetraschwefelsäure* u. *Acetylchlorid*, Nadeln aus Bzn., F. 73°; $[\alpha]_D$ (in CH_2Cl_2) = 165,76°. Beim Erhitzen des Prod. mit *Ag-Acetat* in essigsaurer Lsg. erfolgte Bldg. von *Pentaacetyl-d-glucose*, F. 132°; $[\alpha]_D$ (in CH_2Cl_2) = 3,60°. — *Cellulose* liefert nach 2-std. Behandlung mit HSO_3Cl u. nachfolgender Umsetzung mit Acetanhydrid unter Kühlung ein Rohprod., aus dem durch fraktionierte Krystallisation *Oktaacetylcellulose* von F. 229° gewonnen wurde, 5-std. Einw. der HSO_3Cl auf *Watte* führte nach der Acetylierung durch fraktionierte Krystallisation zu geringen Mengen *Tetraacetylglucose* vom F. 98°. (Monatsh. Chem. 50. 324—27. Okt. 1928. Princeton, Univ., Wien, Univ.) HILLGER.

Walter Thomas James Morgan und Robert Robison, Konstitution der Hexosediphosphorsäure. II. *Die dephosphorylierten α - u. β -Methylhexoside.* (I. vgl. C. 1927. II. 1685.) Durch Einw. von *Knochenphosphatase* auf α - u. β -*Methylhexosediphosphorsäure* läßt sich das Phosphat entfernen unter Bldg. der entsprechenden α - u. β -*Methylhexoside*. Diese stellen nicht reduzierende Sirupe dar. Diese Hexoside stimmen in ihren Eigg. überein mit denen, die für α - u. β -*Methyl- γ -fructoside* erwartet wurden; es wurden $[\alpha]_{5461} = +55^{\circ}$ bzw. -47° gefunden. Die *Methylhexoside* lassen sich in vollständig methylierte Prodd. überführen, aus denen durch saure Hydrolyse *Tetramethyl- γ -fructose* erhalten wird. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für die *Hexosediphosphorsäure* die Konst. einer γ -*Fructose-1,6-diphosphorsäure*. (Biochemical Journ. 22. 1270—76. 1928. London, Lister Inst.) HESSE.

Robert Robison und Walter Thomas James Morgan, Trehalosemonophosphorsäureester, isoliert aus den Produkten der Vergärung von Zucker mittels Trockenhefe. Aus dem Prodd. der Vergärung von *Fructose* durch *Trockenhefe* wurde ein *Trehalosemonophosphorsäureester* isoliert, der mittels des in W. II. Ba-Salzes u. seines krystall. Brucinsalzes gereinigt wurde. Der Ester reduziert nicht; $[\alpha]_{5461}$ der freien Säure = +185°, des Ba-Salzes = +132°, des Brucinsalzes = +31°. Bei Einw. von *Knochenphosphatase* wird *Trehalose* erhalten. Bei Hydrolyse mit kochender Mineralsäure entsteht *Glucose* u. *Glucosemonophosphorsäureester*, der dann weiter zu *Glucose* u. *Phosphorsäure* gespalten wird; Ba-Glucosemonophosphat konnte nur unrein isoliert werden. *Trehalosemonophosphorsäureester* wird durch *Trockenhefe* leicht vergoren, langsamer durch *Hefepreßsaft* u. *Zymin*. Die benutzte *Trockenhefe* enthält weder

Trehalose noch ihren Phosphorsäureester in derartigen Mengen, daß daraus die bei Gärung auftretende Menge des Esters erklärbar ist. In den Prodd. der Vergärung mittels Hefepressaft konnte der Ester nicht nachgewiesen werden. (Biochemical Journ. 22. 1277—88. 1928. London, Lister Inst.)

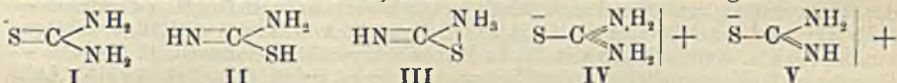
HESSE.

A. St. Klein, *Neuere Arbeiten über Cellulose und Zellstoffasern*. Vff. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die neueren Arbeiten über Cellulose von HERZOG, MEYER u. MARK u. v. WEIMARN. (Zellstoff u. Papier 8. 724—28. Nov. 1928.) BRAUNS.

J. Duclaux, *Die Metallkomplexe der Nitrocellulose*. (Vgl. APARD, C. 1928. I. 1167.) Alle techn. Nitrocellulosen enthalten aus der Apparatur etwas Pb, aber in viel geringerer Menge als Ca. In den schleimigen Bestandteilen der Nitrocellulose, die bei der Filtration auf dem Filter zurückbleiben oder sich bei ruhigem mehrmonatelangem Stehen verd. Lsgg. zu Boden setzen, ist dagegen der Pb-Geh. viel größer; auch der P-Geh. ist höher als im l. Teil der Nitrocellulose. In den schleimigen Bestandteilen handelt es sich wahrscheinlich um eine Pb-Nitrocelluloseverb., in der die Nitrocellulose die Rolle einer schwachen Säure spielt. Cu u. Zn können ähnlich wie Pb Schleimbldg. herbeiführen. (Rev. gén. Colloides 6. 222—24. Okt. 1928.)

KRÜGER.

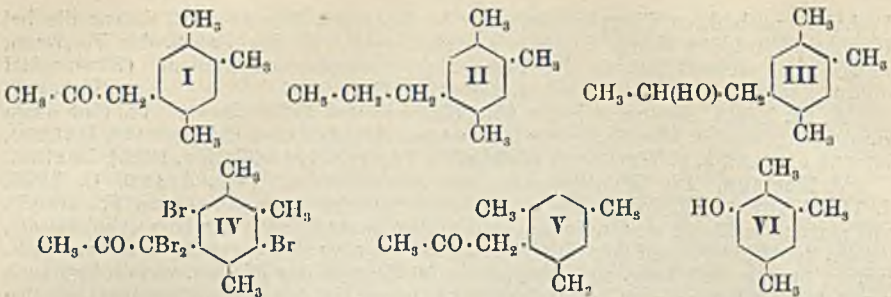
H. Rivier und **James Borel**, *Absorptionsspektren von Thioharnstoffen*. Beitrag zum Studium der Konstitution des Thioharnstoffes. Vff. untersuchen die Absorptionsspektren von Thioharnstoff, Trimethylthioharnstoff, ferner der n. u. iso-Form von Tetramethylthioharnstoff, Dimethyldiphenylthioharnstoff, Tetraphenylthioharnstoff u. Pentamethyl-n-dithiobiuret in wss. u. alkoh. Lsgg. verschiedener Konz. zwischen 0,1 u. 0,0001 Mol. pro l im Wellenbereich zwischen 232 μ u. 580 μ . Die Messungen sind graph. dargestellt. Vff. schreiben der C=S-Gruppe die Absorptionskraft zu, da die n. Derivv. mehr absorbieren als die isomeren Isoverb. Pentamethyl-n-dithiobiuret absorbiert am meisten. Thioharnstoff, Trimethylthioharnstoff u. Tetramethylthioharnstoff haben gleiche Absorptionsspektren, deutlich verschieden von dem des n. Tetramethylthioharnstoffs. Die Ergebnisse sprechen nicht für die symmetr. Konst. (I), sondern für eine der Formen II—V, von denen die Vff. III bevorzugen.



Versuche. *Tetramethyl-n-thioharnstoff*. Aus Dimethylamin in Chlf. u. CSCl_2 . Krystalle aus W. oder A., F. 78°. — *Tetramethylisothioharnstoff*. Aus Methyljodid u. Trimethylthioharnstoff u. Zers. des Additionsprod. mit Alkali. — *Dimethyldiphenyl-n-thioharnstoff* (vgl. BILLETER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 1631). — *Dimethyldiphenylisothioharnstoff*. Aus Methylthiocarbamid u. Methyljodid u. Zers. durch Alkali. Krystalle aus PAE., F. 30°. — *Pikrat*, F. 131°. — *Tetraphenyl-n-thioharnstoff*. Als Nebenprod. bei Einw. von CSCl_2 auf Diphenylamin. Krystalle. In organ. Lösungsm. mit roter, in konz. HNO_3 mit blauer Farbe l. (vgl. BERGREEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 340). — *Tetraphenylisothioharnstoff*, F. 70° (STEINDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 963 gibt F. 185°). — *Pentamethylisodithiobiuret*. Als Hydrochlorid aus Chlordimethylthiocarbamid u. Trimethylthioharnstoff. Krystalle aus Ä. + A. Die freie Base geht in der Hitze rasch in die n. Isomere über. — *Pentamethyl-n-dithiobiuret*. Krystalle aus A., F. 62°. L. in A., Ä., unl. in W. (Helv. chim. Acta 11. 1219—28. 1/12. 1928. Neuchâtel, Universitätslabor.)

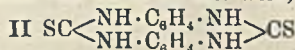
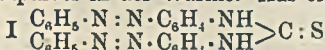
MEINHARD-WOLFF.

Bror Holmberg, *Pseudocumolderivate aus rohem Holzspirit*. Die bereits C. 1923. I. 689 erwähnten, sich bei der Verarbeitung von rohem Holzspirit auf Essig unter gewissen Umständen in den Kondensatoren abscheidenden Krystallmassen werden bei näherer Unters. als 5-Pseudocumylaceton (5-Acetonylpseudocumol) (I) erkannt, denn durch Red. wird je nach den Bedingungen ein KW-stoff $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (II) oder ein Alkohol III erhalten, während durch Bromierung ein Tetrabromid (IV) entsteht, dessen Konst. durch die Bldg. grüner Mutterlaugen, die auf das Vork. eines 1,2-Diketons bzw. der Gruppierung $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ in I hinweisen, wahrscheinlich gemacht wird. Durch Oxydation wird I in Durylsäure, durch Behandlung mit alkoh. KOH in Durylsäure u. harzartige Prodd. sowie durch Grignardierung in 5-Pseudocumyltertiärbutylalkohol (auch aus Steinkohlenteer-Pseudocumol dargestellt) übergeführt. — Bei der trockenen Dest. von 5-pseudocumyllessigsaurem Na + Na-Acetat kann die Bldg. von Durof nachgewiesen werden; dagegen entsteht aus mesitylessigsaurem Na + essigsaurem Na Acetonylmesitylen (V). — In dem oben erwähnten Rohkondensat findet sich neben I auch 6-Pseudocumenol (VI) in kleiner Menge.



Versuche. *5-Pseudocumylacetone*. $C_{12}H_{16}O$ (I). Das Rohmaterial wird mit W.-Dampf dest., ausgeäthert u. dest., wobei die Hauptmenge bei ca. 255—265° übergeht u. krystallisiert; aus w. A. Prismen, F. 69—70°. Aus der Mutterlauge wird *6-Pseudocumol*, $C_9H_{12}O$, gewonnen; aus verd. A. nadelförmige Prismen, F. 95—96°; liefert durch Bromirung in Eg. *Dibrom-6-pseudocumol*, $C_9H_{10}OBr_2$, aus verd. A. Nadeln, F. 149—150°. — *5-Propylpseudocumol*, $C_{12}H_{18}$ (II), Red. von I mit amalgamiertem Zn + HCl in A., Kp. 220—230°, $D_{20}^4 0,890$, $n_D^{20} = 1,5085$ (neben unverändertem I). — *5-Pseudocumyl-sek.-propylalkohol*, $C_{10}H_{16}O$ (III), Red. von I mit Na + A., Kp.₁₁₋₁₆ 140—142°, aus A. Prismen, F. 74—75°. *Phenylurethan*, $C_{10}H_{12}O_2N$, aus A. Tafeln oder Prismen, F. 115,5—116,5°. — *5-Dibrompseudocumyl- α,α -dibromacetone*, $C_{12}H_{12}OBr_4$ (IV), aus I durch Br in Ggw. von Eg., aus A. feine Nadeln, F. 116 bis 117°. — *Durylsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, Verrühren von I mit einer wss. Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ u. KOH bei Zimmertemp., Abfiltrieren von unverändertem Ausgangsmaterial, Fällen mit Eg., Sublimieren bei ca. 160° (0,1—0,05 mm), aus verd. A. Nadeln, F. 151—152°; ein unter Anwendung von Wärme erhaltenes Präparat zeigt F. 152—153°. Auch durch Oxydation von Durol mit HNO_3 sowie von I mit Br-Lauge dargestellt. — *5-Pseudocumyl-tert.-butylalkohol*, $C_{15}H_{20}O$. Behandeln von I mit CH_3MgJ in Ggw. von Ä., aus A. durch Fällen mit W. in Prismen krystallisierendes Öl, F. 45—47°. — *Pseudocumol* (dargestellt aus der Sulfonsäure) wird mittels Acetylchlorid + $AlCl_3$ in *5-Acetylpsudocumol* übergeführt, dieses durch $KMnO_4$ zu *5-Pseudocumylglyoxylsäure* oxydiert. — *5-Pseudocumylglykolsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, Red. von *5-Pseudocumylglyoxylsäure* mit amalgamiertem Zn u. HCl, Lösen in Sodglsg. u. Fällen mit HCl, aus W. Prismen, F. 137—139°. — *5-Pseudocumylchloracetylchlorid*, durch Behandlung von *5-Pseudocumylglykolsäure* mit PCl_5 , Kp._{0,8} 120—124°, feste, strahlig-krystallin. M., F. 38—40°. — Daraus durch 17-std. Erwärmen mit amalgamiertem Zn in A.: *5-Pseudocumyllessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp.₁₁ 141—142°, $D_{20}^4 1,006$, $n_D^{20} 1,507$. *5-Pseudocumyllessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, aus verd. A. platte Prismen, F. 117—119° bzw. 118—120°. — *5-Pseudocumyl-tert.-butylalkohol*, $C_{13}H_{20}O$, Grignardierung von *Pseudocumyllessigester* mit CH_3MgJ in Ä., aus verd. A., F. 46—47°. — *Durol*, trockene Dest. von pseudocumyllessigsaurem Na u. essigsäurem Na bei 400°, aus A., F. 31—32°. — *Mesitylessigsäure*, Red. von Mesitylgyoxylsäure mit amalgamiertem Zn u. HCl, aus verd. A., F. 167—169° bzw. 168—170°. — *Acetonylesitylen* (V), trockene Dest. von mesitylessigsaurem Na u. essigsäurem Na; *Semicarbazone*, $C_{13}H_{16}ON_3$, aus A. durch Fällen mit W. vielflächige kurze Prismen, F. 193—199°. (Svensk Kem. Tidskr. 40. 304—15. Dez. 1928. Stockholm, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.
G. B. Crippa, *Thioharnstoffe in der Klasse der Azoverbindungen*. VI. stellt Thioharnstoffe dar durch Einw. von CS_2 auf Aminoazoverbb. *N,N'-Di-[4-benzolazophenyl]-thioharnstoff* (*4,4'-Thiocarbamidoazobenzol*), $C_{25}H_{20}N_6S$ (I), bildet sich leicht aus p-Aminoazobenzol u. CS_2 bei ca. 15-std. Kochen in A. Aus Nitrobenzol hellgelb, F. 202°. — Bei der Oxydation mit Perhydrol in Eg. entsteht *N,N'-Di-[4-benzolazophenyl]-harnstoff* (*4,4'-Carbamidoazobenzol*), aus Xylol, F. 270—271°. Die Oxydation kann auch mit gelbem HgO beim Kochen in alkoh. Suspension ausgeführt werden. — *N,N'-Di-[p-aminophenyl]-thioharnstoff*, durch Red. von *4,4'-Thiocarbamidoazobenzol* mit Zinkpulver in der Wärme. Aus einem Gemisch von W. u. A. fast weiß, F. 226°.



Wird diese Verb. mit CS_2 in A. gekocht, so entsteht *Diphenylendithioharnstoff* (II). Diese Verb. wurde schon auf anderem Wege von BOLSER u. HARTSHORN (C. 1924.

I. 1178) erhalten. Sie schmilzt bei 285°. — *N,N'*-Di-[4-benzolazonaphthyl-1]-thioharnstoff (4,4'-Thiocarbamido-1,1'-benzolazonaphthalin), $C_{33}H_{21}N_6S$ (analog I), bildet sich analog I, aber weniger schnell. Gelb, F. 165°. — *N,N'*-Di-[4-(2'-methylbenzolazonaphthyl-1)-thioharnstoff (4,4'-Thiocarbamido-1,1'-toluolazonaphthalin), $C_{35}H_{25}N_6S$, aus CS_2 u. 1-o-Toluolazonaphthalin, F. 160°. — Die entsprechende *m*- (F. 172°) u. *p*-Verb. (F. 185°) werden analog dargestellt. — Die Einw. von CS_2 auf o-Aminoazobenzol verläuft mit außerordentlicher Langsamkeit. Erst nach dem Kochen während 100 Stdn. erhält man reichlichere Mengen von *N,N'*-Di-[2-benzolazophenyl]-thioharnstoff (2,2'-Thiocarbamidazobenzol), $C_{25}H_{20}N_6S$. Braune Substanz, F. 100°. — *N,N'*-Di-[1-benzolazonaphthyl-2]-thioharnstoff (2,2'-Thiocarbamido-1,1'-benzolazonaphthalin), $C_{33}H_{21}N_6S$, braune Substanz. (Gazz. chim. Ital. 58. 726—31. Nov. 1928. Pavia, Univ.) FIED.

Gilbert T. Morgan und Francis Hereward Burstall, *Umsetzungen zwischen Selenoxychlorid und Phenolen*. MICHAELIS u. KUNCKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1887]. 2823) haben angegeben, daß *Selenoxychlorid* mit Phenol u. β -Naphthol Selenide $Se(R \cdot OH)_2$, mit Resorcin ein Selenylderiv. $SeO[C_6H_3(OH)_2]$ liefert. Diese Angaben sind nur richtig, soweit sie sich auf β -Naphthol beziehen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Phenol u. Resorcin Selenoniumchloride ($HO \cdot C_6H_4)_2SeCl$ (I) bzw. $[(HO)C_6H_3]_2SeCl$ (II), β -Naphthol u. Salicylsäure Diselenide $(HO \cdot R)_2Se$ (III) liefern, während bei o- u. p-Kresol beide Rk.-Typen nebeneinander vorkommen. — *Tris-p-oxyphenylselenoniumchlorid*, $C_{18}H_{15}O_3ClSe$ (I). Als Hauptprod. aus Phenol u. $SeOCl_2$ in Chlf. Prismen aus A.-Ä. F. 232° (Zers.). Ll in h. W. mit fast neutraler Rk., unl. in organ. Mitteln. $FeCl_3$ gibt eine rötlich-purpurne Färbung. Aus der schwach gelben Lsg. in wss. NaOH fällt CO_2 oder verd. Essigsäure das amorphe *Tris-p-oxyphenylselenoniumoxyd*, $(C_{18}H_{15}O_3Se)_2O$, das mit Mineralsäuren Salze bildet. Sulfat, Zers. bei 269—270°. Bromid, Nadeln aus A.-Ä. Zers. bei 237°. Nitrat, $C_{18}H_{15}O_3SeNO_3$, Krystalle, F. 138—139° (Zers.), l. in W. Chloroplatinat ($C_{18}H_{15}O_3Se)_2PtCl_6$. Nadeln, Zers. bei 244°. — *Tris-p-methoxyphenylselenoniumchlorid*. Aus I, CH_3J u. CH_3ONa in CH_3OH . Das amorphe Prod. gibt mit $HgCl_2$ Verb. $C_{21}H_{21}O_3Cl_3SeHg$, F. 68—70°. — *Tris-3-brom-4-oxyphenylselenoniumbromid*, $C_{18}H_{15}O_3Br_3Se$. Aus *Tris-p-oxyphenylselenoniumoxyd* u. Br. Mikrokrystallines Pulver. F. 251°. Unl. in W. u. organ. Mitteln außer A., ll. in NaOH; aus der Lsg. fällt verd. Essigsäure das Oxyd (F. 198°), das mit Chlorwasser 2,4-Dichlor- β -bromphenol, F. 67—68°, liefert. — Neben dem tribromierten Bromid entsteht das wl. *Tris-3,5-dibrom-4-oxyphenylselenoniumbromid*, $C_{18}H_9O_3Br_5Se$. Nach mehrfachem Abrauchen mit Br Prismen aus A., Zers. bei 261°. Chlorwasser liefert 4-Chlor-2,6-dibromphenol, F. 92°. — *Isomeres Trioxyphenylselenoniumchlorid*, $C_{18}H_{15}O_3ClSe$ (Stellung der OH-Gruppen unbekannt). Neben I aus Phenol u. $SeOCl_2$. Krystalle mit $2H_2O$. Zers. bei 125°. L. in h. W. Gibt ein amorphes Oxyd (Zers. 180°) u. einen zähl. Trimethyläther ($HgCl_2$ -Verb. F. 54—55°). — *Tris-4-oxy-3-methylphenylselenoniumchlorid*, $C_{21}H_{21}O_3ClSe$. Aus $SeOCl_2$ u. o-Kresol in Chlf. Pulver aus A.-Ä. Zers. 231°. Unl. in W. u. organ. Mitteln außer A. Konz. H_2SO_4 gibt Grünfärbung. Die Lsg. in NaOH gibt mit CO_2 das Oxyd $(C_{21}H_{21}O_3Se)_2O$, amorph, Zers. 236°. Nitrat, $C_{21}H_{21}O_3SeNO_3$, Krystalle aus A. Zers. 224°. — *Tris-5-brom-4-oxy-3-methylphenylselenoniumbromid*, $C_{21}H_{18}O_3Br_3Se$. Aus dem Oxyd u. Br. Prismen aus A. Zers. 235°. Das amorphe Oxyd gibt mit Chlorwasser 5-Chlor-3-brom-o-kresol (F. 48°). — *Bis-4-oxy-3-methylphenylselenid*, $C_{14}H_{14}O_2Se$ (entsprechend III). Neben dem Selenoniumchlorid u. etwas 5-Chlor-o-kresol (F. 48°) aus $SeOCl_2$ u. o-Kresol. Gelbe Nadeln. F. 98—99°. Unl. in W., ll. in NaOH u. organ. Fl. Gibt beim Kochen mit konz. HJ Se u. 5-Jod-o-kresol (F. 72°). Konz. H_2SO_4 gibt Grünfärbung. — *Tris-4-oxy-5-methylphenylselenoniumchlorid*, $C_{21}H_{21}O_3ClSe$. Aus p-Kresol u. $SeOCl_2$ in Chlf. Krystalle mit $1C_2H_5OH$ aus A. Zers. 260—265°, unl. in W., l. in h. A. Konz. H_2SO_4 gibt beim Erwärmen eine olivgrüne, in tiefrot übergehende Färbung. Alkoh. $FeCl_3$ färbt schwach olivgrün. Das Oxyd $C_{12}H_{12}O_2Se_2$ ist amorph, Zers. 160°, gibt mit Bromwasser 3,5-Dibrom-p-kresol, mit reinem Br *Tris-3-brom-2-oxy-5-methylselenoniumbromid*, $C_{21}H_{18}O_3Br_3Se$, rötliche Prismen, Zers. 195°. — Neben dem Selenoniumchlorid entstehen aus p-Kresol u. $SeOCl_2$ *Bis-2-oxy-5-methylphenylselenid*, $C_{14}H_{14}O_2Se$ (F. 111°, unl. in W., ll. in organ. Mitteln, gibt mit H_2SO_4 grüne, beim Erwärmen rote, mit $FeCl_3$ grüne Färbung, mit HJ 3-Jod-p-kresol), *3-Chlor-p-kresol* (Kp.₇₆₀ 196°) u. *5-Chlor-4,4'-dioxy-3,3'-ditolyl*, $C_{14}H_{13}O_2Cl$ (Krystalle aus PAe., F. 129—130°). — *Tris-2,4-dioxyphenylselenoniumchlorid*, $C_{18}H_{15}O_6ClSe$. Aus Resorcin u. $SeOCl_2$ in Chlf. oder Lsg. Krystalle mit $1C_2H_5O$ aus Aceton. F. 206°. Die rötliche Lsg. in h. W. erstarrt beim Abkühlen gallertartig. Ll. in A., wl. in Aceton, Eg., unl. in Chlf., Bzl. Gibt mit $FeCl_3$ rötlich-purpurne, mit w. H_2SO_4

grüne Färbung. Wird durch Br völlig zers. — *Bis-2-oxy-1-naphthylselenid*, $C_{20}H_{14}O_2Se$. Aus β -Naphthol u. $SeOCl_2$ in Chlf. Prismen aus Aceton, F. 186°. Unl. in Chlf., Bzl., Ä., W., ll. in Aceton, wl. in h. A., Eg. Mit konz. H_2SO_4 grün. Als Nebenprod. entsteht *2-Chlor- β -naphthol* (F. 70°). — *Disalicylselenid* (*Bis-4-oxy-3-carboxyphenylselenid*) $C_{14}H_{10}O_6Se$. Aus Salicylsäure u. $SeOCl_2$. Gelblichweiße Blättchen aus wss. A. Zers. 272°. Ll. in A., Ä., Aceton, Eg., unl. in W., Chlf., Bzl. Mit H_2SO_4 grün, mit $FeCl_3$ in A. bläulichviolett. — Verss. mit *m-Kresol*, *α -Naphthol* u. *2-Oxy-3-naphthoesäure* liefern keine definierten Prodd. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3260—70. Dez. Teddington [Middlesex].)

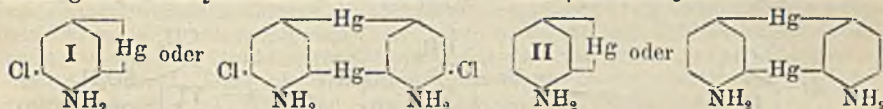
OSTERTAG.

Fr. Hein und **E. Markert**, *Über das Triphenylchrom, sowie zur Kenntnis des Tetraphenylchroms und Diäthylthalliums*. (Vgl. HEIN u. EISSNER, C. 1926. I. 2456.) *Triphenylchromjodid* $(C_6H_5)_3Cr \cdot J$, aus wss. Basenausüügen, die bei der Darst. des Pentaphenylchromhydroxyds abgefallen waren, durch Ausfällung von *Tetraphenylchromanthranilat* u. Fällung aus Chlf. + Ä.; F. 67° (Bad auf 65° vorgewärmt); sehr hyroskop. — Die Lsg. in fl. NH_3 , 0,1—0,2 g Salz auf ca. 30 ccm fl. NH_3 , ist orange-farben. Verhält sich bei der Elektrolyse ähnlich dem entsprechenden Tetrasalz u. gibt schon bei Anwendung niedriger Spannungen an der Kathode *Triphenylchrom* $(C_6H_5)_3Cr$ als amorphes, zum Abblättern neigendes Belag. Die Elektrolyse wurde in der früheren Apparatur mit kleinen Abänderungen vorgenommen. Zur Erzielung eines festhaftenden Nd. wurde die Elektrode mit dem Sandstrahlgebläse mattiert, ferner war ein Diaphragma nötig; bei Beginn der Elektrolyse Stromstärke nicht höher als 0,01 Amp., Spannung: mit 5—10 V begonnen, auf 220 V gesteigert, worauf die Stromstärke bald auf 1—2 Milliamp. abfiel; zur Einschränkung der Rk. des Triphenylchroms mit NH_3 wurde allgemein bei -60° bis -50° u. nicht zu lange elektrolisiert, ist sehr lichtempfindlich; ist braungelb, sehr unbeständig, spaltet bereits bei der Isolierung Diphenyl ab. Geht bei Luftzutritt in *Triphenylchromhydroxyd* über. Der quantitative Übergang in die Base wurde durch Titration festgestellt; enthält stets etwas NH_3 ; unter besonderen Verhältnissen scheint Amidbildung zu erfolgen. — Das Triphenylchrom entsteht auch rein chem. aus Triphenylchromjodid in fl. NH_3 + Na in fl. NH_3 als gelbbraune flockiger Nd. — Der Umstand, daß das Radikal, in dem das Cr nach der üblichen Ausdrucksweise nur 3-wertig auftritt, so leicht mit W. etc. in das Hydroxyd übergeht, in dem das Metall 4-wertig fungiert, läßt erkennen, daß zwischen der Valenzbetätigung des Cr hier u. dort ein grundlegender Unterschied bestehen muß; anscheinend wird das dadurch bedingt, daß die maßgeblichen Valenzelektronen z. T. anderen Gruppen als sonst entstammen u. daß insbesondere das nach spektroskop. Befinden beim Cr nur in einem Exemplar auftretende $4p$ -Elektron — Vff. bezeichnen es als das *Kaliumelektron* — noch nicht beansprucht u. die in der leichten Basenbildung sich offenbarende Alkalimetallähnlichkeit des Triphenylchroms verursacht. — Die Tri- u. Tetraphenylchromradikale u. die sich von ihnen ableitenden Basen u. Salze, sowie das Pentaphenylchromhydroxyd dürften wohl die ersten chem. Belege für die spektroskop. erkannte *Elektronenverteilung* sein. — Die Elektrolyse des *Pentaphenylchromhydroxyds* in fl. NH_3 (darin wl. mit schwach gelber Farbe) führte zum *Tetraphenylchrom*; wurde nie völlig frei von NH_3 erhalten; im Höchstfall wurde ca. $\frac{1}{3}$ Mol. der für $(C_6H_5)_4Cr$, NH_3 bzw. $(C_6H_5)_4Cr \cdot NH_2$ ber. Menge festgestellt, wenn die Elektrolyse bei genügend tiefer Temp. durchgeführt wurde; das NH_3 entweicht völlig beim Befeuchten bzw. bei Zugabe von A. — Das Tetraphenylchrom ist in Pyridin mit rotbrauner Farbe l.; die Lsg. sind, lichtgeschützt, unter N beständig; Mol.-Gew.-Best. nach RAST (C. 1921. IV. 1078) zeigte, daß es monomolar gel. vorlag. — Verss. bzgl. der Zers.-Spannung u. des kathod. Polarisationspotentials bei der Elektrolyse von Tetraphenylchromhydroxyd in CH_3OH (es wurde von sehr reinem Jodid, F. 178°, ausgegangen, das aus dem Anthranilat, F. 133°, gewonnen wurde) ergaben, daß dem Tetraphenylchrom keine metall. Eigg. zuerkannt werden können. Das Radikal scheidet sich auf dem Hg ab, ohne in dasselbe tiefer einzudringen u. Amalgame zu bilden; auch ließ die Abscheidung die charakterist. Leitfähigkeit der Metalle vermissen. Die Stromstärke sank von einem anfangs beträchtlichen Wert zu Beginn der Elektrolyse alsbald erheblich ab u. ging auf einen fast unmerklichen Betrag zurück. Die schlechte Leitfähigkeit war schon bei der Darst. zutage getreten. — Triphenylchrom erwies sich als ebenso schlechter Leiter. — Auch der Vergleich der Kathodenpotentialkurve mit den für Metalle typ. Kurven läßt erkennen, daß das Tetraphenylchrom nicht als ein besonders metallähnliches Radikal angesehen werden kann (vgl. Kurve im Original). — Die im Original näher erläuterten Momente deuten darauf hin, daß bei der Umsetzung des Tetraphenyl-

chroms zum entsprechenden Hydroxyd primär gar nicht $(C_6H_5)_4Cr$ -Ionen gebildet werden, vielmehr die Rk. auf rein chem. Wege etwa nach folgenden Schemata vor sich geht: $(C_6H_5)_4Cr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_4CrH \cdot OH$ bzw. $(C_6H_5)_4Cr + H \rightarrow (C_6H_5)_4Cr \cdot H$, ein Vorgang, der nicht die Umkehr der Entladungsrk. $(C_6H_5)_4Cr + (') \rightarrow (C_6H_5)_4Cr$ darstellt. Hierbei wird der H nicht im freien Zustand, sondern an das Basenmol. fixiert angeschrieben, gemäß der Beobachtung, daß bei der Rk. des $(C_6H_5)_4Cr$ mit H_2O ebenso wie bei der abnormen Salzbdg. des Pentaphenylchromhydroxyds nie Entw. von gasförmigem H festgestellt werden konnte. Auch führte die nächste Unters. der letztgenannten Rk. zu der Erkenntnis, daß die entstehenden Tetraphenylchromsalze tatsächlich mit atomarem H beladen sind. — Rein äußerlich läßt sich das Radikal gemäß obiger Formulierung als Basenanhydrid ähnlich dem NH_3 auffassen, doch ist der $(C_6H_5)_4Cr$ -Rest in seinen Eigg. durch jenen H nicht sonderlich beeinflusst; außerdem ist die W.-Addition an das Radikal nicht reversibel.

Versuche. *Dialkylthalliumradikale* darzustellen u. elektrochem. zu prüfen, war ergebnislos. — Aus *Diäthylthalliumhydroxyd*- bzw. *jodid*sgg. schied sich stets, auch bei tiefen Temp., bis -70° , in fl. NH_3 bzw. CH_3OH an Pt- u. Hg-Kathoden ausschließl. Tl ab. — Das Diäthylthalliumradikal muß sich also auch unter diesen günstigen Bedingungen momentan zers.: $(C_2H_5)_2Tl \rightarrow Tl + C_2H_4 + C_2H_6$ (bzw. C_4H_{10}). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2255—67. 7/11. 1928. Leipzig, Univ.) BUSCH.

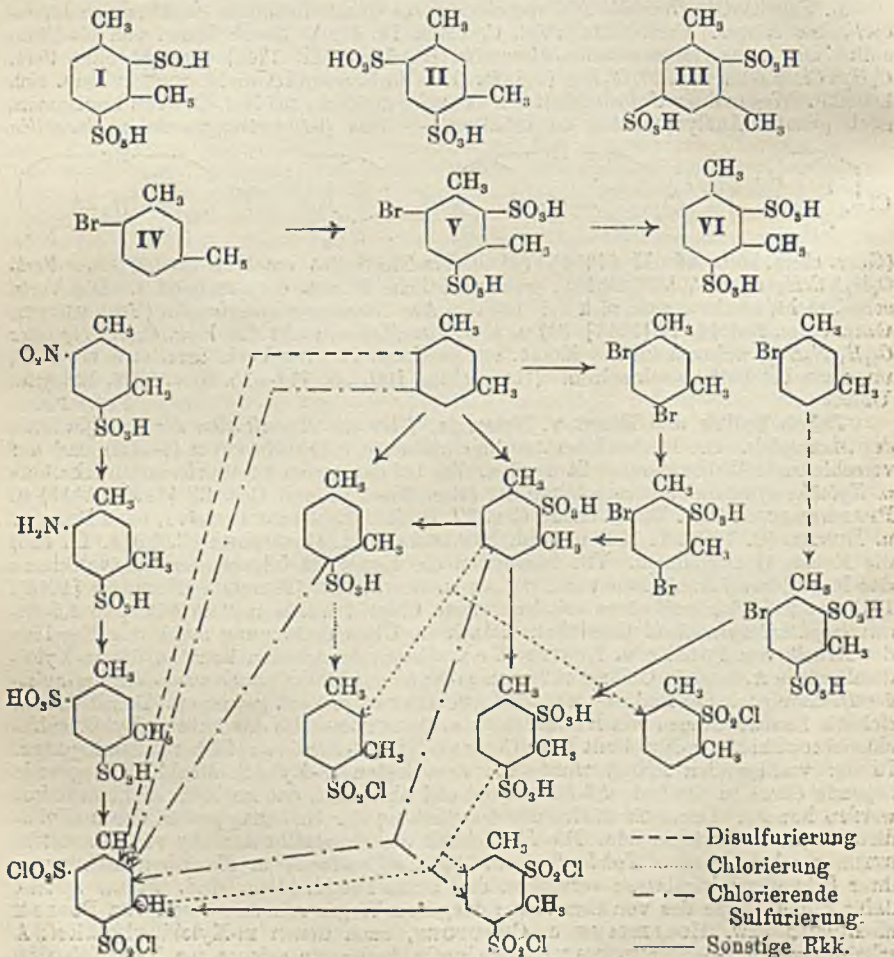
L. Vecchiotti, über die Bildung eines durch Quecksilberatome geschlossenen heterocyclischen Ringes. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1928. II. 442.) Durch Einw. von Na-Thiosulfat auf α -Diacetoxymercuri-o-chloranilin (C. 1925. II. 1742) entsteht eine Verb. C_6H_4NClHg oder $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ (vgl. I). Die Verb. schmilzt nicht, sondern zers. sich bei 200° . Wegen ihrer Unlöslichkeit war es weder möglich, das Mol.-Gew. zu bestimmen, noch genaue Analysenzahlen zu erhalten. — Aus β -Diacetoxymercuri-o-chloranilin



(Gazz. chim. Ital. 44. II [1914]. 34) u. Na-Thiosulfat entsteht analog eine Verb. C_6H_4NClHg oder $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$, wahrscheinliche Konst. entsprechend I. Die Verb. schm. nicht, sondern zers. sich bei 160° . — Aus *Diacetoxymercurianilin* (VECCHIOTTI, Gazz. chim. Ital. 44. II [1914]. 34) u. Na-Thiosulfat entsteht die Verb. C_6H_5NHg oder $C_{12}H_{10}N_2Hg_2$, wahrscheinliche Konst. entsprechend II. Die Verb. zers. sich bei 162° , um dann bei 184° zu schmelzen. (Gazz. chim. Ital. 58. 712—15. Nov. 1928. Bologna, Univ.) FIEDLER.

Jakob Pollak und Franz v. Meissner, über die Konstitution der Disulfosäuren des *Metaxylois*. Die in der Literatur beschriebenen 3 Disulfosäuren (I—III) sind auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Die bei den meisten Sulfurierungen erhaltene *m-Xyloidisulfosäure* soll nach WISCHIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 3113) u. PFANNENSTILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 888 [1894]) die Konst. I, nach POLLAK u. LUSTIG (C. 1924. I. 166) u. nach HOLLEMANN u. CHOUFOER (C. 1924. II. 632) die Konst. II zukommen. Vff. begründen die Konst. II folgendermaßen (vgl. hierzu das Reaktionsschema): Das von POLLAK u. SCHADLER (Monatsh. Chem. 39 [1918]. 131) aus *m-Xyloidisulfosäure* erhaltene feste Chlorid wurde mittels $SOCl_2$ in *4,6-Dichlorisophthalsäurechlorid* überführt. Damit in Übereinstimmung steht das Ergebnis der Arbeit von POLLAK u. LUSTIG (l. c.). Genannte Autoren konnten die *m-Xyloidisulfosäure* A, bzw. ihr Chlorid außer aus *m-Xylol* mit HSO_3Cl auch aus *6-Nitro-m-xylol-4-sulfosäure* nach der Red. mittels des LEUCKARTSchen Verf. gewinnen. Damit decken sich die Beobachtungen von HOLLEMANN u. CHOUFOER, die das feste *m-Xyloidisulfochlorid* sowohl aus *m-Xylol* mit HSO_3Cl als auch aus *4-Nitro-m-xylol* herstellen konnten. In der vorliegenden Arbeit wurde die dem festen *m-Xyloidisulfochlorid* zugrunde liegende Säure in das freie *4,6-Dibrom-m-xylol* überführt, das im Kern nicht bromiert werden konnte. Demnach dürfte die 4-6-Stellung der Sulfogruppen in der *m-Xyloidisulfosäure* A bewiesen sein. Die Ähnlichkeit der Kristallformen der von PFANNENSTILL beschriebenen *m-Xylol-4,6-* bzw. *-2,4-disulfochloride* u. die Übereinstimmung ihrer Schmelzpunkte lassen vermuten, daß beide Prodd. ident. sind. Ferner spricht dafür die Analogie des von ihm eingeschlagenen Weges mit den Verff. von POLLAK u. LUSTIG bzw. HOLLEMANN u. CHOUFOER, nach denen *m-Xyloidisulfochlorid* A erhalten wurde. — PFANNENSTILL beschreibt ferner ein schwer zur Krystallisation

zu bringendes *m*-Xyloldisulfochlorid vom F. 85° (Amid 230°), dem er die Konst. III zuerteilt. Dieses Disulfochlorid hat nach Ansicht der Vff. Konst. I. Auch HOLLMANN u. CHOUPOER erhielten ein fl. Disulfochlorid (Amid 220°). Vff. erhielten nun bei der Einw. von HSO_3Cl auf das *Na*-Salz der reinen *m*-Xylol-2-sulfosäure in geringen Mengen ebenfalls ein fl. *m*-Xyloldisulfochlorid (Konst. I) neben dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid (Konst. II). Die schon von MOODY (Chem. News 58. 21 [1888]) beobachtete Umlagerung der *m*-Xylol-2-sulfosäure in die *m*-Xylol-4-sulfosäure konnte dadurch bestätigt werden, daß die aus reinem *m*-Xylol-2-sulfamid durch Verseifung erhaltene Säure bei neuerlichem Chlorieren u. Amidieren neben dem 2- auch das 4-Sulfamid lieferte. Bei der PFANNENSTILLSchen Rk. (chlorierende Sulfurierung bei 140°) erleidet der größere Teil der *m*-Xylol-2-sulfosäure bei der hohen Temp. Umwandlung in die *m*-Xylol-4-sulfosäure u. somit entsteht neben dem festen *m*-Xylol-2,4-disulfochlorid das ölige *m*-Xylol-2,4-disulfochlorid. Daß dem letztgenannten Chlorid tatsächlich diese Konst. zukommt, ergibt sich aus der von Vff. durchgeführten Umsetzung der ihm zugrunde liegenden Säure mit Brom in das fl. 2,4-Dibrom-*m*-xylol. Der von PFANNENSTILL bei der Einw. von HSO_3Cl auf *m*-Xylol-2-sulfosäure als Nebenprod. erhaltenen Disulfosäure B kommt somit Formel I zu. Mit dieser Annahme im Einklang steht die Beobachtung, daß die aus reinem *m*-Xylol-2,4-disulfamid (F. 223—224°) durch Verseifen dargestellte *m*-Xylol-2,4-disulfosäure beim Chlorieren beide isomeren Disulfo-

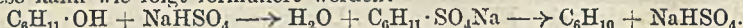


chloride ergab. — Was nun die Bldg. der *m*-Xyloldisulfosäure A nach der WISCHINSCHEN Rk. anbelangt, so gelten dafür folgende Überlegungen: Bei dieser Rk. (IV—VI) entsteht wahrscheinlich in Übereinstimmung mit WISCHINS ANNAHME die *m*-Xylol-2,4-disulfosäure (VI); das von ihm zur Charakterisierung dargestellte Amid kommt jedoch bereits der durch Umlagerung entstandenen *m*-Xylol-4,6-disulfosäure zu. Eine Stütze für diese Annahme erblicken Vff. darin, daß bei der Chlorierung der nach WISCHIN bereiteten *m*-Xyloldisulfosäure neben dem bereits von WISCHIN erhaltenen festen 4,6-Disulfochlorid auch das ölige 2,4-Disulfochlorid gefaßt werden konnte, dessen Identität mit dem aus der *m*-Xylol-2-sulfosäure erhaltenen Disulfochlorid durch den Mischschmelzpunkt der Amide festgestellt werden konnte.

Versuche. *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid, aus *m*-Xylol oder aus dem *Na*-Salz der *m*-Xylol-4-sulfosäure durch Erhitzen mit der 7-fachen Menge HSO_3Cl auf 150 bis 160°, Krystalle aus Bzn., F. 127—128°. *m*-Xylol-4-sulfosäureamid, F. 134—136°, aus *m*-Xylol mit rauchender 50%ig. H_2SO_4 , Chlorierung der Disulfosäure u. Überführung des neben dem festen Disulfochlorid erhaltenen lichtbraunen Öls in das Amid. Verss., *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid umzulagern durch Erhitzen auf 110°, Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° oder mit PCl_5 auf 130° fielen negativ aus. — 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{ClBr}_2\text{S}$, aus *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid mit überschüssigem Brom u. einigen Kryställchen Jod in Ä. bei Zimmertemp., Krystalle aus Bzn., F. 107°. Wofern bei dieser Rk. nicht eine Eliminierung u. Umlagerung eingetreten ist, kann die Bldg. von 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid nur aus einer Verunreinigung des *m*-Xylol-4,6-disulfochlorids mit *m*-Xylol-2-sulfochlorid erklärt werden. Das zwecks Verseifung mit verd. A. zur Trockne eingedampfte *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid ergab mit Brom in verd. HCl (1:1) bei 60° 4,6-Dibrom-*m*-xylol, Krystalle aus A., F. 70°. — *m*-Xylol-4-sulfosäureamid, aus reinem *m*-Xylol mit der gleichen Menge reiner H_2SO_4 bei Zimmertemp. nach POLLAK u. LUSTIG, F. 137°. Daneben entstand ein Amid, dessen anfänglicher F. ca. 95° durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf 111—112° gesteigert werden konnte u. das auf Grund seiner Identität mit dem aus reiner *m*-Xylol-2-sulfosäure erhaltenen Amid (s. u.) als *m*-Xylol-2-sulfosäureamid anzusprechen ist. *m*-Xylol-2-sulfosäure, aus *m*-Xylol über 4,6-Dibrom-*m*-xylol, 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure (Chlorid, Krystalle aus Ä.-Bzn., F. 107°) u. Entbromierung nach JACOBSEN u. WEINBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11 [1878]. 1534). *m*-Xylol-2-sulfosäureamid, F. 112 bis 113°. [Ident. mit dem bei der Rk. nach POLLAK u. LUSTIG (l. c.) als Nebenprod. erhaltenen Amid (s. o.)]. In den Mutterlaugen wurden geringe Mengen eines zweiten Amids (Krystalle aus A., F. 136°) gefunden, daß als *m*-Xylol-4-sulfosäureamid erkannt wurde. Demnach hat sich das *Na*-Salz der *m*-Xylol-2-sulfosäure bei der Behandlung mit PCl_5 teilweise in das Isomere umgelagert. — *m*-Xylol-2,4-disulfosäure: Beim 4-std. Erhitzen des *Na*-Salzes der *m*-Xylol-2-sulfosäure mit HSO_3Cl auf 80—90° konnten zwei Chloride isoliert werden, ein bräunlich gefärbtes festes (*m*-Xylol-4,6-disulfochlorid, F. 128°) u. ein fl. rötlichbraunes. Da es nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurde es in das entsprechende Amid überführt. Es wurde als *m*-Xylol-2,4-disulfamid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, Nadeln aus verd. NH_4OH , F. 223—224°, erkannt. (Ident. mit dem bei der WISCHINSCHEN Rk. (s. u.) als Nebenprod. erhaltenen *m*-Xyloldisulfamid vom F. 221—223°.) Um die Konst. des fl. Disulfochlorids festzustellen, wurde es zunächst mit verd. A. zur Trockne verdampft, dann in verd. HCl (1:1) bei 40—60° bromiert u. danach die Temp. auf 70—80° erhöht. Das nach Aufarbeitung gewonnene braune ölige Prod. ging bei 267—269° über; der Kp. stimmt mit dem des von JACOBSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 2825) beschriebenen 2,4-Dibrom-*m*-xylols überein. Erhitzen des *m*-xylol-2-sulfosäuren Na mit HSO_3Cl auf 150—160° ergab nur *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid vom F. 127°, demnach ist bei der höheren Temp. das fl. Chlorid in das feste umgewandelt worden. Die Annahme besteht zu Recht, denn als das aus dem fl. Disulfochlorid dargestellte Amid vom F. 223—224° verseift u. das so gewonnene K-Salz mit PCl_5 chloriert wurde, fanden sich nach der Aufarbeitung neben dem Öl erhebliche Mengen von *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid (Krystalle aus Bzn., F. 127°). — 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfochlorid, Krystalle aus Bzn., F. 159° (WISCHIN, F. 160°) aus der entsprechenden Säure, die ihrerseits aus 6-Brom-*m*-xylol (Kp. 204—208°) mit rauchender 50%ig. H_2SO_4 bei 100° dargestellt wurde. Das *Na*-Salz der 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure wurde mit konz. HCl 5 Stdn. auf 150—160° erhitzt u. lieferte ein schwach bräunliches, stark schleimhautreizendes Öl, Kp. 203—208°. Das erhaltene 4-Brom-*m*-xylol wurde nach WEINBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11 [1878]. 1062) in 4-Brom-*m*-xylol-6-sulfochlorid vom F. 58—60° (WEINBERG 61°) übergeführt. —

Red. des 6-brom-m-xylo-2,4-disulfosauren Na nach WISCHIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 3113) u. Behandlung der erhaltenen m-Xyloldisulfosäure mit PCl_5 ergab nach der Aufarbeitung eine Krystallmasse, die von einem lichtbraunen Öl verunreinigt war. Das Öl wurde in das Amid überführt u. erwies sich als ident. mit dem aus m-xylo-2-sulfosaurem Na als Nebenprod. gewonnenen Amid (s. o.). Die überwiegende Menge des m-Xyloldisulfochlorids stellte nach dem Umkrystallisieren aus CS_2 u. Bzn. reines m-Xylo-4,6-disulfochlorid vom F. 128° dar. (Monatsh. Chem. 50. 237—50. Okt. 1928. Wien, Univ.)

Jean-Baptiste Senderens, *Katalytische Dehydratisierung der Alkohole durch die Alkalibisulfate*. (Vgl. C. 1926. I. 3038 u. frühere Arbeiten.) Es war zu erwarten, daß die *Alkalibisulfate* gegenüber Alkoholen eine ähnliche katalyt. Wrkg. besitzen würden wie H_2SO_4 . Vf. hat vor längerer Zeit beobachtet, daß Glycerin schon durch $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes an KHSO_4 in Acrolein übergeführt wird. Das KHSO_4 läßt sich durch NaHSO_4 (krystallisiert oder geschm.) ersetzen. Diese katalyt. Wrkg. erstreckt sich auch auf Alkohole der verschiedenen Reihen. Kocht man 100 g *Cyclohexanol* mit 8—10 g NaHSO_4 , so gehen in $\frac{1}{2}$ Stdn. $82\frac{1}{2}\%$ *Cyclohexen* (Kp. $83\text{—}84^\circ$) über, welches sich über dem abgespaltenen W. ansammelt. Der Rest ist unverändertes *Cyclohexanol* (teils im Rückstand, teils im Destillat), so daß die Rk. quantitativ verläuft. Diese kann wie folgt formuliert werden:



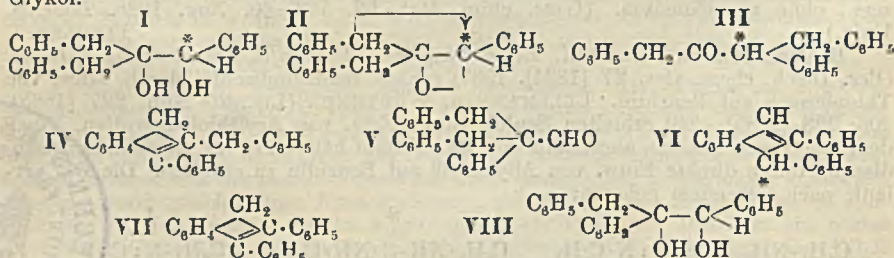
Mit KHSO_4 verläuft die Rk. langsamer, u. es verbleibt ein beträchtlicher, bis 245° sd. Rückstand; es hat sich also *Dicyclohexen* gebildet (dieses vgl. SENDERENS u. ABOULENC, C. 1927. I. 272). Auch mit nur 2 g NaHSO_4 verläuft die Rk. sehr langsam, weil die Bisulfate in den Cyclanolen unl. sind u. ihre katalyt. Wrkg. nur an den Berührungsstellen ausüben. Die Homologen des *Cyclohexanols* werden in der gleichen Weise u. mit gleich guten Ausbeuten dehydratisiert. — Die verschiedene Aktivität der beiden Bisulfate ist auf ihre ungleiche Bindungsfähigkeit für W. zurückzuführen, wie ein einfacher Vers. zeigte. Unter einer Glocke über W. stehend, hatten 2,5 g geschm. NaHSO_4 in 4 Tagen 2,1 g, KHSO_4 dagegen nur 0,36 g aufgenommen. Das NaHSO_4 war ganz verflüssigt, das KHSO_4 nach 10 Tagen noch fest. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1102—05. 10/12. 1928.)

LINDENBAUM.

Karl Josephson, *Monoacylderivate der Chinasäure*. III. *Synthese der 4-[p-Oxybenzoyl]-chinasäure*. (II. vgl. C. 1928. I. 2941.) Die Darst. genannter Säure ist KARRER u. LINK (C. 1928. I. 682) nicht gelungen. Vf. ist mittels des in der 2. Mitt. angegebenen Verf. zum Ziel gelangt, denn als er das von obigen Autoren beschriebene 4-[p-Acetoxybenzoyl]-acetonchinid der sauren Verseifung unter bestimmten Bedingungen unterwarf, entstand unter gleichzeitiger Entacetylierung, Abspaltung des Acetonrestes u. Aufspaltung des Lactonringes direkt 4-[p-Oxybenzoyl]-chinasäure. Diese ist ein echtes Depsid der Chinasäure mit deutlichen, obwohl schwachen Gerbstoffeigg. Das CO_2H läßt sich wegen des phenol. OH nicht mit Phenolphthalein, wohl aber mit Dibromthymolsulfophthalein glatt titrieren; mit Nitramin wird auch das phenol. OH titriert, so daß in diesem Falle genau das halbe Äquivalentgewicht gefunden wird. Die Konst. der Säure folgt aus der Reacetonisierung zum 4-[p-Oxybenzoyl]-acetonchinid, für welches Vf. einen höheren F. als KARRER u. LINK fand, u. aus der Acetylierung dieser Verb. zu einem mit dem Ausgangsmaterial ident. Prod.

Versuche. 4-[p-Acetoxybenzoyl]-acetonchinid, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Darst. verbessert. Lsg. von Acetonchinid, p-Acetoxybenzoylchlorid [Kp.₁₅ $150\text{—}152^\circ$ (korr.)] u. Pyridin in Chlf. 3 Tage stehen lassen, mit verd. H_2SO_4 u. W. schütteln usw. Nadeln aus h. Aceton + w. W., F. $166\text{—}167^\circ$ (korr.), $[\alpha]^{20}_{\text{Hg}}$ gelb = $+11,9^\circ$ in Chlf. — 4-[p-Oxybenzoyl]-chinasäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$. 2 g des vorigen mit 15 ccm Aceton u. 5 ccm 4-n. HCl unter Rückfluß im W.-Bad von $65\text{—}70^\circ$ erst 30 Min. u. nach Zusatz weiterer 5 ccm 4-n. HCl noch 2 Stdn. erwärmen, im Vakuum stark einengen, unter 1 mm über KOH stehen lassen, glasiges Prod. mit h. Essigester behandeln, Lsg. mit PAe. fällen, dies wiederholen, Pulver in w. W. lösen, im Vakuum verdampfen. Erst glasig, dann weißes Pulver, F. $108\text{—}112^\circ$, $[\alpha]^{20}_{\text{Hg}}$ gelb = $-9,4^\circ$ in W., l. in W. nach geringer Quellung, A., Aceton, h. Essigester, swl. in PAe. $4\frac{1}{2}\%$ ig. wss. Lsg. gibt mit $1\frac{1}{2}\%$ ig. Leimlsg. geringe, in Ggw. von NaCl starke Trübung, mit Brucin- oder Chininacetat keinen Nd. — 4-[p-Oxybenzoyl]-acetonchinid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Vorige Säure in $1\frac{1}{2}\%$ HCl-Gas enthaltendem, trockenem Aceton 2 Tage stehen lassen, mit Aceton verd., mit PbCO_3 , dann Ag_2CO_3 schütteln, im Vakuum verdampfen, in Aceton lösen, wenig W. zufügen, teilweise verdunsten lassen. Krystalle aus 50% ig. A., F. $191\text{—}192^\circ$ (korr.). Liefert mit Acet-

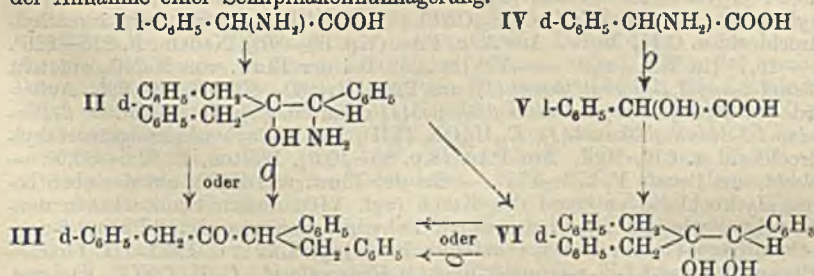
asymm. C in III erstens ein C_6H_5 u. zweitens ein in Nachbarschaft eines CO befindliches H-Atom trägt, so ist die opt.-akt. Form leicht racemisierbar, z. B. durch eine Spur alkoh. Alkali oder konz. H_2SO_4 . Daher entsteht auch, wenn man I mit konz. H_2SO_4 dehydratisiert, nur racem. III; wahrscheinlich geht das zuerst gebildete d-Keton in den Schwefelsäureester des Enols über, der dann inakt. Keton liefert. — Als Nebenprod. der Dehydratisierung von I entsteht das Indenderiv. IV, gebildet durch Abspaltung von $2H_2O$. — Vff. besprechen sodann ausführlich die von den verschiedenen Autoren (besonders TIFFENEAU, ORÉCHOW, LÉVY u. Mitarbeitern) für die Bldg. von Ketonen aus trisubstituierten Glykolen angenommenen Rk.-Mechanismen. Als wichtigster Punkt geht daraus hervor, daß die Semipinakolinumlagerung eine unzweifelhaft eintretende Rk. ist u. trisubstituierte Acetaldehyde nicht als Zwischenprodd. anzusehen sind, obwohl sie zu Ketonen isomerisiert werden können. Die Erhaltung der opt. Aktivität bei der Dehydratisierung von opt.-akt. I zu III ist nun — ebenso wie das in der 1. Mitt. beschriebene Beispiel — ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Auffassung. Denn wenn sich I zuerst zum Aldehyd V dehydratisieren würde, so könnte unmöglich ein opt.-akt. III resultieren, da V keinen asymm. C mehr besitzt. — Diese Fälle von Erhaltung der opt. Aktivität besitzen eine Parallele in der Eliminierung des NH_2 aus opt.-akt. Aminoalkoholen (C. 1926. II. 399). Einen andersartigen Fall vgl. JONES u. WALLIS (C. 1926. I. 2575). — Von den beiden bekannten *Diphenylindenen* VI u. VII (vgl. ORÉCHOW u. GRINBERG, C. 1921. I. 405; ferner ORÉCHOW u. TIFFENEAU, C. 1922. III. 49) besitzt VI ein asymm. C-Atom. Um zu einer opt.-akt. Form zu gelangen, haben Vff. *l-Benzylhydrobenzoin* (VIII) mit $CH_2 \cdot COCl$ dehydratisiert, erhielten aber nur *rac.* VI. Die opt. Aktivität blieb also in diesem Falle nicht erhalten. Da VII durch sd. $CH_2 \cdot COCl$ nicht verändert wird, kann es als Zwischenprod. nicht angenommen werden. — Es wird noch folgendes bemerkt: *l*-Benzoin liefert mit Benzyl-MgCl linksdrehendes VIII, dagegen *l*-Mandelsäureester mit demselben Agens rechtsdrehendes I u. auch mit C_6H_5MgBr ein rechtsdrehendes Glykol.



Versuche. [Die Präfixe d u. l geben nur die Drehungsrichtung, nicht die Konfiguration an.] — *d*-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyläthanol-(I) oder *d*- α,α -Dibenzyl- β -phenyläthylenglykol, $C_{20}H_{22}O_2$ (I). Durch 5-std. Kochen von *l*-Mandelsäureäthylester mit 5 Moll. Benzyl-MgCl-Lsg. Nadelrosetten aus Lgh.-Bzl., dann Bzl., F. 136—137°, $[\alpha]_D^{24} = +80,3^\circ$ in A., $[\alpha]_D^{28} = +62,3^\circ$ in Chlf., $[\alpha]_D^{20} = +96,3^\circ$ in Aceton. Mit konz. H_2SO_4 orangegelb, nach einiger Zeit gelblichgrün. Für *rac.* I (aus *rac.* Mandelsäureester) fanden Vff. F. 116—117° wie BETTZICHE u. EHRlich (C. 1926. II. 3045). — *rac.* α,γ -Diphenyl- γ -benzylacetone (III). Voriges (*d*- oder *rac.* Form) in konz. H_2SO_4 cintragen, nach 3 Stdn. auf Eis gießen, Prod. mit Ä. ausziehen. Nadeln aus Lg., F. 74,5 bis 75,5° (vgl. TIFFENEAU u. LEVY, C. 1926. II. 754; ferner BETTZICHE u. EHRlich. l. c.). — *d*- α,γ -Diphenyl- γ -benzylacetone, $C_{22}H_{20}O$ (III). 55 g d-I mit 540 g konz. H_2SO_4 u. 400 cem W. 3 Stdn. kochen, Prod. mit Ä. ausziehen, aus PAe. umkristallisieren, harte Massen (IV) u. Nadeln mechan. trennen, letztere bis zur opt. Reinheit (ca. 200-mal) aus PAe. umkristallisieren. Seidige Nadeln, F. 77—78°, $[\alpha]_D^{20} = +284^\circ$ in Bzl., $[\alpha]_D^{16} = +268^\circ$ in Chlf. (Werte für andere Wellenlängen im Original). — 2-Benzyl-3-phenylindene, $C_{22}H_{18}$ (IV). Obigo harte Massen liefern aus PAe., dann A. Nadeln, F. 100—102°, offenbar ident. mit dem von BETTZICHE u. EHRlich (l. c.) beschriebenen KW-stoff. Bei mehrfachem Umkristallisieren aus A. sinkt der F. infolge Isomerisierung auf 95—96°. — Eine 1,1%ig. Lsg. von d-III wurde durch 4 Tropfen 0,45-n. alkoh. KOH bei 15° in ca. 100 Stdn. racemisiert. Durch konz. H_2SO_4 erfolgte Racemisierung in 4 Stdn. Anschließend wurde auch *d*-Methyldeoxybenzoin (dieses vgl. C. 1926. II. 399) mit konz. H_2SO_4 racemisiert. Das *rac.* Keton. aus PAe., F. 50—51°.

war ident. mit dem von MC KENZIE u. WILLS (C. 1925. I. 1595) beschriebenen. — *l*-1,2-Diphenyl-2-oxy-1-benzyläthanol-(1) oder *l*-Benzylhydrobenzoin, $C_{21}H_{20}O_2$ (VIII). Aus *l*-Mandelsäureamid u. C_6H_5MgBr dargestelltes *l*-Benzoin mit 5 Moll. Benzyl-MgCl-Lsg. 4 Stdn. kochen, Prod. aus PAe. umkrystallisieren. Nadelrosetten aus Bzl., F. 183 bis 184,5°, $[\alpha]_D^{20} = -80^\circ$ in Chlf., -26° in Aceton (Werte für andere Wellenlängen im Original). Mit konz. H_2SO_4 orangegeb. — *rac*. 1,2-Diphenylinden (VI). Aus vorigem in sd. $CH_3 \cdot COCl$ (15 Stdn.). Nadeln aus Bzl., F. 176—177°, ident. mit einem Präparat aus *rac*. VIII. Mit konz. H_2SO_4 tiefblau, beim Stehen grünlichblau. Wird durch sd. alkoh. KOH isomerisiert zu 2,3-Diphenylinden (VII), Prismen aus A., F. 107—108°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 272—84. 9/1. Dundee, St. Andrews-Univ.) LINDENBAUM.

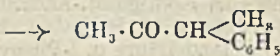
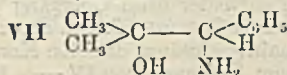
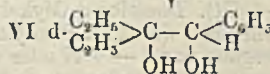
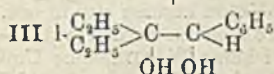
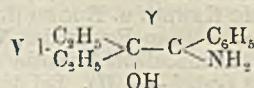
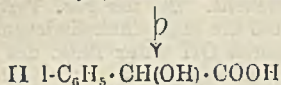
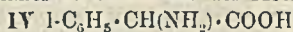
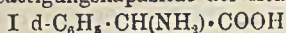
Alex. McKenzie und Arthur Kelman Mills, Elimination der Aminogruppe aus tertiären Aminoalkoholen. V. Mitt. Semipinakolindesaminierung und Waldensche Umkehrung. (IV. vgl. C. 1927. I. 2906.) Die von MC KENZIE u. ROGER als Semipinakolindesaminierung bezeichnete Rk. (vgl. vorst. Ref.), die zur Darst. opt.-akt. Ketone geeignet ist, wird auf weitere Fälle ausgedehnt. Die Desaminierung des *d*-2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1) (II) wird untersucht. Bei der *rac*. Verb. wurde bereits von MC KENZIE u. ROGER (l. c.) gezeigt, daß die Semipinakolindesaminierung begleitet ist von einem Ersatz der NH_2 -Gruppe durch OH unter Bldg. des Glykols. Der opt.-akt. Aminoalkohol wurde aus *l*-Phenylaminoessigsäure dargestellt u. war rechtsdrehend (vgl. I \rightarrow II). Bei der Desaminierung ergab er ein Gemisch von *d*- α , γ -Diphenyl- γ -benzylaceton (III) u. *d*-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyläthanol-(1) (VI). Die Verbb. waren ident. mit den in vorst. Ref. auf andere Weise dargestellten (vgl. V \rightarrow VI \rightarrow III). Dasselbe d-Glykol u. dasselbe d-Keton können also in opt. reinem Zustand sowohl aus *l*- wie aus *d*-Phenylaminoessigsäure erhalten werden (vgl. I \rightarrow VI). Da beim Übergang von I \rightarrow II oder von V \rightarrow VI keine WALDENSche Umkehrung möglich ist, muß eine Konfigur.-Änderung entweder beim Übergang von IV \rightarrow V oder von II \rightarrow VI stattgefunden haben. Da nach CLOUGH (Journ. chem. Soc., London 113 [1918]. 526) *l*-Mandelsäure u. *l*-Phenylaminoessigsäure dieselbe Konfiguration besitzen, tritt die WALDENSche Umkehrung beim Übergang von IV \rightarrow V ein. Bei den Übergängen von II \rightarrow III u. von VI \rightarrow III erfolgt WALDENSche Umkehrung entweder in beiden Fällen oder in keinem. Der Übergang von II \rightarrow III spricht zugunsten der Annahme einer Semipinakolinumlagerung.



Versuche. *d*-2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1), $C_{22}H_{23}ON$ (II), aus *l*-Phenylaminoessigsäureäthylesterhydrochlorid (analog I) u. Benzylmagnesiumchlorid. Aus A. Prismen, F. 144—145°. $[\alpha]_D^{17} = +59,2^\circ$ (in Chlf.). — Bei der Einw. von HNO_2 auf *d*-2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(1) entstehen 2 Verbb.: A) *d*- α , γ -Diphenyl- γ -benzylaceton (III), aus PAe. (Kp. 40—60°), rosettenförmige Nadeln, F. 77,5 bis 78°. $[\alpha]_D^{16} = +283^\circ$ (in Bzl.) (vgl. vorst. Ref.). B) *d*-2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzyläthanol-(1) (VI), aus PAe. (Kp. 80—100°) u. A. Prismen, F. 136—137°. $[\alpha]_D^{16} = +81^\circ$ (in A.) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 279.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 284—88. 9/1. Dundee, St. Andrews Univ.) FIEDLER.

Alex. McKenzie und Mary Stephen Lesslie, Elimination der Aminogruppe aus tertiären Aminoalkoholen. VI. Mitt. Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aminoalkohole aus 1-Phenylaminoessigsäure. (V. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Hydrochlorid des *l*-Phenylaminoessigsäureäthylesters (analog IV) u. Äthyl-MgBr entsteht *l*-2-Phenyl-2-amino-1,1-diäthyläthanol-(1) (V) u. aus diesem durch Einw. von HNO_2 das entsprechende *d*-Glykol (VI). Bei der Rk. fand nebenbei beträchtliche Racemisation statt. Es besteht also ein Unterschied im Verh. von HNO_2 gegen den opt.-akt. Diäthylaminoalkohol (V) u. den akt. Dibenzylaminoalkohol wie aus dem Schema in dem vorst. Ref.

zu ersehen ist, denn es findet keine WALDENSche Umkehrung statt, wenn HNO_2 auf den Dibenzylaminoalkohol einwirkt. Vff. nehmen an, daß dies verschiedene Verh. mit der Sättigungskapazität der entsprechenden Gruppen zusammenhängt. Bei der geringen Sättigungskapazität der C_6H_5 -Gruppe ist die OH-Gruppe fest an das C-Atom gebunden u. unterdrückt die Tendenz zur Semipinakolinumlagerung. Beim Dimethylaminoalkohol tritt tatsächlich wegen der großen Sättigungskapazität der CH_3 -Gruppe Semipinakolindesaminierung ein (vgl. VII). Bei der Desaminierung des Dibenzylaminoalkohols entsteht ein Gemisch von Keton u. Glykol, so daß anzunehmen ist, daß die Benzylgruppe einen doppelten Einfluß ausübt, teils ihrem aliph., teils ihrem arom. Charakter gemäß. Bei der Einw. von HNO_2 auf *2-Phenyl-2-amino-1,1-di-n-propyläthanol-(1)* wurde nur das entsprechende Glykol isoliert. Dies war hier nicht zu erwarten, da die Sättigungskapazität der *n*-Propylgruppe nur wenig geringer ist als die der Methylgruppe. Es scheint in diesem besonderen Falle die *n*-Propylgruppe in ihrer Sättigungskapazität der Athylgruppe näher zu stehen als der Methylgruppe.



Versuche. *l-2-Phenyl-2-oxy-1,1-diäthyläthanol-(1)*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (III), aus *l*-Mandelsäureäthylester u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$. Aus PAc. (Kp. 60—80°). Nadeln, F. 48—48,5°. $[\alpha]_D = -26^\circ$ (in A.), $[\alpha]_D = -32^\circ$ (in Aceton). — *l-2-Phenyl-2-amino-1,1-diäthyläthanol-(1)-hydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONCl}$ (V), aus *l*-Phenylaminoessigsäureäthylesterhydrochlorid u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$. Aus A. u. PAc. (Kp. 60—80°), Nadeln, F. 225—226°. $[\alpha]_D^{17} = -28,7^\circ$ (in W.), $[\alpha]_D^{18} = -17^\circ$ (in A.). Bei der Einw. von NaNO_2 entsteht *rac. 2-Phenyl-2-oxy-1,1-diäthyläthanol-(1)*, aus PAc. (Kp. 60—80°), F. 88—89°. Außerdem wurde *d-2-Phenyl-2-oxy-1,1-diäthyläthanol-(1)* erhalten. $[\alpha]_D = +0,25^\circ$. — *2-Phenyl-2-amino-1,1-dimethyläthanol-(1)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ (VII), aus Phenylaminoessigsäureäthylesterhydrochlorid u. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$. Aus PAc. (Kp. 80—100°), Platten, F. 82,5—83,5°. — *Hydrochlorid*, aus Benzol F. 173—175°. — Bei der Einw. von HNO_2 auf das eben beschriebene Hydrochlorid entstand das Keton (vgl. VII), dessen Semicarbazon denselben F. zeigte, wie das Deriv. des durch Dehydratation aus *rac. 2-Phenyl-2-oxy-1,1-dimethyläthanol-(1)* mit H_2SO_4 erhaltenen Prod. (vgl. LEVY, C. 1921. III. 1465. — *rac. 2-Phenyl-2-amino-1,1-di-n-propyläthanol-(1)-Hydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONCl}$, aus *rac. Phenylaminoessigsäureäthylester-Hydrochlorid* u. *n*-Propyl-MgBr. Aus Aceton u. PAc. Nadeln, F. 210—212°. Bei der Einw. von HNO_2 entsteht *rac. 2-Phenyl-2-oxy-1,1-di-n-propyläthanol-(1)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus Bzl. u. PAc. Nadeln, F. 100—101° (vgl. TIFFENEAU u. LEVY, C. 1924. I. 2246). — *d-2-Phenyl-2-oxy-1,1-di-n-propyläthanol-(1)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$, aus *d*-Mandelsäureäthylester u. *n*-Propyl-MgBr. Aus PAc. (Kp. 60—80°) Platten, F. 67—68°. $[\alpha]_D^{20} = +26,4^\circ$. — *l-2-Phenyl-2-amino-1,1-di-n-propyläthanol-(1)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}$, aus *l*-Phenylaminoessigsäureäthylester-Hydrochlorid u. *n*-Propyl-MgBr. Aus Bzl. u. PAc. Büschel rechtwinkliger Nadeln, F. 120—121°. $[\alpha]_D^{18} = -93,4^\circ$ (in A.). Bei der Einw. von HNO_2 entstand das bei 99—101° schmelzende *rac. Glykol* u. das *d-Glykol* vom F. 66—68°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 288—95. 9/1. Dundee, St. Andrews Univ. u. London, Bedford College.)

FIEDLER.

Ernest Vere Bell und George Macdonald Bennett, *Stereoisomerie von Disulfoxyden und verwandten Substanzen*. III. *Einige Paare von aromatischen Disulfoxyden*. (II. vgl. C. 1928. I. 1531.) Es wurden einige neue Paare von stereoisomeren Disulfoxyden dargestellt. Einige Disulfoxyde der Literatur erwiesen sich als Gemische von 2 Formen; bei anderen zeigte sich, daß nur die *wl.* α -Form bekannt war. Die beschriebenen Disulfoxyde werden leicht zu den Disulfiden reduziert, Sulfostruktur

scheint hiernach ausgeschlossen. Krystallisierte Bromide oder Hydrochloride ließen sich nicht darstellen.

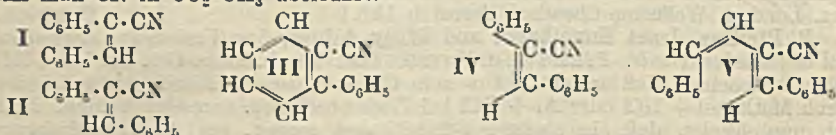
Versuche. *symm. Diphenylthioläthan*, $C_{14}H_{14}S_2$. Aus Thiophenol u. Äthylbromid mit KOH in A. Tafeln aus A., F. 69°. Analog mit p-Thiokresol *symm. Di-p-tolythioläthan*, $C_{16}H_{18}S_2$, Tafeln aus A., F. 81°. — Darst. der Disulfoxyde durch Oxydation mit 25%_{ig}. H_2O_2 in Eg. — *Disulfoxyde aus symm. Diphenylthioläthan*, $C_{14}H_{14}O_2S_2$: α -Verb. Tafeln aus A., F. 166° (Zers.), β -Verb., Nadeln aus A., F. 123° (Zers.), leichter l. als die α -Verb. — *Disulfoxyde aus Di-p-tolythioläthan*, $C_{16}H_{18}O_2S_2$: α -Verb. Tafeln aus A. F. 173—174° (Zers.), β -Verb. Nadeln aus A., F. 126—127° (Zers.) — *Disulfoxyde aus symm. Dibenzylthioläthan*, $C_{18}H_{18}O_2S_2$: α -Verb. Tafeln aus A. oder 50%_{ig}. Essigsäure, Prismen aus Xylol. F. 209°. β -Verb. Nadeln aus Xylol oder Amylalkohol. F. 192°. Das Disulfoxyd von FROMM, BENZINGER u. SCHÄFER (LIEBIGS Ann. 394 [1912]. 325) hatte F. 198°. — *Disulfoxyde aus 1,3-Dimethylthiobenzol*, $C_8H_{10}O_2S_2$: α -Verb. Tafeln aus Bzl., F. 147°. β -Verb. Rhomben aus Bzl., F. 102°. Das Disulfid von ZINCKE u. KRÜGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 3468) hatte F. 131°. Das bei der Red. der beiden Formen entstehende Dimethylthiobenzol wurde als Mercurichloridverb. $C_8H_{10}Cl_2S_2Hg$ (F. 108°) identifiziert. — *Disulfoxyde aus 1,3-Dibenzylthiobenzol*, $C_{20}H_{18}O_2S_2$: α -Verb. Tafeln aus A. oder Toluol. F. 133°. β -Verb. Krystalle aus Toluol oder CCl_4 , F. 123°. Das Präparat von ZINCKE u. KRÜGER (F. 131°) war offenbar die α -Verb. — *Disulfoxyde aus 1,4-Dimethylthiobenzol*, $C_8H_{10}O_2S_2$: α -Verb. Rhomben aus W. F. 183°. $HgCl_2$ -Verb., $C_8H_{10}O_2Cl_2S_2Hg$. Tafeln, F. 216° (Zers.), wl. in W. Offenbar ident. mit dem Präparat von ZINCKE u. FROHNEBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2721). (F. 188°; $HgCl_2$ -Verb., F. 220°). β -Verb. Nadeln. F. 136°. $HgCl_2$ Verb., F. 188° (Zers.). — Zur Best. von S erwies sich eine Übertragung einer PREGLSchen Mikromethode auf größeren Maßstab als sehr brauchbar. (Journ. chem. Soc. London 1928. 3189—92. Dez. Sheffield, Univ.) OSTERTAG.

Frank Bell, Herstellung von Diäthylaminoäthanolestern der Diphenyl-2-carbonsäure und Derivaten. Bei Einw. von Diäthylaminoäthylalkohol auf Diphenyl-2-carbonsäurechlorid wurde das Hydrochlorid des Diphenyl-2-carbonsäurediäthylaminoäthylesters erhalten, das erhebliche anästhet. Wrkg. zeigte. Die Chloride der Diphenyl-4-carbonsäure, Fluorenon-4-carbonsäure u. der 2'-Cyanidiphenyl-2-carbonsäure lieferten Ester von wahrnehmbarer, aber geringerer anästhet. Wrkg.

Versuche. *Diphenyl-2-carbonsäurechlorid*. Durch Dest. einer Lsg. von Diphenyl-2-carbonsäure in Thionylchlorid im Vakuum. Kp.₁₀ 163°. Bei verschiedener Dest. vollkommene Zers. unter Bldg. von Fluorenon. Bei Rk. mit 2-Aminodiphenyl Bldg. des entsprechenden Amids, $C_{23}H_{19}ON$. Nadeln vom F. 194°. — *Diphenyl-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, $C_{19}H_{23}O_2N$. Aus dem Säurechlorid u. Diäthylaminoäthylalkohol in Bzl. Kp., 183°. *Hydrochlorid*. Pulver vom F. 109—110°. — *Diphenyl-4-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, $C_{19}H_{23}O_2N$. Aus Diphenyl-4-carbonsäurechlorid (durch Oxydation von 4-Methylidiphenyl, F. 114°) als *Hydrochlorid*. Pulver vom F. 183°, sehr ll. in W. — *2'-Cyanidiphenyl-2-carbonsäurechlorid*, $C_{14}H_9ONCl$. Aus Diphenamidsäure u. Thionylchlorid neben einer geringen Menge von Diphenamid (F. 217—219°). Aus CCl_4 Prismen, F. 84°. Bei Erhitzen im Vakuum Bldg. der freien Säure (aus A. Nadeln, F. 173°) neben 4-Cyanfluorenon (aus A. Nadeln, F. 243—244°). — *2-Cyanidiphenyl-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, HCl. Blättchen, F. 189°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3247—49. Dez. London, Wellcome Chemical Research Lab.) POETSCH.

P. Pfeiffer, Irma Engelhardt und Willy Alfuss, Zur Veresterung aromatischer und olefinischer Nitrile. PFEIFFER u. MATTON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44. 113. [1911]) haben beobachtet, daß aromat., in o- zum CN substituierte Nitrile nur sehr schwer durch Methanol + HCl oder A. + HCl bei Wasserbadtemp. verestert werden. Es hat sich nun gezeigt, daß ein einziger o-Substituent genügt, um die Esterifizierungsgeschwindigkeit eines aromat. Nitrils fast auf Null herabzudrücken. Auf die chem. Natur des Substituenten kommt es hierbei erst in zweiter Linie an, sowohl CH_3 , CH_2 , CH , C_6H_5 , Cl u. NO_2 wirken stark hemmend. Die Erscheinung erinnert an die Beobachtung von PINNER (Die Imidoäther u. ihre Deriv. [Berlin 1892]), daß o-Substitution die Iminoätherbldg. eines aromat. Nitrils hindern kann, sowie an die Esterifizierungsregeln von V. MEYER. Die alte Streitfrage, ob hier chem. oder ster. Wrkgg. der Substituenten vorliegen, wird hierdurch nicht entschieden. Wahrscheinlich überlagern sich beiderlei Wrkgg. — Von dem Gesichtspunkt aus, daß die aromat.

Nitrile als besondere Klasse der Olefinnitrile aufzufassen sind, wurden letztere systemat. auf ihre Esterifizierbarkeit untersucht. Hierbei stellte sich ein wesentlicher Einfluß der Konfiguration heraus. Das *trans*- α -Phenylzimtsäurenitril (I) (F. 49—51°; aus α -Phenylzimtsäure vom F. 172°) wird durch Methanol + HCl bei Wasserbadtemp. zu ca. 39% verestert; das *cis*-Nitril (II) (F. 85—86°, in der Literatur irrtümlich als *trans* bezeichnet; aus α -Phenylzimtsäure vom F. 137—138°) bleibt unter diesen Bedingungen fast ganz unverändert; auch nach 4 Stdn. ist noch kein Ester entstanden. Über das Verh. der stereoisomeren Säuren beim Verestern vgl. SUBBOROUGH u. LLOYD (Journ. chem. Soc., London 73. 81. 1908). Berücksichtigt man noch, daß Phenylhydrozimtsäurenitril sich noch leichter (zu 75%) verestern läßt als das *trans*-Nitril, so ergibt sich, daß zwar die Äthylenlücke schon hemmend wirkt, daß aber die *cis*-Stellung von C_6H_5 u. CN dazukommen muß, um fast völlige Rk.-Hinderung zu bewirken. Dasselbe Verh. zeigten die stereoisomeren *m*- u. *p*-Nitrophenylzimtsäurenitrile, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$. Unterschiede im Verh. der stereoisomeren α -Chlorzimtsäurenitrile, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CN$, bei der Veresterung ließen sich nicht feststellen, weil sich das *cis*-Nitril bei der Veresterung in die *trans*-Verb. umlagert, so daß beide Nitrile weitgehend zu *trans*- α -Chlorzimtsäuremethylester verestert werden. Immerhin läßt sich schließen, daß ein nicht veresterbares Nitril der Zimtsäurereihe *cis*-Konfiguration besitzt. *cis*-Konfiguration (CN-Aryl!) ergibt sich hieraus für: (p)- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$ (F. 95°), $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ -(p) (F. 146—147°), p- $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ -(p) (F. 161—162°), p-(CH_3)₂N $\cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ -(p) (F. 205°) u. p-(CH_3)₂N $\cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ -(p), ferner für $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (F. 135°) u. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_5$ (F. 115—116°). In allen diesen Fällen sind die *trans*-Nitrile noch unbekannt. Ist ein olefin. Nitril gut esterifizierbar u. fehlt ein nicht esterifizierbares Stereoisomeres, so läßt sich über die Konfiguration nichts aussagen, da Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind. Dies gilt für Zimtsäurenitril u. α -Methylzimtsäurenitril. — Die hier beschriebenen Reihen von schwer esterifizierbaren Nitrilen stehen in engen konstitutionellen u. ster. Beziehungen, wie sich aus einem Vergleich der Formeln III, IV u. V für o-Phenylbenzonitril, *cis*- α -Phenylzimtsäurenitril u. Dibenzalpropionitril ergibt; o-Phenylbenzonitril ist hienach ein Zimtsäurenitril, in dem C_6H_5 u. CN zwangsläufig in *cis* stehen. Ebenso ergibt sich für das leicht esterifizierbare p-Phenylbenzonitril Analogie zum *trans*-Phenylzimtsäurenitril. Mit der sog. arom. Bindung des CN in den Phenylbenzonitrilen hat dieses Verh. nichts zu tun. Die schwierige Veresterung der übrigen o-Deriv. des Benzonitrils hängt wahrscheinlich ebenfalls mit ihrem versteckt olefin. Charakter u. der zwangsläufigen *cis*-Stellung von CN u. Substituent zusammen. Zur Prüfung dieser Verallgemeinerung wurde versucht, die isomeren α -Phenylcrotonsäurenitrile, $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot CH_3$ mit o-Methylbenzonitril zu vergleichen, doch ließ sich nur ein Phenylcrotonsäurenitril darstellen, in dem wahrscheinlich *cis*-Konfiguration zukommt. — Fluorescenzerscheinungen (bei 1 mg Substanz in 5 ccm Bzl. im Nickelbogenlicht). Stilben emittiert im Ultraviolett. 4-Dimethylaminostilben fluoresciert blaviolett, 4'-Nitro-4-dimethylaminostilben schön goldgelb. Geht man von dieser Verb. zum 4-Nitro-4'-dimethylamino-2-cyanstilben über, so bleibt die Fluorescenz erhalten (stark rotstichig-orange), das entsprechende Amid fluoresciert orange, die Säure schwach gelb-orange u. die Ester goldorange. Vertauscht man aber NO_2 u. CN miteinander, so verschwindet die Fluorescenz u. kommt auch dann nicht wieder zum Vorschein, wenn man CN in $CO_2 \cdot CH_3$ überführt.



Versuche. Veresterung der Nitrile. 0,5 g Nitril wurden in 20 ccm absol. Methyl- oder Äthylalkohol gel. u. in die unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad sd. Fl. 2 Stdn. lebhaft HCl eingeleitet, dann wurde die Fl. nach 2-std. Stehen in W. gegossen. Der veresterte Anteil im Rk.-Prod. wurde durch N-Best. ermittelt. V_{Me} = Veresterung durch Methanol + HCl; V_A = Veresterung durch Äthylalkohol in %; Me. = Methylalkohol. — Benzonitril. Kp_{14} 73°. V_{Me} : 65,4%, V_A : 35,1%, nach 6 Stdn. 89%. — o-Tolunitril. Wird nicht verestert. — m-Tolunitril. Aus m-Toluidin. Kp_{14} 91°. V_{Me} : 92,1%, V_A : 58,7%. — p-Tolunitril. V_{Me} : 82%, V_A : 80%. —

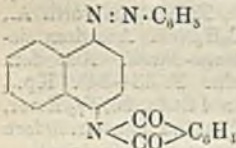
o-Nitrobenzonitril. Aus *o*-Nitroanilin. Krystalle. F. 109°. Wird nicht verestert. — *m*-Nitrobenzonitril. Aus *m*-Nitroanilin. Nadeln. F. 117—118°. V_{Me} : 87%, V_A : 45%. — *p*-Nitrobenzonitril. Aus *p*-Nitroanilin. Schwach gelbliche Krystalle. F. 146°. Gibt mit Me + HCl *p*-Nitrobenzoesäuremethylester (F. 96°), mit A. + HCl *p*-Nitrobenzoesäureäthylester (F. 57°). — *m*-Nitro-*o*-toluonitril. Durch Nitrierung von *o*-Toluonitril. Nadeln aus A. F. 105°. Wird durch Me + HCl nicht verändert. — *m*-Nitro-*p*-toluonitril. Durch Nitrieren von *p*-Toluonitril. Gelbliche Nadeln aus A. F. 107°. Gibt mit Me. oder Me. + HCl *m*-Nitro-*p*-toluylsäuremethylester (F. 49—50°). — *o*-Chlorbenzonitril. Aus Salicylsäurenitril u. P_2O_5 . Nadeln aus W. F. 42—43°. Wird nicht verestert. — *p*-Chlorbenzonitril. Aus *p*-Chloranilin nach SANDMEYER. Gibt mit HCl u. absol. Me. ein zu 97% aus Methylester bestehendes Prod., mit HCl u. gewöhnlichem Me. fast reinen Ester (F. 42—43°), mit HCl u. absol. A. 67,9% Ester, mit HCl u. gewöhnlichem A. 74% Ester. — *o*-Phenylbenzoesäureamid. Aus der Säure über das Chlorid. Nadeln aus A. F. 177°. Daraus mit P_2O_5 in Bzl. *o*-Phenylbenzonitril, $C_{13}H_9N$, zahlf. Öl, Kp_{10} 176—177°. V_{Me} : 8,4%, V_A : 5,6%. — *p*-Phenylbenzonitril. Krystalle aus Lg. F. 82°. V_{Me} : 82%, V_A : 70,4%. — α -Naphthonitril. Aus diazotiertem α -Naphthylamin u. $CuSO_4$ + KCN. Krystalle aus verd. A. F. 37°. Wird nicht verestert. — β -Naphthonitril. Darst. analog. Krystalle aus A. F. 66°. V_{Me} : 77,1%, V_A : 77%. — *p*-Nitro-*o*-cyan-*p'*-dimethylaminostilben. Grünglänzende, fast schwarze Blättchen. F. 209—210°. Wird durch Me. + HCl nicht verestert. — *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilben-*o*-carbonsäureamid, $C_{17}H_{17}O_3N_2$. Aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. *p*-Nitro-*o*-toluylsäureamid in Ggw. von Piperidin bei 120—130°. Nadelchen vom Aussehen des Krystallvioletts aus A. F. 242—243° (Zers.). Ll. in A., Bzl., Chlf., Eg., svl. in Ä., unl. in Lg. Fluorescenz dieser u. der folgenden Verb. s. o. — *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilben-*o*-carbonsäure, $C_{17}H_{15}O_4N_2$. Aus dem Amid u. 25%ig. HCl bei 120°. Dunkelrote Krystalle aus Eg. F. 206° (Zers.). Ll. in Eg., A., wl. in Bzl., Chlf., kaum l. in h. Lg. u. Ä. Methylester, $C_{18}H_{18}O_4N_2$. Weinrote Krystalle aus Me. F. 158 bis 159°. Ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl., kaum in Lg. Äthylester, $C_{19}H_{20}O_4N_2$. Rote Nadeln aus A. F. 139—140°.

Zimtsäurenitril. F. 254—256°. V_{Me} : 96,2%, V_A : 85%; das Rk.-Prod. enthält etwas Zimtsäureamid. — α -Methylzimtsäurenitril, $C_{10}H_9N$. Aus dem zugehörigen Amid (F. 128°) durch Erhitzen mit $SOCl_2$. Leicht bewegliche Fl. Kp_{11} 120°. V_{Me} : 69,8%, V_A : 36,8%. — α -Chlorzimtsäurenitrile. Dichlorhydrozimtsäure liefert durch Abspaltung von HCl *cis*- u. *trans*- α -Chlorzimtsäure (F. 109—111,5° u. 138—139°), die über die *cis*- u. *trans*-Amide (Nadeln aus Bzl., F. 132—134°, Tafeln aus verd. A., F. 121,5—123°) in die Nitrile übergeführt werden. *cis*-Nitril, C_9H_8NCl . Aus dem *cis*-Amid u. P_2O_5 in Toluol. Nadeln. F. 19—21°. Kp_{10} 128°. *trans*-Nitril. Aus dem *trans*-Amid mit P_2O_5 in Toluol oder mit $SOCl_2$ bei 80°. Nadeln. F. 33—34°. Kp_{17} 138—139°. Mit Me. + HCl liefert das *cis*-Nitril in 2 Stdn. 85,5, in 4 Stdn. 96,7% Ester, das *trans*-Nitril in 2 Stdn. 98% Ester. Die Ester aus beiden Nitrilen sind ident. u. liefern mit KOH *trans*- α -Chlorzimtsäure (F. 138—139°). Die Umlagerung von *cis* in *trans* ist beim Verestern des Nitrils erfolgt, da beim Verseifen von aus *cis*-Säure u. Dimethylsulfat dargestelltem *cis*-Ester *cis*-Säure (F. 109—111°) entsteht. — α -Phenylzimtsäurenitrile, $C_{15}H_{11}N$. *cis*-Nitril. Aus dem *cis*-Amid (F. 166—167,5°) u. P_2O_5 in Bzl. Blättchen aus A. F. 85—86°. Wird nicht verestert. *trans*-Nitril. Krystalle aus PAc. F. 49—51°. V_{Me} : ca. 39%; nach 4 Stdn. 52% — *cis*- α -Phenyl-*m*-nitrozimtsäure. Nadeln aus Essigsäure. F. 195°. Chlorid, $C_{15}H_{10}O_3NCl$. Nadeln aus Lg. F. 101°. Amid, $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 176°. (*cis*-Nitril, $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Aus dem Amid u. $SOCl_2$ auf dem Wasserbad oder aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. Benzylcyanid. Gelbliche Nadeln aus A. F. 133—134°. Wird nicht verestert. — *trans*- α -Phenyl-*m*-nitrozimtsäure. Nadeln aus verd. A. F. 181—182°. Chlorid, $C_{15}H_{10}O_3NCl$. Krystalle aus Lg. F. 93°. An der Luft zersetzlich. Amid, $C_{15}H_{12}O_3N_2$. Nadeln aus A. F. 146°. (*trans*-) Nitril, $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Aus dem Amid u. P_2O_5 in Bzl. Gelbliche Nadeln aus Bzl. durch Lg. F. 96°. V_{Me} je nach Bedingungen 51—78%. — *cis*- α -Phenyl-*p*-nitrozimtsäure, $C_{15}H_{11}O_4N$. Farblos, F. 142—143°. Gibt ein kanariengelbes Hydrat, $C_{15}H_{11}O_4N + H_2O$, das neben P_2O_5 wieder wasserfrei wird, u. eine farblose Benzolverb., $C_{15}H_{11}O_4N + \frac{1}{2}C_6H_6$, F. 100—120° unter Gasentw. Chlorid. Nadeln aus Lg. F. 88 bis 91,5°. Amid, $C_{15}H_{12}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 208,5—210°. Nitril, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Aus dem Amid u. P_2O_5 in Xylol. Hellgelbe Blättchen aus A. F. 121—122°. Wird nicht verestert. — *trans*- α -Phenyl-*p*-nitrozimtsäure, $C_{15}H_{11}O_4N$. F. 213°. Chlorid. Gelbe Nadeln aus Lg. F. 95°. Amid, $C_{15}H_{12}O_4N_2$. Nadeln aus A. F. 183—184°.

Nitril, $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Aus dem Amid u. P_2O_5 in Bzl. Gelbliche Nadeln aus A. F. 121 bis 122°. V_M : 48–56%. — α -[*p*-Nitrophenyl]-*p*-dimethylaminozimtsäurenitril. Die cis-trans-isomeren Amide schm. bei 220–221° u. 256–258°; das höherschm. gibt mit P_2O_5 ein Nitril vom F. 211–242° (PFEIFFER u. Mitarbeiter, C. 1928. II. 1203); es wurde nun festgestellt, daß das niedriger schm. Amid mit P_2O_5 in Xylol dasselbe Nitril liefert, so daß in einem der beiden Fälle Umlagerung eingetreten sein muß. — *Dibenzalpropionsäureamid*, $C_{17}H_{16}ON$. Nadelchen aus Bzl. F. 178–179°. L. in A., Chlf., Toluol, unl. in Lg., A., CS_2 . Daraus mit P_2O_5 in Bzl. *Dibenzalpropionsäurenitril*, $C_{17}H_{16}N$, Nadeln aus A. F. 115–116°. L. in A., Bzl., Chlf., Lg. Wird nicht verestert. — α -Phenylsulfonzimtsäurenitril. Aus Phenylsulfonacetonitril u. Benzaldehyd. Nadeln aus A. F. 135°. Wird nicht verestert. — α -Phenylcrotonsäureamid, $C_{10}H_{11}ON$. Blättchen aus Lg. + Bzl. F. 98–99°. Daraus mit P_2O_5 in Bzl. α -Phenylcrotonsäurenitril, $C_{10}H_{10}N$, Kp._{13–14} 125°. V_M : 9,6%, V_A : 7,9%. — α,β -Diphenylpropionitril. Aus Benzoylanid, Benzylchlorid u. NaOH. F. 58° (aus A.). V_M : 61–64%; das Rk.-Prod. enthält das bei 133–134° schm. Amid. (LIEBIGS Ann. 467. 158–90. 19/12. 1928. Bonn, Univ.) OSTERTAG.

Fr. Fichter und Samuel Herzbein, *Elektrochemische Oxydation des α -Methylnaphthalins*. Vff. beschreiben die elektrochem. Oxydation von α -Methylnaphthalin in Aceton u. H_2SO_4 mit Bleitopf als Kathode u. Zinnrührer als Anode. Anod. Stromdichte: 0,018 Amp./qcm, Strommenge: 1,44 Farad auf 1 Mol. $C_{11}H_{10}$, Temp. des Elektrolyten: 20°. 10,5%, 1,1'-Dimethyldinaphthyl-(4,4'), 36,6% Harz, 38,7% unverändertes $C_{11}H_{10}$ wurden erhalten. 1,1'-Dimethyldinaphthyl-(4,4'), Prismen aus Aceton, F. 147°. — 1,1'-Dimethyldibromdinaphthyl, $C_{22}H_{16}Br_2$. Aus α -Methylnaphthalin in CCl_4 u. Brom in der Siedehitze, neben höher bromierten Prodd. Krystalle aus Aceton, F. 243°. — *Dinitroverb.*, $C_{22}H_{16}O_4N_2$. Durch Erwärmen von 1,1'-Dimethyldinaphthyl-(4,4') mit Essig u. HNO_3 (D. 1,4). Auf Zusatz von W. fällt ein gelbes Pulver aus, wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren, das sich bei 125–130° zers. (Helv. chim. Acta 11. 1264–67. 1/12. 1928. Basel, Anstalt f. anorg. Chemie.) MEINHARDT-WOLFF.

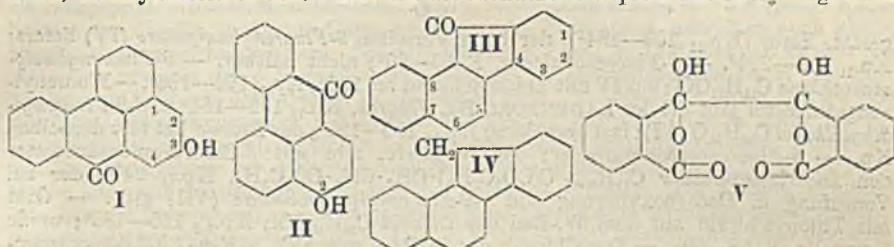
G. B. Crippa und P. Galimberti, *Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Aminozoderivate*. Während Phthalsäureanhydrid mit 4-Benzolazo- α -naphthylamin normal unter Bldg. des entsprechenden Phthalimids reagiert, wird beim 1-Benzolazo- β -naphthylamin in diesem Fall die Benzolazogruppe abgespalten unter Bldg. des Phthalsäure- β -naphthylimids. Außerdem wurde unter den Rk.-Prodd. ein Azoderiv., das sich als β -Naphthalinazo- β -naphthylamin erwies, gefunden. — 1-Benzolazo-1-phthalimidonaphthalin, $C_{24}H_{18}O_2N_3$ (I), aus Phthalsäureanhydrid u. 1-Benzolazo-4-aminonaphthalin. Aus Essigsäure u. Xylol ein orangegelber krystallin. Körper, F. 219°. — *Phthalsäuremono-[(4-benzolazonaphthyl-1)-amid]*, $C_{24}H_{17}O_3N_3$, durch Kochen von I mit KOH (30%) erhalten über das *K-Salz*, das zuerst in das *Ba-Salz*, $C_{18}H_{12}O_6N_6Ba$, überführt wird. Die freie Säure bildet grüne Nadeln. Färbt



die tier. Faser in essigsäurem Medium orangert. — 1-*o*-Toluolazo-4-phthalimidonaphthalin, aus Phthalsäureanhydrid u. 1-*o*-Toluolazo-4-aminonaphthalin. Orangefarbene Nadelchen, F. 194°. — 1-*m*-Toluolazo-4-phthalimidonaphthalin, $C_{25}H_{17}O_2N_3$, analog aus 1-*m*-Toluolazo-4-aminonaphthalin. F. 198°. — 1-*p*-Brombenzolazo-4-phthalimidonaphthalin, aus Phthalsäureanhydrid u. 1-*p*-Brombenzolazo-4-aminonaphthalin. Aus Essigsäure u. Xylol orange Nadeln, F. 243°. — 1-*p*-Acetylbenzolazo-4-phthalimidonaphthalin, aus Phthalsäureanhydrid u. 1-*p*-Acetylbenzolazo-4-aminonaphthalin. Aus Essigsäure u. Xylol dunkelrote nadelförmige Krystalle, F. 249°. — 1-*p*-Acetylbenzolazo-4-aminonaphthalin, $C_{18}H_{15}ON_3$, durch Diazotieren von *p*-Aminoacetophenon in salzsaurer Lsg. u. Kuppeln mit α -Naphthylamin. Rotbraune Krystalle, F. 197°. — *K-Salz der 1-Benzolazo-1-phthalimidonaphthalinsulfonsäure-1'*, $C_{24}H_{11}O_5N_3SK$, aus Phthalsäureanhydrid u. dem *K-Salz* der 1-Benzolazo-4-aminonaphthalinsulfonsäure-4'. Aus Essigsäure u. dann aus W. umkrystallisiert goldgelbe Flitter. Zers. ohne zu schmelzen. — 1- α -Naphthalinazo-4-phthalimidonaphthalin, $C_{26}H_{17}O_2N_3$, aus Essigsäure u. Xylol, orangefarbene Täfelchen, F. 211°. — 1- β -Naphthalinazo-4-phthalimidonaphthalin, F. 257°. — Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 1-Benzolazo- β -naphthylamin findet bald eine lebhaft Stickstoffentw. statt. Messungen ergaben, daß von 3 Moll. Benzolazo- β -naphthylamin der Stickstoff eines Mol. abgespalten wird. Auch CO_2 entwickelt sich in kleinen Mengen. Das Rk.-Prod. ist *Phthalsäurenaphthyl-2-imid*, $C_{18}H_{11}O_2N$. Aus Essigsäure u. Xylol Nadeln, F. 215–216°. Dem Prod. ist eine kleine

Menge *Phthal*-[*naphthyl-2-amid*]-säure beigemischt, aus welcher Mischung das Imid durch Sublimieren rein erhalten werden kann. — *Ba-Salz* der *Phthal*-[*naphthyl-2-amid*]-säure, $C_{26}H_{24}O_8N_2Ba$, aus dem Imid über das K-Salz. — Unter den Rk.-Prodd. der Einw. von *Phthalsäureanhydrid* auf 1-Benzolazo β -*naphthylamin* wurde eine rote Substanz gefunden, die sich durch ihren F. 157° als 1-[*Naphthalin-2-azo*]- β -*naphthylamin* erwies. Verss. mit anderen o-Aminoazoderivv. zeigten, daß die oben beschriebene Rk. allgemein für o-Aminoazoderivv. gültig ist. (Gazz. chim. Ital. 58. 731—38. Nov. 1928. *Paria*, Univ.) FIEDLER.

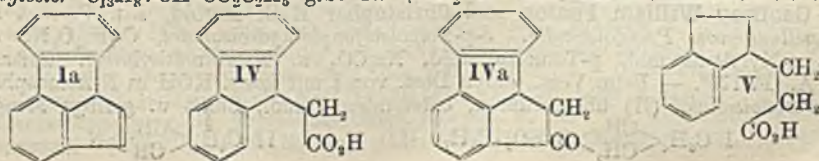
Hans Eduard Fierz-David und Gaston Jaccard, *Über die Konstitution eines neuen Oxybenzofluorenon*. Vff. zeigen, daß die von PERKIN (C. 1922. III. 1171) u. SCHOLL, SEER (LIEBIGS Ann. 394 [1912] 154, 393 [1913] 86) als Oxybenzanthrone bezeichneten Körper nicht ident. sind. PERKINS 2-Oxybenzanthron (I) gibt bei der Red. Benzanthron, SCHOLL, SEERS Verb. (II) gibt Chrysofluoren (IV) u. muß daher als 6-Oxy-7,8-benzofluoren (III) formuliert werden. 4-Oxybenzanthron wurde aus β -Naphtholmethyläther, Benzoylchlorid u. durch Erhitzen des Kondensationsprod. mit $AlCl_3$ dargestellt.

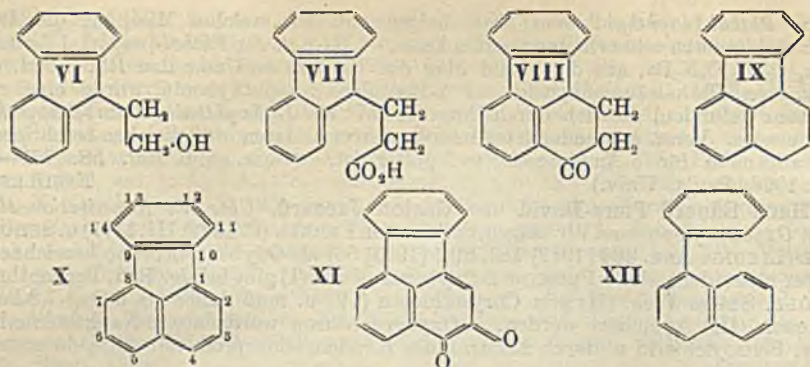


Versuche. 4-Methoxynaphthylphenylketon. Benzoylchlorid mit α -Naphtholmethyläther in CS_2 gemischt, $AlCl_3$ zugefügt, vorsichtig mit 10%ig. HCl versetzt u. mit Wasserdampf dest. Kleine Krystalle aus A., F. 82—83°. Dest. unzers. im Vakuum. Zl. in Methylalkohol u. Aceton beim Erwärmen. — 6-Oxy-7,8-benzofluoren. Aus dem Keton mit $AlCl_3$ bei 100—145° nach Kochen erst mit verd. HCl, dann mit verd. NaOH, neben 2% unreinem 2-Oxybenzanthron. Ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 305°. Zl. in Eisessig. In konz. H_2SO_4 grasgrün l. — Chrysofluoren. Red. der Oxyverb. durch Dest. mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom. Blättchen aus absol. A., F. 189°. — *Diphthalylsäure* (V) Chrysofluoren mit $KMnO_4$ u. NaOH. Gelb, F. 271°. — 1,5-Dimethoxy-1,8-dibenzoylnaphthalin. Fast farblose Blättchen, F. 356—368°. Wl. in A., Bzl., Eisessig, etwas leichter l. in Py., zl. in Nitrobenzol. — 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoylnaphthalin. Aus 2,6-Dimethoxynaphthalin mit Benzoylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 (vgl. auch D. R. P. 453280 [C. 1928. I. 586]). (Helv. chim. Acta 11. 1042—47. 1/12. 1928. Zürich, Organ.-Techn. Labor. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) MEINHARD-WOLFF.

Julius v. Braun und Ernst Anton, *Über Benzopolymethylenverbindungen. XV. Zusammensetzung, Konstitution und Synthese des Fluoranthens*. (XIV. vgl. C. 1928. II. 445.) Die bisherige Auffassung des Fluoranthens als eines Indenderiv. Ia ist nicht richtig u. durch eine Formulierung mit dem Naphthalin als Grundbaustein entsprechend X zu ersetzen. — Während das Chlorid der Säure IV sich auch nicht spurenweise in das Keton IV a überführen ließ, zeigte sich im Gegensatz zu MAYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46. 2579 [1913]), daß das Chlorid von VII etwa im selben Umfang wie das von V mit $AlCl_3$ eine Cyclisierung erleidet; VIII gestattete eine Red. zu IX u. deren Dehydrierung lieferte X, das in jeder Beziehung mit Fluoranthen sich ident. erwies, ebenso wie XI mit Fluoranthenchinon. — Die Bldg. von X bei der Steinkohlendest. kommt anscheinend durch gemeinsame pyrogene Dehydrierung von Naphthalin u. Bzl., vielleicht über das β -Phenyl-naphthalin (XII) zustande.

Versuche (z. T. mitbearbeitet von H. Wagner). Dibenzofulven-carbonsäure-äthylester $C_{13}H_8 : CH \cdot CO_2C_2H_5$ gibt Ni + H_2 bei 230° im Druckautoklaven einen

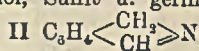
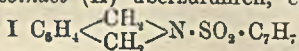




gesätt. Ester (Kp.₁₂ 193—194°), der beim Verseifen 9-Fluorenylessigsäure (IV) liefert; Kp.₁₁ 218—220°. — 9-Fluorenoxyalester, F. 89—90°; nicht haltbar. — 9-Fluorenylessigsäurechlorid C₁₅H₁₁OCl; aus IV mit Thionylchlorid bei 100°; Kp.₁₃ 194—196°. — Fluorenyl-essigsäureester gibt bei der LADENBURG-Rk. Fluoren, Kp.₁₃ 152—154° u. β-9-Fluorenyl-äthylalkohol C₁₅H₁₃O (VI); fast geruchlos; Kp.₁₃ 190—195°; das Bromid hat fast denselben Kp. — 9-Fluorencarbonsäureester; das Na-Deriv. gibt mit β-Chlorpropionsäureester den Dicarbonsäureester C₁₂H₈ > C(CO₂C₂H₅)·CH₂·CH₂·CO₂C₂H₅, Kp.₁₁ 247°, der bei Verseifung u. Decarboxylierung die β-9-Fluorenylpropionsäure (VII) gibt. — Gibt mit Thionylchlorid auf dem W.-Bad das Chlorid C₁₆H₁₃OCl; Kp._{0,8} 180—185°; weiße Krystalle, F. 58—59°. — Das Chlorid gibt in PAe. mit AlCl₃ 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthren C₁₆H₁₂O (VIII); aus verd. A., F. 98°; fast farblos. — Semicarbazon, C₁₇H₁₃ON₃, schwach gefärbte Nadeln, aus W.-A., F. 250—251°. — Oxim, C₁₆H₁₃ON, F. 170—171°. — 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthren, C₁₆H₁₄ (IX), aus VIII mittels CLEMMENSEN-Red.; Kp._{0,7} 152—160°; weiße Krystalle, F. 69°. — Gibt bei der Dest. im CO₂-Strom über Pb-Oxyd-Bimsstein bei Rotglut Fluoranthren (9,10-Benzoaacenaphthylen), C₁₆H₁₀ (X); aus A., F. 109°; gibt mit w. H₂SO₄ Grünblaufärbung, die mehr ins Grüne hinüberspielt; Pikrat, F. 184—185°; gibt mit Kaliumbichromat u. H₂SO₄ Fluorenon-1-carbonsäure u. Fluoranthenchinon (XI), F. 188°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 145—51. 9/1. Frankfurt a. M., Univ.)

C. Roulier und R. Dubreuil, Über die Darstellung reinen Emodins. Zur Darst. reinen Emodins gehen Vff. von Faulbaumrinde aus, die in großen Apparaturen mit dem 5-fachen ihres Gew. an 97%ig. A., mit Zusatz von 1 g HCl auf 5 l 1/2 Sde. auf 75° erhitzt u. nach dem Erkalten unter Druck abgepreßt wird. Nach vorsichtigem Verdampfen des A. wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, das gepulverte trockne Extrakt mit Bzn. bis zum farblosen Ablauen extrahiert, der Rückstand im Luftstrom getrocknet u. im Mörser mit 5%ig. NH₃-Fl. behandelt, bis sich letztere nicht mehr rot färbt. Nach Filtration werden letztere Fl. in Ggw. von A. mit überschüssiger HCl gefällt u. mit mehreren l Ä. erschöpfend extrahiert. Nach Abdampfen des Ä. im W.-Bad wird der butterartige Rückstand durch Abkühlen oder 48-std. Stehenlassen erhitzen lassen, im Minimum 5%ig. NH₃-Fl. gel., filtriert, mit HCl gefällt, zentrifugiert u. 2-mal mit dest. W. gewaschen. Letztere Operationen werden wiederholt u. die Fällung mehrere Tage über H₂SO₄ getrocknet. Wieder in Ä. lösen, filtrieren u. mit 5%ig. NH₃-Fl. ausschütteln. Auf W.-Bad jede Spur von Ä. abtreiben (wichtig) u. die h. Fl. mit kleinstem Überschuß HCl fällen (tropfenweise!). Ganz langsam erkalten lassen, zentrifugieren, dekantieren, 2-mal mit dest. W. waschen, dekantieren, über H₂SO₄ trocknen. Nach 3—4-maligem Umlösen aus h. 97%ig. A., filtrieren u. langsames Eindunsten liefert Krystalle von reinem Emodin. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 145—52. 1928.)

Geoffrey William Fenton und Christopher Kelk Ingold, Ein Versuch zur Darstellung von Pseudoisindol. 2-p-Toluolsulfonyldihydroisindol, C₁₅H₁₅O₂NS (I). Aus o-Xylylenbromid, p-Toluolsulfamid, Na₂CO₃ u. Natriumäthylatlg. Prismen aus A. F. 176°. — Beim Vers., durch Dest. von I mit konz. KOH in N-Atmosphäre in Pseudoisindol (II) überzuführen, entstanden Toluol, Sulfit u. geringe Mengen



Dihydroisindol (*Pikrat*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, grünlichgelbe Blättchen, F. 196—197°). — Ein ganz ähnliches Resultat lieferte ein Vers. mit *2-Benzolsulfonyldihydroisindol*, $C_{14}H_{13}O_2NS$ (Nadeln, F. 140°) u. ein Vers., der vom *2-p-Toluolsulfonyl-1-methyldihydroisindol*, $C_{16}H_{17}O_2NS$ (aus der Dihydroverb. u. p-Toluolsulfochlorid in Aceton, Prismen aus wss. A., F. 93°) zum bekannten *1-Methylpseudoisindol* (*Pikrat*, Zus. von 135° an) führen sollte. — *Pikrat des 1-Methyldihydroisindols*. F. 151°. *Nitrosamin des 1-Methyldihydroisindols*. F. 100°. — Pseudoisindol ist anscheinend unbeständiger als Indol, wahrscheinlich, weil die Elemente der Ungesättigkeit (N u. Doppelbindungen) im Heteroring des Indols symmetrischer verteilt sind. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3295—97. Dez. Leeds, Univ.)

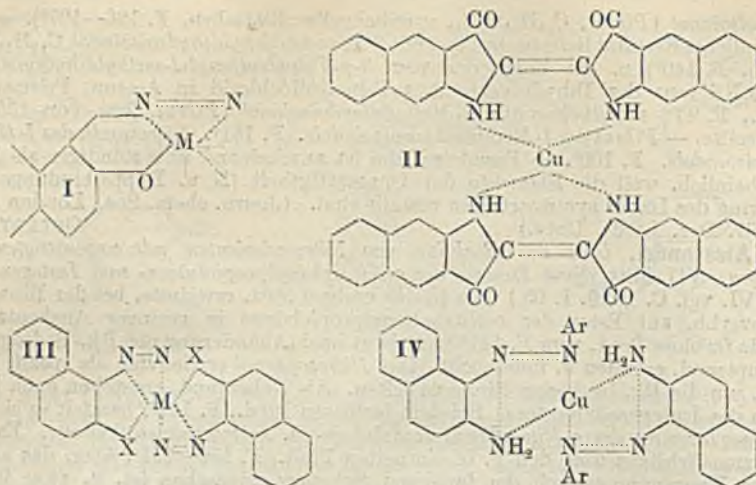
OSTERTAG.

L. Alessandri, *Über die Reaktion von Nitrosoderivaten mit ungesättigten Verbindungen*. VII. Mitt. *Neue Isomere der o-Nitrophenylpropionsäure- und Isatogensäureester*. (VI. vgl. C. 1929. I. 65.) Das in der vorigen Mitt. erwähnte, bei der Einw. von Nitroverb. auf Ester der o-Nitrophenylpropionsäure in geringer Ausbeute entstehende farblose Prod. vom F. 121° wird jetzt nach Abänderung der Rk.-Bedingungen als Hauptprod. erhalten u. untersucht. Das *Nitrosophenol* erwies sich als spezif. Katalysator, um die Rk. in diesem Sinne zu leiten. Als Nebenprod. entstehen auch kleine Mengen des Isatogensäureesters. Bei dem farblosen Prod., F. 122°, handelt es sich um ein *neues Isomeres der o-Nitrophenylpropionsäure- u. Isatogensäureäthylester*. Es geht bei kurzem Erhitzen über den F. in ein gelbes Prod., F. 150—151°, über, das als das stabilere Umwandlungsprod. der farblosen Substanz anzusehen ist, u. zwar ist die Umwandlung irreversibel, sie findet bei ca. 125° statt u. verläuft exotherm. Auch das aus dem Methylester der o-Nitrophenylpropionsäure erhaltene farblose Prod., F. 140°, wurde jetzt mit Nitrosophenol in besserer Ausbeute erhalten. Bei kurzem Erhitzen über seinen F. verwandelt es sich in ein gelbes Prod., das in zwei verschiedenen kristallin. Formen erhalten wurde vom F. 149—150° u. F. 161—162°; letzteres hat nach der Analyse dieselbe Zus. wie die Ausgangssubstanz. Auch hier handelt es sich um *neue Isomere der Methylester der o-Nitrophenylpropionsäure und Isatogensäure*. Über die Strukturformeln der neuen Isomeren kann Vf. noch nichts Bestimmtes sagen. Die farblose u. die gelbe Form des Äthylesters zeigen beträchtlich verschiedene chem. Eigg., so daß man eine intramolekulare Umlagerung durch das Erhitzen annehmen kann. (Gazz. chim. Ital. 58. 738—42. Nov. 1928. Perugia, Univ.)

FIEDLER.

G. B. Crippa, *Ein neuer Beitrag zur Kenntnis der Metallkomplexe in der Reihe der o-Amino- und o-Oxyazoderivate*. (Vgl. C. 1928. I. 196.) Der Einfluß negativer Substituenten auf die Bldg. von Metallkomplexen aus o-Amino- u. o-Oxyazoderiv. wird untersucht. Ferner wird geprüft, ob bei Substitution des H der Hydroxylgruppe der Oxyazoverbb., z. B. durch eine Alkylgruppe, die Bindung mit dem Metallatom noch möglich ist. Mit dem Metallatom direkt oder seinem ammoniakal. Sulfat in Rk. gebracht wurden Arylazonaphthylamine u. Arylazonaphthole mit OH-, NO₂-, CH₃CO- u. SO₃H-Gruppe. Die OH-Gruppe übt einen ungünstigen Einfluß aus, die CH₃CO- u. die NO₂-Gruppe verhindern die Bldg. von Komplexen nicht. Aus dem Verh. bei Anwesenheit der SO₃H-Gruppe läßt sich noch kein einheitlicher Schluß ziehen. — Was die Konfiguration der Komplexe anbetrifft, so scheint die Analogie im Verh. der Azonaphthylamine u. Azonaphthole darauf hinzudeuten, daß das organ. Mol. umversehrt, in koordinativem Sinne an der Bldg. des Komplexes teilnimmt. Andererseits könnte man annehmen, daß das H-Atom der Hydroxylgruppe der Azonaphthole sich löst, u. das Metallatom durch eine Hauptvalenz an das O-Atom gebunden ist, während die Nebenvalenzen sich zu den N-Atomen wenden (vgl. I). Eine Verätherung der OH-Gruppe entschied die Frage nicht völlig. Analog der Formulierung, die KUNZ u. STÜHLINGER (C. 1925. II. 2151) ihrer Komplexverb. des Kupfers mit Indigo (vgl. II) geben, würden die vom Vf. dargestellten Verb. die Formeln III u. IV erhalten können.

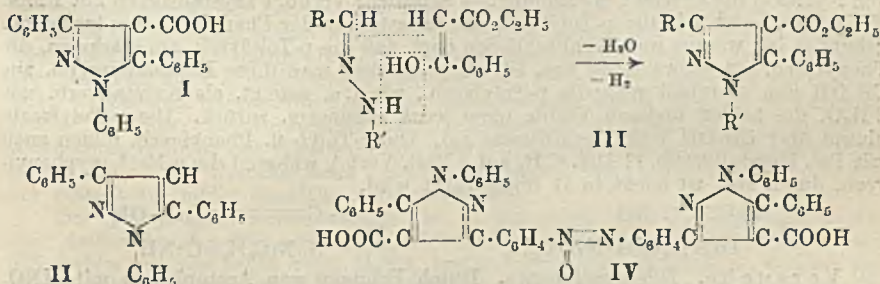
Versuche. Die Darst. der Komplexe erfolgt nach 2 Methoden: A. Das A-deriv. wird mit dem ammoniakal. Sulfat des Metalls behandelt, B. das Metall selbst wirkt in Form eines feinen Pulvers auf die Azoverb. ein. — *Nickelo-di-[1-p-oxybenzolo-azo-β-naphthol]*, $[OH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2Ni$, nach Methode A dargestellt, ist eine dunkelbraune, schwer zu reinigende, nicht krystallisierende Substanz. F. über 300°, zers. sich mit Essigsäure unter Bldg. der Ausgangsverb. — *Cupri-di-[1-p-oxybenzolo-azo-β-naphthol]*, $[OH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2Cu$, nach Methode A dargestellt, dunkelkastanienbrauner, nicht krystallisierender Körper, F. 245°. — *Nickelodi-[1-p-acetylbenzolo-azo-β-naphthol]*, $[OH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3]_2Ni$; nach Methode A, grünlich-



braun, F. über 300°. — *Cupri-di-[1-p-acetylbenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2\text{Cu}$, nach Methode A, dunkelziegelrot, F. über 300°. — *Kobaltdi-[1-p-acetylbenzolazo-β-naphthol]* (?), $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2\text{Co}$, nach Methode A; feines schwarzes Pulver, F. 275°. — *Cupri-di-[1-p-acetylbenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2\text{Cu}$, nach Methode A; schwarz, F. 210°. — Mit Ni u. Co wurden nach Methode B 2 Komplexe erhalten, deren Beschreibung sich C. 1927. I. 2307 findet. — *Nickelo-di-[1-o-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$, nach Methode A; grünschwarz, F. 294°. — *Cupri-di-[1-o-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Cu}$; nach Methode A, grünbraun, F. 263°. — *Nickelo-di-[1-m-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$, nach Methode A; dunkelgrün, F. über 300°. — *Cupri-di-[1-m-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Cu}$, nach Methode A; hellkastanienbraun, mit Neigung nach Rot, F. 295°. — *Nickelodi-[1-p-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$, nach Methode A. Dunkelgrau, F. über 300°. — *Cupridi-[1-p-nitrobenzolazo-β-naphthol]*, $[\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Cu}$, nach Methode A. Kaffeebraun, F. über 300°. — *Nickelo-di-[1-o-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$ nach Methode A. Grünlichschwarz, F. 250°. — Der Vers. mit Cu verlief ungewiß. Der entsprechende Komplex scheint eine dunkelgrüne Substanz, F. 260°, zu sein. — Der nach Methode B dargestellte Komplex mit Co erschien unrein u. schwer zu reinigen. — *Nickelo-di-[1-m-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$, nach Methode A. Grünlichschwarz, F. 258°. — *Cupri-di-[1-m-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Cu}$, nach Methode A. Braun, F. 209°. — *Kobaltdi-[1-m-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Co}$, nach Methode B. Mikrokristalle von dunkelgrüner Farbe, F. über 300°. — *Nickelo-di-[1-p-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Ni}$, nach Methode A. Dunkelgrüne Mikrokristalle, F. 290°. — *Cupri-di-[1-p-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Cu}$, nach Methode A; schöne kastanienbraune Kristalle mit Goldglanz, F. 236°. — *Kobaltdi-[1-p-nitrobenzolazo-β-naphthylamin]*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2]_2\text{Co}$, nach Methode A. Grüne Nadeln, F. über 300°. — *Nickelverb. der 1-Benzolazo-β-naphtholsulfonsäure-4'*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Ni}$, nach Methode A. Grüne mkr. Tafelchen, die sich makroskop. als schwarzgrüne M. darstellen. Vf. gibt der Verb. unter Vorbehalt die Formel eines wirklichen innerkomplexen Salzes: $[(\text{OH}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ni}$. — *Cu-Verb.*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Cu}$, $([\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2\text{Cu})(\text{NH}_4)_2$, nach Methode A. Braune Substanz, wl. in W., unl. in organ. Lösungsm., entwickelt NH_3 bei 120–150°; die angegebene Formel hält Vf. für annehmbar. — Mit Co blieb das Resultat unsicher. — Bei der Einw. von Ni u. Co auf das K-Salz der 1-Benzolazo-β-naphthylaminsulfonsäure-4' wurden keine positiven Resultate erhalten. — *Cu-Salz*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_{10}\text{S}_2\text{K}_2\text{Cu} = ([\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2\text{Cu}, 4 \text{NH}_3)\text{K}_2$, nach Methode A. helle, glänzende Flitter, entwickelt bei schwachem Erhitzen NH_3 , die Verb. liefert bei längerem Kochen in W. das K-Salz der N-Phenyl-

1,2-naphthotriazol-sulfonsäure-4', $C_{18}H_{16}O_3N_3SK$ (WITT u. SCHMITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2375). Lange, farblose Nadeln, zers. sich ohne zu schmelzen. — Bei der Einw. von ammoniakal. Metallsulfaten auf den Methyläther des Benzolazo- β -naphthols u. die Methyl- u. Äthyläther des p-Acetylbenzolazo- β -naphthols konnten keine Komplexe erhalten werden. Bei dem Vers. zur Verätherung der gebildeten Komplexe erfolgte Zers. — *1-p-Acetylbenzolazo- β -naphthol*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, durch Kuppeln von diazotiertem p-Aminoacetophenon mit β -Naphthol in alkal. Lsg. Aus Essigsäure rote Nadeln, F. 180°. — *Oxim*, hellrote Nadeln, F. 234—235°. — *Phenylhydrazon*, kastanienbraune Nadeln, F. 165°. — *Semicarbazon*, kastanienbraune Krystalle mit grünen Reflexen, F. über 300°. — *Methyläther des 1-p-Acetylbenzolazo- β -naphthols*, mittels Methylsulfats gewonnen, aus A dunkelrote Nadeln, F. 134—135°. — *Oxim*, kleine rote Krystalle, F. 250°. — *Phenylhydrazon*, rote, mkr. Krystalle, F. 87—88°. — *Semicarbazon*, rote Krystalle aus A., F. 210°. — *Äthyläther des 1-p-Acetylbenzolazo- β -naphthols*, aus Methanol kleine rubinrote Schuppen, F. 102°. — *Oxim*, rote Krystalle, F. 161—162°. — *Phenylhydrazon*, dunkelrote Krystalle, F. 64°. — *Semicarbazon*, aus A. Ziegelfrote Krystallmasse, F. 190°. (Gazz. chim. Ital. 58. 716—26. Nov. 1928. Pavia, Univ.) FIEDLER.

Gaetano Minunni und Salvatore D'Urso, *Neue Synthesen von heterocyclischen stickstoffhaltigen Ringen*. II. *1,3,5-Triarylpyrazolcarbonsäuren-4 und 1,3,5-Triarylpyrazole aus Aldohydraten und Benzoylessigsäureestern*. (I. vgl. C. 1926. I. 94.) Die Einw. der Phenylhydrazone arom. Aldehyde auf die Ester der Benzoylessigsäure führt ebenso wie bei den Estern der Acetessigsäure zu Estern trisubstituierter Pyrazolcarbonsäuren. Auch hier ließ sich mit Sicherheit die Stellung der Substituenten im Pyrazolring feststellen. Das Kondensationsprod. aus Benzaldehydphenylhydrazon u. Benzoylacetessigester liefert bei der Verseifung ein Prod., das sich als ident. erwies mit der *1,3,5-Triphenylpyrazolcarbonsäure-4*, die von SEIDEL (Journ. prakt. Chem. [2] 58 [1898]. 152) durch Verseifung des Nitrils (aus Phenylhydrazin u. Dibenzoylacetoneitril) erhalten wurde (I). Außerdem entsteht durch Abspaltung der $\cdot COOH$ -Gruppe dasselbe 1,3,5-Triphenylpyrazol, das KNORR u. LAUBMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1206) aus Phenylhydrazin u. Dibenzoylmethan erhielten (II). Die Rk. verläuft also nach dem Schema III. Die besten Ausbeuten an Pyrazolcarbonsäureestern werden erhalten, wenn man mit einem Überschuß von Benzoylessigester u. wenigen $eg ZnCl_2$ arbeitet u. 3 Stdn. auf 130—135° erhitzt. Abweichend von SEIDEL findet Vf., daß die $\cdot COOH$ -Gruppe in Stellung 4 des Pyrazolringes ohne Schwierigkeit durch kurzes Erhitzen über den F. abzuspalten ist.



Versuche. *1,3,5-Triphenylpyrazolcarbonsäure-4-äthylester*, $C_{21}H_{20}O_2N_2$ (vgl. III, R u. R' = C_6H_5), aus Benzaldehydphenylhydrazon u. Benzoylessigester (+ $ZnCl_2$). Aus h. A., F. 145—146,5°. — *1,3,5-Triphenylpyrazolcarbonsäure-4*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (I), durch Verseifung des Esters mit konz. H_2SO_4 . Aus A. verfilzte Nadeln, F. 237° oder 238°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — Der Ester kann auch mit alkoh. KOH verseift werden; die Säure scheidet sich dann aus A. in weißen, zu Rosetten vereinigten Körnchen aus. — *1,3,5-Triphenylpyrazol*, $C_{21}H_{16}N_2$ (II), durch Erhitzen der vorher beschriebenen Carbonsäure auf dem Sandbade über ihren F. Aus A. farblose Körnchen, F. 140—140,5° (vgl. KNORR u. LAUBMANN, l. c.). — *1,5-Diphenyl-3-o-nitrophenylpyrazolcarbonsäure-4-äthylester*, $C_{24}H_{18}O_4N_3$, aus o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon u. Benzoylessigester (+ $ZnCl_2$). Aus A. Krystallpulver, F. 115,5—117,5°. — *1,5-Diphenyl-3-o-nitrophenylpyrazolcarbonsäure-4*, durch Verseifung des Esters mit alkoh. KOH. Das Rk.-Prod. fällt in braunen Flocken aus, deren Reinigung sehr

Pays-Bas 16 [1897]. 297) 65° angegeben hat. Wird auch durch Verrühren der Essigsäureverb. mit k. CH_3OH erhalten. Gibt bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus w. Bzl. eine Benzolverb., $3\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, C_6H_6 , Zers. bei 100—101°. — 1,3-Diphenyl-4-isonitrosopyrazolon-(5)-imid, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_4$ (nach II). Kocht man freies I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Bzl. so entsteht als Hauptprod. eine noch unbekannt Substanz von F. ca. 170°, daneben nur 3—4% II. Wird aber 1 g I mit 5 g NaHCO_3 in 10 ccm Bzl. gekocht, das Rk.-Prod. mit w. Bzl. gewaschen u. aus Bzl. umkrystallisiert, so erhält man 13% II, rote Krystalle, F. 207—208°. Schmelze u. Lsgg. in w. Bzl., Pyridin, Essigester, Aceton grün, in Eg. orangerot. Wird durch sd. NaOH zu 1,3-Diphenyl-4-isonitrosopyrazolon-(5), blaßrote Krystalle aus Eg., F. 199—200°, hydrolysiert. — Di-p-anisoylfuroxan. Aus p-Methoxyacetophenon mit $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Aus Eg., F. 137,5—138,5°. — γ -Phenylhydrazino- β -nitroso- α -[p-methoxyphenyl]-isoxazol (nach I). Aus vorigem wie oben, sofort 6 Stdn. kochen, wobei 86,5% p-Anisoylphenylhydrazin (aus Bzl., F. 179°) ausfallen. Filtrat liefert wie oben die Essigsäureverb., $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, gelbe Krystalle, Zers. bei 97°, welche an der Luft bei Raumtemp. in 20 Tagen, bei 50° in 18 Stdn. alle Essigsäure verliert. Das freie I, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$, auch durch Krystallisieren der Essigsäureverb. aus CH_3OH erhältlich, ist gelb u. zers. sich bei 110° (nach BÖESEKEN bei 97°). — 1-Phenyl-3-[p-methoxyphenyl]-4-isonitrosopyrazolon-(5)-imid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (nach II). Aus vorigem wie oben. Aus Bzl., F. 208°. — Die l. c. beschriebene Essigsäureverb. von I ($\text{R} = \text{p-Tolyl}$) verliert die Essigsäure bei 50° in 220 Stdn. aber unter stärkerer Zers. Das freie I liefert über CH_3OH im Vakuum eine $\text{CH}_3\text{OH-Verb.}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$, CH_4O , gelb, Zers. bei 97°. II ($\text{R} = \text{p-Tolyl}$) wird in Ggw. von NaHCO_3 ebenfalls mit besserer Ausbeute u. gleich sehr rein erhalten. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 5. Nr. 2. 16 Seiten. 22/4. 1928. Åbo [Finnland], Akad. Sep.) LINDENBAUM.

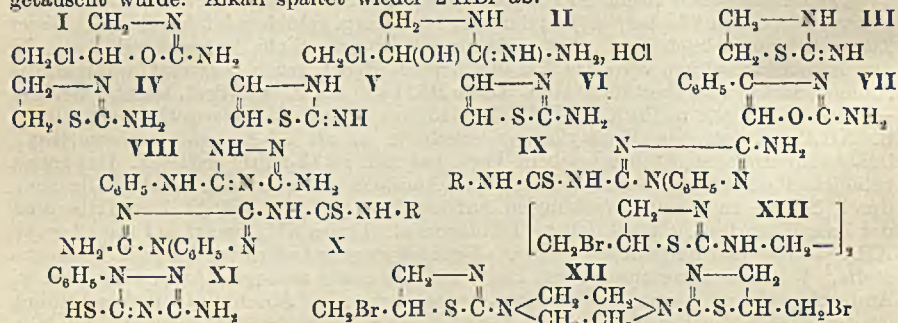
Emil Fromm † und Regine Kapeller-Adler, Untersuchungen über einige Heterocyclen und deren Tautomeriefähigkeit. (Gemeinsam mit W. Friedenthal, L. Stangel, J. Edlitz, E. Braumann und J. Nussbaum.) Nach FROMM, HAHN u. LEIPERT (C. 1926. II. 416) sind 2 (μ)-Aminooxazoline tautomere Verb., indem sie auch als 2 (μ)-Iminooxazolidine reagieren können. Dies ergab sich besonders aus der Bldg. von je 2 verschiedenen Thioharnstoffen; der bei tiefer Temp. gebildete labile geht bei höherer Temp. in den stabilen über, aber nicht umgekehrt (sämtliche Formeln vgl. l. c.). In den Iminooxazolidinen wird das NH durch verd. H_2SO_4 gegen O ersetzt, während die Aminooxazoline säurebeständig sind. Diese Rk. kann zur Konst.-Best. benutzt werden. — Die von FROMM u. PIRK (C. 1925. I. 2443) aus 2-Amino-5-[chlormethyl]-oxazolin (I) u. NH_4Cl u. folgende Benzoylierung erhaltene u. als „2-Amino-5-[aminomethyl]-imidazolintetraenzoat“ beschriebene Verb. hat sich als Cl-haltig erwiesen. Das zuerst gebildete Hydrochlorid besitzt Formel II. 2-Aminooxazoline werden nämlich allgemein durch NH_4Cl zu Guanidinoalkoholen aufgespalten (spätere Mitt.). Das Tribenzoat der Base II ist das l. c. beschriebene Tetraenzoat. Freies NH_3 ersetzt in I nur Cl gegen NH_2 . — Das neu dargestellte 2-Amino-5-methylloxazolin liefert wieder je 2 Thioharnstoffe. Wie aus Literaturangaben folgt, reagieren die analogen Aminothiazoline u. Aminothiazole nicht mit Senfölen (vgl. jedoch folgenden Abschnitt). Wahrscheinlich ist der Ring-S die Ursache, denn 2-Amino-5-[benzylmercaptomethyl]-oxazolin mit S in der Seitenkette bildet ebenfalls 2 Thioharnstoffe.

Der „Äthylenpseudothioharnstoff“ ist in der Form eines Iminothiazolidins (III) oder Aminothiazolins (IV) denkbar, jedoch konnte IV bisher nicht nachgewiesen werden. Vff. haben nun ein gegen verd. H_2SO_4 beständiges Dibenzoat erhalten, welches sich nur von IV ableiten kann. Ein Toluolsulfonat erwies sich dagegen als Deriv. von III. — III (IV) liefert mit Senfölen wieder je 2 Thioharnstoffe, von denen der tiefschm. gegen hohe Temp. u. verd. H_2SO_4 unbeständig ist. Auch geben die labilen Verb. wie in der Oxazolinreihe infolge Spaltung in die Komponenten schon bei ca. 40° viel zu niedrige Mol.-Geww. in Phenol. Trotzdem liegen keineswegs einfache Additionsprodd. vor, denn solche müßten durch verd. H_2SO_4 oder Pikrinsäure in die Komponenten zerlegt werden, was nicht der Fall ist. Man weiß, daß Thioharnstoffe von sek. Aminen bei 100° in die Komponenten zerfallen. Dies kann aber auch schon bei tieferer Temp. eintreten, wie einige kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Phenol zeigten. Danach zerfallen Diäthylallyl- u. Dimethylphenylthioharnstoff bei 40° noch nicht, Methyl-diphenylthioharnstoff aber deutlich. — Das μ -Aminothiazol u. seine Derivv. sind in den tautomeren Formen V u. VI denkbar, jedoch konnten HANTZSCH u. TRAUMANN (1888) nur Derivv. von V erhalten. Vff. haben vom α -Phenyl- μ -aminothiazol ein Benzoat u. Toluolsulfonat dargestellt, welche gegen verd. H_2SO_4 beständig, letzteres auch in Alkali

l. sind u. demnach Derivv. von VI sein müssen. Ein ferner erhaltenes *Benzylidenderiv.* kann sich nur von VI ableiten. α -Methyl- μ -aminothiazol liefert ein gegen verd. H_2SO_4 beständiges *Dibenzoat*. Diese μ -Aminothiazole reagieren auch mit Senfölen, u. zwar unter Bldg. von nur je einem, gegen verd. H_2SO_4 beständigen, daher von VI abzuleitenden *Thioharnstoff*. Aus diesen Verss. folgt, daß die μ -Aminothiazole wenig zur Tautomerie neigen, offenbar eine Folge des „aromat.“ Charakters des Thiazolringes, denn auch das zum Vergleich dargestellte α -Phenyl- μ -aminooxazol (VII) lieferte nur Derivv. dieser Form.

Das von FROMM u. KAYSER (C. 1922. I. 1406) u. ARNDT (C. 1922. I. 500) beschriebene u. von Vff. auf neuem Wege dargestellte *3-Amino-5-anilinothiazol* (VIII) reagiert wie sein *1-Phenylderiv.* mit Senfölen nur in der Hitze unter Bldg. von je einem, gegen verd. H_2SO_4 beständigen Thioharnstoff, der sich nur von der Form VIII ableiten kann. — *Phenylguanazol* liefert ebenfalls nur je einen Thioharnstoff (IX oder X). — *1-Phenyl-3-amino-5-mercaptotriazol* (XI) reagiert nur mit $C_6H_5 \cdot NCS$, das *S-Benzyl- u. S-Methylderiv.* auch mit $C_6H_5 \cdot NCS$, stets unter Bldg. von nur einem Thioharnstoff. Ebenso verhält sich *1-Phenyl-5-amino-3-[benzylmercapto]-triazol*, während die analoge *3-[Methylmercapto]-verb.* gar nicht mit Senfölen reagiert u. nur ein *Monobenzoat*, dagegen *3,5-Aminomercaptotriazol* (C. 1922. I. 1406) selbst nicht mit Senfölen um, wohl aber sein *S-Benzylderiv.* Auch *3,5-Amino-[methylmercapto]-triazol* (ARNDT u. MILDE, C. 1921. III. 1160) reagiert nicht. — Eine Gesetzmäßigkeit bzgl. der Abhängigkeit der Rk. von der Konst. des Heteroringes läßt sich noch nicht ableiten.

Vff. haben *Piperazinodi-[allylthioharnstoff]* dargestellt, welcher lebhaft Br addiert u. unter beiderseitiger HBr-Abspaltung in XII übergeht. Alkali nimmt nochmals 2 HBr fort unter beiderseitiger Bldg. der CH_2 -Gruppe. Die Br-Atome können auch gegen andere Radikale ausgetauscht werden. Addiert man HBr an obigen Harnstoff, so entsteht das Dihydrobromid der XII entsprechenden Br-freien Verb. — *Äthylendi-[allylthioharnstoff]* liefert mit Br XIII, in welchem Br gegen OH, CN u. CO_2H ausgetauscht wurde. Alkali spaltet wieder 2 HBr ab.



Versuche. *Guanidinochlorisopropylalkoholhydrochlorid*, $C_4H_{11}ON_3Cl_2$ (II). Aus I u. 2 Teilen NH_4Cl in A. (Rohr, 100°, 3 Stdn.). Krystalle aus A. + Ä., F. 112°. — *Pikrat*, $C_{10}H_{13}O_8N_3Cl$. Aus der wss. Lsg. des vorigen mit Na-Acetat u. Pikrinsäure. Aus A., F. 147°. — *Tribenzoylderiv.*, $C_{25}H_{22}O_4N_3Cl$, nach Umlosen aus Chlf. aus absol. A., F. 178°. — *2-Amino-5-[aminomethyl]-oxazolinpikrat*, $C_{10}H_{12}O_8N_6$. I mit verd. NH_4OH unter Druck 4 Stdn. auf 100° erhitzen, verdampfen, gesätt. Pikrinsäurelsg. zugeben. Aus A., F. 172°. *Chloroplatinat*, $(C_4H_{10}ON_3)_2PtCl_6$, rote Krystalle aus W. — *5-[Chlormethyl]-2-iminooxazolidin-3-benzolsulfonat*, $C_{10}H_{11}O_3N_2ClS$. Aus I mit Benzolsulfchlorid u. NaOH. Aus A. oder Chlf. + PAe., F. 111°. — *2-Benzoat*, $C_{17}H_{16}O_4N_2ClS$, aus A., F. 152°. — *5-[Chlormethyl]-oxazolidon-(2)-3-benzolsulfonat*, $C_{10}H_{10}O_4NClS$. Aus vorvorigem u. vorigem mit k. verd. H_2SO_4 . Krystalle aus A., F. 106°. — *2-Amino-5-[oxymethyl]-oxazolintribenzolsulfonat*, $C_{22}H_{20}O_6N_2S_3$. Wss. Lsg. von Glycerinchlorhydrin u. $CN \cdot NNa_2$ nach längerem Stehen mit Benzolsulfchlorid u. NaOH schütteln. Aus A., F. 158°, beständig gegen verd. H_2SO_4 . — *2-Amino-5-methyloxazolidinbenzoat*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Propylenchlorhydrin u. $CN \cdot NHNa$ in W. 24 Stdn. stehen lassen, mit Chlf. ausschütteln, im Vakuum verdampfen, Sirup mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. NaOH schütteln. Aus A., F. 75°, beständig gegen verd. H_2SO_4 . — *5-Methyloxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff-2-imid*, $C_{11}H_{13}ON_3S$. Aus vorst. Sirup u. $C_6H_5 \cdot NCS$. Aus nur w. A., F. 98°.

bei weiterem Erhitzen erstarrend, dann F. 152°. — 5-Methyloxazolin-2-phenylthioharnstoff, $C_{11}H_{15}ON_2S$. Ebenso in sd. A. (2 Stdn.). Aus A., F. 152°, beständig gegen verd. H_2SO_4 . — 5-Methyloxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff, $C_{11}H_{15}O_2N_2S$. Aus vorvorigem in k. verd. H_2SO_4 über Nacht. Aus A., F. 114°. — 2-Amino-5-[benzylmercaptomethyl]-oxazolin, $C_{11}H_{14}ON_2S$. Aus I, Benzylmercaptan u. NaOH in sd. A., mit W. fallen. Aus A. + W., F. 92°. Dibenzoa, $C_{22}H_{22}O_2N_2S$, aus A., F. 112°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff-2-imid, $C_{18}H_{18}ON_3S_2$. Aus vorigem u. C_6H_5NCS . Aus nur w. A., F. 89°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolin-2-phenylthioharnstoff, $C_{18}H_{19}ON_3S_2$. Ebenso in sd. A., F. 129°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolidonyl-3-phenylthioharnstoff, $C_{18}H_{19}O_2N_3S_2$. Aus vorvorigem in k. verd. H_2SO_4 . Aus A., F. 107°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolidonyl-3-allylthioharnstoff-2-imid, $C_{15}H_{19}ON_3S_2$, Tafeln aus A., F. 87°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolin-2-allylthioharnstoff, $C_{15}H_{19}ON_3S_2$. In sd. Amylalkohol. Aus A., F. 100°. — 5-[Benzylmercaptomethyl]-oxazolidonyl-3-allylthioharnstoff, $C_{15}H_{19}O_2N_3S_2$, Krystalle aus A., F. 59°.

2-[Dibenzoylamino]-thiazolin, $C_7H_{14}O_2N_2S$ (nach IV). Durch Benzoylieren des Hydrobromids von III (IV). Aus Essigester, F. 182°. — 2-Iminothiazolidin-3-toluolsulfonat, $C_{10}H_{12}O_2N_2S_2$ (nach III). Aus dem Hydrobromid mit Toluolsulfochlorid u. NaOH. Nadeln aus A.-Essigester, F. 143°. — Thiazolidin-(2)-3-toluolsulfonat, $C_{10}H_{11}O_2NS_2$. Aus vorigem in k. verd. H_2SO_4 . Krystalle aus Essigester, F. 158°. — Thiazolidonyl-3-phenylthioharnstoff-2-imid, $C_{10}H_{11}N_3S_2$. Dasselbe Hydrobromid mit 1 Mol. KOH in sehr wenig A. u. C_6H_5NCS verreiben, mit Ä. waschen. Nadeln aus A. + wenig W., F. 60°, bei 80° wieder fest, dann F. 129°. Pikrat, $C_{16}H_{14}O_7N_6S_2$, Nadeln aus A., F. 230°. — Thiazolidonyl-3-phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{10}ON_2S_2$, Nadeln aus wss. Pyridin, F. 103°. — Thiazolin-2-phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{11}N_3S_2$. Wie vorvoriges in sd. A. Nadeln aus Bzl., F. 130°. Auch aus vorvorigem in Pyridin bei 90—100°. — Thiazolidonyl-3-allylthioharnstoff-2-imid, $C_7H_{11}N_3S_2$. In Pyridin bei 40° (1 Stde.), über Nacht in Eis, mit W. fallen. Aus A., F. 71°, bei 79° wieder fest, dann F. 142°. — Thiazolidonyl-3-allylthioharnstoff, $C_7H_{11}ON_2S_2$, Nadeln aus wss. Pyridin, F. 111°. — Thiazolin-2-allylthioharnstoff, $C_7H_{11}N_3S_2$, Säulen aus A., F. 143°. Auch aus vorvorigem in sd. Pyridin. — Äthylendi-[allylthioharnstoff], $C_{10}H_{18}N_4S_2$. Aus Äthylendiamin, erst stark kühlen, dann $\frac{1}{2}$ Stde. W.-Bad. Kryställchen aus A.-Ä., F. 102°. — Äthylendiaminodi-[brommethylthiazolin], $C_{10}H_{16}N_4Br_2S_2$ (XIII). Aus vorigem in Chlf. mit Br bis zur Rotfärbung, stark kühlen, dann W.-Bad, Hydrobromid mit NaOH zerlegen. Aus A., F. 161°. — Glykol $C_{10}H_{18}O_2N_4S_2$. XIII mit Ag_2O in A. 1 Stde. kochen, 3—4 Stdn. schütteln, Filtrat verdampfen. Aus A., F. 108°. — Diniril $C_{12}H_{14}N_6S_2$. Aus XIII mit KCN in sd. A. Blättchen aus Pyridin, F. 118°. — Dicarbonsäure $C_{12}H_{16}O_4N_4S_2$. Voriges mit 30%ig. H_2SO_4 1 Stde. kochen, bis zum Auftreten von SO_2 einengen. Aus A. + Ä., F. 147°. — Äthylendiaminodi-[methylthiazolin], $C_{10}H_{14}N_4S_2$. Aus XIII mit sd. alkoh. KOH. Aus Bzl., F. 153°.

α -Phenylthiazol- μ -phenylthioharnstoff, $C_{16}H_{13}N_3S_2$. Aus α -Phenyl- μ -aminothiazol (W.-Bad). Gelbe Nadeln aus viel A., F. 213°. — α -Phenyl- μ -benzaminothiazol, $C_{16}H_{12}ON_2S$. Mit sd. C_6H_5COCl . Krystalle aus verd. A., F. 124—125°. — α -Phenyl- μ -[benzylidenamino]-thiazol, $C_{16}H_{12}N_2S_2$. Mit Benzaldehyd + Tropfen konz. HCl in sd. A. Pulver aus A. + Ä., F. 127°. — α -Phenyl- μ -aminothiazol-toluolsulfonat, $C_{16}H_{14}O_2N_2S_2$. Durch Verschmelzen mit Toluolsulfochlorid bei 98° u. Verreiben mit NaOH, Lsg. mit HCl fallen. Aus A., F. 150°. — α -Methyl- μ -aminothiazolidibenzoat, $C_9H_9O_2N_2S$, gelbliche Krystalle mit 1 H_2O aus A., F. 110°. — α -Methylthiazol- μ -phenylthioharnstoff, $C_{11}H_{11}N_3S_2$, aus A., F. 172°. — α -Methylthiazol- μ -allylthioharnstoff, $C_8H_9N_3S_2$, seidige Nadeln aus verd. A., F. 178°. — α -Phenyl- μ -aminooxazol, $C_8H_9ON_2$ (VII). Aus Phenylacetylhydromid u. Mononatriumcyanid [? Fehler im Original; D. Ref.] in W., nach einigen Stdn. HCl zusetzen, Hydrochlorid mit NH_4OH zerlegen. Seidige Blättchen aus A., F. 216°. Benzoylderiv., $C_{16}H_{12}O_2N_2$, aus A., F. 182°. Acetylderiv., $C_{11}H_{10}O_2N_2$, gelbliche Krystalle, F. 184°. Beide gegen verd. H_2SO_4 beständig. — α -Phenylloxazol- μ -phenylthioharnstoff, $C_{16}H_{13}ON_3S$. Darst. bei 90°. Aus verd. A., F. 195°, gegen verd. H_2SO_4 beständig.

1-Phenyl-5-anilino-triazol-3-phenylthioharnstoff, $C_{21}H_{18}N_6S$. Aus 1-Phenyl-3-amino-5-anilino-triazol in sd. A. Aus Chlf. + PAe., F. 194°. — 1-Phenyl-5-anilino-triazol-3-allylthioharnstoff, $C_{18}H_{18}N_6S$, seidige Nadeln aus verd. A., F. 191°. — 1-Phenyl-3-benzamino-5-anilino-triazol, $C_{21}H_{17}ON_6$, aus verd. A., F. 105°. — 3-Amino-5-anilino-1,2,4-triazol, $C_8H_8N_6$ (VIII). Aus S-Benzylphenylpseudothioharnstoffcyanid, $C_8H_6NH \cdot C(S \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CN$, u. N_2H_4 -Hydrat in sd. W. (3 Stdn.). Blättchen aus W., F. 163°.

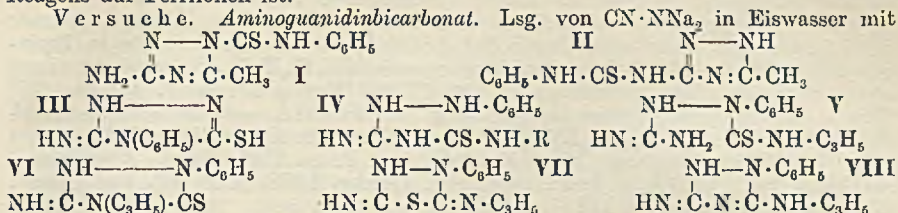
— 5-Anilinothiazol-3-phenylthioharnstoff, $C_{15}H_{11}N_6S$. Aus vorigem in sd. A. Aus A., F. 203°. — 5-Anilinothiazol-3-allylthioharnstoff, $C_{12}H_{14}N_6S$, aus A., F. 133°. — Phenylguanazolphenylthioharnstoff, $C_{15}H_{14}N_6S$ (nach IX oder X), aus Pyridin + W., F. 252°. — Phenylguanazolallylthioharnstoff, $C_{12}H_{14}N_6S$, aus Chlf., F. 220°. — Piperazinodi-phenylthioharnstoff, $C_{18}H_{20}N_4S_2$. Aus Piperazin in A. Aus Pyridin + W., F. 263°. — Dibenzylderiv., $C_{25}H_{32}N_4S_2$. Aus vorigem mit Benzylchlorid in sd. NaOH. Blättchen aus verd. A., F. 102°. — Piperazinodi-allylthioharnstoff, $C_{12}H_{20}N_4S_2$, aus 50%ig. A., F. 153°. — Piperazinodi-brommethylthiazolin, $C_{12}H_{18}N_4Br_2S_2$ (XII). Aus vorigem in Chlf. mit Br, rotes Harz in h. HCl lösen, mit h. NaOH fallen. Blättchen aus verd. A., F. 156°. Dikydrochlorid, $C_{12}H_{20}N_4Cl_2Br_2S_2$, F. 248°. — Piperazinodi-methylenthiazolin, $C_{12}H_{16}N_4S_2$. Aus XII mit sd. alkoh. KOH. Blättchen aus A., F. 166°. — Piperazinodi-p-tolylmercaptomethylthiazolin, $C_{26}H_{32}N_4S_4$. Aus XII u. p-Thiokresolnatrium in sd. A. Aus A., F. 135°. — Piperazinodi-methylthiazolin-dihydrobromid, $C_{12}H_{22}N_4Br_2S_2$. Aus Piperazinodi-allylthioharnstoff u. HBr (D. 1,49) unter Druck (100°, 2 Stdn.). Aus verd. A., bei 280° nicht geschm. Daraus mit NaOH die freie Base, $C_{12}H_{20}N_4S_2$, Nadeln aus 50%ig. A., F. 120°.

1-Phenyl-5-mercaptotriazol-3-phenylthioharnstoff, $C_{15}H_{13}N_5S_2$. Aus XI mit sd. $C_6H_5 \cdot NCS$. Nach Auskochen mit A. u. Ä. aus wss. Pyridin, F. 264°. — S-Benzylderiv., $C_{22}H_{19}N_5S_2$. Aus dem S-Benzylderiv. von XI in sd. Pyridin. Krystalle aus Toluol, F. 188°. — S-Methylderiv., $C_{16}H_{15}N_5S_2$. Analog. Mkr. Prismen aus Toluol, F. 178°. — 1-Phenyl-5-benzylmercaptotriazol-3-allylthioharnstoff, $C_{19}H_{19}N_5S_2$, aus A., F. 129°. — 1-Phenyl-5-methylmercaptotriazol-3-allylthioharnstoff, $C_{13}H_{15}N_5S_2$, Nadeln aus A., F. 138°. — 1-Phenyl-3-benzylmercaptotriazol-5-phenylthioharnstoff, $C_{22}H_{19}N_5S_2$, Blättchen aus Aceton, F. 154°. — 1-Phenyl-3-benzylmercaptotriazol-5-allylthioharnstoff, $C_{19}H_{19}N_5S_2$, Nadeln aus Toluol, F. 138°. — 1-Phenyl-5-amino-3-benzylmercaptotriazoldibenzoat, $C_{29}H_{22}O_2N_4S$, Nadeln aus verd. A., F. 125°. — 1-Phenyl-5-amino-3-methylmercaptotriazol, $C_9H_{10}N_4S$. Aus Cyanamidodithiokohlensäuredimethylester u. Phenylhydrazin. Mkr. Nadeln aus verd. A., F. 105°. Benzylderiv., $C_{16}H_{14}ON_4S$, Blättchen aus verd. A., F. 118°. — 3-Amino-5-benzylmercaptotriazol, $C_9H_{10}N_4S$. Aus Cyanamidodithiokohlensäuredibenzylester u. N_2H_4 -Hydrat unter Eiskühlung. Blättchen aus W., F. 109°. Hydrochlorid, $C_9H_{11}N_4ClS$, aus W., F. 100°. Dibenzoat, $C_{23}H_{18}O_2N_4S$, aus verd. A., F. 148°. — 5-[Benzylmercaptotriazol-3-phenylthioharnstoff, $C_{16}H_{15}N_5S_2$. Aus vorigem in sd. Pyridin. Aus verd. A., F. 155°. — 5-[Benzylmercaptotriazol-3-allylthioharnstoff, $C_{13}H_{15}N_5S_2$, seidige Nadeln aus verd. A., F. 116°. — 1-Phenyl-3-amino-5-methylmercaptotriazol-toluolsulfonat, $C_{16}H_{16}O_2N_4S_2$. Mit Toluolsulfochlorid in sd. Pyridin, mit W. fallen. Aus A., F. 142°, beständig gegen verd. H_2SO_4 . — 1-Phenyl-3-amino-5-methylsulfonotriazol, $C_9H_{10}O_2N_4S$. Durch Schütteln des Methylmercaptotriazols in benzol. Suspension mit wss. $KMnO_4$. Gelbes, unl. Prod., nach Auskochen mit A. F. ca. 304°. — Verb. $C_{36}H_{24}N_8S_2$. Aus 1-Phenyl-3-amino-5-benzylmercaptotriazol mit $KMnO_4$ in Eg., mit W. fallen. Hellrotes Pulver, nach Auskochen mit W. F. 140°. Lsg. in A. u. Ä. blutrot. (LIEBIGS Ann. 467. 240—74. 31/12. 1928.)

LINDENBAUM.

Paul Fantl und Heinrich Silbermann, Das Verhalten von Triazoln gegen Senföle. Die im vorst. Ref. mitgeteilten Unters. wurden an einigen Deriv. des 1,2,4-Triazoln fortgesetzt. — 3-Methyl-5-amino-1,2,4-triazol liefert mit $C_6H_5 \cdot NCS$ in der Kälte einen bei 137° schm. labilen, in der Hitze einen bei 197° schm. stabilen Thioharnstoff; ersterer geht beim Erhitzen in letzteren über. Verb. 137° gibt in Phenol etwa das halbe, Verb. 197° dagegen das volle Mol.-Gew. Verb. 137° spaltet mit verd. H_2SO_4 kein NH_3 ab, läßt sich durch Säuren, auch Pikrinsäure, oder Lösungsm. nicht in die Komponenten zerlegen, enthält aber eine durch Diazork. nachweisbare NH_2 -Gruppe. Vff. erteilen ihr daher Formel I. Verb. 197° besitzt Formel II. Mit $C_6H_5 \cdot NCS$ liefert dasselbe Triazol in der Kälte u. Hitze nur einen stabilen Thioharnstoff (analog II). — Aus Aminoguanidinbicarbonat u. $C_6H_5 \cdot NCS$ erhielten Vff. das Triazol III, welches ARNDT u. Mitarbeiter (C. 1922. I. 749) auf anderem Wege dargestellt haben. Trotz der charakterist. Gruppe $NH \cdot C : NH$ konnte weder aus III noch aus seinem S-Methyl- u. S-Benzylderiv. ein Thioharnstoff gewonnen werden. Das S-Methylderiv. reagiert zwar mit $C_6H_5 \cdot NCS$, aber unter Bldg. einer Substanz von unbekannter Natur. — Anilino-guanidin liefert mit $C_6H_5 \cdot NCS$ IV (R = C_6H_5), ident. mit einer von FROMM u. VETTER (LIEBIGS Ann. 356 [1907]. 190) beschriebenen Verb., deren Konst. damit gesichert ist. Mit $C_3H_5 \cdot NCS$ liefert Anilino-guanidin IV (R = C_3H_5) als Hauptprod. u. wenig V. Letzteres ist aber nicht faßbar, sondern cyclisiert sich unter NH_3 -Abspaltung zu VI

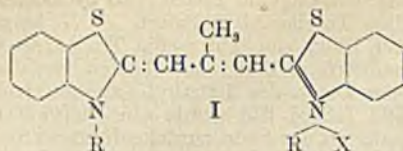
oder VII. IV (R = C₆H₅) läßt sich unter H₂S-Abspaltung zum Triazol VIII cyclisieren, welches mit beiden Senfölen nur einen stabilen Thioharnstoff liefert. — 1-Phenyl-5-aminotriazol reagiert nur mit C₆H₅·NCS unter Bldg. von sehr wenig Thioharnstoff neben anderen Prodd. 2-Phenyl-3-methyl-5-aminotriazol liefert mit beiden Senfölen nur in der Hitze einen Thioharnstoff. — Bei der Darst. des 3-Methyl-5-aminotriazols nach THIELE u. MANCHOT (LIEBIGS Ann. 303 [1898]. 39) wurde eine tiefviolette Färbung beobachtet, welche auf Spuren Ferrisalze in der Soda zurückgeführt werden konnte. Es hat sich gezeigt, daß Acetaminoguanidinnitrat ein sehr empfindliches Reagens auf Ferrionen ist.



wss. Suspension von 1/2 Mol. N₂H₄-Sulfat versetzen, unter Kühlung erst 2-n., dann 50°/10ig. H₂SO₄ bis zur sauren Rk. u. dann wieder wenig CN·NNA₂ bis zur alkal. Rk. zugeben, nach einigem Stehen 3—4 Stdn. auf sd. W.-Bad erhitzen, Filtrat mit KHCO₃ versetzen, während des Erkaltes CO₂ durchleiten. F. 172°. — 3-Methyl-5-amino-1,2,4-triazol-2-phenylthioharnstoff, C₁₀H₁₁N₅S (I). Darst. in k. A. (12 Stdn.), dann verdunsten lassen. Aus A. (kurz aufkochen!), F. 137°, bei ca. 142° wieder fest, dann F. 197—199° (Zers.), im zugeschr. Röhrchen F. 205° ohne Zers. Pikrat, C₁₆H₁₄O₇N₆S, goldgelbe Nadeln aus A., F. 217°. — 3-Methyl-1,2,4-triazol-5-phenylthioharnstoff, C₁₀H₁₁N₅S (II). Darst. in sd. Amylalkohol (2 Stdn.). F. 197—199°. — 3-Methyl-1,2,4-triazol-5-allylthioharnstoff, C₇H₁₁N₅S. Darst. in k. A. oder sd. Amylalkohol. Nadeln aus h. A. + W., F. 125°. — 3-Mercapto-4-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, C₈H₉N₄S (III). Darst. in sd. A. (4—5 Stdn.), Rohprod. mit Chlf. auslaugen. Aus absol. A., F. 264°, aus h. ungesätt. Lsgg. Octaeder, aus unterkühlten Lsgg. Tafeln. — S-Benzyl-deriv., C₁₅H₁₄N₄S. Mit Benzyletherid. u. KOH in A. (aufkochen), mit W. fallen. Prismen aus verd. CH₃OH, F. 172°, l. in verd. Säuren, unl. in Laugen. — Dibenzyl-deriv., C₂₂H₂₀N₄S. Darst. in sd. NaOC₂H₅-Lsg., in W. gießen. Gelbe Nadeln aus A. + W., F. 137°, unl. in Säuren. — Tribenzoat, C₂₉H₂₀O₃N₄S. Mit C₆H₅·COCl u. NaOH. Nadeln aus wss. Aceton, F. 138°. — Verb. C₂₃H₂₄(22)N₆S₂ (?). Durch Kochen des S-Methylderiv. von III (ARNDT, l. c.) mit C₆H₅·NCS. Nadelehen aus Bzl.-Ä. u. Aceton-W., F. 204°. — Darst. von Anilinoquanidin u. Aminophenylguanidin nach PELLIZZARI verbessert durch Verwendung von CN·NNA₂ im Überschuß. — Anilinoquanidinphenylthioharnstoff, C₁₄H₁₅N₅S (IV. R = C₆H₅). Aus Anilinoquanidinhydrochlorid, KOH u. C₆H₅·NCS in sd. A. (5 Stdn.). Aus A., F. 167°. — Anilinoquanidinallylthioharnstoff, C₁₁H₁₅N₅S (IV, R = C₃H₅), perlmutterglänzende Blättchen aus Aceton-W., F. 128°. — Verb. C₁₁H₁₂N₄S (VI oder VII). Aus den Mutterlaugen des vorigen. Schwach rötliche Blättchen aus W.-Aceton, F. 204° (Zers.). — 2-Phenyl-3-allylamino-5-amino-1,2,4-triazol, C₁₁H₁₃N₅ (VIII). Aus vorvorigem mit sd. wss.-alkoh. Lauge (2 Stdn.). Aus verd. A., F. 74°. — 2-Phenyl-3-allylamino-1,2,4-triazol-5-phenylthioharnstoff, C₁₈H₁₉N₆S. Aus VIII in sd. Pyridin oder k. A. Aus A., F. 192°. — 2-Phenyl-3-allylamino-1,2,4-triazol-5-allylthioharnstoff, C₁₅H₁₈N₆S. Nadelehen aus verd. A., F. 120°. — 1-Phenyl-1,2,4-triazol-5-phenylthioharnstoff, C₁₅H₁₅N₅S. In sd. Pyridin (12 Stdn.), Rohprod. mit Chlf. u. PAe. auslaugen. Aus A., F. 128°. — 2-Phenyl-3-methyl-1,2,4-triazol-5-phenylthioharnstoff, C₁₆H₁₇N₅S. In sd. Pyridin (1/2 Stde.). Aus Bzl. oder Toluol, F. 181°. — 2-Phenyl-3-methyl-1,2,4-triazol-5-allylthioharnstoff, C₁₃H₁₅N₅S, Nadeln aus A., F. 158°. (LIEBIGS Ann. 467. 274—87. 31/12. 1928. Wien, Lab. f. med. Chemie.)

LINDENBAUM.

Frances Mary Hamer, Carbocyaninfarbstoffe mit Substituenten in der Dreikohlenstoffkette. Die klass. Methode zur Herst. von Carbocyaninen durch Einw. von Alkali u. CH₂O auf eine alkoh. Lsg. eines Chinaldinsalzes ergab bei Verss. zur Synthese von in der C-Kette methylierten Derivv. unter Ersatz des CH₂O durch Acetaldehyd nur negative Resultate. Bei der Kondensation von quarternären Salzen mit einer reaktionsfähigen CH₂-Gruppe (vgl. C. 1928. I. 703) mit Äthylorthoacetat in Ggw. von Pyridin lieferten nur die Thiocarbocyanine positive Ergebnisse. Wurden 1-Methylbenz-



thiazolalkylhalide mit Äthylorthoacetat kondensiert, entstanden 3 neue Farbstoffe von der Formel I, die wie die nicht substituierten Thiocarbocyanine starke photograph. sensibilisierende Eig. zeigten.

Versuche. 8-Methyl-2,2'-diäthylthiocarbocyaninjodid, $C_{22}H_{23}N_2JS_2$. Durch Kochen von 1-Methylbenzthiazoljodäthylat

u. Äthylorthoacetat in Pyridin. Kleine kupferfarbene Krystalle, die sich bei 280° zu zersetzen begannen u. bei ca. 290° schmolzen. In Spirituslsg. Absorptionsbande bei λ 5400 Å mit einer schwächeren bei λ 5100 Å, starker Sensibilisator in Bromgelatineemulsion. — 2,2',8-Trimethylthiocarbocyaninjodid, $C_{26}H_{16}N_2JS_2$. Analog vorigem aus 1-Methylbenzthiazoljodmethylat. Aus CH_3OH Krystalle vom F. bei ca. 298° (Zers.). Absorptionsmaximum in Spirituslsg. bei λ 5400 Å. — 8-Methyl-2,2'-diallylthiocarbocyaninbromid, $C_{24}H_{23}N_2BrS_2$. Aus 1-Methylbenzthiazolbromallylat. Aus CH_3OH in $53\%ig.$ Ausbeute blaue Krystalle vom F. ca. 260° (Zers.). Absorptionsmaximum bei λ 5460 Å. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3160—63. Dez. Ilford, E. Research. Lab., Ilford Ltd.)

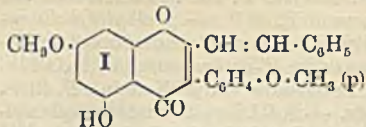
Hugh Bryan Nisbet, Die Reduktion von Nitroverbindungen durch aromatische Ketole. II. Einige o-, m-, u. p-Azoxyverbindungen. (I. vgl. C. 1927. II. 2294.) Die Red. von Nitro zu Azoxy durch Benzoin u. seine Homologen wurde auf weitere Beispiele ausgedehnt. Die Rk. verläuft bei p-Verbb. mit Ausbeuten von 50—87%, am besten bei solchen Nitrokörpern, die in p zum NO_2 eine C:N- oder C:C-Gruppe enthalten. Bei o- u. m-Verbb. gehen die Ausbeuten stark zurück. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Isolierung der Azoxyverbb., da wegen deren Zeretzlichkeit nur fraktionierte Krystallisation anwendbar ist. In einigen Fällen war es unmöglich, den Azoxykörper zu isolieren, doch zeigte die Bldg. des Diketons Red. der NO_2 -Gruppe an. — Anisil u. Furil lassen sich durch Oxydation der entsprechenden Ketole mit Nitrobenzol darstellen.

Versuche. Wenn nichts anderes angegeben ist, wurde Benzoin als Red.-Mittel, als Katalysator eine Spur $NaOC_2H_5$ verwendet. 2-o-Nitrostyryl-3-methylchromon, $C_{15}H_{15}O_4N$. Aus 2,3-Dimethylchromon u. o-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 161° . — 2-m-Nitrostyryl-3-methylchromon. Mit m-Nitrobenzaldehyd. Grünlichgelbe Nadeln aus Aceton. F. 212° . — 2-p-Nitrostyryl-3-methylchromon. Mit p-Nitrobenzaldehyd. Orangegelbe Nadeln aus Eg. F. 238° . — p-Azoxybenzalacetophenon, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2N_2O$. Aus p-Nitrobenzalacetophenon. Gelb. F. 211—213°. — m-Azoxybenzalacetophenon, $C_{30}H_{20}O_3N_2$. Aus m-Nitrobenzalacetophenon. Braune, mkr. Krystalle aus Xylol durch PAc. F. 156—157°. — o-Azoxybenzalacetophenon. Aus o-Nitrobenzalacetophenon. Braun. F. 141—142°; erweicht bei 135° . — 2-p-Azoxystyryl-3-methylchromon, $C_{26}H_{26}O_5N_2$. Aus 2-p-Nitrostyryl-3-methylchromon. Orangegelb. F. 289° . — 2-m-Azoxystyryl-3-methylchromon. Aus 2-m-Nitrostyryl-3-methylchromon. Gelblichweiße, mkr. Krystalle aus Xylol. F. 275,5°. — 2-o-Azoxystyryl-3-methylchromon. Aus 2-o-Nitrostyryl-3-methylchromon. Grünlichgelbe Nadeln. F. 202° . — p-Azoxybenzal-p-bromanilin, $C_{26}H_{18}ON_4Br_2 = (C_6H_4Br \cdot N : CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$. Aus p-Nitrobenzal-p-bromanilin. Gelblichrote Tafeln aus Eg. F. 218° . — m-Nitrobenzal-p-bromanilin, $C_{13}H_9O_2N_2Br$. Aus m-Nitrobenzaldehyd u. p-Bromanilin. Gelbe Nadeln aus A. F. 84° . Liefert mit Benzoin m-Azoxybenzal-p-bromanilin, $C_{13}H_9O_2N_2Br$. gelbe mkr. Krystalle aus Bzl.-PAc. F. 120° . — o-Azoxybenzal-p-bromanilin. Aus o-Nitrobenzal-p-bromanilin. Gelbe Nadeln aus Xylol-PAc. F. 209° . — m-Azoxybenzal-p-toluidin, $C_{28}H_{24}ON_2$. Aus m-Nitrobenzal-p-toluidin. Schwachgelbe Nadeln. F. 150° . Erweicht bei 135° . — p-Azoxybenzoesäureäthylester. Aus p-Nitrobenzoesäureäthylester. Lachsfarbige Nadeln aus Eg. F. 117° . — 2-Nitro-1-azotyrtolol (BRAND u. ZÖLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 3329). Aus 2,4-Dinitrotolol u. Benzoin in Bzl. in Ggw. von Piperidin. Gelblichweiße Nadeln. F. 164° . — Aus o-Nitrobenzal-p-toluidin, o- u. m-Nitrobenzoesäureäthylester, o- u. m-Nitrobenzonnitril, Nitrobenzol u. α -Nitronaphthalin wurden keine Azoxykörper erhalten. — Anisil. 5 g Anisoin, 4 g Nitrobenzol, 50 cem A. u. 2 cem $6\%ig.$ Natriumäthylatlg. werden kurz aufgeköcht. F. 133° . Analog Furil aus Furoin. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3121—24. Dez. Edinburgh, Heriot-Watt Coll.)

OSTERTAG.

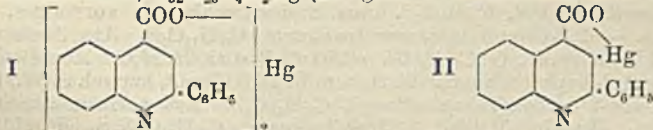
Wilson Baker und Robert Robinson, Synthetische Versuche in der Isoflavongruppe. III. Eine Synthese des Genisteins. (II. vgl. C. 1927. II. 433.) 5-Oxy-7,4'

dimethoxy-2-styrylisoflyron, $C_{25}H_{20}O_5$ (I). Aus 5,7-Dioxy-4'-methoxy-2-styrylisoflyron mit Dimethylsulfat u. alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus A. F. 245—246°. Unl. in verd. A. L. in H_2SO_4 gelb mit schwacher grüner Fluorescenz. $FeCl_3$ -Rk. grünlichbraun. *Acetylverb.*, $C_{27}H_{22}O_6$. Gelbe Prismen aus A. F. 203 bis 204°. Verss. zur Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton bei -10° oder in Pyridin waren



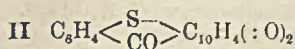
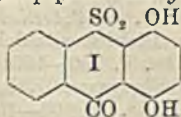
erfolglos. — *5,7,4'-Trimethoxy-2-styrylisoflyron* (Methyläther von I), $C_{26}H_{20}O_6$. Bldg. mit Dimethylsulfat u. NaOH in Aceton. Gelbe Nadeln aus A. F. 193°. l. in konz. H_2SO_4 gelb. — *5,7,4'-Trimethoxy-2-styryl-6(3)-methylisoflyron*, $C_{27}H_{24}O_6$. Nadeln aus A. F. 211°. — *5,7,4'-Trimethoxyisoflyron-2-carbonsäure*, $C_{19}H_{10}O_7$. Aus Trimethoxyisoflyron u. $KMnO_4$ in Pyridin. Mikr. Prismen aus Eg. F. 237° (Zers.). — Daraus beim Erhitzen über den F. *5,7,4'-Trimethoxyisoflyron*, $C_{18}H_{16}O_6$, prismat. Nadeln (manchmal auch rhomb. Tafeln) aus Methanol, F. 162—163°. Liefert mit einem sd. Gemisch von Acetanhydrid, Eg. u. HJ (D. 1,7) über die Acetylverb. *5,7,4'-Trioxisoflyron* (*Genistein*, *Prunetol*), Nadeln aus wss. A., F. 290—291°. *Dimethyläther*, F. 140—142°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3115—18. Dez. Manchester, OSTERTAG.)

B. Cecchetti und E. Godi, *Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenyleinchoninsäure*. Bei der Einw. von Mercuriacetat auf 2-Phenyleinchoninsäure entstehen 2 Prodd., je nachdem, ob man mit $1/2$ Mol. Mercuriacetat auf 1 Mol. Säure in der Kälte oder mit äquimolekularen Mengen in der Wärme arbeitet. — *Neutrales Quecksilbersalz der 2-Phenyleinchoninsäure*, $C_{25}H_{20}O_4N_2Hg$ (mit größter Wahrscheinlichkeit I), aus 1 Mol.



2-Phenyleinchoninsäure u. $1/2$ Mol. leicht essigsäurem Mercuriacetat in A. Hellgelbes kristallin. Pulver, das sich ohne zu schmelzen, bei nicht sehr hoher Temp. zers. — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Phenyleinchoninsäure u. Mercuriacetat entsteht *Anhydro-[2-phenyl-3-hydroxymercurinchoninsäure]*, $C_{10}H_9O_2NHg$ (mit größter Wahrscheinlichkeit II), mikrokristallin., unl. in den gewöhnlichen Lösungsm., l. in Eg., aus dem es trotzdem nicht kristallin. erhalten werden kann. (Gazz. chim. Ital. 58. 764—65. Nov. 1928. Bologna, Univ.) FIEDLER.

William Bennett Price und Samuel Smiles, *Oxyderivate des Thioxanthondioxyds*. (Vgl. C. 1929. I. 510.) Die für die Darst. substituierter Thioxanthondioxyde gebräuchliche Methode (vgl. ULLMANN u. GLENCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 2491), die entsprechenden Thioxanone mit H_2O_2 zu oxydieren, gab bei den Oxyderiv. nicht immer befriedigende Resultate. Ließ man dagegen Benzoesäure-sulfinsäure u. p-Benzochinone aufeinander einwirken, entstand z. B. die *2,5-Dioxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure*, die bei der Dehydratation das Thioxanthon I lieferte, das mit Bleitetraacetat zum entsprechenden Chinon oxydiert wurde. Analoge Verb. wurden aus substituierten Benzochinonen erhalten, sogar mit Chinizarinchinon, dessen Rk.-Prod. aber nicht dehydratisiert werden konnte. 1,2-Napthhochinon lieferte ein unbeständiges Additionsprod., das beim Erhitzen in das Sulfoxyd $C_{10}H_5(:O)_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ überging. Letzteres gab beim Erhitzen mit Acetanhydrid das *Napththioxanthonchinon* (II). Bei der Methylierung der erhaltenen Oxythioxanthondioxyde in Alkali wurde bei den 1-Oxyverb. der hindernde Einfluß der o-Carbonylgruppe beobachtet. *2-Methoxy-* u. *2,3-Dimethoxythioxanthondioxyd* wurden leicht aus den Oxyderiv. erhalten, aber das 1,4-Dioxyderiv. wurde nur langsam angegriffen u. lieferte als Hauptprod. *1-Oxy-4-methoxythioxanthondioxyd*.



Versuche. *2,5-Dioxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_6S$. Aus p-Benzochinon u. Benzoesäure-2-sulfinsäure. Prismen, F. 235°. *Diäcetylderiv.*, $C_7H_{14}O_8S$.

Aus Essigsäure Nadeln vom F. 188°. — *2,5-Dimethoxydiphenylsulfon-2'-carbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{16}O_6S$. Mit Dimethylsulfat in wss. NaOH, F. 195°. Liefert bei der Hydrolyse die freie Säure, $C_{15}H_{14}O_6S$, in Blättchen vom F. 223°. — *Methyl-2,5-dioxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_6S$. Aus p-Toluchinon u. Benzoesäure-2-sulfinsäure. Nadeln, F. 203°. — *Chlor-2,5-dioxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_6ClS$. Aus Chlorbenzochinon u. der Sulfinsäure. Aus Essigsäure feine Nadeln, F. 210°. Ebenso durch Oxydation des entsprechenden Sulfids. — *2,4-Dioxy-2'-carboxydiphenylsulfoxyd*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus dem 2,4-Dioxy-2'-carboxydiphenylsulfid mit H_2O_2 , F. 204°. — *2-Chinizarinphenylsulfon-2'-carbonsäure*, $C_{21}H_{12}O_8S$. Aus Chinizarinchinon u. der Sulfinsäure. Aus Nitrobenzol rote Nadeln, F. 263°, in wss. Alkali blau Lsg. — *1,4-Dioxythioxanthondioxyd*, $C_{13}H_8O_5S$ (I). Durch Erhitzen von 2,5-Dioxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure mit H_2SO_4 auf 100°. Aus Essigsäure Nadeln, F. 224°. *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_{12}O_8S$. Aus A. Nadeln, F. 174°. — *Methyl-1,4-dioxythioxanthondioxyd*, $C_{17}H_{10}O_6S$. Aus Essigsäure Blättchen, F. 175°. — *Chlor-1,4-dioxythioxanthondioxyd*, $C_{13}H_7O_5ClS$. F. 230°. — *Thioxanthondioxyd-1,4-chinon*, $C_{13}H_8O_5S$. Aus dem 1,4-Dioxyderiv. mit Pb-Tetraacetat. Aus Bzl. Nadeln, F. 185°. — *1,4-Dimethoxythioxanthondioxyd*, $C_{15}H_{12}O_5S$. Durch Oxydation von 1,4-Dimethoxythioxanthon mit H_2O_2 oder durch Erhitzen von 2,5-Dimethoxydiphenylsulfon-2'-carbonsäure mit H_2SO_4 . Bei Methylierung der Dioxyverb. nur geringe Ausbeuten. Aus Essigsäure Nadeln, F. 193°. — *1-Oxy-4-methoxythioxanthondioxyd*. Aus der Dioxyverb. mit Methylsulfat. F. 184°. — *2-Oxythioxanthondioxyd*, $C_{13}H_8O_4S$. Aus Phenol u. 2-Thiolbenzoesäure bzw. dem Dichlorid der Benzoesäure-2-sulfinsäure in H_2SO_4 u. Oxydation des gebildeten 2-Oxythioxanthons mit H_2O_2 . Nadeln, F. 259°. — *2-Methoxythioxanthondioxyd*, $C_{14}H_{10}O_4S$. Aus Essigsäure Blättchen F. 204°. — *2,3-Dioxythioxanthondioxyd*, $C_{13}H_8O_5S$. Aus Brenzcatechin wie vorvoriges. Nadeln, F. 203° (Zers.). — *2,3-Dimethoxythioxanthondioxyd*, $C_{15}H_{12}O_5S$. Aus Aceton Nadeln, F. 241°. — *Additionsprod. O*: $C_{10}H_8(OH) \cdot OSO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, H_2O$. Aus Benzoesäure-2-sulfinsäure u. 1,2-Naphthochinon. Blättchen, F. 156° (Zers.), kaum l. in W., l. in A. — *1,2-Naphthochinon-2'-carboxyphenylsulfoxyd*, $C_{17}H_{10}O_5S$. Aus vorigem durch Kochen mit Essigsäure. Nadeln, F. 236°. *Phenylhydraxon*, $C_{22}H_{16}O_4N_2S$. F. 251°. *Chinoxalinderiv.*, $C_{22}H_{14}O_3N_2S$. Mit o-Phenylendiamin. Nadeln, F. 292—293°. — *3,4-Naphthothioxanthon-1,2-chinon*, $C_{17}H_8O_5S$ (II). Durch Kochen des vorigen u. N-Acetat in Acetanhydrid. Aus Essigsäure metallglänzende Nadeln, F. 244—245°, unl. in Alkali. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3154—60. Dez. London, King's Coll.)

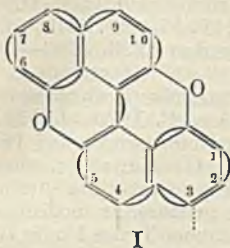
POETSCH.

Frederick Daniel Chattaway und **Alexander Allan Morris**, *Die Kondensation von Dichloracetaldehyd mit Phenolen*. Die bisher nur beim Chloral untersuchte, zur Bldg. von Benzdiozinderivv. führende Kondensation von Phenolen mit Aldehyden (vgl. z. B. C. 1928. II. 152. 1929. I. 528) scheint eine allgemeine Rk. solcher Aldehyde zu sein, die längere Zeit unzers. mit konz. H_2SO_4 in Berührung bleiben können. So reagiert z. B. *Dichloracetaldehyd* mit p-Nitrophenol u. Phenol-p-sulfonsäure noch leichter als Chloral. — *6-Nitro-2,4-bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_7O_4NCl_4$. Aus Dichloracetaldehydalkoholat u. p-Nitrophenol in konz. H_2SO_4 . Schwachgelbe Tafeln aus A. F. 113,5°. Gibt mit alkoh. KOH bei 50—60° *6-Nitro-2* oder *4-dichlormethyl-4* oder *2-chlormethylen-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_6O_4NCl_3$ (schwach gelbe Prismen aus A., F. 108°), beim Kochen *5-Nitro-2-äthoxymandelsäure*, $C_{10}H_{11}O_6N$ (F. 138°, Acetylverb., F. 147°). — Red. mit Fe u. HCl in A. liefert *6-Amino-2,4-bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_9O_2NCl_4$, glänzende Tafeln aus verd. A., F. 108,5—109,5°. $C_{10}H_9O_2NCl_4 + HCl$. Prismen aus verd. HCl. F. ca. 210° (Zers.). *Monoacetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_3NCl_4$. Prismen aus verd. A. F. 149—150°. *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{13}O_4NCl_4$. Tafeln. F. 145°. — *2,4-Bistrichlormethyl-1,3-benzdioxin-6-diazoniumperbromid*, $C_{10}H_7O_2N_2Cl_4Br_3$. Das Amin wird in alkoh. salzsaurer Lsg. mit N_2O_5 diazotiert, die Lsg. mit Br in KBr-Lsg. versetzt. Orange Prismen aus Eg. F. 128—129° (Zers.). Gibt beim Kochen mit Essigsäure *6-Brom-2,4-bistrichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_7O_2Cl_2Br$, Tafeln, F. 91,5°. — *2,4-Bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_7O_2Cl_2Br$, Tafeln, F. 91,5°. — *2,4-Bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin-6-sulfonsäure*, $C_{10}H_6O_4Cl_2S$. Aus Phenol u. Dichloracetaldehydalkoholat in konz. H_2SO_4 . Prismen mit 1 H_2O aus Chlf. durch PAe. F. 150—155° (Zers.). Sll. in W., Eg., A., A., swl. in Bzl. Zers. sich bei 105—110° langsam. $NH_4C_{10}H_7O_2Cl_2S$. Kleine Prismen. *Chlorid*, $C_{10}H_7O_2Cl_2S$. Prismen aus A.-PAe. F. 105—106°. *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_3Cl_2S$. Prismen aus Methanol. F. 110—111,5°. *Äthylester*, $C_{12}H_{12}O_3Cl_2S$. Prismen aus A., F. 148—149,5°. *Amid*, $C_{10}H_9O_4NCl_4S$. Prismen aus A., F. 175,5°.

Anilid, $C_{10}H_{13}O_4NCl_3S$. Prismen, F. 166—167°. — *6,8-Dinitro-2,4-bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin*. Aus der *6-Sulfonsäure* oder der *6-Nitroverb.* u. HNO_3 in konz. H_2SO_4 . Schwach gelbe Prismen aus A. F. 133,5—134,5°. Gibt mit alkoh. KOH *6,8-Dinitro-2* oder *4-dichlormethyl-4* oder *2-chlormethylen-1,3-benzdioxin*, $C_{10}H_9O_4 \cdot N_2Cl_2$, gelbe Rhomboeder aus A., F. 144°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3241—46. Dez. Oxford, Queens Coll.)

OSTERTAG.

A. Corbellini und **F. Vietti**, *Derivate des Binaphthylendioxyds*. I. Mitt. Vf. gibt einen Überblick über die bisher in der Literatur angegebenen Darst.-Methoden für das Binaphthylendioxyd. Die Methode von PUMMERER, PRELL, RIECHE (C. 1926. II. 2174), die auf der Oxydation des β -Dinaphthols durch CuO in Ggw. von Nitrobenzol beruht, wird nachgeprüft; sie wird vereinfacht durch Fortlassen des Nitrobenzols; es werden bessere Ausbeuten erhalten durch Anwendung größerer Mengen CuO u. Erhöhung der Rk.-Temp. Vorausgesetzt, daß das Binaphthylendioxyd die ihm zugeschriebene Konst.-Formel hat (auf Grund der THIELEschen Theorie: I), besitzt es 10 ersetzbare H-Atome, von denen die in den α -Stellungen 3, 4, 8, 9 am leichtesten zu substituieren sein werden. In der Tat reagiert die Verb. sehr leicht mit Cl, Br, HNO_3 u. kondensiert sich leicht mit Benzoylchlorid u. Phthalsäureanhydrid.



Versuche. *Binaphthylendioxyd* (I), aus β -Dinaphthol mit CuO, nach dem etwas vereinfachten Verf. von PUMMERER u. RIECHE (l. c.). Ausbeute etwas über 87%. — *Dichlorbinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2Cl_2$, aus Binaphthylendioxyd u. genau abgemessenem naszierendem Cl (aus HCl u. H_2O_2). Das nach Beendigung der Rk. ausfallende Rohprod. wird mit A. gewaschen u. aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe, verfilzte Nadeln, F. 259°. — *Dibrombinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2Br_2$, aus Binaphthylendioxyd in CS_2 mit einer genau abgemessenen Menge Brom in CS_2 . Aus Chlorbenzol hellgelbe, verfilzte Nadelchen, F. 277°. — *Tetrabrombinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2Br_4$, entsteht unter denselben Bedingungen wie das Dibromderiv. mit einem Überschuß von Brom. Aus Nitrobenzol hellgelbe verfilzte Nadelchen, F. 349—351°. — *Dinitrobinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_6N_2$, aus Binaphthylendioxyd in CCl_4 u. HNO_3 (D. 1,2). Aus Nitrobenzol dunkelrotes Pulver. — *Dibenzoylbinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2(C_6H_5 \cdot CO)_2$, aus Binaphthylendioxyd in CS_2 mit Benzoylchlorid (+ $AlCl_3$). Aus Chlorbenzol gelbe Nadelchen, F. 318,5°, sublimiert unter teilweiser Zers. — *Monophthaloylbinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, aus Binaphthylendioxyd in wasserfreiem Bzl. mit Phthalsäureanhydrid (+ $AlCl_3$). Aus Chlorbenzol orange Nadelchen. Über 350° erhitzt zers. es sich, ehe es schm. — *Diphthaloylbinaphthylendioxyd*, $C_{20}H_8O_2(CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$. Wie die Monoverb., nur mit der doppelten Menge Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$. Aus Nitrotoluol gelbe Nadelchen. Über 350° erhitzt, zers. es sich, ehe es schmilzt. (Gazz. chim. Ital. 58. 766—74. Nov. 1928. Mailand, Univ.)

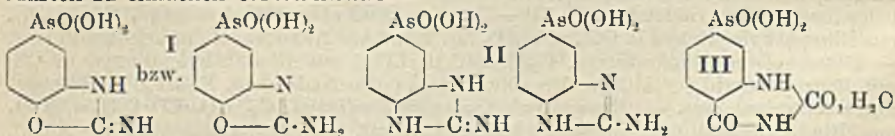
FIEDLER.

Thomas Stevens, **Elton Marshall Creighton**, **Alexander Brown Gordon**, und **Malcolm Mac Nicol**, *Zersetzung von quaternären Ammoniumsalzen*. I. Um eine Methode ausfindig zu machen, die den N von Aminen so schützt, daß Bldg. eines quaternären Salzes u. nachfolgende Entfernung der schützenden Gruppe möglich ist, untersuchen die Vff. das Verh. von *Phenacylbromiden* u. -jodiden aus *Dimethyl- β -phenyläthylamin*, *Dimethylpiperazin*, *Hydrohydrastinin*, *Dimethylbenzylamin* u. *Dimethyl- α -phenyläthylamin* mit Na-Amalgam. Die 3 ersteren spalten hierbei die Phenacylgruppe ab, die 2 letzteren reagieren anders. Immerhin gibt die leichte Entfernung der Phenacylgruppe durch Red. die Möglichkeit, Strukturen von geringer Stabilität intakt zu lassen. — *Dimethylbenzylphenacylammoniumbromid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ liefert mit Natriumamalgam nicht eine phenacylfreie Base, sondern unter Wanderung des Benzyls am Kohlenstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Ähnlich reagiert das Phenacylderiv. der zuletzt genannten Base. — Darst. der quaternären Salze durch Kochen der Basen mit ω -Bromacetophenon in Bzl. Überführung der Bromide in Jodide mit KJ-Lsg. — *Diäthylphenylphenacylammoniumjodid*, $C_{18}H_{22}ONJ$. Mikrokrystallines Pulver. Der Abbau verläuft abnorm. — *Dimethyl- β -phenyläthylphenacylammoniumbromid*, $C_{18}H_{22}ONBr$. Prismen. F. 191°. Natriumamalgam liefert Dimethyl- β -phenyläthylamin. — *Dimethylpiperazin-bis-phenacylbromid*, $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2$. Blättchen aus W., F. 222—225° (Zers.). Wl. in W. u. A. Red. regeneriert Dimethyl-

piperazin (Pikrat, Zers. 280°). — *Hydrohydrastininphenacyljodid*, $C_{10}H_{20}O_3NJ$. Prismen aus W. F. 190°. Wl. in W. u. A. Red. gibt Hydrohydrastinin (F. 64°). — *Dimethylbenzylphenacylammoniumbromid*, $C_{17}H_{20}ONBr$. Prismen. F. 167—168°. Red. mit Zinkstaub u. H_2SO_4 gibt ein bas. Prod., das Dimethylbenzylamin u. Phenacyldimethylamin (?) enthält. Red. mit Natriumamalgam oder Behandlung mit 10%ig. NaOH auf dem W.-Bad liefert ω -Dimethylamino- ω -benzylacetophenon, $C_{17}H_{19}ON$, das auch aus ω -Brom- ω -benzylacetophenon, salzsaurem Dimethylamin u. $NaOCH_3$ in Methanol entsteht. Blättchen, F. 77—79°, zll. in Methanol, ll. in Bzl., PaC. Mit W.-Dampf etwas flüchtig. Verharzt beim Aufbewahren langsam. Reagiert anscheinend nicht mit Hydroxylamin, Semicarbazid, p-Nitrophenylhydrazin. Gegen $KMnO_4$ ziemlich beständig. *Pikrat*, $C_{17}H_{19}ON + C_6H_5O_3N_3$. Gelbe Spieße aus A. F. 147—149°. *Brommethylat*, $C_{18}H_{22}ONBr$. Schwach rötliche Prismen mit $\frac{1}{2}$ C_2H_6O aus A. + Ä. Liefert mit verd. NaOH auf dem W.-Bad *Phenylstyrylketon* (Dibromid, F. 157°), mit Zinkstaub u. H_2SO_4 *Benzylacetophenon* (F. 143°). — ω -Brom- ω -benzylacetophenon, $C_{16}H_{15}OBr$. Aus Benzylacetophenon u. Br in CCl_4 . Prismen aus Methanol. F. 57—59°. Gibt mit wss.-alkoh. Alkali eine goldgelbe Lsg. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3193—97. Dez. Glasgow, Univ.)

OSTERTAG.

Ralph William Ewart Stickings, *Arsenhaltige heterocyclische Verbindungen*. IV. *Carbaminoderivate von Arylarsinsäuren*. (III. vgl. BALABAN, C. 1929. I. 533.) Bei Vers. zur Herst. von Guanidinderiv. der arom. Arsinsäuren wurde bei Behandlung von p-Arsanilsäure mit CNBr anstatt des erwarteten Guanidinderiv. ohne intermediäre Blg. einer Cyanamidverb. *p*-Carbaminophenylarsinsäure erhalten. Arsinsäuren, die in o-Stellung zu einer OH- oder NH_2 -Gruppe eine primäre Aminogruppe enthielten, lieferten bei analoger Behandlung heterocycl. Verb. vom Typus I oder II, die wahrscheinlich eine NH_2 -Gruppe enthalten, da bei der Diazotierung der Verb. I ein Oxyderiv. gebildet wurde. Aus II konnte durch Diazotieren nur die ursprüngliche Diaminophenylarsinsäure isoliert werden. Aus 2-Amino-4-carboxyphenylarsinsäure wurde bei Einw. von Bromcyan eine Substanz (III) erhalten, die die Eig. eines Diketotetrahydrochinazolins zeigte u. 1 Mol. W. in fester Bindung enthielt. Die Methoden zur Herst. von Carbaminoarylarsinsäuren mit K-Cyanat (vgl. D. R. P. 213 155) führten zu einfachen Carbaminoderiv.



Versuche. *p*-Carbaminophenylarsinsäure, $C_6H_5O_4N_2As$. Aus p-Arsanilsäure in wss. NaOH u. CNBr. Aus h. W. in glänzenden Nadeln, wl. in k. W. oder organ. Lösungsm., unl. in verd. Mineralsäuren, ll. in h. W. u. kaust. Alkalien. Beim Erwärmen mit NaOH Spaltung in NH_3 , CO_2 u. p-Arsanilsäure. — *5*-Carbmino-2-oxyphenylarsinsäure, $C_6H_5O_5N_2As$. Aus 5-Amino-2-oxyphenylarsinsäure u. CNBr. Nadeln, l. in h. W. u. Alkali, unl. in Mineralsäuren. — *1*-Aminobenzoxazol-4-arsinsäure, $C_7H_7O_4N_2As$ (I). Aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. CNBr. Prismat. Nadeln, l. in verd. Mineralsäuren u. Alkali, wl. in h. oder k. W. — *2*-Aminobenzimidazol-5-arsinsäure, $C_8H_7O_5N_3As$ (II). Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure. Nadeln, wl. in h. W. u. ll. in verd. Mineralsäuren oder Alkali. — *1*-Amino-6-acetaminobenzoxazol-4-arsinsäure, $C_9H_{10}O_5N_3As$. Aus 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure. Prismat. Nadeln, ll. in Mineralsäuren u. Alkali. — *2,4*-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinazolin-7-arsinsäure, $C_8H_7O_5N_3As, H_2O$ (III). Aus 3-Amino-4-carboxyphenylarsinsäure u. CNBr. Prismen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3131—34. Dez. London, Wandsworth SW. 18, Res. Lab., May & Baker, Ltd.)

POETSCH.

Montagne Alexandra Phillips, *Heterocyclische Arsenverbindungen*. V. *Benzimidazolarsinsäuren*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Verf. zur Herst. von 2-substituierten Benzimidazolen (vgl. C. 1928. II. 2466) aus Mono- u. Diaryl-o-Diaminen wurde auf die Synthese von Benzimidazolarsinsäuren angewendet. 3,4-Diaminophenylarsinsäure lieferte mit Ameisen-, Essig-, Propion- u. Milchsäure Benzimidazol-5(6)-arsinsäure, 2-Methyl-, 2-Äthyl- u. 2- α -Oxyäthylbenzimidazol-4(7)-arsinsäure. Benzimidazol-4(7)-arsinsäure wurde aus 2,3-Diaminophenylarsinsäure erhalten. Malonsäure gab mit 3,4-Diaminophenylarsinsäure in Ggw. von verd. HCl eine amorphe Verb., die *Malon-o-phenylenamid-4-arsinsäure* zu sein schien, Oxalsäure unter denselben Be-

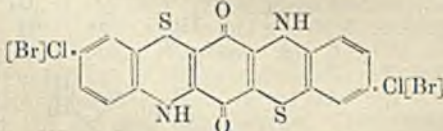
dingungen in quantitativer Ausbeute 2,3-Oxychinoxalin-6(7)-arsinsäure als Monohydrat. Die Einw. von Bernstein- oder Benzoesäure gab keine kristallisierten Prodd.

Versuche. 3,4-Diacetaminophenylarsinsäure. Durch Zers. einer diazotierten Lsg. von 4-Amino-1,2-diacetaminobenzol u. Cu-Arsenit. Aus W. Nadeln, F. 320° (Zers.). — 2-Methylbenzimidazol-5(6)-arsinsäure. Durch Kochen des vorigen mit HCl oder aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure u. Essigsäure oder aus diazotiertem 5-Amino-2-methylbenzimidazolhydrochlorid u. Cu-Arsenit. Prismen, F. 275° (Zers.), wl. in k. W., ll. in Mineralsäuren u. Alkali. Ca-, Mg-Salze. Nitrat, $C_9H_9O_3N_2As$, HNO_3 . Nadeln. — 2,2'-Dimethyl-5,5'-arsenobenzimidazol, $C_{16}H_{14}N_4As_2$, 4 H₂O. Durch Red. des vorigen mit Hyposulfit. Amorpher Körper, unl. in W. u. Alkali, l. in verd. Mineralsäuren. — Benzimidazol-5(6)-arsinsäure. Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure u. HCOOH. Aus W. Blättchen. Bei Red. Bldg. von 5,5'-Arsenobenzimidazol, $C_{14}H_{10}N_4As_2$. Amorpher Körper, unl. in W., Alkali u. organ. Lösungsm., l. in verd. Mineralsäuren. — 2-Äthylbenzimidazol-5(6)-arsinsäure, $C_9H_{11}O_3N_2As$. Mit Propionsäure. Nadeln, mäßig l. in k. W. u. A., l. in Alkali u. verd. Mineralsäuren. Ca-, Mg-Salze. — 2-α-Oxyäthylbenzimidazol-5(6)-arsinsäure, $C_9H_{11}O_4N_2As$. Mit 1-Milchsäure. Nadeln, unl. in k. u. wl. in sd. W. Mg-Salz. — 2,3-Diaminophenylarsinsäure. Durch Red. von 2-Nitro-3-aminophenylarsinsäure. Blättchen, F. 198° (Zers.), wl. in W. Ca-, Ba-, Mg-Salze. — Benzimidazol-4(7)-arsinsäure. Aus vorigem u. HCOOH. Aus sd. W. Prismen, F. 277° (Zers.) Ca-, Mg-Salze. — 4,4'-Arsenobenzimidazol. Amorpher Körper, unl. in W., Alkali u. organ. Lösungsm., l. in verd. HCl. — 2-Methylbenzimidazol-4(7)-arsinsäure. Mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von HCl. Aus sd. W. Nadeln, F. 280—282°, l. in Alkali u. verd. Mineralsäuren. Mg-, Ca-Salze. — 2,2'-Dimethyl-4,4'-arsenobenzimidazol, $C_{16}H_{14}N_4As_2$. Amorph. — 2-α-Oxyäthylbenzimidazol-4(7)-arsinsäure. Mit 1-Milchsäure in Ggw. von HCl in geringer Ausbeute. Aus sd. W. Nadeln, Mg-Salz. — 2,3-Dioxychinoxalin-6(7)-arsinsäure, $C_8H_7O_2N_2As$, H₂O. Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure, Oxalsäure u. HCl. Aus sd. W. hexagonale Blättchen, die bis 300° nicht schmolzen. Unl. in verd. Mineralsäuren, l. in Alkali. Ca-, Ba-, Mg-Salze. — 2,3-Dioxychinoxalin-5(8)-arsinsäure, $C_8H_7O_5N_2As$, H₂O. Analog vorigem. Prismen, die bis 300° nicht schmolzen. Salze. — Malon-o-phenylenamid-4-arsinsäure, $C_9H_9O_5N_2As$. Aus 3,4-Diaminophenylarsinsäure mit Malonsäureester in CH₃OH. Ca-, Mg-, Ba-Salze. — Mit Bernsteinsäure wurde 60% unveränderte 3,4-Diaminophenylarsinsäure zurück erhalten. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3134—40. Dez. London, Wandsworth SW. 18, Research Lab., May & Baker, Ltd.)

POETSCH.

Rin-nosuke Shibata und Yasuyuki Asagi, Untersuchungen über Dibenzodithiazinchinone, eine Gruppe von Küpfenfarbstoffen. V. Über Halogenderivate. (IV. vgl. C. 1929.

I. 77.) Nach dem allgemeinen Verf. wurden Dichlor- u. Dibromdibenzodithiazinchinon (nebenst.) synthetisiert. Es sind blaue, der Muttersubstanz gleichende Farbstoffe u. geben auch aus alkal.



Hydrosulfitküpe fast die gleichen Färbungen. Sie besitzen gute Affinität zur Faser u. verkohlen bei starkem Erhitzen langsam ohne F. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 302 B. Dez. 1928. Sendai, Univ.)

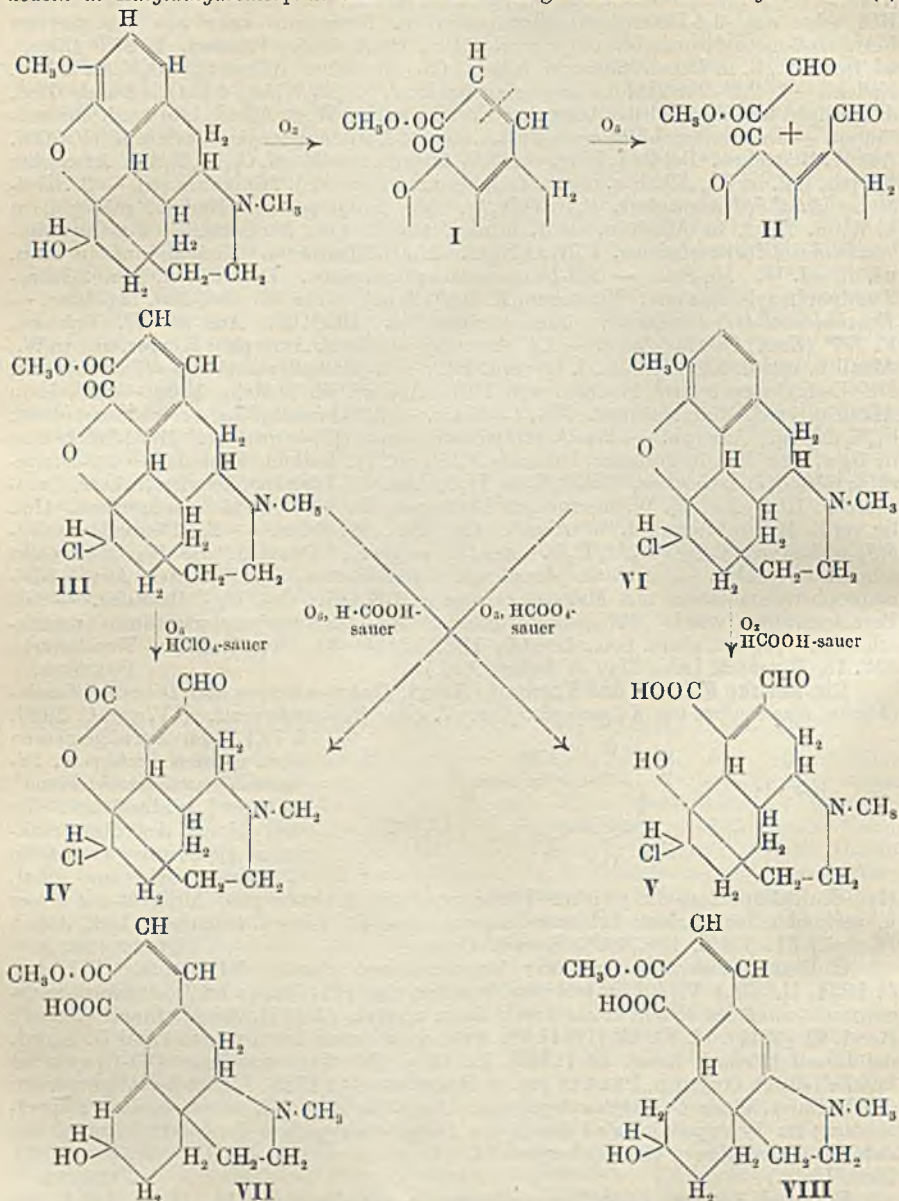
LINDENBAUM.

R. Ciusa, Untersuchungen über Strychnin und Brucin. VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1924. II. 475.) Vf. hat in früheren Arbeiten eine OH-Gruppe in Isostrychnin nachgewiesen, zunächst indem er sie durch Brom ersetzte (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 21 [1912]. II. 84. 23 [1914]. II. 480), dann durch Benzoylieren (Atti R. Accad. dei Lincei [Roma], Rend. 28 [1919]. II. 185). Die Existenz dieser OH-Gruppe ist kürzlich durch OXFORD, PERKIN jun. u. ROBINSON (C. 1928. I. 206) bestätigt worden durch Darst. eines O-Acetylisostrychnins. Auch die vom Vf. angenommene Doppelbindung in Isostrychnin wird durch ein Dihydroisostrychnin derselben Autoren, das sich am O acetylieren läßt, sichergestellt. (Gazz. chim. Ital. 58. 774—75. Nov. 1928. Bari, Univ.)

FIEDLER.

Edmund Speyer, Über Ozonspaltungen in der Morphinreihe. (Vorl. Mitt.) Die Veröffentlichung der Arbeiten von WIELAND u. SMALL (C. 1929. I. 535) über Thebaizon regt Vf. dazu an, seine bei der Ozonspaltung von Alkaloiden der Morphinreihe erzielten Ergebnisse mitzuteilen. Die in Gemeinschaft mit ROELL dargestellte Thebaizon-disäure gleicht völlig der von WIELAND u. SMALL beschriebenen. Das Vorhandensein

der beiden Carboxylgruppen wurde durch potentiometr. Titration festgestellt. Bereits im Sommer 1928 hat Vf. die gleichen Ansichten über die Konst. des α -Thebaizons u. der Thebaizondisäure entwickelt, wie sie jetzt von WIELAND u. SMALL mitgeteilt werden. Bei weiterer Einw. von O_3 auf das mit POPP (C. 1926. I. 2700) aus Dihydrokocain u. Äthylidihydromorphin durch Ozonisation gewonnene α -Ozo-dihydrokocain (I)



bzw. α -Ozo-dihydroäthylmorphin wurde zusammen mit Molzahn (Dissertat. Frankfurt a. M. 1927) unter Abspaltung von Glyoxylsäuremethyl- bzw. -äthylester die Doppelbindung C₁-C₂ gelöst u. „Dihydrokocain“ (II) gebildet. Die Ozonisation des Chloro-ozodihydrokocains führt je nach den Bedingungen zum Chlorodihydrokocain (IV) bzw.

zum *Chlorodihydrodikonal* (V). Bei der Behandlung von *Dihydrooxykodeinon* (VII), *Dihydromorphin* u. *Dihydrochlorokodid* (VI) mit O_3 erfolgte direkte Abspaltung von Glyoxylsäureester u. Bldg. von Derivv. des Dihydrokodinalins. In Gemeinschaft mit Vogt (Dissertat., Frankfurt a. M. 1928) wurden aus α -Ozodihydrokodein (I) mit Na-Äthylat je nach der angewandten Temp. 2 mit dem Ausgangsmaterial isomere Verb., β - u. γ -Ozodihydrokodein dargestellt, denen vorläufig die Formeln VII u. VIII zuerteilt werden. Außerdem existieren noch 2 weitere Isomere Ozodihydrokodeine, an deren Konstitutionsaufklärung gearbeitet wird.

Versuche. *Thebaizondisäure*, $C_{18}H_{16}O_6N + H_2O$, aus α -*Thebaizon* mit H_2O_2 ; Reinigung durch Lösen in verd. NH_4OH u. Fällen mit verd. Essigsäure, Zers.-Punkt $208-210^\circ$ (WIELAND u. SMALL 189—190°). Die Best. der Anzahl der COOH-Gruppen durch Titration von $1/10$ -n. NaOH bei potentiometr. Best. des Endpunktes wurde von Klockmann durchgeführt. *Thebaizondisäure-Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_6N + HCl$, Blättchen aus verd. A. durch Fällen mit A., F. 242° (Zers.). — Bei der Ozonisation des *Ozodihydrokodein-Hydrochlorids* in W. u. nachfolgendem Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit *Phenylhydrazinacetat*, entsteht das *Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters*, $C_9H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus W., F. 135° . Aus der Mutterlauge fiel mit NH_4OH ein rotgelbes amorphes Phenylhydrazon, das durch Lösen in verd. Essigsäure u. Versetzen mit NaJ in das *Phenylhydrazonhydrojodid des Dihydrokodinalins*, $C_{21}H_{25}O_3N_3 + HJ$, überführt wurde; gelbe Stäbchen aus W., Zers.-Punkt 247° . — In analoger Rk. entsteht aus *Ozodihydroäthylmorphin* mit O_3 in 10% ig. Essigsäure das *Phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Blättchen aus verd. A., F. 130° ; aus der Mutterlauge fällt mit NH_4OH ebenfalls ein amorphes Phenylhydrazon, das nach Versetzen der verd. essigsauren Lsg. mit NaJ dasselbe Hydrojodid ergab, das auch bei der Ozonspaltung des Ozodihydrokodeins entstanden war. Beim Kochen der ozonisierten Lsgg. beider Morphinderivv. mit *Semicarbazidhydrochlorid* u. Versetzen mit NH_4OH bildet sich *Dihydrokodinalsemicarbazon*, Zers.-Punkt 278° . — *Chloroozodihydrokodein* (III), in einem Gemisch von 20% ig. $HClO_4$, 96% ig. A. u. 10% ig. Essigsäure durch Erwärmen gelöst, liefert mit O_3 *Chlorodihydrokodinal-Perchlorat*, $C_{15}H_{15}O_3NCl + HClO_4$, Stäbchen aus h. W., krystallwasserhaltig, sintern bei 165° , schm. wasserfrei bei 270° Zers. *Chlorodihydrokodinal*, $C_{15}H_{15}O_3NCl$ (IV), rötlichgelbe Blättchen, aus A., F. $206-207^\circ$ (Zers.). Bei der Ozonisation von III in 10% ig. Essigsäure entsteht *Chlorodihydrodikonal* (V); *Perchlorat*, $C_{15}H_{20}O_3NCl + HClO_4$, Krystalle aus W., Zers.-Punkt 266° . (Krystallisiert mit 1 Mol. W., das im Vakuum bei 210° entweicht.) — Ozonspaltung des Dihydrooxykodeinons in 10% ig. Essigsäure u. nachfolgendes Versetzen mit einer essigsauren Lsg. von *p-Nitrophenylhydrazin* ergab kugelige Aggregate einer Verb. $C_{27}H_{27}O_5N$, vom Zers.-Punkt 285° . (ZEISELSche Methoxybest. negativ.) — Aus *Dihydromorphin*, gel. in 10% ig. $HCOOH$ wurde mit O_3 u. nachfolgendem Aufkochen mit *Semicarbazid-Hydrochlorid* beim Versetzen mit NH_4OH *Dihydrokodinalsemicarbazon* dargestellt, Zers.-Punkt 278° . — *Dihydrochlorokodid* (VI), gel. in 20% $HClO_4$, liefert mit O_3 *Chlorodihydrokodinal-Perchlorat*, Zers.-Punkt 167° . Aus der Mutterlauge des Perchlorats konnte die aus dem abgespaltenen Glyoxylsäuremethylester gebildete *Oxalsäure* als *Phenylhydrazinoxalat* nachgewiesen werden; Blättchen aus verd. Essigsäure, Zers.-Punkt $179-181^\circ$. Ozonspaltung von VI in 25% ig. $HCOOH$ u. Versetzen der hellgelben Lsg. mit $HClO_4$ führt zum *Chlorodihydrodikonal-Perchlorat*, $C_{15}H_{21}O_3NCl_2$, Krystalle aus verd. A., Zers.-Punkt 260° (bei 250° Bräunung.) — β -*Ozodihydrokodein*, $C_{18}H_{23}O_5N$ (VII), aus α -*Ozodihydrokodein-Hydrochlorid* mit Na-Äthylat bei $0-10$ bzw. $10-15^\circ$, Prismen aus viel W. u. wenig A., F. $107,5^\circ$, ll. in A., Chlf. u. verd. Säuren, swl. in W., Lg. u. Ä. Die wss.-alkoh. Lsg. reagiert gegen Lackmus alkal. $[\alpha]_D^{18}$ (in absol. A.) = $+24,4^\circ$. — γ -*Ozodihydrokodein*, $C_{18}H_{23}O_5N$ (VIII) aus α -Ozodihydrokodein (I) mit Na-Äthylat bei $45-50^\circ$ oder aus einer Lsg. von β -Ozodihydrokodein in alkoh. HCl bei 50° ; Nadeln aus viel W. u. wenig A., F. 175° . Gibt mit β -Ozodihydrokodein deutliche Depression. Löslichkeitsverhältnisse u. Verh. gegen Lackmus wie bei VII; $[\alpha]_D^{18}$ (in absol. A.) = $-8,2$ bzw. $-7,6^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 209—18. 9/1. Frankfurt a. M., Univ.) HILLGER.

Thomas Marvel Sharp, *Die Alkaloide einiger indischer Aconitumarten. II. Pseudoaconitin*. (I. vgl. HENRY u. SHARP, C. 1928. II. 153.) Die Formel des *Pseudoaconitins* läßt sich nach den heutigen Kenntnissen in $(CH_2O)_2C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{16}H_{21} \cdot (OCH_3)_4(CH \cdot OH)(NCH_3)(OH)(O \cdot COCH_3)$ auflösen. Beim Erhitzen von *Pseudoaconitin* mit Methanol im Einschlußrohr, langsamer beim Kochen mit Methanol, wird die Acetylgruppe durch Methyl ersetzt. In ähnlicher Weise wird beim Behandeln

von *Tetraacetylpseudoaconin* mit Methanol oder A. eine einzige Acetylgruppe durch CH_3 oder (viel langsamer) durch C_2H_5 ersetzt. Vers., einen ähnlichen Austausch bei anderen Acetylverb. aufzufinden u. so einen Einblick in die Konst. zu erhalten, waren erfolglos. — Nach DUNSTAN u. CARR (Journ. chem. Soc., London 65 [1894]. 176) verliert Pseudoaconin beim Erhitzen Essigsäure unter Bldg. des jetzt kristallisiert erhaltenen *Pyropseudoaconitins*. Analog entsteht aus dem *Tetraacetylpseudoaconin* das *Triacetylpyropseudoaconin*, das bei der Hydrolyse in *Pyropseudoaconin* übergeht. Acetylierung des letzteren liefert eine Verb. mit 3 Acetyl- u. 5 Methoxygruppen (gegen 6 des Ausgangsmaterials), deren „Aconin“ von dem Grundkörper des *Pyropseudoaconitins* u. *Triacetylpyropseudoaconitins* verschieden ist. Wahrscheinlich tritt beim Erhitzen des *Pseudoaconitins* Essigsäure zwischen einer Acetylgruppe u. einem entfernten C-Atom unter Bldg. einer Brücke aus, denn *Triacetylpyropseudoaconin* ist nicht hydrierbar. Vf. hält es für dringend nötig, bei Unterss. über Aconitinalkaloide stets Methoxyl- u. Acetylbestst. vorzunehmen.

Versuche. *Pyropseudoaconin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{O}_{10}\text{N}$. Pseudoaconin wird im Vakuum 10 Min. auf 220° erhitzt, die abgespaltene Essigsäure (1 Mol.) in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage aufgefangen. Nadeln aus $50\%_{\text{ig}}$ A. F. 132—135°. $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +175,2^\circ$ ($c = 1,154$ in A.). Sll. in organ. Mitteln. Reagiert nicht mit CH_3J . — *Pyropseudoaconin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{N}$. Neben *Veratrumssäure* (F. 187°) beim Kochen von *Pyropseudoaconin* oder *Triacetylpyropseudoaconin* mit alkoh. wss. KOH. Schwach braune, prismat. Nadeln aus A. F. 172°. $[\alpha]_{\text{D}} = +227,5^\circ$ ($c = 1,217$ in A.). Sll. in organ. Mitteln u. in W. mit alkal. Rk. Gibt mit Alkaloidreagenzien keine oder nur schwache Fällungen. — *Triacetyldemethylpyropseudoaconin*, $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{O}_{13}\text{N}$. Aus *Pyropseudoaconin* u. sd. Acetanhydrid. Prismen aus A. F. 228°. $[\alpha]_{\text{D}}^{19,5} = +28,4^\circ$ ($c = 0,537$ in Chlf.). Gibt beim Kochen mit alkoh.-wss. KOH *Demethylpyropseudoaconin*, $\text{C}_{24}\text{H}_3\text{O}_7\text{N}$ (amorph, Zers. bei ca. 90°). — *Triacetylpyropseudoaconin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{N}$. Aus *Tetraacetylpseudoaconin* bei 240° im Vakuum (10 Min.), neben 1 Mol. Essigsäure. Sechsseitige Tafeln aus $50\%_{\text{ig}}$ A. F. 155—158°. $[\alpha]_{\text{D}} = +156,6^\circ$ (in A.). Ll. in A., Bzl., Chlf., Essigester; ist, frisch aus einem Salz gefällt, sll. in Ä. Gibt keine krystallinen. Salze. Absorbiert in A. bei Ggw. von Pd-BaSO_4 keinen Wasserstoff. — Beim Vers., *Pseudoaconin* durch Erhitzen in *Pyropseudoaconin* überzuführen, begann es bei 210° anscheinend zu destillieren, zers. sich aber nicht wesentlich. — *Veratroylmethylpseudoaconin*, $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_{11}\text{N}$. Aus *Pseudoaconin* u. Methanol im Rohr bei 130° . Prismen aus $50\%_{\text{ig}}$ A. F. 206—207°. $[\alpha]_{\text{D}} = +29,8^\circ$ ($c = 1,12$ in A.). $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_{11}\text{N} + \text{HCl}$. Nadeln aus A. + Ä. F. 249—250° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}} = -3,42^\circ$ (in W.), $+0,38^\circ$ (in A.). $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{O}_{11}\text{N} + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus W. F. 237—238° (Zers.). Die Base gibt mit sd. Acetanhydrid die *Monoacetylverb.* (Perchlorat, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_1\text{N} + \text{HClO}_4$, Nadeln aus absol. A., F. 240—242°), deren Verseifung anscheinend amorphes *Methylpseudoaconin* (?) liefert, mit sd. Acetylchlorid die *Diacetylverb.*, $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{N}$, Nadeln oder derbe Krystalle aus absol. A., F. 160° , erstarrt dann wieder u. schm. erneut bei 196° , $[\alpha]_{\text{D}} = +18,43^\circ$ ($c = 1,248$ in Chlf.), deren Hydrolyse *Methylpseudoaconin* u. *Veratrumssäure* liefert. — *Triacetylmethylpseudoaconin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_{11}\text{N}$. Aus *Tetraacetylpseudoaconin* u. Methanol bei 130° im Rohr. Nadeln aus A. F. 280—282°. $[\alpha]_{\text{D}} = -18,5^\circ$ ($c = 0,766$ in A.). — *Triacetyläthylpseudoaconin*, $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{O}_{11}\text{N}$. Aus *Tetraacetylpseudoaconin* u. absol. A. bei 120° im Rohr. Nadeln aus A. F. 171° . $[\alpha]_{\text{D}} = -26^\circ$ ($c = 0,98$ in A.). Gibt bei der Hydrolyse 3 Moll. Essigsäure u. das sirupöse *Äthylpseudoaconin*. — *Veratroylmethylpseudoaconin* bleibt im Vakuum bei 220 — 230° größtenteils unverändert; das Hydrochlorid gibt bei 260° ein vom Veratroylrest stammendes Brenzcatcchinderiv. (?), HCl u. Methanol u. undefinierbare bas. Prodd. — *Monobenzoylpseudoaconin*, $\text{C}_{43}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{N}$. Aus *Pseudoaconin* u. Benzoylchlorid. Wurde nicht krystallin erhalten. $\text{C}_{43}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{N} + \text{HClO}_4$. Prismen aus absol. A. F. 236° (Zers.). Hydrolyse gibt *Pseudoaconin*. — *Diacetylpseudoaconin*, $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{O}_{14}\text{N}$. Aus *Pseudoaconin* u. Acetylchlorid. Nadeln aus A. F. 229° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}} = +24,0^\circ$ ($c = 1,00$ in Chlf.). — *Monoacetylpseudoaconin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{N}$. Neben viel amorphem Prodd. mit Acetylchlorid in Pyridin. $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{O}_{13}\text{N} + \text{HClO}_4$. Prismen aus absol. A. F. 225 — 228° (Zers.). Verwittert an der Luft. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3094—3106. Dez. London E.C. 1, Wellcome Chem. Res. Lab.) OST.

Giuseppe Oddo, *Über das Solanin*. Vf. wendet sich gegen unbegründete Angriffe ZEMPLÉNS u. GEREC'S (C. 1929. I. 78). Er betont ausdrücklich, daß sich seine Unterss. auf das Solanin aus *Solanum sodomaeum* (*Solanin s*) beziehen, das verschieden ist vom Solanin aus *Solanum tuberosum* (*Solanin t*), aus dem das von den beiden Autoren

benutzte Handelssolanin meistens stammt. Was die Erklärung des Mechanismus der Hydrolyse des Solanins anbetrifft, so hat Vf. die von ihm angegebene Verknüpfung der Zucker unter sich u. mit dem Solanidin nur angenommen, um durch irgend ein Schema zu zeigen, daß die Substanz fähig ist, sich aus ihren Komponenten zu bilden u. in sie zu zerfallen, u. nicht behaupten wollen, daß sie wirklich so ist. Vf. gibt einen kurzen Überblick über seine Enterss. über das Solanin s, die er in Gemeinschaft mit COLOMBANO (Gazz. chim. Ital. **35** [1905]. I. 27. **36** [1906]. I. 310. II. 522), sowie mit CESARIS (Gazz. chim. Ital. **41**. [1911] I. 490. 538. **44** [1914]. I. 680. 690. II. 181. 191) u. anderen ausgeführt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 267—71. 9/1.) FIEDLER.

Georges Denigès, *Identifikation des Yohimbins durch Mikrokristallographie*. Yohimbinchlorhydrat bildet rhomb. Platten, die oft zu kleinen Gruppen vereinigt sind. Die Base selbst bildet lange Nadeln, welche meist büschelförmig angeordnet sind. Mit Silbernitrat in alkal. Lsg. erhält man bräunliche, seeigelartige Krystallformen. (Mikrochemie **6**. 113—15. Bull. Soc. Pharm., Bordeaux **66**. 123—27. 1928. Bordeaux. Univ.) WINKELMANN.

S. G. T. Bendien und L. W. Janssen, *Serumeiweißkörper und komplexe Ionen*. Wird eine Lsg. von Serumeiweiß mit Na- oder NH_4 -Vanadat versetzt, so schlägt beim Ansäuern mit einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, das Eiweiß als gelbe M. nieder, die durch Zusatz von Lauge oder einer starken Säure wieder in Lsg. geht. Das angewandte gelbe Gemisch von Na-Vanadat u. Essigsäure enthält keine kolloiden Teilchen, die gelbe Farbe rührt wahrscheinlich von der Ggw. von Hexavanadinsäure her. Wird einer Lsg. von 29,2 g Na-Orthovanadat in 50 ccm W. unter Umrühren eine Lsg. von 20 ccm Eg. mit 20 ccm W. zugefügt, so kristallisiert Na-Hexavanadat in gelben, gut ausgebildeten Krystallen aus, in W. ll. K- u. NH_4 -Hexavanadat weniger l., Rb- u. Cs-Hexavanadat sehr wl., Ca-Hexavanadat l., Sr-Hexavanadat wl., Ba-Hexavanadat unl. Verschiedene Salze, besonders das Rb- u. Cs-Salz fallen zuerst gelb, kristallin. nieder, setzen sich aber allmählich in die stabileren roten, kristallin. Verb. um. Wird zu der Na-Orthovanadatlsg. zuviel oder zu schnell Essigsäure zugesetzt, so dehydratisiert sich die Komplexverb. zu V_2O_5 , das sich sofort abscheidet. Die Eiweißfällung durch Vanadate ist analog derjenigen durch andere Komplexsalze, z. B. den sogen. Alkaloidfällungsmitteln. Lsgg. von Pferdeserumeiweiß, dialysiertem Pferdealbumin- u. -globulin werden durch Gemische von $\frac{1}{10}$ -n. Na-Vanadat u. $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure in einem gewissen Bereich des Verhältnisses Vanadat: Essigsäure ausgeflockt; Erniedrigung der Eiweißkonz. vergrößert innerhalb gewisser Grenzen das Trübungsgebiet. Ein Gemisch von 3 Teilen $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure auf 2 Teile $\frac{1}{10}$ -n. Vanadat kann als empfindliche Rk. auf Eiweiß dienen; 30 mg Gelatine im l geben noch eine deutliche Trübung. Andere schwache Säuren, z. B. Bernsteinsäure u. Weinsäure, die mit Vanadaten braungefärbte Komplexverb. liefern, geben ähnliche Resultate wie Essigsäure; Cr-, W- oder Mo-Verb. verhalten sich analog den Vanadaten. Das Ausflockungsgebiet von Globulin umfaßt ganz dasjenige von Albumin; Serum kann daher durch geeignete Na-Vanadat-Essigsäure-Gemische in verschiedene Fraktionen zerlegt werden. Best. der pH der Gemische von $\frac{1}{10}$ -n. Na-Vanadat mit $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure, Citronensäure oder HCl in verschiedenen Verhältnissen ergibt, daß für die Eiweißflockung die pH maßgebend ist, wobei die einzelnen Serumfraktionen bei einem verschiedenen pH auszuflocken beginnen. Die Eiweißstoffe scheinen die Vanadat-Essigsäure-Gemische stark zu puffern. Citratplasma beginnt erst bei höherer pH auszuflocken als die Eiweißstoffe des zugehörigen Serums mit entsprechendem Citratzusatz. Kataphoreseverss. mit Pferde- u. Menschenserum unter Zusatz von NaCl oder Na-Vanadat nach der früher (C. 1928. I. 890) beschriebenen Methode weisen darauf hin, daß sich Eiweißstoffe mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen (verschwommene Grenzflächen); bei den durch Na-Vanadat-Essigsäure erhaltenen Fraktionen unter Zusatz von Na_2HPO_4 -Essigsäure oder Citronensäure, NaH_2PO_4 , Na-Vanadat-Essigsäure waren dagegen die Grenzflächen während des ganzen Vers. gut ablesbar. Die kataphoret. Geschwindigkeit der „Albumin“-Fraktion ist größer als die der „Globulin“-Fraktion; der isoelekt. Punkt der ersteren scheint bei niedrigerem pH zu liegen als derjenige der letzteren. Die höhere Ladung wird die Ursache der schwierigeren Flockung der Albumino sein. Best. der Viscosität der beiden Fraktionen in Ggw. von Na-Vanadat-Essigsäure liefert eine Kurve mit einem scharfen Maximum beim isoelekt. Punkt, verbunden mit dem Auftreten einer nicht filterbaren Trübung. — Vf. schließen, daß die Stabilität eines Eiweißsols in 1. Linie von der Ladung, in 2. Linie durch einen Faktor beherrscht wird, der von der Hydratation u. dem Bindungszustande der Grenzschicht der Solteilchen abhängt. Die Ausflockung

durch die ziemlich verd. Na-Vanadat-Essigsäure-Gemische ist auf gleichzeitige Entladung u. Dhydratisierung zurückzuführen, indem die Hexavanadinsäureionen zu Eiweiß oberflächlich an die Gruppen gebunden werden, die das W. festhielten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 1042—57. 15/12. 1928. Zeits. Serolog. Lab.; Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

KRÜGER.

E. Biochemie.

G. Ettisch, Die „natürliche“ Potentialdifferenz an der Grenze Zelle—Elektrolyt. Die schon 1922—23 ausgeführte Unters. schließt sich an frühere Unters. von ETTISCH u. PÉTERFY (PFLÜCKERS Archiv 208 [1925]. 453. 467) an; dort sind auch Einzelheiten über die Maßmethodik zu ersehen. Bestimmt wurde bei einem einzelligen Lebewesen *Amoeba terricola* folgende Kette $Hg | HgCl \frac{1}{10}\text{-n. KCl} | \text{Außenlsg.} | \text{Amöbenzelle} | \frac{1}{10}\text{-n. KCl} | HgCl | Hg$. Dazu wurde die Elektrodenableitung einer Normalzelle mit einem Mikromanipulator in die Amöbe eingeführt, die andere in die Außenfl. u. die EK. gemessen. Es ergab sich stets eine EK. O, unabhängig davon, ob als Außenlsg. reines destilliertes W. oder KNOPSche Lsg. oder ein Agaranstrich verwendet wurde; das zeigt aber, daß an der Grenze: Zelle—Elektrolyt eine Potentialdifferenz (PD.) vorhanden ist; Vf. bezeichnet sie als „natürliche“ PD. Schon hieraus folgt, daß die lebende Amöbe sich mit dem Elektrolytmilieu in einen Gleichgewichtszustand setzt. Noch deutlicher wurde dies, als man die Konz. der Außenlsg. veränderte, indem man z. B. einen kleinen NaCl-Krystall hineinbrachte. Man erhielt dann zunächst eine EK. von etwa 100 Millivolt; im Laufe von einer Minute wurde aber der ursprüngliche Nullwert wieder erreicht. War dagegen die Zelle nicht am Leben, so nahm die EK. nur sehr langsam ab u. erreichte den Nullwert nicht mehr wieder. — Die theoret. Grundlagen werden eingehend diskutiert, auch für den Fall, daß eine besondere Grenzschicht zwischen dem Protoplasma u. der Außenlsg. angenommen wird. Näheres darüber muß im Original nachgelesen werden. Hervorgehoben sei daraus, daß man über die Größe der „natürlichen“ PD. zur Zeit nicht das geringste aussagen kann. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 139. 516—28. Dez. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

KLEMM.

E., Enzymchemie.

E. Waldschmidt-Leitz und H. Schlatter, Zur stereocnemischen Spezifität proteolytischer Enzyme. Die Spaltung des d,l-Leucylglycyl-l-tyrosins, sowie seiner Vorstufe des d,l-Bromisocapronylglycyl-l-tyrosins durch Trypsinkinase, die mit der Abspaltung des Tyrosins ihr Ende findet, zeigt, daß anscheinend für die Angreifbarkeit durch Trypsin die Konfiguration der der spaltbaren Peptidbindung nicht benachbarten Aminosäurereste belanglos ist. Die Spaltung des Tripeptides durch Ercpsin nimmt dagegen durchaus asymmetr. Verlauf. Die weitere Unters. dieser Beobachtungen wird zur Klärung der Frage über Angreifbarkeit, Angriffspunkt u. Anzahl der Haftstellen der Enzyme bei der Rk. mit ihren Substraten beitragen. (Naturwiss. 16. 1026—27. 30/11. 1928. Prag, Inst. f. Biochem. d. Dtsch. Techn. Hochschule.)

MAHN.

Hans v. Euler und Ragnar Nilsson, Affinitätsprobleme. V. (IV. vgl. C. 1927. II. 2679.) Saccharase läßt sich aus Hefe durch Auswaschen nur teilweise in Lsg. bringen. An einer von dem auswaschbaren Anteil der Saccharase befreiten Saccharase wurden Vergiftungverss. mit Phenol vorgenommen, u. zwar so, daß einmal die Hefe mit Phenollsgg. vorbehandelt u. dann vor der Rohrzucker-Inversion von Phenol befreit wurde, u. zweitens so, daß die Hefe in Ggw. von Phenol auf den Rohrzucker einwirkte. Ähnliche Verss. wurden an der Acetaldehyd-Mutase vorgenommen. Die Versuche der ersten Reihe weisen darauf hin, daß irreversible Schädigung eintritt. Jedoch sind auch reversible Rkk. möglich, zu deren Kenntnis eine Unters. des Einflusses des Giftes auf die Affinitätskonstante Enzym-Substrat erforderlich ist. Es ist möglich, daß von Phenol eine Affinitätsstelle des Enzyms besetzt wird. — Für die Berechnung der Affinität Mutase-Aldehyd konnte man den Ausdruck zugrunde legen: $K_M = [\text{Aldehyd-Mutase-Aldehyd}] = [\text{Mutase}] \times [\text{Aldehyd}]^2$. Jedoch stimmt es besser zu den Tatsachen, wenn man annimmt, daß die Dehydrogenase mit einem der beiden Aldehydmoll. sich verbindet. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. 10. Nr. 4. 1—7. 1928. Stockholm, Univ.)

HE SSE.

Hans von Euler und K. Myrbaeck, Neue Untersuchungen über Co-Zymase. Kurze Zusammenfassung der Arbeiten der Vf. (vgl. z. B. C. 1927. II. 2610; C. 1928. I. 3032.) (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 819—20. 1928. Stockholm, Univ.)

HE SSE.

A. J. Kluyver und A. P. Struyk, *Über das sogenannte Coenzym der alkoholischen Gärung. Ein Versuch zu einer synthetischen Betrachtung des Coenzymproblems auf experimenteller Grundlage.* Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit der C. 1927. II. 1854 ref. Arbeit. (Biochem. Ztschr. 201. 212—58. 19/10. 1928. Delft, Techn. Hochsch.) HESSE.

W. Zaleski und E. Schatalowa-Zaleskaja, *Beiträge zur Frage des Hexosenabbaus in der Pflanze.* III. Mitt. *Zur Frage über die Cozymase der Pflanze.* (II. vgl. C. 1927. II. 2679.) Die Fähigkeit zur Umwandlung von Acetaldehyd geht dem Mehl von Erbsensamen sowie Erbsenkeimpflanzen durch Dialyse verloren, kann aber durch Zusatz von Kochsaft aus Trockenhefe wiederhergestellt werden. Dieser zur Acetaldehydumwandlung notwendige Stoff aus Trockenhefeextrakt wird vorläufig als Koferment der Erbsenaldohydrase bezeichnet. Dieses Koferment ist ident. mit der sog. Kozymase. Gekeimte Samen weisen eine größere Aldehydrascwrkg. auf als ungekeimte Samen. Dieser Unterschied verschwindet bei Zusatz eines Überschusses an Koferment zu den ungekeimten Samen. In unreifen Samen ist das Koferment fest gebunden; dialysiertes Mehl der unreifen Erbsensamen verbraucht den zugegebenen Acetaldehyd, wobei dieser zur Bldg. unbekannter Stoffe verwendet wird. (Biochem. Ztschr. 201. 190—98. 19/10. 1928. Charkow, Pflanzenphysiol. Lab.) HESSE.

Wolfgang Grassmann und Hanns Dyckerhoff, *Über die Proteinase und die Polypeptidase der Hefe.* 13. Mitt. *über Pflanzenproteasen in der von R. Willstätter und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe.* (12. vgl. O. AMBROS u. A. HARTEN-ECK, Abh. 128 in R. WILLSTÄTTER, Untersuchungen über Enzyme, Berlin 1928; 11. vgl. C. 1928 I. 3081.) Vff. schlagen den Namen „Proteinase“ für das Proteine spaltende Ferment vor, so daß also die von OPPENHEIMER (Die Fermente, 5. Aufl.) benutzten Ausdrücke „Proteasen im engeren Sinne“, „primäre Proteasen“, „eigentliche Proteasen“ dadurch ersetzt werden. Die Gesamtheit der am Eiweißabbau beteiligten Fermente wird dann als *Proteasen* weiterhin bezeichnet.

Das „Hefetrypsin“ besteht aus einer *Polypeptidase* u. einer *Proteinase*, deren Trennung durch besondere Ausgestaltung der Freilegung der Hefeenzyme gelingt. Nimmt man die Autolyse bei schwach alkal. Rk. in Ggw. von CHCl_3 vor, so geht die Polypeptidase langsam u. gleichmäßig in Lsg. u. ist im Laufe von einer Woche noch nicht völlig gelöst. Die Proteinase wird meist nach 24, sicher in 46 Stdn. gelöst. Bemerkenswert ist, daß die nach 15 Stdn. abgetrennte Fl. kein proteolyt. Enzym enthält. Trennt man nach 48 Stdn. die Autolysenfl. ab u. unterwirft den Rückstand einer erneuten Autolyse, so findet man in der neuen Lsg. keine Proteinase u. ca. 30% der gewinnbaren Polypeptidase. Die Gewinnung der Proteinase läßt sich noch verbessern, wenn man die Autolyse in der 16.—24. Stde. bei $\text{pH} = 4,8—5,0$ vor sich gehen läßt; bei dieser Acidität bleiben Polypeptide u. auch Dipeptide so gut wie ungel. u. die Löslichkeit der Proteinase wird stark herabgesetzt. — Di- u. Tripeptide sowie höhere Polypeptide werden von der Proteinase nicht gespalten. Die Polypeptidase spaltet Proteine nicht. Im Gegensatz zur Annahme von DERNBY (Biochem. Ztschr. 81. 107 [1917]) existiert in der Hefe nur eine einzige Proteinase.

Hefepolypeptidase wird durch H_2S u. HCN stark gehemmt. Zur quant. Best. wird die Einw. des Enzyms auf 49 mg d,l-Leucylglycylglycin ($\frac{1}{10}$ Millimol l-Peptid) in 20 cem bei 40° u. $\text{pH} = 7,0$ [Optimum der Spaltung von Peptid wie Pepton] in Ggw. von $\frac{1}{50}$ -m. Phosphatpuffer u. $\frac{1}{25}$ -m. Ammoniumchlorid gemessen. Als „Einheit der Hefepolypeptidase“ (Po.-E.) gilt das Fünffache derjenigen Enzymmenge, die in 1 Stde. unter den angegebenen Bedingungen die Hälfte der angegebenen Peptidmenge in Leucin u. Glycylglycin zerlegt.

Frisch hergestellte *Hefeproteinase* wird durch H_2S u. durch HCN aktiviert u. ist ohne Aktivator unwirksam. Nach mehrtägigem Stehen bei neutraler Rk. gewinnt das Enzym eine Wirksamkeit gegen Proteine auch ohne Aktivator. Dies wird auf Bldg. eines Aktivators zurückgeführt. In dem Maße als dieser Aktivator gebildet wird, verliert sich die Aktivierbarkeit durch HCN . Bewahrt man die aktivierte Lsg. bei $\text{pH} = 5,0$ auf, so erhält man die durch HCN aktivierbare Form des Enzyms zurück; bei dieser Rk. ist das Enzym beständig, es scheint nur der Aktivator zerstört zu werden. — Albuminpepton sowie ein durch erschöpfende Verdauung von Gelatine mit Papain erhaltenes Pepton werden von frischer Proteinase ohne Aktivator gespalten. Die Geschwindigkeit der Spaltung wird durch HCN gesteigert. Dagegen ist ein mit Papain- HCN gewonnenes Pepton für aktivierte wie für nicht aktivierte Hefeproteinase

vollkommen unangreifbar. Das aktivierte Papain vermag also die Hefeproteinase in ihrer spezif. Wrkg. vollkommen zu ersetzen. Diese Beziehung ist nicht umkehrbar. Die durch erschöpfende Verdauung mit aktivierter Hefeproteinase gebildeten Peptone werden sowohl von Papain als auch von Papain-HCN noch weiter hydrolysiert. — Zwischen den nicht-aktivierten Formen der beiden Enzyme besteht ein scharfer Spezifitätsunterschied. Für das nicht aktivierte Papain ist Anwesenheit von HCN oder der *Phytokinase* von AMBROS u. HARTENECK notwendig, dagegen ist der Aktivator für Hydrolyse der beiden Peptone, für die Spaltung der Proteine fördernd, aber entbehrlich. Bei frischer Hefeproteinase (sowie auch Pankreastrepsin) ist der Aktivator notwendig zur Proteinspaltung, dagegen entbehrlich für die Hydrolyse der Peptone. Zur Deutung der Verhältnisse wird folgende Arbeitshypothese gegeben: Die gegenüber beiden Klassen von Substraten unwirksame Pflanzenprotease bedarf für die verschiedenen Bereiche ihrer Aktivität mehrerer, spezifisch eingestellter natürlicher Aktivatoren. Der weniger spezif. eingestellte Aktivator HCN (oder H₂S) vermag jeden der natürlichen Aktivatoren zu ersetzen u. den vollen Spezifitätsbereich des Enzyms zu entwickeln. Der natürliche Aktivator für Proteinspaltung, der im käuflichen Papain schon enthalten ist, tritt bei Hefeproteinase erst beim Altern auf; dagegen ist der Aktivator der Peptonspaltung schon vorhanden. — Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen zeigt sich, daß bei Verwendung des einheitlichen Enzyms das Optimum der Gelatinespaltung u. der Peptonspaltung durch Hefeproteinase bei $pH = 5,0$ liegt. Die früher beobachteten Werte sind durch Überlagerung der Polypeptidaserwkg. entstanden. *Fibrin* u. *Edestin* werden optimal beim Neutralpunkt gespalten. Da die isoelekt. Punkte dieser Proteine bei $pH = 7,2$ bzw. $6,9$, die der zuerst genannten Eiweißkörper bei $pH = 5$ liegen, fallen auch bei Hefeproteinen (wie bei Papain) die Reaktionsoptima mit dem isoelekt. Punkt der Substrate zusammen.

Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen enthält Hefe folgende proteolyt. Fermente: 1. eine Proteinase, die in ihren wesentlichen Eigg. mit Papain übereinstimmt, nur durch HCN, H₂S sowie unbekannt biolog. Aktivatoren in ihrer Spezifität beeinflusst wird. 2. Hefepolypeptidase u. 3. Hefedipeptidase. Als „Hefetrypsin“ war das Gemisch von 1 u. 2 bezeichnet; diese Bezeichnung sollte ebenso wie die Ausdrücke „Hefepepsin“ u. „Hefecrepain“ aufgegeben werden. — Für die Spaltung ist nicht die Mol.-Größe, sondern die Stellung der Peptidbindung zur freien Amino- u. Carboxylgruppen maßgebend. Auch die Proteinase spaltet —CO—NH-Bindungen, was an Äquivalenz der gebildeten Carboxyl- u. Aminogruppen erkannt wird. Zu den genannten Enzymen tritt noch die *Hefesparaginase*. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 41—78. Unters. über Enzyme 2. 1708—32. 21/11. 1928. München, Chem. Lab. Bayer. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Torao Kitasato, *Weitere Untersuchungen über die Metaphosphatase*. Die früher (vgl. C. 1928. II. 1445) beobachtete Umwandlung von Metaphosphat in Orthophosphat unter dem Einfluß einer *Metaphosphatase* (aus Takadiastase) wurde weiter studiert. Mit 1 g Takaphosphatase können 0,25 g hexametaphosphorsaures Na (NaPO₃)₆ in 432 Std. zu rund 95% in Orthophosphat übergeführt werden. Die Hydrolyse wurde colorimetr. mit der Molybdänblaurk. verfolgt. Auch konnte aus dem Rk.-Gemisch Orthophosphat als Ammoniummagnesiumphosphat isoliert werden. (Biochem. Ztschr. 201. 206—11. 19/10. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochem.) HESSE.

A. Tschirch und **H. Flück**, *Über die oxydierenden Fermente von Gummi arabicum*. Zwecks Nachweis oxydierender Fermente in *Gummi arabicum* wurden je 5 cem einer 1%/ig. Lsg. des zu untersuchenden Gummis im Reagensglas von 15 mm Durchmesser bei Laboratoriumstemp. mit verschiedenen Reagenzien (s. u.) zusammengebracht. Die entstehenden Farben wurden 10 Min. nach Beginn der Rk. gegen einen hellen Hintergrund beobachtet. Zur Prüfung auf Peroxydasen wurde auf 5 cem Gummilsg. 0,2 cem 3%/ig. H₂O₂ zugegeben. Pyrogallol u. Pyramidon waren wegen ihrer Unempfindlichkeit als Reagenzien (für das neue Schweizer. Arzneibuch) nicht geeignet. p-Phenylendiamin war dagegen zu veränderlich. Vff. empfehlen aber Benzidin (0,2 cem einer 1%/ig. alkoh. Lsg.) oder Guajac (0,1 cem eines frisch bereiteten 5%/ig. alkoh. Auszugs aus geraspelttem Guajakholz). Die Prüfung auf Peroxydasen allein genügt, weil kein Gummi arabicum bekannt ist, das nur Oxydasen bzw. Peroxydasen enthält u. weil die Peroxydasenrk. rascher u. intensiver eintritt als die Oxydasenrk. — Zur Herst. eines benzidin- u. guajacnegativen Gummis bewährte sich das Sieden von Gummischleim (10—60 Min.) auf freiem Feuer u. nachheriges Eindampfen des Schleims u. das Eingießen von Gummischleim 1 : 5 in die 5-fache Menge sd. 90%/ig. A. u. Sieden-

lassen während 10 Min., doch ergibt das letztere Verf. häufig eine so feine Verteilung des Gummis, daß die Abtrennung von der Fl. sehr schwer gelingt. (Pharmac. Acta Helv. 3. 140—46. 24/11. 1928. Bern, Univ.)

HARMS.

Muriel Wheldale Onslow und Muriel Elaine Robinson, Oxydierende Enzyme. X. Die Beziehung der Oxygenase zur Tyrosinase. (IX. vgl. C. 1927. I. 903.) Untersucht wurde, wie sich die verschiedenen, an Brenzkatechin, p-Kresol bzw. Tyrosin gemessenen Oxydationswrkgg. von Präparaten aus Kartoffeln bei Behandlung der Lsgg. mit Tierkohle verhalten. Es wurde mit 0,1 g Kohle pro 5 cm Lsg. geschüttelt, die Lsg. untersucht u. dann wiederum mit Kohle behandelt. Die Oxydation von Brenzkatechin wurde erst nach der vierten Behandlung merklich beeinflußt. Dagegen wurde die Oxydation von p-Kresol bereits nach der ersten Adsorption wesentlich verringert. Nach einmaliger Adsorption vermochte die Lsg. Tyrosin nicht mehr zu oxydieren. Beide Wrkgg. konnten jedoch durch Zusatz von wenig Brenzkatechin wieder hervorgerufen werden; dabei wird die Kresoloxydation fast bis zum ursprünglichen Wert wieder gesteigert, während bei Tyrosin die Wiederherstellung der Wrk. nur in sehr geringem Ausmaße gelingt. Im Falle des Kresols scheint eine sekundäre Oxydation vorzuliegen, die von der Ggw. von o-Chinon abhängt; dieses wird durch die Behandlung mit Kohle allmählich entfernt. Bei Zugabe von Brenzkatechin scheint eine Bldg. von o-Chinon zu erfolgen, welche die der induzierten Oxydation folgende Autokatalyse in Gang bringt. Bei Tyrosin scheint keine Autokatalyse stattzufinden. — Die Vf. halten es für sicher, daß in der Pflanze ein Enzym vorhanden ist, welches die „direkte Oxydaserk.“ gibt u. welches die Autoxydation von o-Dihydroxyverbindungen (mit der Möglichkeit der B. von H₂O₂ + o-Chinon) katalysiert. Diejenigen Pflanzen, welche die „Peroxydasrk.“ geben, sind unfähig, eine solche Katalyse zu veranlassen. Die Vf. haben keinen Grund, den Namen Oxygenase aufzugeben oder den Namen Tyrosinase für das Enzym zu benutzen, welche primär die Oxydation von Substanzen mit der o-Dihydroxygruppe katalysiert. (Biochemical Journ. 22. 1327 bis 1331. Cambridge, Biochem. Lab.)

HESSE.

Richard Truszkowski, Die purinlösenden Enzyme des Blutegels (*Hirudo medicinalis*) und der Teichmuscheln (*Anodonta*). (Vgl. C. 1926. II. 256.) Es wurde der Purin-N vor u. nach Autolyse der Gewebe von Blutegeln u. Teichmuscheln untersucht. Es zeigt sich, daß das Endprod. des Purin-Abbaues Xanthin u. (oder) Hypoxanthin ist. (Biochemical Journ. 22. 1299—1301. 1928. Warschau, Univ.)

HESSE.

Mary E. Collett, Über die Frage der Spezifität von intrazellulären Dehydrogenasen. I. Die Dihydrogenase des Barsch-Muskels. Im Muskel des Barsches (*Tautoglabrus adspersus*) ist eine einzige Dehydrogenase vorhanden, welche verschiedene Donatoren (Bernsteinsäure, Citronensäure, Glycerophosphorsäure, Milchsäure, l-Malonsäure, Essigsäure, Buttersäure) anacrob zu oxydieren vermag. Ausschwenken des zerschnittenen Muskels nach Waschen in destilliertem Wa befördert die Wirksamkeit der Enzyme. (Journ. biol. Chemistry 78. 685—89. Aug. 1928. Woods Hole, Western Reserve Univ.)

Hs.

Frederick Bernheim, Die Spezifität der Dehydrasen. Gewinnung der Citronensäure-Dehydrase aus Leber und der Milchsäure-Dehydrase aus Hefe. (Vgl. C. 1928. II. 1220.) Zur Gewinnung der Citronensäure-Dehydrase wird Leberbrei mit Aceton entwässert u. das mehrere Wochen an der Luft aufbewahrte Pulver mit W. extrahiert u. die filtrierte Lsg. dialysiert. Die Lsg. wirkt spezif. auf Citronensäure. — Die Milchsäuredehydrase wird aus Hefe, die sehr reich an diesem Enzym ist, gewonnen. Preßhefe wird nach 8—10-std. Liegen an der Luft mit Aceton entwässert u. im Vakuum getrocknet. Die Dehydrase erhält man durch Extraktion der Acetonhefe mit $\frac{1}{15}$ -mol. Na₂HPO₄. Diese Lsg. wirkt spezif. auf Milchsäure u. α -Oxybuttersäuren; andere H-Donatoren werden nicht aktiviert. Als Dehydrierungsprod. der Milchsäure konnte Brenztraubensäure nachgewiesen werden. — Vf. gibt eine allgemeine Besprechung der Spezifität der Dehydrasen, die im Original nachgelesen werden muß. (Biochemical Journ. 22. 1178—91. 1928. Cambridge, Biochem. Lab.)

HESSE.

Percival Walter Clutterbuck, Succinooxydase. II. Der Einfluß von Phosphat und anderen Faktoren auf die Wirkung der Succinodehydrogenase und die Fumarase von Leber und Muskel. (I. vgl. C. 1927. II. 1724.) Die Fumarasewrk. des Leberbreies von Kaniichen ist etwa achtmal größer als die des gleichen Gewichtes von Muskelbrei: Die Fumarase wird durch W. oder 0,25%ig. Salzlg. dem Muskel entzogen. Es ist möglich, daß dabei auch geringe Mengen von Succinodehydrogenase extrahiert werden. Mit Pufferlsg. (Phosphat oder Carbonat-Bicarbonat, beide von p_H = 9) verläuft die Extraktion der Fumarase besser. 50 g Leber entsprechen im Enzymgehalt etwa 150 g

Muskel. Neben der Extraktionswrkg. hat Phosphat auch noch eine aktivierende Wrkg., welche optimal bei $pH = 7,2$ u. $0,052$ -mol ist. Succinodehydrogenase wird nicht ebenso aktiviert wie Fumarase. — Der Temp.-Koeffizient der Fumarasewrkg. von Leberbrei ist 2—2,4, der von Muskel 1,4. — NaCl hemmt die Succinodehydrogenase erheblich, die Fumarase nur wenig. NaF hemmt die Fumarase erheblich. — Fumarase wurde auch in Invertebraten-Muskel (*Pecten maximus*; *Anodonta cygnea*) sowie in Blutkörperchen, nicht aber in Bäckerhefe oder im Blutsrum gefunden. Sehr akt. Fumarase erhält man durch Fällen des Phosphatextraktes mit $(NH_4)_2SO_4$, Filtrieren u. Dialyse. (Biochem. Journ. 22. 1193—1205. 1928. Manchester, Univ.) HESSE.

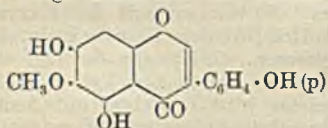
Emanuel Prechtl, *Über den Einfluß der bei den enzymatischen Arbeiten gebräuchlichen Antiseptica auf den Fermentprozeß (nach Versuchen mit Speicheldiastase)*. Als untere Grenze der Schädigung der Wrkg. von Speicheldiastase durch Desinfektionsmittel wurde gefunden: Toluol 0,2%, Chloroform 2,0%, Chloralhydrat 1,5%, NaF 1,0%. Thymol ist in jeder Menge unschädlich. Bemerkenswert ist, daß Toluol schon in so geringer Konz. schädlich ist. (Biologia generalis 4. 181—90. 1928. Sep.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

W. Küster und J. Umbrecht, *Über den Gehalt der Linsen und Erbsen an Natrium und Kalium*. Nach LEVI (LIEBIGS Ann. 50. 424 [1844]) weisen die Linsen einen außerordentlich hohen Natriumgeh. auf. Diese Angabe, welche in die Literatur der Nahrungsmittelchemie übergegangen ist, stellt nur einen Ausnahmefall dar. In Wirklichkeit machen die Linsen bzgl. des Na-Geh. u. des Verhältnisses Na: K gegenüber den anderen Leguminosen keine Ausnahme. Die Reinasche enthält bei kleinen Erbsen 0,782%, bei den kultivierteren Hellerlinsen 3,063%. Vergleichsweise untersuchte Erbsen zeigten einen Geh. von 1,806% auf. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 139—48. 21/11. 1928. Stuttgart, Techn. Hochsch.) HESSE.

Ernest H. Huntress, *Die Chemie der roten und blauen Pigmente von Blumen und Früchten. II. Vorkommen und Isolierung der Anthocyanine*. (I. vgl. C. 1929. I. 662.) Zusammenstellung der Arbeiten von WILLSTÄTTER u. KARRER über die Isolierung der reinen Anthocyanine, Vork. u. Prozentgeh. der einzelnen Pflanzenfarbstoffe in Blumen u. Früchten u. Einfluß des bas. oder sauren Charakters der Zellfl. auf ihre Konz. (Journ. chem. Education 5. 1615—20. Dez. 1928. Cambridge [Mass.], Inst. of Technology.) POETSCH.

Y. Asahina, B. Shibata und Z. Ogawa, *Über die Konstitution des Tectoridins*. (Vgl. SHIBATA, C. 1927. II. 839.) Da kürzlich BAKER (C. 1928. II. 158) festgestellt hat, daß Irogenin, das Aglykon des Iridins, ein Isoflavonderiv. ist, so lag diese Möglichkeit auch für Tectorigenin, das Aglykon des Tectoridins, nahe. Zur Entscheidung der Frage haben Vff. die Ultraviolettspektren des Iridins, Irogenins, Tectoridins u.



Tectorigenins untersucht u. gefunden, daß die 4 Verb. sehr gut übereinstimmende Absorptionskurven (diese vgl. im japan. Original) liefern. Danach ist Tectorigenin zweifellos ein Isoflavonderiv. von nebenst. Konst. Die um 2 H ärmeren Formeln C₂₂H₂₂H₁₁ (Tectoridin) u. C₁₆H₁₂O₆ (Tectorigenin) entsprechen den früheren Analysen ebenso gut. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 150—53. Nov. 1928.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

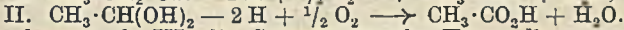
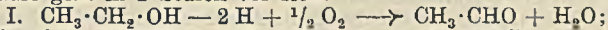
Geoffrey S. Currey, *Der Grund der Blaufärbung in roten Rosen*. Vf. zeigte durch seine Unters., daß der Grund für das Blauwerden von roten Rosen in dem ungenügenden Vorhandensein von Tannin im Zellsaft der Kelche zu suchen ist. Das Pigment Anthocyanin in der Rose „Hadley“ ist ident. mit dem in der Rose „Lady Maureen Stewart“. Es besteht aus dem Diglucosid Cyanin. Ebenso ist das in beiden Rosen vorhandene Tannin das gleiche. Lady Maureen Stewart enthält von beiden Bestandteilen die größere Menge. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 307—14. 1928.) ELLMER.

Fritz Windisch, *Beziehungen zwischen oxybiontischem und anoxybiontischem Stoffwechsel der Kulturhefen*. Es konnte gezeigt werden, daß Bierhefe, die anaerob unter CO₂-Druck gewachsen ist, der gewöhnlichen (sozusagen halb-anaerob gewachsenen) Bierhefe in der Gärkraft weitaus überlegen ist. Die Hefe hat sich also unter anaeroben Bedingungen noch weiter anoxybiont. umstimmen lassen. Damit ist auch bei Kulturhefen die Gärung als „conséquence de la vie sans air“ (PASTUR) dokumentiert. Bei

der üblichen Gärung in offenen Gefäßen bedingt die Ggw. von ausreichenden Mengen O₂ keine ausschließlich anoxybiont. Deckung des Energiebedarfes. Diese Feststellungen sind von grundlegender biotechn. Bedeutung für die Gärungsgewerbe. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 88—98. 21/11. 1928. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) HESSE.

Heinrich Wieland und Alfred Bertho, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XV. Das Wesen der Essigsäuregärung.* (XIV. vgl. C. 1928. II. 957.) WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 3335) hat gezeigt, daß Essigsäurebakterien A. u. Acetaldehyd auch ohne O-Zufuhr zu Essigsäure vergären, wenn ihnen statt O Chinon oder eine andere chinoide Verb., z. B. Methylenblau, zur Verfügung steht. Dies war das erste Beispiel einer biolog. *Dehydrierung*, das darauf hinwies, daß die Wrkg. des Ferments den *Wasserstoff* (im A. u. Acetaldehydhydrat) u. nicht den elementaren Sauerstoff aktiviert. Die Einfachheit des chem. Vorganges, der Vorteil, ihn mit bequemen analyt. Methoden untersuchen zu können, lud zu einem eingehenden Studium der *Essigsäuregärung* ein. — Als Bakterienmaterial diente ein Stamm von *B. orleanense* aus einer Weinessigfabrik, der auf Bierwürzeagar bzw. Bierwürze weiterkultiviert wurde. Die Bakterien suspensionen wurden meist nach 4-tägigem Stehen benutzt, wenn die Reservestoffe der Bakterien aufgebraucht waren. Derartiges Material gibt 2—3 Wochen lang reproduzierbare Vers.-Resultate. Verss., die dehydrierenden Fermente freizulegen, waren infolge der außerordentlichen Festigkeit der Bakterienzelle erfolglos. Toluol, Chlf., Essigester, Kochsalz, Einfrieren in fl. Luft, bewirkten keinen Austritt von wirksamem Zellinhalt. Eine in physiolog. NaCl-Lsg. 3 Monate der Autolyse überlassene Kultur oxydierte nach dem Abschleudern u. Waschen noch deutlich A., die abgetrennte Lsg. war vollkommen passiv.

Äthylalkohol als Substrat der Gärung. Der Übergang von A. in Essigsäure geht in 2 Stufen vor sich:



Dazu kommt als III. die CANNIZZAROSche Umwandlung von $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ in $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ u. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die von NEUBERG neuerdings in den Mittelpunkt des biolog. Processes gestellt wird. Vorläuft II. nicht erheblich rascher als I., so muß Acetaldehyd neben Essigsäure als Prod. der Alkoholvergärung auftreten, es sei denn, daß der Aldehyd gleichzeitig nach III. in Säure umgewandelt wird. Die Zunahme der Acidität kann also nicht als Maß der Gärtaetigkeit dienen, es wurde deshalb immer die O-Aufnahme manometr. gemessen. In Lsgg., die mit O gesätt. sind, werden in gleichen Zeiten gleiche Mengen O umgesetzt. HCN bewirkt Verzögerung der O-Aufnahme; setzt man den Umsatz bei Abwesenheit von HCN = 100, so ist er bei m/5000.: 21, bei m/2500.: 14, bei m/1000.: 4,5, bei m/500.: 0,3. — Die O-Aufnahme ist bei A.-Konz. von 0,05—0,87 m. unabhängig von der A.-Konz. — Abhängigkeit der O-Aufnahme von der Acidität: frische Bakterien arbeiten bei $\text{pH} = 7,6-3,6$ mit fast derselben Geschwindigkeit, gealterte scheinen ganz schwach saure Rk. ($\text{pH} = 5-6$) zu bevorzugen. Die Pufferkonz. scheint von einigem Einfluß zu sein. — Titrimetr. Best. der Rk.-Prodd. u. Vergleich mit der gleichzeitigen O-Aufnahme zeigte, daß innerhalb der Vers.-Zeit bemerkenswert konstant $\frac{7}{8}$ des verbrauchten O für die I. Stufe A. \longrightarrow Aldehyd, $\frac{1}{8}$ für die II. Stufe Aldehyd \longrightarrow Säure verwendet wird. Berücksichtigt man, daß die A.-Konz. prakt. unverändert geblieben ist, so erscheint das Verhältnis der beiden Rk.-Geschwindigkeiten im Vergleich zum Verhältnis der Konz. von A. u. Aldehyd (40:1) auffallend hoch. Man könnte hieraus schließen, daß Alkohol- u. Aldehyddehydrase verschiedene Enzyme sind, es ist aber auch denkbar, daß der an der wirksamen Oberfläche des (einheitlichen) Enzyms gebildete Acetaldehyd am Entstehungsort mehr Aussicht hat, mit O zu reagieren, als noch nicht absorbiertes Alkohol. Bei diesen Verss. wurden alte Bakterien verwendet; bei frischen Bakterien dient $\frac{1}{3}$ des O zur Dehydrierung von Aldehyd zur Säure.

Gegen die Auffassung WIELANDS, wonach Chinon oder Methylenblau bei der biolog. A.-Dehydrierung den molekularen O als H-Acceptor vertreten, wurde wiederholt der Einwand erhoben, daß möglicherweise ein besonderer Red.-Vorgang vorliege, der mit der durch O vermittelten Gärung nicht im Zusammenhang stehe. Dieser Einwand wurde durch den Nachweis widerlegt, daß die Umsatzkurven beim Chinon ebenso geradlinig verlaufen wie beim O. Die Bakterien wirken für sich allein auf Chinon nicht ein. Die Übereinstimmung der Umsatzzeiten mit denen des O geht so weit, daß Chinon sich ebenso gut als H-Acceptor bei der biolog. Essigsäuregärung eignet, wie freier O. Hierfür spricht auch die absol. Unempfindlichkeit der Bakterien gegen *Hydrochinon*.

Gegen HCN ist die „Chinongärung“ viel unempfindlicher als die Dehydrierung durch O . $m/750$. HCN ist noch völlig ohne Wrkg.; $m/250$. HCN hemmt noch nicht nachweisbar, erst $m/100$. übt einen unerheblichen Einfluß aus. Das Enzymsystem der benutzten Bakterien verhält sich also gegen HCN analog wie andere Oxydred.-Systeme: große Empfindlichkeit gegen HCN bei O als Rk.-Komponente, relativ geringe bei chinoiden H -Acceptoren. — In O -gesätt. Lsg. ist die Geschwindigkeit, mit der das Chinon hydriert wird, merklich kleiner als in N -Atmosphäre, hieraus u. aus einem Vers. über O -Adsorption bei Ab- u. Anwesenheit von Chinon läßt sich schließen, daß die Dehydrierung des A . durch ein u. dasselbe Enzym beschleunigt wird, gleichgültig, ob O oder Chinon als H -Acceptor zugegen ist. Die Umsetzung mit O kommt fast völlig zum Stillstand, so lange Chinon da ist, u. nimmt nach dessen Verbrauch nahezu den n. Umfang an. Die H -übertragende Wrkg. des Enzyms ist für Chinon merklich größer als für O ; daß bei Ggw. von O u. Chinon letzteres die Dehydrierung fast völlig übernimmt, ist darin begründet, daß es den O adsorptiv verdrängt u. von der akt. Enzymoberfläche fast allein Besitz ergreift. In der stärkeren Adsorbierbarkeit des Chinons ist auch seine Unempfindlichkeit gegen HCN begründet.

Die Geschwindigkeit der Essigsäuregärung mit *Methylenblau* (*Methylenblau B extra*, enthält $4\text{H}_2\text{O}$) ist sehr viel kleiner als die gleiche Rk. mit O oder Chinon. Der Rk.-Verlauf zeigt infolge spezif. Schädigungen des Enzymmaterials durch den Farbstoff selbst u. das daraus entstehende *Leukomethylenblau*, das an der wirksamen Oberfläche adsorbiert bleibt, ein anderes Bild als bei O oder Chinon. Die *Methylenblau*-menge muß sorgfältig auf das jeweilige Enzymmaterial abgestimmt werden, Überdosierung kann zu irrümlichen Schlüssen bzgl. der Aktivität führen. Die hemmende Wrkg. der HCN ist ungefähr ebenso stark wie bei Chinon. Bei gleichzeitiger Ggw. von *Methylenblau* u. O wird die O -Aufnahme unerwarteterweise durch den Farbstoff nicht merklich beeinflusst. Dies läßt sich nicht durch die Annahme erklären, daß der O -Verbrauch aus der Autoxydation des *Leukomethylenblaus* abzuleiten sei, denn diese Autoxydation verläuft sehr langsam, außerdem müßte die Umsatzgeschwindigkeit des *Methylenblaus* die O -Aufnahme bestimmen, so daß nicht der Umsatz des reinen O -Systems, sondern nur ein geringer Teil davon zu erreichen wäre. — Setzt man Essigsäurebakterien bei Ggw. von *Methylenblau* unter eine HCN -Hemmung ($m/500$.), durch die die Rk. mit *Methylenblau* nicht merklich beeinflusst, die Rk. mit O dagegen auf $\frac{1}{100}$ verringert wird, so nimmt die O -Aufnahme bei Ggw. von $m/500$ HCN gegenüber dem *methylenblaufreien* Ansatz um ca. 5—6-fache zu, bleibt aber hinter dem HCN -freien Ansatz um ca. 94% zurück. Steigende Farbstoffkonz. steigert die O -Aufnahme etwas. Die geringe Hemmung der O -Wirksamkeit durch *Methylenblau* ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß *Methylenblau* an der Zellwand adsorbiert bleibt, u. den weitaus überwiegenden Teil der wirksamen Oberfläche im Inneren der Zelle nicht berührt, u. somit die O -Aufnahme nicht behindert. Ebenso ergibt sich aus dem Diffusionsvermögen der HCN , daß Ggw. von *Methylenblau* die durch HCN bewirkte Hemmung der O -Aufnahme nicht wesentlich beeinflusst. — Die *Autoxydation von Leukomethylenblau* verläuft sehr langsam. HCN wirkt auf die Geschwindigkeit nicht ein; bei $\text{pH} = 5,6$ verläuft die Rk. 4-mal rascher als in stärker sauren Lsgg.

Acetaldehyd als Substrat der Essigsäuregärung. Das aus chem. Gründen selbstverständliche Auftreten von *Acetaldehyd* als Zwischenprod. der Umwandlung von A . in Essigsäure ist in der Praxis bekannt; bei unrichtiger Führung des Gärvorganges kann *Acetaldehyd* in bedeutenden Mengen auftreten. Die O -Aufnahme des *Acetaldehyds* beträgt bei frischen Bakterien ca. 60% von der des A .; die molare Konz. des Aldehyds betrug hierbei nur ca. $\frac{1}{25}$ von der des A . Alte Bakterien wirken schwächer. Während HCN ($m/250$) die Rk. des A . völlig hemmt, läuft ein entsprechender Vers. mit Aldehyd mit nahezu halber Geschwindigkeit weiter. Der Einfluß der Aldehydkonz. ist viel stärker als der der A -Konz. Am besten werden $0,5\text{—}0,2\%$ Lsgg. dehydriert; in $2,2\%$ Lsgg. ist die O -Aufnahme bereits auf 40% von der bei optimaler Konz. vermindert. Die Verss. wurden deshalb meist mit $m/10$. bis $m/25$. Lsgg. ausgeführt. Zusatz von Aldehyd zu A - HCN -Ansätzen hebt die HCN -Hemmung auf; die oben erwähnte relative Indifferenz der Aldehydoxydation gegen HCN ist zweifellos auf Bldg. von *Acetaldehydcyanhydrin* zurückzuführen, das eine viel geringere Hemmungswrkg. zeigt als HCN . Die O -Aufnahme wird in Aldehydverss. bei Ggw. von $m/100$. u. $m/250$. Cyanhydrin auf 60—70%, in A -Verss. bei $m/300$. auf 50%, bei $m/100$. auf 20% verringert; in letzterem Fall nimmt die Schädigung mit der Zeit zu. Der Verlauf der Aldehyddehydrierung mit O ist ebenso wie der der A -Dchy-

drierung ausgesprochen linear. Blausäure ändert den linearen Kurvenverlauf nicht. Die Wrkg. des Enzyms geht bei längerer Aufbewahrung erheblich stärker zurück als bei der A.-Dehydrierung. Bei der sauerstofflosen Dehydrierung mit *Chinon* ist die Umsatzgeschwindigkeit des Aldehyds nur wenig kleiner als die des A.; gegenüber *Methylenblau* ist Acetaldehyd sichtlich wirksamer als A. — Durch besondere Verss. wurde gezeigt, daß A. sowohl wie Aldehyd in reinem Sauerstoff u. in Luft genau gleichviel O mit in beiden Gasen gleicher Geschwindigkeit aufnimmt. — Verss. über die Essigsäuregärung bei gleichzeitiger Ggw. von A. u. Aldehyd scheinen anzuzeigen, daß nur ein Enzym die dehydrierende Umwandlung von A. zur Säure über die Aldehydstufe besorgt.

Mechanismus der Essigsäuregärung. Die Hypothese von NEUBERG u. WINDISCH (C. 1926. I. 1667. 3343), wonach der Übergang von Acetaldehyd in Essigsäure auf CANNIZZAROScher Umlagerung beruht, ist abzulehnen. Würde in den Aldehyd ansätzen der durch Dismutation entstehende Alkohol dehydriert, so müßte die CANNIZZAROSche Umlagerung außerordentlich rasch verlaufen; dem widerspricht die lange Dauer der Verss. von NEUBERG u. WINDISCH. Verss. der Vff. mit *Bact. orleanense*, sowie mit *B. pasteurianum* u. *B. ascendens*, die neben anderen von NEUBERG u. WINDISCH benutzt wurden, zeigten, daß die Dismutationsleistungen dieser Essigsäurebildner außerordentlich gering sind. Vgl. auch MYRBÄCK, v. EULER u. SANDBERG (C. 1928. II. 258). Es erscheint vollkommen ausgeschlossen, daß die CANNIZZAROSche Umlagerung bei der Essigsäuregärung durch *Bact. orleanense* eine biolog. Zwischenstufe von erheblicher Bedeutung bildet. — *Salicylaldehyd* u. *Salicylalkohol* werden durch *Bact. orleanense* weder bei Ggw. von O, noch von Methylenblau dehydriert. Auch das Dithiosystem in *Dithiodiglykolsäure* u. *Cystin* ist als H-Acceptor für die Essigbakterien völlig unbrauchbar. Die von WIELAND u. BERGEL (C. 1924. II. 1788) angegebene Dehydrierung von *Bernsteinsäure* durch Lebermuskulatur mit Hilfe von Dithioglykolsäure erwies sich als nicht reproduzierbar. — Verss. über die *Katalase* der Essigbakterien u. ihre Hemmung durch HCN vgl. Original. (LIEBIGS Ann. 467. 95—157. 19/12. 1928. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) **† OSTERTAG.**

R. M. Mayer, *Über den fermentativen Charakter der Koproporphyrinsynthese in der Hefe. Die zellfreie Koproporphyrinvermehrung.* 6. Mitt. über Koproporphyrinsynthese durch Hefe und ihre Beeinflussung. (5. vgl. C. 1928. II. 1453.) Vf. hält die Synthese von Koproporphyrin in Hefe für einen fermentativen Vorgang. Als Stütze dieser Annahme wird angeführt, daß dieser Vorgang im Hefepiasmolysat durch *Blausäure* gehemmt wird u. diese Hemmung unter gewissen Bedingungen wieder aufgehoben werden konnte. Die Vermehrung von Koproporphyrin im Plasmolysat kommt unter Einw. von Chloroform u. Toluol zum Stillstand. Im zellfreien Preßsaft wird die Porphyrinvermehrung ebenfalls durch *Blausäure* gehemmt, bleibt jedoch von Toluol u. Chloroform unbeeinflusst.

In Ergänzung der letzten Mitt. wird gezeigt, daß die Porphyrinfluorescenz von Koprozellen beim Verdünnen mit Leitungswasser verschwindet oder stark zurückgedrängt wird, was auf Wrkg. des Bicarbonates zurückgeführt wird. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 99—116. 21/11. 1928. München, Techn. Hochsch.) **HESSE.**

E. Tierchemie.

Bruno Buchholz, *Über den Jodgehalt menschlicher Organe.* In allen untersuchten Organen konnte Jod nachgewiesen werden, doch ist der Geh. bei verschiedenen Personen nicht konstant. Die Schilddrüse enthält die höchsten Werte, die von keinem anderen Organ erreicht werden. Einen relativ höheren Geh. an J haben Nebennieren, Ovarien, Thymus, in einzelnen Fällen auch die Milz. Der Geh. scheint durch chron. Krankheitsprozesse beeinflusst zu werden. Der Gesamt-J-Geh. des menschlichen Körpers ist bei allerdings großer Schwankung 11 mg. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 188—97. 27/10. 1928. Jena, Med. Univ.-Klinik.) **MEIER.**

Gulbrand Lunde und Jens Bæ, *Jodgehalt von Fischen von der Ost- und Westküste der U.S.A.* Vorläufige Mitt. Im Vergleich zum J-Geh. von Fischarten der norweg. Küste (vgl. C. 1928. II. 163) wiesen die Werte bei einer Anzahl von Fischen der Nordostküste der Vereinigten Staaten u. der Südküste Kaliforniens mit Ausnahme des Schellfisches nicht nur bedeutend niedrigere Jodmengen auf, sondern dieselben waren sogar von einer ganz anderen Größenordnung. Es wurde der J-Geh. in mg/kg feuchter Substanz bzw. Trockensubstanz bestimmt. Die Zahlen lagen durchweg über den von TRESSLER u. WELLS (U.S. Bureau of Fisheries, Document Nr. 967)

gefundenen Werten. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 8. 139—40. 1928. Oslo, Univ., Pharmakol. Inst.)
POETSCH.

Riyosei Koyama, *Untersuchungen über die Fette japanischer Vögel*. VI. (V. vgl. C. 1929. I. 404.) Die Fette von *Garrulus glandarius japonicus* (SCHLEGEL), *Emberiza rustica* (PALLAS), *Microscelis amaurotis amaurotis* (TEMMINCK), *Sphenurus sieboldii sieboldii* (TEMMINCK), *Cynchramus yessoënsis yessoënsis* (SWINHÖE), *Chloris sinica kawarahaiba* (TEMMINCK) u. *Passer rutilans rutilans* (TEMMINCK) wurden untersucht. Diese Vögel leben von vegetabil. Nahrung, u. ihre Fette geben keine in A. unl. Bromide, enthalten daher keine stark ungesätt. Fettsäuren. Beim letzten Beispiel zeigte sich, daß das Fett eines Kückens viel mehr Unverseifbares enthält als das eines erwachsenen Vogels. Das Unverseifbare des Fettes eines von vegetabil. Nahrung lebenden Vogels gibt mit Bzl. u. saurer Erde eine viel hellere Färbung als das von einem von tier. Nahrung lebenden Vogel. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 298 B bis 300 B. Dez. 1928.)
LINDENBAUM.

Munio Kotake, *Über das Krötengift*. III. *Nachtrag zu der Mitteilung „Über die giftigen Bestandteile des Sekrets der japanischen Kröte“*. (Vgl. C. 1928. II. 1784.) Bei dem Vers., die als Gamabufalin beschriebene Substanz kristallisiert zu erhalten, wurden wider Erwarten gewisse Mengen des von WIELAND (C. 1921. I. 100) aus *Bufo vulgaris* Schl. isolierten *Bufotalins* gewonnen. Es hat sich denn auch herausgestellt, daß die zur Unters. herangezogene Kröte nicht *Bufo bufo japonicus*, sondern *Bufo vulgaris formosus* gewesen ist. Die früher als Acetylgamabufalin beschriebene Substanz ist *Acetylbufotalin*. *Bufotalin* u. *Gamabufotalin* müssen in sehr naher Beziehung zueinander stehen.

Versuche. *Bufotalin*, C₂₆H₃₆O₆. Isolierung aus rohem *Gamabufotalin* u. aus dem ursprünglichen alkoh. Extrakt der Krötenhäute nach Abcheidung des *Gamabufotalins* wird ausführlich beschrieben. Nadeln mit 1 C₂H₅OH aus 80% ig. A., F. 147 bis 148°. — *Acetylderiv.*, C₂₈H₃₆O₇. Mit h. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Platten aus A., F. 255—257°. — *Bufotalien*, C₂₄H₃₀O₃. Aus *Bufotalin* mit konz. HCl, nach 15 Min. mit W. verd. Hellgelbe Platten aus Aceton, F. 223—225° (Aufschäumen). — *Bufotalon*, C₂₆H₃₄O₆. Aus *Bufotalin* mit CrO₃ in Eg. (Raumtemp., 3 Stdn.), Rohprod. mit Essigester extrahieren, Extrakt aus Aceton umkristallisieren. Rhomben, F. 263 bis 265° (Aufschäumen). (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9. 233—36. 10/12. 1928. Tokio, Inst. für physikal. u. chem. Forsch.)
LINDENBAUM.

S. Posternak, *Über einen neuen phosphororganischen Bestandteil der Blutkörper*. Das von GREENWALD (C. 1925. I. 2633) entdeckte l-Glycerinsäurediphosphat ist nicht das einzige phosphororgan. Prinzip in den roten Blutkörperchen. Aus Pferdeblut hat Vf. fast 30% des sogen. säurel. organ. P in Form eines Ba-Salzes von der Zus. (C₃H₄O₂P)₂·Ba₃ isoliert, welches ein Gemisch der Ba-Salze des l-Glycerinsäuremonophosphats u. einer rechtsdrehenden Säure ist, welche FEHLINGSche Lsg. reduziert u. die Rkk. einer α-Ketonsäure zeigt. Vf. erteilt ihr die Konst. eines α-Oxotrioxyadipinsäurediphosphats, CO₂H·CH(O·PO₃H₂)·CH(OH)·CH(O·PO₃H₂)·CO·CO₂H, in welchem die Stellung der Phosphorsäurereste jedoch noch zu bestimmen ist. Gewinnung des Ba-Salzgemisches aus Pferdeblut wird beschrieben. Trennung der beiden Phosphate im freien Zustand durch FeCl₃; das wl. Fe-Salz des Diphosphats fällt aus u. wird durch k. NaOH zerlegt; Trennung ist jedoch nicht vollständig. Das Diphosphat zeigte als Höchstwert [α]_D = +8,88°, nach Neutralisierung mit NH₄OH +15,04°. Es ist dem l-Glycerinsäurediphosphat recht ähnlich. Beide sind gegen sd. n. NaOH beständig. Völlige Hydrolyse erfolgt, wenn eine Lsg. der freien Säure 100 Stdn. gekocht oder im Autoklaven 6—7 Stdn. auf 125—130° erhitzt wird. Dabei verschwindet die Rechtsdrehung infolge Racemisierung. Der Lsg. läßt sich mit Ä. im App. die α-Oxotrioxyadipinsäure entziehen, sehr saurer Sirup, welcher FEHLINGSche Lsg. stark reduziert u. schon in der Kälte mit Phloroglucin u. Orcin weißliche Ndd. gibt. Das Diphosphat steht in Beziehung zum Hexosediphosphat. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1165—67. 10/12. 1928.)
LINDENBAUM.

Erich Urbach, *Beiträge zu einer physiologischen und pathologischen Chemie der Haut*. I. Mitt. *Ziele und Wege der Gewebschemie. Technik. Literatur*. Übersicht über bisher erzielte Ergebnisse der Best. des Geh. der Haut an W., Protein, Fett u. Mineralstoffen. Die chem. Unters. des Blutes muß durch intravital vorgenommene gewebschem. Analysen ersetzt bzw. ergänzt werden. Vf. fordert die Einführung von histochem. u. histophysikochem. Unters.-Methoden. Ausführliches Literaturverzeichnis.

(Ztbl. für Haut- u. Geschlechtskrankheiten sowie deren Grenzgebiete 26. 217—33. 1928. Wien, Spital der israelit. Kultusgemeinde, Univ. Sep.) FRANK.

E₅, Tierphysiologie.

A. K. Pickat, *Beziehungen der Hypophyse zum Kohlenhydratstoffwechsel*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zum Schluß, daß die Hypophysensekretion eine stimulierende Wrkg. auf den Zuckerumsatz ausübt, u. daß der Ausfall der Hypophysenfunktion ihn verzögert. Letzteres erklärt Vf. durch eine Störung des hormonalen Gleichgewichts im Organismus. (Journ. médico-biologique 4. 40—62. 1927. Sep.) GOINKIS.

B. Ssentjurin, *Über den Einfluß des Pituitrins auf die peripherischen Gefäße*. An den Gefäßen des isolierten Kaninchenohres bewirkt Pituitrin eine Verengung der Gefäße, die bei hohen Konz. von einer gleichen Auswaschwrkg. gefolgt ist. Bei mehrfachem Durchleiten von Pituitrinslg. werden die Gefäße gegen Pituitrin unempfindlich, es tritt sogar Gefäßerweiterung ein. Bei wiederholter intravenöser Injektion von Pituitrin verschwindet die blutdruckerhöhende Wrkg., die Ohrgefäße dieser Tiere reagieren bei Isolierung ebenso wie bei wiederholter Durchströmung nur wenig auf Pituitrin. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 28—37. 27/10. 1928. Leningrad, Pharmakol. Labor. der Milit.-Med. Akademie.) MEIER.

W. Solntzew, *Über die Wirkung des Pituitrins auf die Gefäße der isolierten Niere*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Pituitrin auf die Gefäße der Niere ist andersartig als auf die Gefäße des Ohres. Die auf Pituitrin eintretende Verengung ist geringer, das Auswaschen führt meist eine starke Dilatation herbei. Bei wiederholter Durchströmung mit kleinen Konz. (ca. 1:10 000) tritt eine immer stärker werdende Erweiterung in der Auswaschperiode ein, bei noch höheren Konz. werden die Gefäße für die verengende Wrkg. empfindlicher, was vielleicht durch beigemengte Stoffe bedingt ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 38—43. 27/10. 1928. Leningrad, Pharmakol. Inst. Mil.-Med. Akademie.) MEIER.

John H. Hannan, *Weitere Beobachtungen über die Adrenalinmydriasis in der Menopause*. Während bei Frauen im Klimakterium die Adrenalinmydriasis nur in ca. 10% der Fälle vorhanden ist, tritt sie bei Ratten, denen das Ovarium entfernt ist, in allen Fällen auf. Das Symptom verschwindet bei Ratten durch Zufuhr eines Oestrus hervorruhenden Präparates. Dieses hat auch gute Wrkg. auf die klimakter. Wallungen bei Frauen. (Brit. med. Journ. 1928. II. 931—32. 24/11. Middlesex Hospit. Physiol. Labor.) MEIER.

E. W. H. Cruickshank, B. Narayana und D. L. Shrivastava, *Experimentaluntersuchung über die Wirkung von Insulin auf normale und diabetische Herzen*. Bei Hunden in Indien beträgt der Blutzuckergeh. im Durchschnitt 120 mg-%. Bei länger dauernder Zufuhr eines flüchtigen Narcotikums wie Chloroform oder Ä. nimmt der Glykogengeh. des Herzens schnell stark ab. Amytal beeinflusst ihn aber nicht. Die Wrkg. von Insulin wird durch Narkotika nicht verändert. — Der n. Glykogengeh. des Hundeherzens betrug etwa 0,55 g-%, der des diabet. ohne Zuckerfütterung etwa 0,57 g-%. — Wenn viel verfügbarer Zucker vorhanden ist, bewirkt Insulin eine Speicherung von Zucker u. Glykogen im n. Herzmuskel, wenn aber hypoglykäm. Krämpfe nach großen Insulindosen erzeugt werden, nimmt der Geh. des Herzens an Glykogen ab. — Beim diabet. Herzen bewirkt Insulin immer eine Abnahme von Glykogen. — Das n. isolierte Herz nutzt den Zucker zu 1,5—8,7 mg pro g Herzmuskel u. Stde. je nach der zirkulierenden Zuckermenge aus. Das diabet. Herz, das mit diabet. Blut durchströmt ist, verwertet diesen Zucker nicht, es bestreitet seine Energie ausschließlich aus seinem Glykogenvorrat. — Insulin vermehrt die Zuckerausnutzung des n. isolierten Herzens zwischen 4 u. 8 mg pro g Herzmuskel u. Stde. je nach der verfügbaren Zuckermenge. Es stellt sofort die Zuckerausnutzungsfähigkeit des Herzens wieder her. — Wenn gleichzeitig Zucker u. Insulin zugeführt werden, ist kein großer Unterschied zwischen der Zuckerausnutzungskraft des n. u. diabet. Herzmuskel. — Durch Insulin wird im Endeffekt, wenn auch indirekt, eine Erschöpfung der Glykogenreserven des Körpers infolge Vermehrung der Ausnutzung u. Hemmung der Neubildg. von Zucker hervorgerufen. Bei sehr tiefem Blutzuckerfall wurde immer ein sehr niedriger Glykogengeh. des Herzens gefunden. (Indian. Journ. med. Res. 16. 479—511. Okt. 1928. Patna, Prince of Wales Med. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Lorna King, E. L. Kennaway und Alfred Piney, *Eine Notiz über die Wirkung von Insulin bei normalen Menschen*. Man hat bei Nichtdiabetikern, so bei Krebs-

kranken u. bei Oxalurie, geglaubt, einen günstigen Einfluß durch *Insulin* feststellen zu können. Daher wurde die Wrkg. bei gesunden Personen nochmals genau geprüft. Nach 7—15 Einheiten reagierte bei n. Ernährung ein n. Mensch mit Schweißausbruch, Muskelschwäche, Muskelzittern, starkem Hungergefühl u. ausgesprochener Lymphozytose. Auch die Zahl der Reticulozyten, d. h. der jugendlichen roten Blutkörperchen, war ebenso vermehrt wie beim Kropfkranken. (Journ. Physiol. 66. 400—02. 20/12. 1928. London, Cancer Hosp. Res. Inst.) F. MÜLLER.

R. F. Weiß, *Bedeutet die Einführung des synthetischen Thyroxins in die Schilddrüsenbehandlung der Fettsucht einen Fortschritt?* In der Thyroxintherapie ist ein wesentlicher Fortschritt in der medikamentösen Behandlung der Fettsucht zu erblicken, wenn sich auch durch die Einführung desselben keine grundsätzlichen Änderungen in der Schilddrüsenbehandlung bei Fettsucht ergeben haben. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2056—57. 7/12. 1928. Schierke i. Harz, Sanatorium.) FRANK.

S. Kaplanski und **N. Tolkatschewskaja**, *Über die Wirkung der Säuren und Alkalien auf die aktuelle Reaktion der Gewebe und des Blutes.* Beim Kaninchen ruft intravenöse Injektion von NaHCO_3 u. NaH_2PO_4 (0,8 g) eine Verschiebung des Blut-pH nach der alkal. bzw. sauren Seite um ca. $\text{pH} = 0,15-0,2$ hervor, die von einer ganz geringen gleichgerichteten pH-Verschiebung in der Gewebsfl. gefolgt wird. Eingabe von Na_2CO_3 in den Magen führt eine erhebliche Säuerung des Blutes u. der Gewebsfl. herbei. Alkalisierung der Kost hat keinen Einfluß auf die $[\text{H}^+]$, saure Kost führt nach Wochen eine deutliche Zunahme der $[\text{H}^+]$ im Blut u. Gewebsfl. herbei. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 90—101. 27/10. 1928. Moskau, Inst. allgem. Pathol. der I. Staats-Univ.) MEIER.

A. v. Czike, *Über die Tetrajodphenolphthaleinbilirubinämie.* Nach intravenöser Verabreichung von Tetrajodphenolphthalein tritt eine starke Erhöhung des Bilirubin-gehs. im Blute auf. Das Bilirubin ist immer von indirekter Rk. Die im Blute auftretende Hämolyse u. die erniedrigte Resistenz der Blutkörperchen beweisen, daß der Grund der Bilirubinämie in dem durch das Tetrajodphenolphthalein bedingten erhöhten Zerfall der roten Blutkörperchen zu sehen ist. Tetrajodphenolphthalein ruft auch in vitro Hämolyse hervor. Im Tiervers. fällt nach Tetrajodphenolphthalein die Zahl der roten Blutkörperchen, deren Resistenz beträchtlich erniedrigt wird. (Dtsch. Arch. klin. Med. 162. 292—96. Dez. 1928. Pécs, Univ.) FRANK.

E. Waldschmidt-Leitz, **P. Stadler** und **F. Steigerwaldt**, *Zur Theorie der Blutgerinnung.* Weitgehend gereinigtes Hirudin ist Pepsin, Trypsinkinase gegenüber unbeständig, während es von nichtaktiviertem Trypsin u. von Erepsin nicht beeinflusst wird. Es verschwindet die gerinnungshemmende Wrkg. nach Einw. von Pepsin u. Trypsin auf Hirudin. Aus dieser Tatsache u. daraus, daß Substanzen, die durch Trypsinkinase gespalten werden, die Gerinnung hemmen, während durch Erepsin spaltbare Prodd. die Gerinnung nicht hemmen, u. schließlich daraus, daß ausschließlich von den proteolyt. Fermenten Trypsinkinase die Gerinnung beschleunigt wird von den Vff. geschlossen, daß das Thrombin, mit dem Pankreastrypsin verwandt, wenn nicht ident. ist. Beispiel für die Beschleunigung der Gerinnung durch Trypsin: 4 ccm Ziegenblut werden bei Zusatz von 0,05 Trypsineinheiten statt in 10 in 4,25 Min. zur Gerinnung gebracht. (Naturwiss. 16. 1027. 30/11. 1928. Prag, Inst. f. Biochem. d. Deutsch. Techn. Hochschule.) MAHN.

Walter R. Johnson, **Takuji Shionoya** und **Leonard G. Rowntree**, *Untersuchungen über experimentelle extracorporale Thrombose.* VII. *Extracorporale Thrombose bei experimentellem Verschlussikterus und nach intravenöser Zufuhr von Gallensäuren.* (VI. vgl. C. 1928. I. 2512.) Das durch ein außerhalb des Körpers liegendes System laufende Blut gerinnt bei Verschlussikterus langsamer als beim n. Tier. Die Ablagerung von Fibrin ist vermindert. Bei Dauerinfusion von Gallensäuren in die Blutbahn nimmt die Blutgerinnungszeit ständig zu, auch bei Werten, die die bei Ikterus gefundenen nicht übersteigen. Da dem Blut außerhalb der Blutbahn zugesetzte Gallensäure erst in wesentlich höheren Konz. die Gerinnungszeit verlängert, muß dieser Wrkg. im Tier ein besonderer Mechanismus zugrunde liegen. (Journ. exp. Med. 48. 871—84. 1/12. 1928. Rochester, Minnesota, Div. of Medic., Mayo Clinic.) MEIER.

R. B. Lloyd und **S. N. Paul**, *Eiweißkurven bei Kala-Azar.* (Vgl. C. 1928. II. 1681.) Im n. Serum beträgt der *Euglobulingeh.* im Durchschnitt 0,16 g-%, d. h. ungefähr 5% der gesamten Globulinmenge. In Fällen von ausgebildeter Kala-Azar-Erkrankung betrug er 1,5—2,5 g-%, d. h. 40—50% des Gesamtglobulin. Nach Behandlung mit dem spezif. wirkenden Präparat „von Heyden 693“ trat zunächst ein

rapider Abfall des gesamten Globulins u. Pseudoglobulins ein mit entsprechendem Anstieg des Albumins. Das Euglobulin ändert sich zunächst wenig. Im 2. Stadium beginnt das Pseudoglobulin wieder zu steigen u. Gesamtglobulin u. Albumin sich auf ein n. Verhältnis einzustellen. Jetzt beginnt auch das Euglobulin langsam zu fallen. — Die so hervorgerufenen Kurven sind sehr charakterist. u. werden für mehrere Fälle abgebildet. Sie sind so regelmäßig, daß sie wie ein serolog. Index zur Kontrolle der Behandlung der Krankheit benutzt werden können. Vff. vergleichen sie mit der Wa.Rk. bei Syphilis. Man kann dadurch die Behandlung der Kala-Azar viel schärfer präzisieren als bisher u. die Wrkg. von Präparaten auf die Krankheit besser beurteilen. — Es scheint, daß ein besonderes Euglobulin bei Kala-Azar vorhanden ist. — Die Ursache der „Formol-Leuko-Gel-Rk.“ ist die Fällung des Euglobulins oder von Stoffen, die mit ihm zusammen ausflocken. Mit Abfall der Euglobulinkurve hellt sich die Formol-Leuko-Gel-Rk. auf. Der Beginn der Änderung der Eiweißkörper im Serum ließ sich allerdings nicht mit den ersten Änderungen des Euglobulinsgeh. in Beziehung setzen. (Indian. Journ. med. Res. 16. 529—35. Okt. 1928. Indien.) F. MÜLLER.

W. A. Selle, *Die Wirkung von Traubenzucker auf Ketose*. Bei Diabetikern im Koma bessert Traubenzuckerzufuhr oft die Ketonurie. Bei *Phlorhizin*-Tieren nimmt durch Traubenzuckergaben die Bldg. der Ketonkörper ab. Bei Hunden ohne Pankreas, die durch *Insulin* am Leben erhalten wurden, tritt Ketose sofort mit Weglassen des Insulins auf infolge Zerfall von Körpergewebe. Gaben von 60 oder 75 g Traubenzucker per os oder von etwa 3 g subcutan verminderten in keiner Weise die Ketonkörpermenge im Blut. Sie nahm eher noch zu. — Vielleicht erklärt sich die günstige Wrkg. beim Menschen durch Reizung der noch intakten LANGERHANSschen Inseln des diabet. erkrankten Pankreas. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 219—20. 1927. St. Barbara Cottage Hosp., POTTERS Metabolic. Clinic.; Physiol. Dept. STANFORD-Univ. Sep.) F. MÜLLER.

William C. Emerson, *Die Verteilung des Calciums bei ikterischen und acholischen Hunden*. An n. Hunden, solchen mit Ikterus u. solchen mit Gallenblasenfistel wird der Ca-Geh. im Blut, Serum, Cerebrospinalfl., Gehirn, Leber, Milz, Muskel, Knochen, Unterhautzellgewebe, Herz, Schilddrüse, Gallenblase, Lunge, Niere u. Nebennieren bestimmt. Weiterhin wird das diffusible Ca im Blut ermittelt. Beim Ikterus ist der Geh. des Blutes an Ca, besonders an diffusiblem Ca, u. der Geh. des Gehirns, der Milz u. des Unterhautzellgewebes an Ca erniedrigt, der des Muskels, Knochens, Herzens u. Schilddrüse erhöht. Bei Gallen fisteln ist Blut-Ca u. diffusibles Ca erhöht, der Geh. in Lunge, Niere, Schilddrüse erhöht, in Herz, Unterhautzellgewebe, Nebennieren herabgesetzt. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 122—30. Nov. 1928. Rochester, N. Y., Dep. of Surgery, Univ. of Rochester, School of Med.) MEIER.

W. W. Swingle, *Die Wirkung der Fütterung von Jodfibrin, Jodestestin und Jodgliadin auf die Metamorphose von Amphibien*. Fütterung von Serum-Albumin oder -Globulin beeinflußt die Metamorphose von n. Kaulquappen oder nach Entfernung der Schilddrüse oder Hypophyse nicht. Jodiertes Serumalbumin u. -Globulin beschleunigt dagegen die Differenzierung stark. Die Metamorphose bleibt ja sonst nach Entfernung von Schilddrüse oder Hypophyse aus. — Die jodierten Eiweißstoffe wie Fibrin, Edestin u. Gliadin wirkten auch stark beschleunigend auf die Metamorphose u. veranlaßten sie bei Tieren ohne Hypophyse. Die Stärke der J-Wrkg. hängt von der Festigkeit der Bindung an den Eiweißkörper ab. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 54. 205—06. 1926. Iowa, State Univ. Zool. Lab. Sep.) F. MÜLLER.

Tomosaburo Ogata, *Zur Frage nach der Avitaminosentheorie der menschlichen Beriberi*. Bei der Vitamin-B-Mangelkrankheit wurde das neurit. Stadium durch Zusatz von Vitamin B nie beeinflußt, Vf. konnte auch niemals chron. Lähmungen auf experimentellem Wege zustande bringen. Durch Fütterung mit einer relativ vitaminarmen Nahrung konnte eine wesentlich von der Avitaminose abweichende Krankheit, eine sogenannte Hypovitaminose, nicht hervorgerufen werden. Wahrscheinlich besteht das Wesen der Vitamin-B-Mangelkrankheit im Mangel des Körpers an Vitamin, da stets dabei eine erhebliche Verminderung des Körpervitamins nachgewiesen wurde. Gemeinsam mit KAWAKITA, SUZUKI u. KAGOSHIMA konnte Vf. feststellen, daß der Vitamin-B-Geh. innerer Organe von Beriberileichen keine Abweichung von dem inneren Organe an anderen Krankheiten Gestorbener aufweist. (Transact. of the 6th Congress of the far eastern Association of tropical Medicine 1925. 19—25. Tokio, Univ. Sep.) FRANK.

May Mellanby und C. Lee Pattison, *Die Wirkung von Vitamin D als Verbeugung der Ausbreitung und Beförderung des Stillstandes von Zahnkaries bei Kindern.* (Brit. med. Journ. 1928. II. 1079—82. 15/12. 1928. Sheffield, Pharmacol. Dep., Univ. of Sheffield.) MEIER.

Max Rubner, *Über die physiologische Bedeutung wichtiger Bestandteile der Vegetabilien mit besonderer Berücksichtigung des Lignins.* Zusammenfassendes Referat. Erörtert wird der Unterschied des Wertes der Nahrungsmittel, der beim Bestimmen nach ihren analyt. Werten u. nach ihrem physiol. Verh. entsteht, z. B. an dem N-Geh. der Vegetabilien. Weiterhin wird der Schätzwert der Nahrungsmittel nach ihrer Verdaulichkeit besprochen. Geklärt wird die Frage von Rohfaserbest. u. Isolierung der Zellmembranen u. die Angreifbarkeit der Zellmembranen im Organismus. Zum Schluß wird über Unters. zur Bedeutung u. Isolierung der Restsubstanzen berichtet. Dabei zeigt sich, daß die Restsubstanz zu einem Teile aus Lignin besteht, weshalb die Rolle des Lignins in der menschlichen Ernährung untersucht wurde. Bei der Angreifbarkeit der Zellmembranen zeigt sich, daß am ersten die Pentosane abgespalten werden, die dann teilweise unresorbiert liegen bleiben können. Als unberechenbar erweist sich beim Menschen die Verdauung der Cellulose, da verschiedene Cellulosen einen verschiedenen Verdaulichkeitsgrad besitzen. Die Verss. über den Geh. der Zellmembran an Lignin zeigten, daß es durchaus nicht dessen Hauptmasse ausmacht u. andererseits nicht zu den schwerverdaulichen Stoffen gehört. In welcher Weise der Abbau erfolgt, ist noch ungeklärt. Es ist soviel zu erkennen, daß das Lignin nur als Leitsubstanz zu betrachten ist, das die Schwerverdaulichkeit der verschiedenen Cellulosen markiert. (Naturwiss. 16. 1011—19. 30/11. 1928. Berlin.) MAHN.

Maria Steuber und Alfred Seifert, *Der Milchzucker im Haushalt des wachsenden Organismus.* Stoffwechselferss. an Kindern. Eine synthet. Bldg. von Fett aus Milchzucker war auch bei fettfreier Ernährung nicht einmal angedeutet. Der Milchzucker ist demnach nicht instande, bei einem Säugling das Fett biolog. zu ersetzen. (Arch. für Kinderheilkunde 85. 12—23. 1928. Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.; Waisenhaus Rummelsburg. Sep.) FRANK.

Gustav Sincke, *Über die Zugehörigkeit der Capillarendothelien des Hirnanhangs zum retikuloendothelialen System. Experimentelle Untersuchung, nebst Bemerkungen zur Vitalfärbung.* Nach Injektion von kolloiden Metallen, Elektrokollargol, Elektroferrol, kolloid. Silberjodid, kolloid. Au, kolloid. Hg, kolloid. Bi, kolloid. Cu findet bei der Ratte keine Speicherung in den Capillarendothelien der Hypophyse statt. Tusche, Bismogenol, Salvarsan werden nicht aufgenommen. Von den injizierten Farbstoffen werden Trypanblau u. diesem an Diffusionsgeschwindigkeit nahestehende. Karmin, Wasserblau, Diaminschwarz, Dianilblau gespeichert, alle anderen werden nicht aufgenommen; untersucht wurden: Triphenylmethanfarbstoffe: Pyrrolblau, Lichtgrün, Diazofarbstoffe: Kongorot, Benzopurpurin 4 B, Benzopurpurin B, Trypanrot, Biebricher Scharlach, Nigrosin, Alizarinrot. Die Speicherung der genannten Farbstoffe berechtigt nicht zur Auffassung, daß die genannten Capillarendothelien dem retikuloendothelialen System angehören, da in diesen Fällen auch immer andere unspezif. Capillarendothelien speicherten. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 223—76. 27/10. 1928. Jena, Patholog. Inst.) MEIER.

M. Bürger und G. Schlomka, *Beiträge zur physiologischen Chemie des Alters der Gewebe.* IV. Mitt. *Untersuchungen an der menschlichen Haut.* Die menschliche Haut wird auf Trockenrückstand, N- u. Cholesteringeh. in verschiedenen Altersstufen untersucht. Der Trockenrückstand u. der N-Geh. der Feuchtsubstanz zeigen mit dem Alter eine Zunahme. Trockenrückstand in g-%: 5 Wochen 24,6—35,5, 5 Jahre 29,7—42,1, 60 Jahre 35,4—44,1, N in g-%: 5 Wochen 3,68—4,86, 5 Jahre 4,74—6,36, 60 Jahre 5,91—7,25. Der Cholesteringeh. der Haut nimmt mit dem Alter ab, was durch die Atrophie der drüsigen Gebilde erklärt wird, die die Hauptträger des Cholesterins sind. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 105—16. 27/10. 1928. Kiel, Med. Klinik.) MEIER.

Käthe Börnstein und Esther Eugenie Klee, *Über die Sauerstoffatmung ungezüchteter und gezüchteter Haut von jungen Fröschen und Froschlaven.* II. Die Atmung der Froschhaut wird nach WARBURG gemessen. Q_{O_2} ist für die Haut ausgewachsener Frösche ca. 0,7, für die von jungen Fröschen (*R. esculenta*) ca. 2,2 (*R. tempor.* ca. 1,35), für die Haut von Kaulquappen ergeben sich Werte wie die für junge Frösche. Die Atmung von Hautkulturen scheint erheblich höher zu sein. (Arch. f. exp. Zellforschung 3. 395—404. 1927. Berlin, Krebsinst. d. Charité. Sep.) MEIER.

S. Kaplansky. *Über die Wirkung der Ultraviolettstrahlen auf den Mineralstoffgehalt der Haut.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 596.) Die nach Ultraviolettbestrahlung eintretende Säuerung der Haut wird durch Best. der Anionen Cl, Kationen Na, K, Ca darauf zurückgeführt, daß bei Konstanz von Cl eine Abnahme von Na (ca. 10—25 mg-%) u. Ca (10—15 mg-%) vorliegt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 102—04. 27/10. 1928. Moskau, Inst. f. Hauttuberkulose.) MEIER.

Hugh Mac Lean und William J. Griffiths. *Die automatische Regulation von Magensäure.* (Vgl. C. 1928. II. 263. 264.) Beim Menschen wurde durch Einführung von Säuren in den Magen gefunden, daß sich die HCl-Konz. automat. durch die H-Konz. reguliert. Übersteigt die Säuremenge eine bestimmte Größe, so hört die Säureabsonderung auf, u. es wird eine neutrale Fl. abgesondert, die Cl enthält u. somit die Acidität des Magensaftes herabdrückt. Unter Vermeidung von Regurgitation von Duodenalsaft in den Magen wurde diese Hemmung der Säureabsonderung gefunden nach Zufuhr von HCl, H₂SO₄ oder Essigsäure, sobald ihre Konz. größer war als die n. maximal sonst im Magen vorhandene. — Die Konz. von Cl wird durch Sekretion u. Entleerung auf dem n. Maximalstand von 0,11—0,12-n. gehalten. Mit Zunahme des neutralen Cl steigt die Pepsinverdauung. (Journ. Physiol. 66. 356—70. 20/12. 1928. London, St. Thomas's Hosp. Med. Univ. Labb.) F. MÜLLER.

Yoshiaki Wakabayashi, *Leberglykogen und Muskeltraining.* Es wird der Befund von SCHIRLITZ (Naturwiss. Verein Hamburg. 4. Folge, Bd. 2) bestätigt, daß beim Untrainierten im Gesamtorganismus ein rascher Glykogenschwund auftritt, während beim Trainierten auch nach langdauernden Anstrengungen das Glykogen erhalten bleibt. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 79—82. 21/11. 1928. Hamburg, Univ.) HESSE.

G. Embden und H. Jost, *Über die Spaltung des Lactacidogens bei der Muskelkontraktion.* (Vgl. C. 1927. II. 1043.) Es wird eine neue Methode zur Best. von Lactacidogen beschrieben. Diese beruht auf der Tatsache, daß das Lactacidogen auch aus verd. wss. Lsg., die Mg-Ionen im Überschuß enthält, durch Zusatz einer bestimmten Menge ammoniakal. A. quantitativ gefällt wird, während andere reduzierende Substanzen namentlich Zucker, in Lsg. bleiben oder durch Umfällen leicht entfernt werden können. Nach Beseitigung der reduzierenden Beimengungen wird das Lactacidogen nach HAGEDORN-JENSEN bestimmt. Mit dieser Methode wurde festgestellt, daß im Augenblick der Muskelkontraktion eine rasch reversible Spaltung von Lactacidogen erfolgt, wobei die Menge der aus dem Lactacidogen frei werdenden Orthophosphorsäure ein Vielfaches der gleichzeitig maximal entstehenden Milchsäure ist. Die Menge des im Muskel vorgebildeten Lactacidogens ist wesentlich geringer als nach früheren Unterss., die mit einer heute nicht mehr einwandfreien Methode vorgenommen waren, angenommen wurde. Jedoch tritt die physiolog. Bedeutung des Lactacidogens noch deutlicher hervor. (Ztschr. physiol. Chem. 179. 24—40. 21/11. 1928. Frankfurt, Univ.) HESSE.

George P. Wells, *Die Wirkung von Kalium auf Muskelpräparate von Wirbellosen.* Gibt man zu in 0,11 Mol. KCl befindlichem Muskel von *Aplysia* K hinzu oder nimmt K weg, so erfolgt ton. Kontraktion u. Hemmung der rhythm. Bewegungen. Diese K-Wrkg. ist unabhängig von der Ca-Konz. — Rb, Cs u. NH₄ wirken wie K, Li aber nicht. Die Wrkg. hat mit Radioaktivität nichts zu tun, da Rb doppelt, Cs $\frac{1}{2}$, NH₄ $\frac{1}{5}$ so wirksam ist wie K. Rb ist aber über 7-mal stärker radioaktiv als K u. Cs. — Der Muskel von *Helix* verhält sich gegenüber K wie glatter Muskel vom Wirbeltier. — Beim Herzmuskel von Maja bewirkt Mangel an K Tonusfall, K in großer Konz. zuerst Kontraktion dann Erschlaffung. — Die Wrkg. auf den gestreiften Muskel des Majaherzens ist fast gleich der beim glatten Muskel von Mollusken u. Wirbeltieren. (Brit. Journ. exp. Biology 5. 258—82. 1928. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.; Plymouth, Marin Biol. Assoc. Lab. Sep.) F. MÜLLER.

M. Comel, *Analyse der Sauerstoffabsorptionskurve von Muskelbrei in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. C. 1929. I. 249.) Neuberechnung der früher (Soc. Ital. Biol. Sper. Mai 1928) für die pH-Abhängigkeit der O₂-Absorption von Muskelbrei angegebene Kurve $y = a x + b x^2 + c x^3 + d x^4$ ($x = \text{pH} - 5,3$) ergibt eine Kurve mit einem Maximum bei pH 7,0 u. 2 Wendepunkten bei pH 6,6 u. 6,0. Die physiolog. Bedeutung des Kurvenverlaufs wird diskutiert. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 255—57. 1928.) KRÜGER.

Robert E. Mark, *Die chemische Wärmeregulation bei der Fettsucht.* (Zugleich ein Beitrag zur Frage ihrer Genese.) Vf. konnte durch Verss. an Menschen zeigen, daß bei Fettsüchtigen die normalerweise auf Abkühlung eintretende Steigerung des O₂-Verbrauches fehlt oder wesentlich vermindert ist. Dies wird leicht erklärt durch die

gleichzeitige Abwesenheit oder Verminderung des Kaltegefühls bei Fettleibigen. In dem Faktor der chem. Wärmeregulation ist ein weiteres, bisher nicht genügend berücksichtigtes Moment für die Beurteilung der ausgebildeten Fettsucht gegeben. (Dtsch. Arch. klin. Med. **162**. 358—70. Dez. 1928. Würzburg, Univ.) FRANK.

A. Bilida und E. Wladimirowa, *Über die Resorption von CaCl₂ bei der Einführung per rectum und per os*. Die Resorption von CaCl₂ erfolgt vom Rectum langsamer u. in geringerem Maße als bei peroraler Zufuhr. (Ztschr. ges. exp. Medizin **63**. 14—17. 27/10. 1928. Leningrad, Physiol. Abt. Inst. f. exp. Medizin.) MEYER.

Matao Yamagami, *Über die pharmakologischen Untersuchungen des Nicksels*. Ni ruft an Mäusen u. Fröschen Krämpfe mit nachfolgender Parese u. Lähmung hervor. Herz u. Skelettmuskulatur werden in geringen Konz. erregt, in großen gelähmt, Uterus wird stets depressiv beeinflusst; am Kaninchen bewirkt intravenöse Injektion Blutdrucksenkung. (Folia pharmacologia japonica **6**. Nr. 3. 2 Seiten. 1928. Keyo, Pharmakol. Inst. d. Univ. Sep.) MEYER.

O. Ehrismann und G. Maloff, *Über zwei Gifte der Adrenalingruppe (p-Oxyphenyläthanolmethylamin und sein Keton)*. Verss. mit p-Oxyphenyläthanolmethylamin, F. 184—185°, Chlorhydrat, F. 151—152°, u. p-Oxyphenyläthanomethylamin, F. 148 bis 149°, Chlorhydrat, F. 240—241°, am isolierten Froschherzen, Katzenherzen, auf den Blutdruck des Kaninchens, das isolierte Kaninchenohr, Froschlungengefäße, Froschherzgefäßpräparat nach LÄWEN-TRENDELENBURG, die Froschleber, Koronargefäße des isolierten Katzenherzens, auf den isolierten Darm u. Uterus von Kaninchen, Meerschweinchen u. Katzen, Blutzucker u. über die letale Dosis ergaben, daß das p-Oxyphenyläthanolmethylamin in seinen physiolog. Wrkgg. dem Adrenalin sehr ähnlich, nur etwas schwächer wirksam ist, während das Keton in seinen Wrkgg. teils dem Adrenalin entgegengesetzt, teils von der Dosierung abhängig ist, so daß anzunehmen ist, daß der Angriffspunkt des Ketons für einen Teil seiner Wrkgg. ein anderer ist als der des Adrenalins. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **136**. 172—84. Okt. 1928. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

M. L. Tainter, *Bemerkung über die Pharmakologie von Ergothionein*. Das Betain von Thiohistidin, Ergothionein, das zuerst aus dem Mutterkorn isoliert wurde, ist auch aus dem Blut gewonnen worden. — Mengen von 0,1—0,2 g pro kg subcutan ändert weder Atmung, noch Pulszahl oder Pupillenweite, auch nicht den Blutzuckerstand bei Kaninchen. Auch bei Katzen waren Mengen bis 0,06 g pro kg ohne erkennbare Wrkg. auf Teile des vegetativen Systems. Der Stoff dürfte keine nennenswerte physiol. Bedeutung haben. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **24**. 621—22. 1927. Sep. Johns Hopkins Univ., Pharmakol. Dept.) F. MÜLLER.

D. Broun und Faustino Garcia, *Über die hypnotische Wirkung der Hexyläthylbarbitursäure*. Die Narkose nach Hexyläthylbarbitursäure ist beim Hund nicht größer als die der niedrigeren Homologen (Butyläthyl- u. Isoamyläthylbarbitursäure). Die Zunahme der narkot. Kraft mit zunehmenden Mol.-Gew. gilt nur für Fische. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1852—53. 21/12. 1928. Paris, Pharmacol. Lab. d. med. Fac.) OPP.

B. Martin, *Unsere heutige Kenntnis des Avertins und seine praktische Verwendung*. Übersichtsreferat, 1. Teil. (Dtsch. med. Wehschr. **54**. 2068—70. 7/12. 1928. Berlin, Univ.) FRANK.

Walther Straub, *Klinisches und Pharmakologisches zur Avertinnarkose*. Bemerkungen zu der Mitteilung von Fr. Nestmann. Entgegen der Beobachtung von NESTMANN (vgl. C. 1928. II. 2485) konnte Vf. feststellen, daß keinerlei Retention von Br aus dem Avertin im Körper besteht. Die ganze zugeführte Menge Avertin wird in ca. 48 Stdn. ausgeschieden. (Klin. Wehschr. **7**. 2346. 2/12. 1928. München, Univ.) FRANK.

Friedrich Nestmann, *Klinisches und Pharmakologisches zur Avertinnarkose*. Erwiderung. Vf. findet im Gegensatz zu STRAUB (vgl. vorst. Ref.), daß die Ausscheidung des Avertin bei Kranken ganz verschieden rasch erfolgt. Die Harnfähigkeit der Hauptmenge des Avertins beruht auf der Paarung mit Glukuronsäure, dieser Vorgang stellt den Entgiftungsmechanismus dar. Von seiner Schnelligkeit hängt die Wirkungsdauer u. die Wirkungsstärke ab. (Klin. Wehschr. **7**. 2346—47. 2/12. 1928. Münster, Univ.) FRANK.

Alfred Waegner, *Erfahrungen mit Complamin, einem neuen Kombinationspräparat*. Complamin (Herst. Fa. J. A. WÜLFING, Berlin), ein Kombinationspräparat aus Phenacetin, dem Propylester der Phenylehynolincarbonsäure u. Calc. citric., be-

währte sich gut als Analgeticum. (Münch. med. Wchschr. 75. 2050—51. 30/11. 1928. Charlottenburg, Krankenhaus Westend.) FRANK.

E. Heinrici, *Eine injizierbare Kombination von Luminal mit Skopolamin*. Das injizierbare Hypnotikum *Luminal-Skopolamin* (Herst. I. G. Farben) bewährte sich bei Bekämpfung von Erregungszuständen. Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2056. 7/12. 1928. Berlin-Buch, Städt. Heil- u. Pflegeanstalt.) FRANK.

Werner Leibbrand, *Selbstbeobachtungen mit Impletol*. *Impletol* (Herst. I. G. Farben), ein Kombinationspräparat aus Novokain-Coffein, für subcutane Injektion, bewährte sich als zuverlässig wirkendes Migränemittel im Anfall. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2064. 7/12. 1928. Berlin.) FRANK.

Kurt Hall, *Über Triphalbehandlung bei Lupus erythematodes und Psoriasis vulgaris*. Bei Lupus erythematodes gibt *Triphal* die besten Resultate u. ist bei vorsichtiger Dosierung nicht gefährlicher als jedes andere intravenös gegebene Metallsalz. Bei schwerer universeller Psoriasis ist *Triphal* gelegentlich erfolgreich, Rezidive bleiben aber nicht aus. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2062. 7/12. 1928. Nürnberg.) FRANK.

Egmont Orbach, *Eine einfache Behandlungsmethode der Fissura ani mit Jodalcet*. Bericht über günstige Erfolge mit *Jodalcet* (Herst. Dr. R. REISS, Berlin) bei der Behandlung frischer Wunden. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2063—64. 7/12. 1928. Berlin.) FRANK.

A. J. Clark, G. H. Percival und C. P. Stewart, *Wirkung von Calciumionen auf das Froschherz*. Wenn die Fl., die sich in Berührung mit den Herzzellen des Frosches befindet, die Rk. von $pH = 7,0$ hat u. eine gewisse Menge Carbonat enthält, reagiert das Froschherz am stärksten auf eine Konz. von 0,43 Millimol. ionisierten Ca. Das ändert sich bei Abnahme des ionisierten Ca oder wenn der Wert 1,5 Millimol. erreicht im Sinne einer Abschwächung der Herztätigkeit. Red. des Gesamt-Ca-Geh. oder Zusatz von Na-Citrat wirken gleich. — Wenn man annimmt, daß die Herzzellen Oberflächenmembranen besitzen, die Ca-Seifen oder Ca-Lipoidkomplexe enthalten, u. daß diese stark labil u. dissoziabel sind, so kann man die Erscheinungen leicht verstehen. — Im Gegensatz zum Blut, in dem Ca als ziemlich stabiler, nicht dialysabler Ca-Komplex von Eiweiß oder Lipoidcharakter enthalten ist u. die Blutgerinnung beeinflußt, ist in den Herzzellen das fixierte Ca in viel labilerem Zustand vorhanden. (Journ. Physiol. 66. 346—55. 20/12. 1928. Edinburgh, Univ. Med. Chem. and Pharmakol. Dept.) F. MÜLLER.

Walter Bauer und D. W. Richards jr., *Eine gefäßerweiternde Wirkung von Acetaten*. Bei Verss. über die Wrkg. von Gewebsextrakten wurde durch einen Zufall gefunden, daß diese Extrakte von Reinigung mittels Bleiacetat her einen Überschuß an K u. Acetat enthalten. Diese beiden bewirken bei Unters. des Einflusses der Extrakte auf die Blutzirkulation eine Gefäßerweiterung bei Hund u. Katze, wenn die Acetatlgg. 25 mg oder mehr Acetat enthalten. Die Wrkg. bezieht sich auf die kleineren Blutgefäße u. ähnelt in mancher Hinsicht der nach *Histamin*. So wirkt z. B. 25 mg Na-Acetat + 17 mg KCl + 0,00125 mg Histamin gerade so u. ebenso stark blutdrucksenkend u. gefäßerweiternd wie 0,005 mg reines Histamin allein. Atropin beseitigt die Wrkg. nicht. — Weder NaCl noch NaJ, NaNO₃, Na₂SO₄ oder das milchsäure-, buttersäure-, benzoesäure- u. salicylsäure Na zeigen diese blutdrucksenkende Wrkg. Nur Acetessigsäureacetat wirkte ebenso wie Na-Acetat, allerdings war der Einfluß flüchtiger u. gefolgt von einer geringen Blutdrucksteigerung. (Journ. Physiol. 66. 371—78. 20/12. 1928. Hampstead, Nation. Inst. for Med. Res.) F. MÜLLER.

Friedrich Ellinger, *Über die Entstehung eines den Blutdruck senkenden und den Darm erregenden Stoffes aus Histidin durch Ultraviolettstrahlung*. Verss. am Meer-schweinchendarmpräparat u. an einer narkotisierten Katze zeigten, daß Histidinchlorhydrat — in 1%ig. Lsg. — mit der Quecksilberquarzlampe bestrahlt, in eine Verb. umgewandelt wurde, die auf den Darm u. Blutdruck eine histaminähnliche Wrkg. ausübte. Die Verb. ließ sich durch Chlf.-Extraktion isolieren. Die Ausbeute betrug ca. $\frac{1}{500}$ der angewandten Histidinemenge. Die Umwandlung war innerhalb gewisser Grenzen abhängig von der Dauer der Bestrahlung u. weitgehend unabhängig von der pH ; sie blieb nur unter sehr sauren Bedingungen aus. Durch Photokatalysatoren (FeCl₃, Eosin) wurde die Umwandlung nicht beschleunigt. Verss. mit gefiltertem ultravioletten Lichte ergaben, daß besonders der langwellige Anteil wirksam war. Ungeklärt blieb der negative Erfolg im biolog. Verss. mit bestrahlten Lsgg. mit Licht von der Wellenlänge 297—302 μ . Verss. mit bestrahltem Kaninchen-, Schweine- u. Pferdeserum

verliefen ungeklärt, da bereits unbestrahltes Serum histaminähnliche Wrkgg. ausübte. Weiterhin zeigte sich, daß Chlf.-Extrakte aus unbestrahlter Meerschweinchenhaut histaminähnliche Wrkgg. entfalteten. Bestrahlte Hautextrakte ergaben in einigen Verss. eine sehr deutliche Erhöhung der entsprechenden Wrkgg., während in verschiedenen Verss. die Wrkgg. kaum stärker oder gleich stark war, aber niemals der Fall gefunden wurde, daß bestrahlte Hautextrakte weniger wirksam waren, als unbestrahlte. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 136. 129—57. Okt. 1928. Berlin, Pharmacol. Inst. d. Univ.)

MAHN.

Justin Andrews und Elizabeth P. Sanders, *Veränderungen im Blut von Katzen, die mit Trypanosoma equiperdum infiziert waren.* In sehr eingehenden Beobachtungen wurde bei Katzen, die mit gemischter Nahrung gut genährt u. mit Trypanosoma equiperdum infiziert wurden, fortschreitende Abnahme des Blutfarbstoffs, u. der Erythrocyten, starke Abnahme der Leucocyten u. kurz vor dem Tode Sinken des Blutzuckers gefunden. Im Gegensatz zum Befund beim Menschen fehlte die anfängliche Leukocytose. (Amer. Journ. Hygiene 8. 947—62. Nov. 1928. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Dept. of Protozool. School of Hyg.)

F. MÜLLER.

Samuel Goldblatt, *Experimentelle akute Quecksilbervergiftung.* Bei akuter Vergiftung mit HgCl₂ treten folgende Veränderungen im Blut auf: Anstieg des Harnstoffs u. des Rest-N, Abfall von Cl, Zucker u. Alkalireserve. Bei peroraler Zufuhr einer größeren Menge ist eine tödliche Dosis in ca. 15 Min. resorbiert, es sind dann keine therapeut. Wrkgg. durch Erbrechen, CaS, Thiosulfat vorhanden. Anlegung einer dauernden Gallenblasenfistel kann die Veränderungen im Blut bei intravenöser Injektion von HgCl₂ verhindern. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 145—54. Nov. 1928. Cincinnati, Ohio.)

MEIER.

Hans Baltzer, *Über Isaminblau in der Carcinomtherapie.* Wegen Vork. unangenehmer Nebenwrkgg. bei der Verwendung von Isaminblau in der Carcinomtherapie warnt Vf. vor der Anwendung dieses Mittels in größeren Dosen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2054—55. 7/12. 1928. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FK.

Erich Krause, *Eine wirkungsvolle Beeinflussung des experimentellen Mausearcinoms durch organische Bleiverbindungen.* Weißen Mäusen wird eine Reihe organ. Pb- u. Sn-Verbb. (in 1 cem einer 20%₁₀ig. Gummiarabicumlg. zu feiner Emulsion verrieben) in die Hautfalte am Nacken eingespritzt. Die Dosis tolerata (in g Substanz auf 20 g Mäusegewicht) für die so applizierten Verbb. ist folgende: *Tri-n-propylbleifluorid*, (n-C₃H₇)₃PbF, 0,05 g; *Triisobutylbleibromid*, (C₄H₉)₃PbBr, 0,015 g; *Triisoamylbleibromid*, (C₅H₁₁)₃PbBr, 0,02 g; *Tricyclohexylblei*, (C₆H₁₁)₃Pb, 0,02 g; *Tricyclohexylbleijodid*, (C₆H₁₁)₃PbJ, 0,02 g; *Triphenylcyclohexylblei*, (C₆H₅)₃PbC₆H₁₁, 0,01 g; *Bleitetraphenyl*, (C₆H₅)₄Pb, 0,01 g; *Bleitriphenyl*, (C₆H₅)₃Pb, 0,05; *Triphenylbleibromid*, (C₆H₅)₃PbBr, 0,002 g; *Triphenylbleifluorid*, (C₆H₅)₃PbF, 0,005 g; *Diphenylbleidibromid*, (C₆H₅)₂PbBr₂, 0,01 g; *Zinntetraphenyl*, (C₆H₅)₄Sn, 0,03 g; *Zinntriphenyl*, (C₆H₅)₃Sn, 0,02 g; *Triphenylzinnbromid*, (C₆H₅)₃SnBr, 0,002 g; *Triphenyl-n-propylzinn*, (C₆H₅)₃Sn(n-C₃H₇), 0,001 g. — Mäuse werden mit Carcinomemulsion infiziert u. nach 1—2 Stdn. mit einer einmaligen Einspritzung einer der oben aufgeführten metallorgan. Verbb. versehen. Es zeigt sich, daß einige der Präparate die Bldg. von Tumoren gänzlich verhindern, bei anderen tritt zwar ein Tumor auf, bildet sich jedoch unter dem Einfluß des Medikaments wieder zurück. Als wirksam erweisen sich: Tri-n.-propylbleifluorid, Triisobutylbleibromid, Bleitetraphenyl, Tricyclohexylblei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 135—37. 9/1. Berlin, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.

Ernest Talbot, *Krebsbehandlung mit kolloidem Blei in der Allgemeinpraxis.* Intramuskuläre Injektion von kolloidem Pb hatte Verschwinden von Krebsknoten u. Besserung des Allgemeinbefindens bei 2 Krebskranken zur Folge. Heilung wurde nicht erzielt. (Brit. med. Journ. 1928. II. 1034—35. 8/12.)

MEIER.

Otto Gsell, *Postmortale Säuerung des Blutes.* Nach dem Tode tritt eine Zunahme der [H.] im Blut u. den Organen ein, die im wesentlichen bis zur 4. Stde. ihr Maximum erreicht u. durch die fortlaufende anoxybiot. Säurebildg. bedingt ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 63. 13—27. 27/10. 1928. Basel, Pathol. Inst.)

MEIER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Golaz, *Eine neue Methode zur Extraktion von Mutterkorn.* Das neue Verf. zur Extraktion von Mutterkorn besteht hauptsächlich darin, nacheinander

die Alkaloide u. die Amine als Tartrate zu extrahieren, wobei eine injizierbare oder peroral zu nehmende Fl. erhalten wird. Verwendet wird gepulverte (Sieb 4 der Pharm. Helv. IV), über CaO aufbewahrte Droge, die mit PAe. vom Kp. 45—60° völlig entfettet ist. Mit 5 cem einer 3-std. Maceration von 1 g Pulver mit 50 cem W. wird eine Aciditätsbest. angestellt, zu der meist 4—15 cem 1⁰/₁₀ig. NH₃-Fl. pro 100 g Droge gebraucht werden. (Rotes u. blaues Lackmuspapier als Indicator.) Mit der doppelten Menge NH₃ in 200 cem W. werden 200 g Mutterkornpulver 6 Stdn. durchfeuchtet u. die M. mit 500 g Ä. 6 Stdn. lang macerierend extrahiert, weiterhin mit 300 g 4 Stdn. u. mit 200 g Ä. 3 Stdn. Colorimetr. (mit der Eg.-Lsg. des Abdampfrückstandes des Ä.-Extraktes + konz. H₂SO₄) wird festgestellt, ob die Extraktion erschöpfend war. Die Ä.-Extrakte werden bei 35° im Vakuum bis auf 100 cem eingengt, von denen 10 cem ebenso zur Trockne verdampft werden. Rückstand + 3 cem 1⁰/₁₀-n. HCl u. 10 cem W., filtrieren, mit 10 cem W. waschen u. mit 1⁰/₁₀-n. KOH oder NaOH gegen Methylorange titrieren. Auf Grund dieser Titration (1 cem 1⁰/₁₀-n. HCl = 0,06 g Alkaloide) wird der Verdampfungsrückstand (unter Lichtabschluß abdestillieren!) der äth. Auszüge mit genügend 0,75⁰/₁₀ig. Weinsäurelg. verrieben u. mit dest. W. die Fl. so ergänzt, daß eine Lsg. mit 0,001 g Alkaloiden im cem entsteht. Zur Isolierung der Amine im Mutterkorn, hauptsächlich also des p-Oxyphenyläthylamins wird das mit Ä. extrahierte Drogenpulver zunächst im Vakuum völlig von NH₃ befreit. Die Abwesenheit wird an einer 2—3-std. Maceration von 1 g Pulver mit 50 cem W. mit Lackmuspapier kontrolliert. In 5 cem dieser Fl. wird mit 1⁰/₁₀-n. NaOH die Totalacidität ermittelt. Außerdem werden weitere je 5 cem mit 0,10, 0,20 usw. cem. einer 1⁰/₁₀₀ig. Weinsäurelg. versetzt, bis bei Neutralisation mit 1⁰/₁₀-n. NaOH der vorher ermittelte Totalaciditätswert überschritten ist, d. h. bis die Weinsäure die Aminobasen gebunden hat. Der zur Neutralisation der Amine in 100 g Mutterkorn erforderliche Zusatz beträgt etwa 0,05—0,50 g Weinsäure. 200 g des entfetteten u. alkaloidfreien Pulvers werden nunmehr mit der Lsg. der doppelten Weinsäuremenge in 200 g Ä. von 10° während 6 Stdn. durchfeuchtet, mit Ä. von 10° perkoliert u. die 400—440 g Perkolat im Vakuum bei 50° auf 200 g eingengt. Letztere mit 600 g Ä. von 95° versetzen, 6 Stdn. in Eis kühlen, dekantieren u. im Vakuum bei 50° auf 180 g einengen. Die durch den 95⁰/₁₀ig. Ä. ausgefallenen Farbstoffe u. Harzsäuren betragen ca. 8—10% des Ausgangsmaterials. In seltenen Fällen (wenn 2 cem des letzten Evaporats mit 2 cem 95⁰/₁₀ig. Ä. einen reichlichen Nd. geben), kann man nochmals mit 130 g 95⁰/₁₀ig. Ä. fällen, wie oben kühlen u. wieder einengen auf 180 g. Zur Fertigstellung des Fluidextraktes werden diese 180 g Lsg. mit den aus der Alkaloidtartratlg. durch 5⁰/₁₀ig. NH₃-Fl. gefällten u. in ihre Tartrate verwandelten Alkaloiden zugesetzt, nach mehrstd. Eiskühlung filtriert u. endlich 20 g 95⁰/₁₀ig. Ä. zugesetzt. Das Fluidextrakt hat p_H ~ 4,6—4,8 (3—4 Tropfen 1⁰/₁₀-n. NaOH pro cem). Es läßt sich ohne Trübung mit dem gleichen Gewicht W. oder Ä. mischen, schmerz- u. reaktionslos injizieren u. ruft nach dem Eingeben kein Erbrechen hervor. — Zur Darst. des Trockenextrakts bestimmt man zunächst den Trockenrückstand bei 100 g von 1 g der Aminlg. Diese wird dann bei 50 g im Vakuum verdampft, mit den in ihre Tartrate verwandelten isolierten Alkaloiden u. soviel Milchzucker oder Glucose vermischt, daß 10 g pulverförmiges Extrakt erhalten werden. Das Trockenextrakt enthält also 0,10 g Alkaloide u. die Amine aus 100 g Mutterkorn. Aschengoh. ca. 0,9—1⁰/₁₀ der entfetteten Droge. — Zur colorimetr. Schätzung kleiner Mengen von p-Oxyphenyläthylamin bzw. der Mutterkornamine benutzt Vf. die mit MILLONS Reagens eintretende Rotfärbung (0,2, 0,4 usw. bis 1 mg p-Oxyphenyläthylaminatrat in 5 cem W. mit 15 Tropfen Reagens 15 Sek. zum Sieden erhitzen). (Pharmac. Acta Helv. 3. 135—40. 24/11. 1928. Lausanne. Univ.)

HARMS.

I. Oberhard, Eisenhaltige Apfeltinktur. Nach Literaturangaben enthält eisenhaltiges Apfelextrakt, ob mit Fe-Pulver oder Fe(OH)₃ (frisch gefällt) hergestellt, größtenteils Fe⁺⁺⁺-Verbb., was nach Vf. unzutreffend ist; nur sofort nach Herst. sind nennenswerte Mengen Fe⁺⁺⁺ vorhanden, nach einigen Monaten prakt. nur Fe⁺⁺; die Red. ist quantitativ verfolgbar. Parallelvers. zur Lsg. von Fe-Pulver in reiner Äpfelsäurelg. bei erhöhter Temp. zeigen, daß teilweise Äpfelsäure zu Bernsteinsäure reduziert wird, deren Fe⁺⁺-Salz ausfällt. Um die die Red. des Fe⁺⁺⁺ begleitenden Oxydationsprozesse auszuschalten, sättigt Vf. den sauren Äpfelsaft mit frisch gefälltem Fe(OH)₂, wodurch er ein hochprozentiges Präparat (bis 9⁰/₁₀ Fe-Geh.) erhält. Genaue Beschreibung der Bereitungsweise. Derart hergestellte Präparate ergaben nach längerem Aufbewahren keine Ausscheidungen. Erwähnt wird noch der Ersatz von Äpfeln durch Vogelbeeren. (Pharmaz. Ztg. 74. 13—14. 2/1. Leningrad.)

A. MÜLLER.

G. Malcolm Dyson, *Antimon in Pharmazie und Chemie. II. Das Metall und seine anorganischen Verbindungen.* (I. vgl. C. 1929. I. 33.) Von Sb-Legierungen werden einige Letternmetalle angeführt. Verwendung anorgan. Sb-Verbb. in der Industrie als Farben. In der Pharmazie werden gebraucht u. vom Vf. behandelt: Algorothpulver (SbOCl), Antimonbutter (SbCl₃), Kermes (Sb₂S₃), antimonisches Pulver (Sb₂O₃), „Antimonium diaphoreticum ablutum“ u. „non ablutum“, Tartarus emeticus. (Pharmac. Journ. 121. 520—21. 1/12. 1928.) **A. MÜLLER.**

M. Ide, *Über die Zweckmäßigkeit, die Arsenobenzole [therapeutisch] zu verwenden.* Vf. möchte den Gebrauch der Arsenobenzole zugunsten kristallisierender u. chem. rein zu erhaltender Arsenikalien (Stovarsol, Spirocid, Treparsol usw.) eingeschränkt sehen. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 909—11. 16/12. 1928. Löwen, Univ.) **HARMS.**

A. Kuhn, *Über den Gehalt homöopathischer Verreibungen.* Vergleichende Unters. an handelsmäßigen u. mit besonderer Sorgfalt hergestellten homöopath. Verreibungen von SiO₂, Na₂SO₄ u. Hg ergaben, daß bis D 3 einigermaßen bis sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie bestand u. daß auch die Kautelen der Extraanfertigungen keine wesentliche Verbesserung bedeuteten. Von D 4 ab ergaben sich z. T. bedeutende Abweichungen, die bei den erstgenannten Verbb. durch Verunreinigungen des Milchkuckers, bei der letzteren durch Verdampfung erklärt werden müssen. (Pharmac. Ztg. 73. 1589—90. 15/12. 1928.) **HARMS.**

E. Kaufmann, *Über die therapeutische Verwendung pflanzlicher Gummischleime (insbesondere Bassora- und Traganthgummi).* Bassorin, der Hauptbestandteil des Bassora- oder Traganthgummi, findet als Quellkörper Verwendung in einem unter der Bezeichnung *Dekorpa* (Herst. SCHERING-KARLBAUM) in den Handel kommenden diätet. Entfettungsmittel. Das Präparat eignet sich besonders gut bei der Behandlung der alimentären oder Mastfetsucht. (Therapie d. Gegenwart 69. 532—35. Dez. 1928. Köln.) **FRANK.**

C. A. Rojahn, *Bosaminpräparate.* Bosamin-Präparate (Bosamin-Vertriebs, Fabr. pharm. Spez., Inst. f. radioakt. Therapie, Berlin W 30) waren: 1. „Luft für Asthmatiker“, bestehend aus ca. 75% NaHCO₃, 15% Na₂CO₃ sicc. D. A.-B.) u. 10% Talcum, während die Deklaration lautete: Ol. melss., Nat. b. K. Cl., Dulcif. 2. „Radioaktive Salze nach Dr. Liebermann“, bestehend aus ca. 2,24% S, 22,10% NaCl, 6,75% MgSO₄ sicc. D. A.-B., 44,30% Na₂HPO₄, D. A.-B., 22,67% Ca-Silicat u. 0,3% Uranpecherz. 3. „Dr. Krauses Mittel gegen Asthma“ (im wesentlichen Milchkucker mit ca. 10% Talcum). 4. *Bosmain-Fl.* (wahrscheinlich alkoh. Lsg. von Ol. Valerianae mit geringem, nicht identifiziertem Zusatz von Pflanzenstoff. — Nach Apoth.-Ztg. 44. 29 [1929]. sind 1. u. 3. gemeinsam mit Max Herter, 2. mit Max Herter u. Gertraud Hamann untersucht worden. (Apoth.-Ztg. 43. 1452—53. 30/11. 1928. Halle, Univ.) **HARMS.**

Max Eugen Meier, *Erfahrungen mit „Eutirsol“.* Eutirsol (Herst. Ichtjol-Ges. CORDES HERMANN & Co.) ist ein durch trockene Dest. aus dem Seefelder Ölstein gewonnenes Schieferöl in gereinigter farblosor Form. Anwendungsgebiet u. Wrkg. sind die des Ichtjol, vor dem es den Vorzug der Farblosigkeit u. des angenehmeren Geruches besitzt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 2062—63. 7/12. 1928. Görlitz, Stadtkrankenhaus.) **FRANK.**

C. A. Rojahn und **Max Herter**, *Mar-Ko-Stuhl-Tabletten.* Die 0,47—0,559 g schweren *Mar-Ko-Stuhl-Tabletten* enthielten 0,17—0,22 g Phenolphthalein neben Milchkucker, Stärke u. ca. 10% Talkum. (Apoth.-Ztg. 43. 1410. 21/11. 1928. Halle, Univ.) **HARMS.**

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* Angioton (Dr. W. SCHWABE, Homöopath. Zentralapotheker, Leipzig): enthält Strophanthus, Lobelia, Moschus, Cinnamom., Valeriana, Adonis, Cactus, Crataegus u. Ä. (als Urtinktur, teils auch als homöopath. Verd.), Herzmittel. — *Colloferrumbad* (Herst. des.): nach Angabe ultraviolettbestrahlter Gallen-Eisenbadzusatz mit kolloidem Fe(OH)₂. — *Idracafin* (J. D. RIEDEL A. G., Berlin-Britz): Tabletten aus 0,5 g Acetylsalicylsäure u. 0,05 g Coffein. Antineuralgicum. — *Mar-Jo-Pflaster* (Apotheker I. SCHRADER, Haßlinghausen) enthält die wirksamen Capsicumbestandteile, Aconitkraut, Belladonna-Extrakt, Campher u. Gaultheriaöl. — *Pyridium* (Pyridium Corporation, New York, Alleinvertrieb: C. F. BOEHRINGER u. Söhne, Mannheim-Waldhof): Hydrochlorid des β- u. γ-Phenylazo-α,α-diaminopyridins. Ziegelrotes, lichtbeständiges Pulver, l. in A., Glycerin, Lanolin, W. (bis 1%). Perorales Harnantisepticum bei Gonorrhoe u. gegen Alveolarpyorrhoe, Blasenkatarrh usw. — *Salzunger Mineral-Pastillen* („Asodin“,

Bad Salzungen i. Th.) enthalten Salzunger Salz (vorwiegend NaCl), Menthol, NaHCO₃, Traganth usw. — *Salzunger Mineralsalz* (Herst. ders.): erhalten durch Eindampfen der natürlichen Salzunger Solo unter Zusatz von Li-Salz u. NaHCO₃. Als Gurgelwasser, zu Inhalationen oder Nasenduschen bei Erkrankungen des Rachens usw. — *Dr. Sanders Vitamin-Pasta* (Dr. H. SANDER u. Co., A. G., Wesermünde-G.): 50% Lebertran mit verdecktem Geschmack, Malz- u. Reiskleie-Vitamine, Fe- u. Ca-Glycerophosphate u. künstliche Milchsalze. Gegen Schwache, Avitaminosen usw. — *Sol-Fichtennadelbäder* („Asodin“, Bad Salzungen i. Th.): Salzunger Badesalz u. Fichtennadelextrakt. Gegen Scrofulose, Rachitis usw. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 779—81. 6/12. 1928.) HARMS.

—, *Spezialitäten der Schering-Kahlbaum-A.-G. Arthigon* u. *Arthigon extrastark*: hochgradig polyvalente Gonokokkenvaccine. Emulsion schonend abgetöteter Gonokokken (Original: G.-vaccine) in steriler Urotropinlg. Gegen gonorrhoeische Komplikationen (Epididymitis, Arthritis gonorrhoeica). Ampullen mit 10, 30, 40, 50, 100 Millionen Keimen je ccm = Dosen I—VI). Extrastark: 200, 300, 400, 500 u. 1000 Millionen Keime = Dosen VII—XII). (Pharmaz. Presse 33. 360—61. 15/11. 1928.) HARMS.

Jos. Duschl, *Erfahrungen mit der Lyssiasalbe*. *Lyssiasalbe* (Herst. Chem. pharmaz. Produkte Wiesbaden) besteht aus einer mit Liquor alumin. subacetic. gesätt. Salbengrundlage folgender Zus.: Zinc. oxydat., Amyl. aa. 150, Vaseline. flav. 350, Naftalan 160, Balsam. peruvian. 60, Chinosol 5, Ichthylol 10, Extract. hamamelid. flav. 30, Ol. Cacao 30, Bismut. oxyjodogalic. 10, Adeps lanae ad 1000. Die Salbe bewährte sich bei der Behandlung von Wunden u. von Ulcus cruris. (Münch. med. Wchschr. 75. 2051—52. 30/11. 1928. Freising, Städt. Krankenh.) FRANK.

Hugo Janistyn, *Der moderne Hautkrem*. Es werden die Hautpflegemittel u. ihre Wrkg. auf die Haut beschrieben u. alle gebräuchlichen fetthaltigen u. fettfreien Hautcrems, sowie ihre Zus. unter besonderer Berücksichtigung der als Salbengrundlagen in Frage kommenden Fettstoffe besprochen. Es wird auf die Wichtigkeit der Wahl der Konservierungsmittel u. vor allem der Emulgatoren für die Haltbarkeit der Crems hingewiesen; die theoret. Grundlagen über den Bau von Emulsionen u. ihre prakt. Anwendung werden erörtert u. die gebräuchlichen Emulgatoren in Anwendung u. Wrkg. besprochen. Die Grundstoffe der fettfreien Crems schädigen vielfach die Haut durch Verstopfung der Hautporen u. austrocknende Wrkg. Als Ersatz speziell des *Stearins* wird das *Tegin* (Th. GOLDSCHMIDT A. G.) empfohlen, welches sich durch außerordentliche Emulgierungsfähigkeit auszeichnet u. in seiner Konst. den natürlichen Fetten nahe verwandt ist. Neben allgemeinen Richtlinien für die Herst. der verschiedenen Cremarten wird die Anwendung dieses Rohstoffs eingehend erörtert. Auch die Wahl der Parfümierungsmittel ist für die Haltbarkeit der Crems von Bedeutung, vor Anwendung allzugroßer Mengen wird wegen der vielen von diesen anhaftenden Reizvrkg. gewarnt. Es sind eine Anzahl von Rezepten gegeben. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 495—98. 546—48. 564—66. 10/11. 1928.) ELLMER.

P. Bruère, *Veränderungen raffinierter schwerer Petroleumöle für therapeutische Zwecke durch Licht, Wärme und Reiben*. (Vgl. C. 1927. II. 1589.) Kurzwellige Strahlen, Erhitzen u. Reibung verändern die zu therapeut. Zwecken dienenden *schweren Petroleumöle* u. schaffen akt. Zentren (Doppelbindungen, Carboxyle usw.). Die HARDYSche Probe (Beobachtung der Ausbreitung eines Öltropfens auf der Oberfläche dest. W.) gibt Aufschluß über diese Veränderungen: bleibt der Tropfen linsenförmig am Platz, so ist das Öl gut raffiniert u. frei von „akt. Zentren“, breitet es sich mehr oder weniger schnell aus, so läßt sich auf schlechte Raffination oder mangelhafte Aufbewahrung schließen. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 142—44. 1928.) HARMS.

Gilbert Thomas Morgan und **Henry Burgess**, Teddington, England, *Herstellung organischer Tellurverbindungen*. Man läßt auf Pentamethylen-1,5-dihalogenide Metalltelluride einwirken. — Die *bactericid* wirkenden Prodd. finden therapeut. Verwendung (hierzu vgl. auch Journ. chem. Soc., London 1928. 321; C. 1928. I. 2176). (E. P. 292 222 vom 14/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

Armand Duchesne, *Einfluß der thermometrischen Masse auf die Messung konstanter oder mit der Zeit variabler Temperaturen*. Temp. überhitzter Dämpfe wurden mit einem Quecksilber-Thermometer u. mit einem Thermoelent gemessen. Das

Thermoelement war ein sogenanntes *Hyperthermometer* von minimaler thermometr. M., es bestand aus *Pt-Ag*-Drähten von 0,02 mm Durchmesser. Die Verss. zeigen, daß Temp. überhitzter Dämpfe nur mit solchen Thermometern gemessen werden dürfen, deren thermometr. M. zu vernachlässigen ist, vor allem dann, wenn es sich, wie bei einem Motor, um Temp. handelt, die sich mit der Zeit schnell ändern. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 14. 568—84. 1928. Lüttich, Univ.) WRESCHNER.

Neo S. Serinis, *Ein schnelles Filter für quantitative Filtrationen*. Es ist eine Vereinigung des GOOCHSchen, BUCHNERSchen u. des üblichen Filters u. wird vorbereitet je nach der Art der zu filtrierenden M. (Chemist-Analyst 17. Nr. 4. 17—18. 1/10. 1928. Gloucester [N. J.]) RÜHLE.

R. Kummer, *Die Verhütung des Schäumens bei der Vakuumverdampfung*. Vf. hat einen Druckregler (Abb.) konstruiert, der das gewünschte Vakuum ohne Beobachtung u. Regulierung der Pumpe während der Dauer der Vakuumverdampfung konstant erhält u. auch während dieser Operation ein anderes konstantes Vakuum einzustellen gestattet. Beschreibung s. Original. *Schäumen* bei der *Vakuumverdampfung* verhütet er durch das rhythm. Einlassen eines Luftstromes. Die Vorr. besteht aus einem Ventil, das durch eine mit Motorkraft betriebene, am Rande mit einem Nocken versehene Scheibe gehoben u. gesenkt wird. Die Anpassung der derart eingesogenen Luft an die Leistungsfähigkeit der Pumpe u. an den Bedarf zur Schaumzerstörung erfolgt durch einen besonderen Regulierhahn. Die vorteilhafteste Stellung des letzteren ist derart, daß noch eine gewisse Reserve zur Verstärkung des Luftstromes möglich ist, ohne die Pumpe (elektr. Pumpe mit Endvakuum von ca. 5—10 mm) zu überlasten. Bei steigender Konz. nahm die Schaumbldg. zu. In dieser Richtung wirkt auch der durch die große Dest.-Geschwindigkeit bedingte höhere Warmeverbrauch. Ohne Gefahr des Übersäumens u. des Siedeverzuges kann aber die Differenz zwischen Wasserbad u. Blase selbst bis auf 40° gesteigert werden. Zur raschen Herabsetzung der Temp. der Heizfl. wurde das Wasserbad mit einer Bleischlange zur Durchleitung k. W. versehen. Die Vorr. bewährten sich bei konz. u. verd. Seifenlsgg. Zuckerlsg. u. Extr. *Gentianae* mit Zusatz von Saponin u. Dextrin. Letzteres Gemisch ließ sich soweit eindampfen, daß die oberen Schichten völlig trocken wurden (Anreicherung der Schaumbildner an der Oberfläche), während das Zentrum dick-zähfl. blieb. (Pharmaz. Ztg. 73. 1246—48. 1926. 10/10. 1928.) HARMS.

Hermann Emde, *Feinzerstäuber für Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt einen einfachen Feinzerstäuber, der außer als Inhalator, Parfümzerstäuber usw. auch als Zerstäuber für Flammenfärbungen benutzt werden kann. Abbildungen. (Apoth.-Ztg. 43. 1264 bis 1265. 17/10. 1928; Pharmaz. Acta Helv. 3. 128—30. Basel, Pharm. Anst. d. Univ.) A. MÜLLER.

Carl Barus, *Der Interferometer-U-Messer mit geschlossenen Zusatzbehältern*. Die mit diesem App. erzielbare Genauigkeit wird an Hand von Formeln, Kurven u. Beobachtungen diskutiert. (Proceed. National Acad. Sciences. Washington 14. 855—57. Nov. 1928. Brown Univ.) K. WOLF.

John E. S. Han, *Ein einfacher Versuch zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes*. Vf. beschreibt eine einfache u. leicht herstellbare Vorr. zur Best. des Mol.-Gew. von Zn durch Messung des in schwach schwefelsaurer Lsg. entwickelten H₂. (Chemist-Analyst 17. Nr. 4. 6. 1/10. 1928. Shanghai [China].) RÜHLE.

Ernst C. G. Stückelberg, *Photographische Bestimmung von Kathodentemperaturen im elektrischen Lichtbogen*. Die photograph. Methode zur Best. hoher Temp. wird durch Aufnahmen der W-Kathode erläutert. Unterrs. am Kohlebogen ergaben nur qualitative Resultate. Die Kathodentemp. von Dochtkohlen liegt 300—400° unterhalb der von Homogenkohlen. (Helv. phys. Acta 1. 75—109. Dez. 1928. Basel.) K. WOLF.

Robert E. Cornish, *Gebrauch der Hildebrandschen Wasserstoffelektrode in biologischen Lösungen*. Bei der HILDEBRANDSchen Wasserstoffelektrode (vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 35. 349. 1913) in der üblichen Form geht oft die Gleichgewichtseinstellung so langsam, daß sie für biolog. Zwecke wertlos wird. Vf. beschreibt eine kleine Abänderung: Die H₂-Leitung wird mit einem Gummiball versehen; wenn man diesen quetscht, wird die Elektrode schnell gesätt.; Näheres im Original. Es konnten so schon nach 5 Min. richtige EK.-Werte erhalten werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3310—11. Dez. 1928. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

O. L. Sponsler, *Röntgenstrahlenmethoden, die zur Bestimmung der Struktur von Cellulosefasern Verwendung finden*. Vf. gibt eine Übersicht über die einzelnen Methoden,

die bei der Aufnahme von Röntgenogrammen von Fasern verwendet werden. Der capillarrohrenähnliche Charakter der Fasern bringt gegenüber den bei Krystallen oder Krystallpulvern verwendeten Verff. einige Komplikationen in die Unterss. Eine ungefähr parallele Anordnung der Fasern in einen Block, der in bezug auf das Röntgenstrahlenbündel nach Erfordernis gedreht werden kann, gestattet zu einem gewissen Grad die Kontrolle der Atomebenen in den Fasern. Läßt man das Bündel der Länge nach durch die Fasern hindurchgehen, so hat der Block Ähnlichkeit mit einer M. aus Krystallpulver. Bei Durchgang im rechten Winkel gleicht der Block in seinen Reflexionen einem einzigen großen orthorhomb. Krystall; in jeder anderen Stellung aber ähnelt er infolge der zylindr. Konstruktion der individuellen Faser einem Block, der nur wenige große Krystalle enthält, die so orientiert sind, daß ihre *b*-Achsen parallel sind, sie sonst aber in regelloser Anordnung sich befinden. (Ind. engin. Chem. 20. 1060—62. Okt. 1928. Los Angeles, Univ. of California.)

BEHRLE.

F. Campbell Smith und C. Gordon-Wilson, *Die Benutzung der photoelektrischen Cadmiumzelle zur Messung der Absorption ultravioletter Strahlen in verdünnten physiologischen Flüssigkeiten*. Die Versuchsanordnung von D. T. HARRIS (Journ. Sci. Instr. 5 [1928]. 5) erwies sich bei Benutzung einer Quarz-Hg-Lampe als Lichtquelle, wenn man für Kühlung sorgte, als geeignet, um die Absorption der ultravioletten Strahlen in dest. W. oder anderen Fl. zu messen. (Journ. Physiol. 66. XX—XXI. 20/12. 1928.)

F. MÜLLER.

C. P. A. Kappelmeier, *Über eine neue Verdrängungstiteration zur Bestimmung starker Säuren, die an Ammoniak oder organische Amine gebunden sind*. In wss. Lsgg., die außer freier H_2SO_4 noch $(NH_4)_2SO_4$ u. Sulfate von Alkaloiden enthalten, läßt sich die freie u. gebundene H_2SO_4 mit NaOH titrieren, indem der Punkt, wo die gesamte Säure als Na_2SO_4 vorliegt, durch Tüpfeln auf Phenolphthaleinpapier (KAHLBAUM) u. Erwärmen des Papiers festgestellt wird. Sobald nämlich die Fl. etwas mehr NaOH enthält, als zur Neutralisation der freien H_2SO_4 erforderlich ist, zeigt das Phenolphthaleinpapier Rotfärbung durch das freigewordene NH_3 oder Amin, die Färbung verschwindet jedoch beim Erwärmen; der Punkt, wo die Rotfärbung in der Wärme bestehen bleibt, entspricht der Bindung der gesamten H_2SO_4 durch NaOH. Da auch reines W. bei Zusatz von NaOH erst nach Erreichung eines bestimmten NaOH-Geh. der Fl. eine positive Tüpfelrk. ergibt, muß nach Beendigung der eigentlichen Titration das erhaltene Endvol. an dest. W. nochmals in gleicher Weise titriert u. die hierbei verbrauchte NaOH vom eigentlichen Ergebnis abgezogen werden. Die Titration läßt sich mit 0,1- u. 1-n. NaOH annähernd gleich genau ausführen; doch ist bei ersterer die Korrektur ca. 10-mal so groß. Die Methode gestattet auch die Titration von Mischungen von HCl , HNO_3 bzw. *Oxalsäure* u. den betreffenden NH_4 -Salzen, versagt jedoch bei Essigsäure. Bei gleichzeitiger Ggw. von freier H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ u. *Nicotinsulfat* gute Resultate, wenn die Lsg. auf einen Nicotingeh. von nicht über 4—5%₀ verd. wird. Lsgg. von *Methylamin* oder *Diäthylamin* + H_2SO_4 verhielten sich ähnlich wie solche von NH_3 + H_2SO_4 , Piperidin, Glykokoll, Asparaginsäure ließen sich nicht nach dieser Methode bestimmen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 1064—71. 15/12. 1928. Amsterdam.)

KRÜGER.

J. P. Mehlig, *Herstellung beständiger Ammoniummolybdatlösung*. Die weißen bis gelblichen Abscheidungen werden vermieden, wenn man die bas. Ammoniummolybdatslg. langsam tropfenweise unter beständigem Rühren in die HNO_3 einträgt. (Chemist-Analyst 17. Nr. 4. 6. 1/10. 1928. Corvallis [Ore.]

RÜHLE.

C. H. Prescott, jr., *Apparatur zur Mikrogasanalyse*. Die (C. 1929. I. 857) bereits erwähnte App. dient zur Analyse von Gasungen in der Größenordnung von $\frac{1}{3}$ ccm; das Gas wird durch verschiedene mit Hg abschließbare Leitungen über feste Absorptionsmittel geleitet u. die jeweiligen *p V*-Werte in einem MC LEOD-Manometer gemessen. Analysiert werden können z. B. CO_2 , CO, H_2 u. N_2 nebeneinander. Bei Gemischen von N_2 u. CO bewährte sich die Anordnung, wie Beleganalysen zeigen, sehr gut. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3237—40. Dez. 1928. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

Elemente und anorganische Verbindungen

John R. Lewis und R. F. Klockow, *Der Gebrauch von Kaliumjodat bei der Rücktitration zur Bestimmung des Hypochloritgehalts von Lösungen*. Hypochlorit wurde auf folgende 3 Methoden erfolgreich bestimmt: a) Zu einem Überschuß von Arsenitlg. wird Hypochloritlg. gegeben; der Überschuß wird mit 0,1-n. Jodat bei Anwesenheit

von mindestens 12% HCl zurücktitiert; kleine Mengen von HNO_3 u. HClO_3 stören nicht. b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird durch NaOCl in saurer oder neutraler Lsg. zu Sulfat oxydiert; dann mit Eis kühlen u. das Jodat zugeben. c) NaClO wird mit KJ reduziert; vor dem Titrieren mit Eis kühlen. Bei b u. c stört Chlorat. Die Titrationsen mit KJO_3 erfolgten nach der von JAMIESON („Volumetric Jodate Methods“, New York 1926) für H_2O_2 gegebenen Vorschrift. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3243—44. Dez. 1928. Madison [Wisc.], Univ.) KLEMM.

Dauvé, Nachweis des Arseniks. GATEHOUSE empfiehlt zur Best. von Arsenikspuren, zur betreffenden Lsg. ein Stückchen NaOH, dann einen Streifen Al zu geben u. das Röhrchen mit einem mit AgNO_3 -Lsg. getränkten Papier zu bedecken. Bei Ggw. von Arsenik soll sich ein schwarzer Fleck bilden. Der Vf. hat gefunden, daß diese Schwärzung stets eintritt, auch ohne daß die Lsg. arsenhaltig war. Sie ist zurückzuführen auf einen Si-Geh. aller verwendeten Al-Sorten. Si gibt Anlaß zur Bldg. von Siliciumwasserstoff, der das Silberpapier dunkel färbt. Für Arsenik wird aber die Rk. charakterist., wenn man das Papier statt mit AgNO_3 - mit HgCl_2 -Lsg. tränkt. Man erhält mit Arsenwasserstoff einen gelben Fleck, während Siliciumwasserstoff ohne Wrkg. ist. Man fügt also zur Lsg. ein Stückchen NaOH oder einige Tropfen HCl, gibt dann einen Streifen Al hinzu, worauf auf dem imprägnierten Papier ein gelber Fleck erscheinen muß, wenn Arsenik vorhanden ist. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 10. 320—21. 15/11. 1928.) BLOCH.

H. F. Bradley, Lows kurzes abgeändertes Jodidverfahren für Kupfer. Das Verf. bietet bei Erzen mit viel Mn einige Schwierigkeiten, weshalb Vf. wie folgt verfährt: Zu 0,5 g Erz gibt man einige Tropfen W., wenig KClO_3 für Sulfide, 5 ccm HNO_3 u. einige Tropfen HCl. Man behandelt die M. 5 Min.; wenn braune Oxide entstehen, löst man sie in einigen Tropfen eines Gemisches aus H_2O_2 u. HCl. Dann gibt man 7 ccm konz. H_2SO_4 zu, kocht bis starke Dämpfe entweichen, kühlt, gibt 2—3 ccm k. W. zu, verd. mit h. W. zu etwa 35 ccm u. kocht $\frac{1}{2}$ Min. Man läßt 15 Min. stehen, gibt schnell unter Rühren 13 ccm konz. $\text{NH}_4\text{-OH}$ zu, wobei die Lsg. schwach sauer bleibt. Man gibt eine konz. Lsg. von NH_4 -Acetat (gleiche Teile Eg. u. konz. $\text{NH}_4\text{-OH}$) zu, bis die rote Färbung des Ferriacetats erscheint u. noch 5 ccm. Man kühlt, gibt etwa 0,5 g NaF zu, bis die rote Färbung verschwindet, dann 3 g KJ u. titriert wie üblich. (Chemist-Analyst 17. Nr. 4. 14. 1/10. 1928. Park City [Utah].) RÜHLE.

Bureau of Standards, Bestimmung kleiner Molybdänmengen. Die bei der colorimetr. Best. kleiner Mengen Mo mittels der Rhodanidmethode entstehende Verb. besteht entgegen den Angaben von KRAUSKOFF u. SWARTZ (C. 1927. I. 1346) aus 5-wertigem Molybdän. Diese Methode ist der allgemeinen Red. des Mo durch Zn u. Säure oder SnCl_2 überlegen. (Journ. Franklin Inst. 206. 694—95. Nov. 1928.) COHN.

Organische Substanzen.

Louis Desvergues, Rasche Methode zur Bestimmung des Gehaltes einer feuchten Pikrinsäure an trockner Pikrinsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung der Ausbeuten bei Nitrierung des Phenols. Der Vf. berechnet aus der D., dem Vol. u. dem Gewicht von trockner Pikrinsäure u. ihrer gesätt. Lsg. die D. der Pikrinsäure im Gemisch mit ihrer gesätt. Lsg. zu 1,556 bei 15°. D. der gesätt. Pikrinsäure 1,005. Nach den Formeln $p_2 = \frac{(1,56\ 178 - V) - (1,005 P)}{0,551}$ u. $p_1 = P - p_2$, worin P das Gesamt-

gewicht u. V das Gesamtv., läßt sich p_2 , das Gewicht des W., u. daraus das Gewicht der trocknen Pikrinsäure p_1 bestimmen. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 10. 317—20. 15/11. 1928.) BLOCH.

Millicent Taylor, Eine Präzisionsmethode für die Analyse von Harnstoff. Für viele physikal.-chem. Messungen — z. B. für die NERNST-WASHBURNsche Methode zur Best. der Hydratation — braucht man eine nicht leitende Bezugssubstanz. Die seit WASHBURN hierzu benutzte Raffinose hat eine Reihe von Nachteilen; viel geeigneter ist Harnstoff. Jedoch fehlt für diesen bisher noch eine wirklich brauchbare Best.-Methode, da die bisher bekannten — näheres im Original — nur auf höchstens 1% genau sind. Vf. arbeitet die Methode von BENEDICT u. GEBHARDT (Journ. Amer. chem. Soc. 30 [1908]. 1760), die auf der Zers. durch Säure unter einem Druck von 4 at beruht, näher aus. Die benutzte Methode arbeitet so, daß die Harnstofflg. in ein Pyrex- oder Quarzgefäß mit Ableitungsrohr mit einer gemessenen Menge überschüssiger HCl versetzt wird; dann wird im Autoklaven erhitzt; dabei wird das ent-

standene NH_3 gebunden, das CO_2 -Gas u. etwaiges mitgerissene NH_3 wird durch ein Reagensglas mit wenig H_2O , das als Wäscher für das NH_3 dient, geleitet u. dann von verd. Na_2CO_3 -Lsg. im Autoklaven absorbiert; der Überschuß an Säure im Zers.-Gefäß wird, nachdem die Waschlfl. aus dem Reagensglas zugegeben ist, zurücktitriert. Arbeitet man mit Wagebüretten u. allen im Original angegebenen Vorsichtsmaßnahmen, so sind die Ergebnisse auf mindestens 0,02% reproduzierbar; allerdings sind die Werte um 0,12% niedriger als der Harnstoffeinwaage entspricht, was aber vielleicht auf W.-Geh. des Harnstoffs beruht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 3261—65. Dez. 1928. Bristol [England], Univ.) KLEMM.

R. Fosse und V. Bossuyt, Quantitative Analyse und Charakterisierung des Allantoins. (Vgl. FOSSE u. HIEULLE, C. 1927. II. 2772 u. frühere Arbeiten.) Das Verf. beruht auf der alkal. Hydrolyse des Allantoins zu Allantoinensäure, der sauren Hydrolyse letzterer (vgl. C. 1927. II. 1740) zu Harnstoff u. Glyoxylsäure u. der Best. des Harnstoffs als Dixanthylderiv. Allantoinlsg. mit 0,1 Vol. n. KOH 2 Stdn. auf 60° erwärmen, neutralisieren, soviel n. Mineralsäure zugeben, daß der Titer ca. 0,02-n. ist, 30 Min. auf 60° erwärmen, schwach alkalisieren, 2 Voll. Eg. u. 0,05 Vol. methylalkoh. Xanthydrolslg. (1:10) zugeben, 3 Stdn. stehen lassen. Gewicht des Nd., multipliziert mit 0,188, ergibt das Gewicht des Allantoins. 20 ccm einer Allantoinlsg., welche etwas über 0,5 g im l enthielt, ergab genaue Werte. — Dank der gleichzeitigen Bldg. von Glyoxylsäure kann Allantoin nicht mit anderen Harnstoff abspaltenden Substanzen verwechselt werden. Zum Nachweis der Säure erhitzt man 1 ccm Allantoinlsg. mit 1 Tropfen 2-n. KOH 5 Min. im sd. W.-Bad, neutralisiert mit n. HCl, gibt einen weiteren Tropfen Säure zu, erhitzt 1 Min., gibt noch w. 4 Tropfen 1%ig. Phenylhydrazinhydrochloridlsg. u. nach Erkalten 2 Tropfen 5%ig. K_3FeCy_6 -Lsg. u. 1,5 ccm rauchende HCl zu. Kräftige Rotfärbung noch mit 0,01 mg Allantoin. Der Harn zahlreicher Tiere gibt, dieser Rk. unterworfen, äußerst starke Rotfärbung. Auch menschlicher Harn, welcher sehr wenig Allantoin enthält, reagiert positiv. Im Kaninchenblut wurde ebenfalls Allantoin nachgewiesen, wohl das erste Beispiel dieser Art. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 106—09. 2/1.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Michael Levine, Eine Methode zur Färbung von Mastzellen und umgebendem Gewebe. Die Granula der Mastzellen färben sich mit Thionin purpurn bzw. dunkelblau, das Gewebe kann mit Orange G gelb gefärbt werden, ohne daß die Färbung der Mastzellen sich ändert. Genaue Beschreibung der Färbungstechnik. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 172—76. Nov. 1928. New York City, Montefiore Hospital. Labor. Division.) MEIER.

Gerald J. Cox, Frances Briggs und Leona Hudson, Die Bestimmung des Ammoniaks mittels Durchlüftung. Beim Durchlüftungsverf. ist 4,5% Borsäure als Abfangmittel für NH_3 ebenso wirksam wie $\frac{1}{4}$ -n. HCl. Zum Verhindern des Schäumens wird anstatt Caprylalkohol besser Phenyläther benutzt. Titration mit HCl, Methylorange u. Bromphenolblau als Indicator. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 159—61. Nov. 1928. Illinois, Lab. of Physiol. Chem. Univ.) MEIER.

Roy F. Feemster, Apparat um Schütteln der Blutkörperchenzählpipetten. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 169—71. Nov. 1928. New Orleans, Tulane Univ., Dep. of Bakteriologie und Pathol.) MEIER.

Fischer und Horkheimer, Die Klärung und Entfärbung des Harns. 0,7 g Tierkohle auf 25 ccm Harn genügen zur Klärung u. Entfärbung zwecks polarimetr. Best. des Zuckerharnes. Zusatz größerer Mengen sind zu vermeiden, da sonst Zucker adsorbiert wird. Verwendbar zur Klärung ist auch Pb-Acetat (1,5—2 g + 2 Tropfen Essigsäure auf 25 ccm Harn) oder Kieselgur. (Pharmaz. Ztg. 74. 45—46. 9/1. Nürnberg, Labor. der Apotheke des Städt. Krankenhauses.) A. MÜLLER.

Fischer und Horkheimer, Über Lohnsteins Gärungssaccharometer. Vff. haben 5 „verbesserte Präzisionssaccharometer mit Quecksilberindicator nach Dr. TH. LOHNSTEIN“ geprüft u. teilen den Befund mit (Tabellen). Die App. lieferten hinreichend genaue Werte. (Pharmaz. Ztg. 74. 46. 9/1. Nürnberg, Labor. des Apotheke des Städt. Krankenhauses.) A. MÜLLER.

Clair L. Stealy, Der klinische Wert des Harnstoffindex des Speichels. Aus der Best. des Harnstoffs im Speichel, die bei n. Personen einen gewissen Anhaltspunkt für den Geh. im Blut ergibt, läßt sich bei patholog. Zuständen kein Schluß auf die

Höhe des Harnstoffs im Blut ziehen. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 162—65. Nov. 1928. San Diego, Calif., Rees-Stealy Clinic.) MEIER.

Conrad Stich, *Colorimetrische Bestimmung von Thallium*. Zur quantitativen TL-Best. in einem toxikolog. Falle benutzt Vf. die Sulfidmethode; Testlsg.: Ti_2SO_4 0,01:100. Angabe der vorteilhaft einzuhaltenden Reihenfolge in Zugabe der Substanz u. Reagenzien. Für den qualitativen TL-Nachweis werden mehrere Rk. angeführt. (Pharmaz. Ztg. 74. 27. 5/1. Leipzig.) A. MÜLLER.

W. Laves, *Über das Vorkommen und das Verhalten des Methämoglobins in der Leiche*. Eine Methämoglobinbildg. in der Leiche im Verlaufe der Fäulnis, welche zu etwaigen Verwechslungen mit einer Vergiftung Anlaß geben könnte, kommt prakt. nicht in Frage. Bei sorgfältiger spektrochem. Prüfung der gefundenen Blutfarbstoffänderungen läßt sich ohne Schwierigkeit das entstehende Sulf-Hämoglobin gegen alkal. bzw. saures Methämoglobin abgrenzen. Auch die durch Bakterien hervorgerufene Methämoglobinämie wird nur relativ selten beobachtet. Die postmortale Red. des Methämoglobins beginnt im Blute der Bauchgefäße, tritt dann im Herzblut ein u. folgt zuweilen noch später im Blute der peripheren Arterien. Das Einsetzen dieser Rückbildg. des Methämoglobins ist bei der Vergiftung mit einer oxydierenden Substanz, wie KClO_3 , gegenüber den Vergiftungen mit reduzierenden, Methämoglobin bildenden Körpern stark verzögert. In prakt. Fällen, bei welchen der Verdacht einer derartigen Vergiftung besteht, empfiehlt es sich, Blutproben aus verschiedenen Körpergegenden spektrochem. zu untersuchen. Die Vergiftungen mit Nitrit sind durch eine allmähliche postmortale Umwandlung des Methämoglobins in das sehr lange bestehende Stickoxydhämoglobin gekennzeichnet. Findet man in dem kirschroten Blut neben dem Spektrum des NO-Hämoglobins noch die Rotabsorption des sauren Methämoglobins, so ist die Diagnose auf das Vorliegen einer Nitritvergiftung mit Sicherheit zu stellen. Zur Differentialdiagnose gegenüber einer spontanen NO-Hämoglobinbildg. im faulenden Blute durch nitritbildende Bakterien ist auf die gleichmäßige Verteilung des NO-Hämoglobins in Vergiftungsfällen gegenüber der herdförmigen Entw. des Blutfarbstoffderiv. nach Erkrankungen hinzuweisen. Der Nachweis von HEINZ-EHRLICH'schen Körperchen innerhalb der Erythrocyten im Verein mit dem spektrochem. Befunde von Methämoglobin sichert die Diagnose der Vergiftung mit einem Methämoglobinbildner. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 12. 549—75. 10/12. 1928. Graz, Univ.) FRANK.

Herman Sharlit und **I. Lorberblatt**, *Die sogenannte chemische Blutprobe zur Geschlechtsbestimmung*. Eine der MANOILOV'schen Rk. nachgebildet, in der die Bldg. einer roten Säure aus Parosanilin als Maß der Rk. anstatt des Dahliafarbstoffes genommen wird, ergibt ebenso wie die MANOILOV-Rk. keinen vom Geschlecht abhängigen Ausfall der Rk. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 119—21. Nov. 1928. New York, The Roosevelt Hospital, Harriman Res. Lab.) MEIER.

Rapp, *Neue verbesserte Methode zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Capillarbilder und der Analysenquarzlampe*. Die Verbesserungen der *Capillaranalyse* gegenüber der GOPPELSRÖDERS'schen Fassung besteht darin, daß der Filtrierpapierstreifen (56 cm lang, 2 cm breit aus geripptem Papier zur Hälfte gefalzt), in eine 60 cm lange oben geschlossene Glasröhre gestellt wird, die in das Vorratsgefäß mit 3—5 ccm der zu analysierenden Fl. knapp hineinfäßt. Die Steighöhe wird, weil die Verdunstung ausgeschaltet wird, auf das 2—3-fache gesteigert. Bei äth. Fil. wird die Capillaranalyse überhaupt erst ermöglicht. Die getrockneten Capillarbilder betrachtete Vf. unter der Analysenquarzlampe. Die Trennung der verschiedenen Inhaltsstoffe war optimal. Beispiele. Variationsmöglichkeiten bestehen in der Beheizung der Röhre, im Arbeiten im H_2 -Strom, im vorherigen Ausfällen störender Stoffe, im wiederholten Capillarisieren bereits getrockneter Streifen, in der Anwendung von Streifen, deren unteres Ende vorher mit Adsorbentien beladen wurden usw. Von Sonderunters. wurden erwähnt: Verss. über Haltbarkeit verschiedener *Alkaloidsalzlsgg.* ($1/100$ -molar) nach $1/2$ -jährigem Stehen bei Zimmertemp. im zerstreuten Tageslicht. Unterschiede waren bei Apomorphin, Narkophin, Physostigmin, Pilocarpin (weniger) u. Scopolamin (geringer) zu erkennen. — Verschiedene Präparate der *Y s a t f a b r i k* aus dem Jahre 1924 u. 1928 zeigten, daß sie vorzüglich haltbar sind u. sich in diesem Zeitraum prakt. nicht verändert haben. — Antipyrin u. Salipyrin erwiesen sich in wss., alkoh. u. äth. Lsg. als völlig ident. mit ihren Ersatzpräparaten. Auch Pyramidon unterschied sich kaum von seinem Ersatz. Dagegen waren Unterschiede festzustellen zwischen *Aspirin* u. *Acetylsalicylsäure* in äth., nicht aber in wss.

oder alkoh. Lsg.; bei *Protargol* u. *Argentum proteinicum* in wss. Lsg. (vollkommen), bei *Veramon* u. Ersatz in allen 3 Lsgg., bei *Veronal* u. Ersatz in alkoh. u. äth., nicht aber wss. Lsg. sowie bei *Urotropin* u. *Hexamethylentetramin* in alkoh. u. äth. Lsg. — *Digipuratum*, *Digitolol*, *Digitalis Dispert*, *Diginorm*, *Digitalis Golaz*, *Digitalysaticum* u. *Liquitalis* ähnelten sich in ihren Capillarbildern. *Digifolin*, *Digalen* u. *Pandigal* erwiesen sich als weitestgehend gereinigte Prodd. bzw. Reinglykoside. — *Secalepräparate* gaben sehr wechselnde Bilder. Blaufärbung unter der Analysenquarzlampe deutet auf *Ergotamingeh.* — Die *Ysate* mit Ausnahme von *Polygalysatum*, müssen aus anderen Materialien u. auf anderem Wege erhalten sein als die vergleichbaren galen. Zubereitungen, da sich ganz andere Bilder ergeben. Mit Ausnahme des genannten werden die *Ysate* auch aus frischen Pflanzen erhalten. — Für den ferneren Ausbau der Capillar-Quarzlampenanalysen ist es nötig, nach Verff. zu suchen, unter der Quarzlampe nicht leuchtende Stoffe in leuchtende überzuführen. (Pharmaz. Ztg. 73. 1585—89. 15/12. 1928. München.)

HARMS.

F. Morvillez, *Mikrosublimation unter vermindertem Druck. Ein neuer Apparat und seine Anwendungen auf pharmazeutische Substanzen.* Beschreibung eines App. zur *Mikrosublimation* im Vakuum: sehr niedriger viereckiger Rahmen aus dicken Metallblechen, auf dem, mit Gummidichtung, ein Gefäß zur Durchleitung k. W. aufgeschraubt ist. Der Rahmen hat 2 Öffnungen zur Aufnahme eines Thermometers u. Vakuummeters u. ruht auf einem 4-füßigen rechteckigen Untersatz mit Vorr. zur Gasheizung. Im Sublimationsrahmen haben 6 Objektträger nebeneinander Platz. In 1 cm Entfernung von der Öffnung zur Vakuumleitung wird eine Asbestscheibe senkrecht angebracht. Die restliche Bodenfläche des Kästchens wird mit Sand bedeckt. Hierauf kommen Objektträger, auf die Glasringe zur Aufnahme der zu untersuchenden Pulver geklebt werden. Die Glasringe erhalten einen Deckel (cover), der der Unterseite des Kühlgefäßes anliegt. Die Träger werden bis zur halben Höhe des Glasrings mit Sand bedeckt. Das Thermometer ist mit dem Pulver in einer Ebene. — Der App. gibt nach Verss. von *Dufort* bessere Resultate als der von *EDER* oder Sublimation bei n. Druck. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 154—57. 1928.)

HARMS.

F. Morvillez und **C. Dufort**, *Der diagnostische Wert der Mikrosublimationsmethoden und ihre Anwendung auf Pflanzenpulver.* Allgemeines über *Mikrosublimation* (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 157—61. 1928. Lille, Faculté de méd. et de pharm.)

HARMS.

L. Rosenthaler, *Mikrochemisches von den officinellen Alkaloiden.* Vf. wünscht, die Makromethoden des D. A.-B. 6 durch Mikromethoden zu ersetzen. Angeführt sind der Nachweis der Anionen Cl' , SO_4'' , PO_4''' , NO_3' , sodann, meist mit Abbildungen, die Mikroidentitätsrkk. der in das D. A.-B. 6 aufgenommenen Alkaloide. (Apoth.-Ztg. 44. 40—43. 9/1.)

A. MÜLLER.

E. Dufilho, *Extraktion von Strychnin und Brucin mit Rücksicht auf ihre Bestimmung.* Zusammenfassung verschiedener Arbeiten des Vfs. (vgl. C. 1928. I. 949). Zur Extraktion von *Strychnin* u. *Brucin* aus den Drogen eignet sich am besten ein mit 1% Eisessig versetzter 70%ig. A. u. der von *BARTHE* (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 1897. 228) beschriebene Extraktionsapp. nach *SOXHLET*. Zur Erschöpfung von 5 g Brechnußsamenpulver (durch 30er Sieb passiert, bei 60—70° getrocknet u. mit der Hälfte seines Vol. Bimssteinpulvers vermischt) muß das mit 5 cem obigen angesäuerten A. durchgefuechtete Pulver (2 Stdn. stehen lassen) mindestens 4 Stdn. extrahiert werden. (Im Kolben 95 cem derselben A.-Mischung). Die nach dem Verdampfen des A. resultierenden Acetate werden wiederholt mit je 15—20 cem A. entfettet, bis ein Tropfen Wasch-Ä. auf Zigarettenpapier keinen Fettfleck mehr macht. Nach Verjagen des Ä. Zusatz von 50 g Ä. u. 25 g Chlf. u. genügend NH_3 -Fl. zum Alkalisieren. Nach energ. Schütteln 1 Stde. Ruhe, 60 g des Ä.-Chlf.-Gemisches entnehmen, im flachbodigen Weithalskolben zur Trockne dampfen, Rückstand mit 10 cem Ä. aufnehmen, Ä. verdampfen u. bei 100° die Gesamtalkaloide zur Konstanz trocknen. Eventl. *Brucin* u. *Strychnin* getrennt titrieren. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 133—39. 1928.)

HARMS.

R. Massy, *Holzteer und der Codex.* Vf. wünscht eine Ergänzung der Prüfungsvorschriften des *Holzteers* im Codex durch Aufnahme der *HIRSCHSOHNSCHEN* Rk. auf Harzsäuren, einer W.-Best. (zulässig 5%), einer Best. der l. Säuren (auf Essigsäure berechnet 2%) u. der Forderung, daß er keine festen Verunreinigungen enthalten darf. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 152—54. 1928.)

HARMS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, V. St. A., Vorrichtung zur ununterbrochenen Analyse eines flüssigen chemischen Produkts. (D. R. P. 468 912 Kl. 42l vom 13/5. 1926, ausg. 26/11. 1928. — C. 1926. II. 2832.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Constantin Redzich, Säurefeste Behälter und Betonestriche für chemische Fabriken. Nach Schilderung der Zerstörungen von Betonbauten durch Säure u. Säuredämpfe bespricht Vf. ein neues Verf., bei dem unter Zuhilfenahme von *Sika* ein säurefester Beton hergestellt wird. (Apparatebau 40. 243—44. 19/10. 1928.) BRAUNS.

Meldau, Über die Möglichkeit der Abscheidung vom Staub aus heißen Gasen. Nach Besprechung der Grundlagen für die Berechnung der Absatzbewegung, der Beeinflussung der Teilchenbewegung durch Art u. Führung der Kanäle u. der Abscheidung in Gasreinigern wendet sich die Arbeit zu neuen Formen von Staubabscheidern für heiße Gase. Da zahlenmäßige behördliche Vorschriften über zulässige Flugaschenmengen unangebracht sind, hat der Fachausschuß für Staubtechnik beim V.D.J. in Gemeinschaft mit dem Reichskohlenrat u. anderen Spitzenverbänden Arbeiten begonnen, um die Gewährleistungen für Entstaubungsanlagen sowie die Abscheidemöglichkeiten u. Meßverf. zu klären. (Arch. Wärmewirtsch. 10. 9—12. Jan. Charlottenburg, Kohlenstaubausschuß des Reichskohlenrates.) SPLITTGERBER.

—, **Vakuumtrocknen.** Kurzer Bericht über eine von G. W. Riley gegebene Übersicht des derzeitigen Standes der Vakuumtrocknung in England. (Chem. Trade Journ. 83. 545—46. 21/12. 1928.) BEHRLE.

Oskar Peters, Chemnitz, Sa., Selbsttätiger Abfüllheber (Schwimmerheber). Heber für ätzende Fl. nach D. R. P. 461 441, dad. gek., daß zwischen der Saugvorr. (Ball, Pumpe, Mund u. dgl.) u. dem Schwimmergehäuse ein Zweiweglufthahn angebracht ist, der es ermöglicht, bei nur einer Vierteldrehung der Handgriffe die Saugvorr. entweder mit der Außenluft in Verb. zu bringen oder aber mit dem Schwimmergehäuse des Hebers. (D. R. P. 468 982 Kl. 12f vom 28/12. 1927, ausg. 28/11. 1928. Zus. zu D. R. P. 461 441; C. 1928. II. 702.) KAUSCH.

„**Elga**“ **Elektrische Gasreinigungs-Gesellschaft m. b. H., Kaiserslautern, Elektrische Gasreinigungsanlage,** bei welcher Niederschlags- u. Ausströmelektroden jeweils von einem u. demselben Klopfhammer gereinigt werden, dad. gek., daß Niederschlags- u. Ausströmelektroden mittels Platte u. Gestänge zu einem geschlossenen eine gegenseitige Bewegung zwischen beiden Elektrodenarten ausschließenden System vereinigt sind, in welchem der Tragosulator für die Ausströmelektroden den Erschütterungsschlägen des Klopfhammers nur mittelbar ausgesetzt ist. (D. R. P. 468 972 Kl. 12e vom 26/2. 1924, ausg. 28/11. 1928.) KAUSCH.

Isola-G. m. b. H., Essen, Ruhr, Isolierstoff. (D. R. P. 469 073 Kl. 80b vom 21/8. 1925, ausg. 1/12. 1928. — C. 1928. I. 2638.) KÜHLING.

III. Elektrotechnik.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Elektrolyse. Ein Überzug von PbO₂ wird auf einen elektr. Leiter erzeugt, wenn man letzteren als Anode in einer alkal. Lsg. eines Pb-Salzes nach Zusatz einer organ. Verb. (Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Tannin, Phloroglucin, Glycerin, Zucker oder Fluorescein, Essig- oder Bernsteinsäure, Dimethylglyoxim, Alizarin-Bordeaux, Rhodanid u. Cyanid) benutzt. (E. P. 299 306 vom 10/10. 1928, Auszug veröff. 19/12. 1928. Prior. 22/10. 1927.) KAUSCH.

Studien-Ges. für Wirtschaft und Industrie m. b. H., München, Elektrischer Isolierstoff aus künstlich erzeugtem Aluminiummagnesiumsilicat (synthet. Glimmer) u. Verf. zur Herst. dieses elektr. Isolierstoffes, dad. gek., daß die Isolierkörper durch Gießen in feuerfesten Formen hergestellt werden. — Trocknen u. Brennen der M. ist überflüssig. (D. R. P. 469 616 Kl. 21c vom 19/5. 1925, ausg. 15/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 475; C. 1928. I. 2529.) KÜHLING.

Studien-Ges. für Wirtschaft und Industrie m. b. H., München, Zusammenkitten von Isolierteilen, insbesondere von keram. Prodd. mit Zement, dem KW-stoffe

beigefügt sind, 1. dad. gek., daß dem Zement fein verteilter vulkanisierter Gummi beigemischt wird. — 2. dad. gek., daß dem Zement fein verteilter Rohgummi beigemischt wird, der nach dem Abbinden des Zementes vulkanisiert wird. — Die Erzeugnisse treiben nicht u. besitzen keine Saugfähigkeit. (D. R. P. 469 015 Kl. 21c vom 7/7. 1925, ausg. 29/11. 1928.) KÜHLING.

Carborundum Co., Niagara Falls, übert. von V. C. Doerschuk, Massena, V. St. A., *Elektroden*. (E. P. 294 176 vom 13/7. 1928. Auszug veröff. 12/9. 1928. Prior. 19/7. 1927. — C. 1928. II. 2178 [A. P. 1 683 587].) KÜHLING.

Almeida Accumulators Ltd. und L. A. Levy, London, *Galvanische Elemente*. Die positiven Elektroden von Primär- oder Sekundärelementen bestehen ganz oder teilweise aus, gegebenenfalls mit Cl₂ oder Br₂ gesätt. aktivierter Kohle, als Elektrolyto dienen Lsgg. von einem oder mehreren Halogeniden. Ein Primärelement besteht z. B. aus einem Zinkbehälter, einer in diesem befindlichen Lsg. von ZnCl₂, ZnBr₂ oder beiden u. einem mittleren porigen Behälter, der einen Kohlestab umgibt, welcher von mit Cl₂ oder Br₂ gesätt. Aktivkohle umgeben ist. Bei Sekundärelementen ist bei sonst gleicher Anordnung der Elektrolyt mit HCl angesäuert. (E. P. 298 289 vom 14/7. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KÜHLING.

Ernst Schlumberger, Berlin-Lichterfelde, *Elektrischer Widerstandsheizkörper* aus einem im Schmelzprozeß erzeugten Gemisch von CaC₂ u. CaO, dad. gek., daß der Geh. des Gemisches an CaC₂ unter dem Geh. des Eutektikums liegt. — Die Erzeugnisse zeigen schon im k. Zustande einen spezif. Widerstand von nur 1—10 Ohm, während CaC₂ einen spezif. Widerstand bis 100000 Ohm zeigt (vgl. C. 1925. II. 536) u. CaO Nichtleiter der Elektrizität ist; sie können z. B. als Heizwiderstände bei der Herst. von Kalkstickstoff verwendet werden. (D. R. P. 469 085 Kl. 21 h vom 13/9. 1925, ausg. 1/12. 1928.) KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Kupferoxydgleichrichter*. (Teilref. nach E. P. 288499 vgl. C. 1928. II. 1248.) Nachzutragen ist: Die Temp. des W., in welches die geglühten Kupferplatten eingetaucht werden, ist der Größe der Platten anzupassen, größere Platten von 4—5 cm Durchmesser werden in etwa 40°, kleinere von etwa 2 cm Durchmesser in etwa 70° w. W. getaucht. Zweckmäßig verwendet man Wasserbehälter von beträchtlicher Tiefe, in welchem die geglühten Platten mehrere Sekk. brauchen, um durch das W. hindurch zum Gefäßboden zu gelangen. (F. P. 644 821 vom 29/10. 1927, ausg. 15/10. 1928. D. Priorr. 1/11. 1926 u. 13/1. 1927.) KÜHL.

Sidney Osser, Wichita, V. St. A., *Schnell magnetisierbare und entmagnetisierbare Legierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe etwa 0,51% Mn, 0,1—0,15% P, 0,3—0,5% Si, etwa 0,12% C u. 0,09% Schwefel. Sie eignen sich besonders zur Herst. von Elektromagneten. (A. P. 1 692 690 vom 26/6. 1926, ausg. 20/11. 1928.) KÜHL.

IV. Wasser; Abwasser.

L. Gillet und **Ch. Guilleaume**, *Der Chloridgehalt: Ein Anzeichen für die Genießbarkeit der Trinkwasser*. Das in einem nicht verunreinigten W. vorhandene Chlorid zeigt für jede Gegend bzw. Bodenbeschaffenheit einen konstanten Wert; merkliche Überschreitungen dieses Geh. deuten auf Verunreinigung durch menschliche oder tier. Abgänge. Für Luxemburg kann als Grenzzahl 10 mg/l Cl angenommen werden. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 275—80. 15/12. 1928. Luxemburg.) SPLITTGERBER.

E. Sauer, *Kolloide als Mittel zur Kesselsteinverhütung*. Vf. untersucht die Zerfallsgeschwindigkeit von Ca(HCO₃)₂-Lsg. bei Temp. von 50—100° ohne u. mit Zusatz von Kolloiden (Gelatine, arab. Gummi, Agar, Dextrin, Tannin), das Verh. von Ca(HCO₃)₂-Lsg. bei Ggw. von Gelatine, Agar, Tannin unter einem Druck von 1 bis 10 at im Autoklaven, die Löslichkeit von CaSO₄ bei erhöhtem Druck, das Verh. von CaSO₄-Lsg. in Ggw. von Gelatine, arab. Gummi, Tannin u. die Umsetzung von CaSO₄ mit Na₂CO₃ in Ggw. von Tannin. Die Ausfällung von CaCO₃ wird durch die Kolloide mehr oder minder stark verzögert; am wenigsten wirksam ist arab. Gummi, während Dextrin u. besonders Gelatine u. Agar eine beträchtliche Verzögerung hervorrufen. Bei Gelatine wird in Gegensatz zu arab. Gummi die Ausfällung nicht nur verzögert, sondern auch teilweise unterdrückt; die verbleibende Resthärte steigt mit der zugesetzten Gelatinemenge. Unter erhöhtem Druck werden Gelatine u. Agar abgebaut, u. die schwach sauren Abbauprodukte bilden unter Freisetzung von CO₂ i. Ca-Salze u. verhindern dadurch 80—85% des ursprünglichen Ca-Geh. an der Ausfällung; bei Tannin

setzt die zunächst abgespaltene Gallussäure CO₂-frei unter Bldg. des zl. Ca-Salzes der Gallussäure. — Bei Behandlung von CaSO₄-Lsg. im Autoklaven wird eine der bei höherer Temp. verringerten Löslichkeit entsprechende Menge CaSO₄ ausgeschieden; das in der Fl. befindliche CaSO₄ liegt in ionendisperser, kolloiddisperser Form u. als feinkörniger Nd. vor, der stets Anteile des organ. Kolloids enthält; weniger wirksame Schutzkolloide, z. B. arab. Gummi, unterdrücken die Bldg. eines Steinansatzes nicht vollständig. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 25. 157—68. Beilage zu Wehbl. Papierfabr. 59. 1/12. 1928. Stuttgart, Techn. Hochschule.) KRÜ.

—, *Abwasserbehandlung.* Die Gewinnung von Stoff aus dem Abwasser (white water) mittels des Trichterfilters von MARX, London, ist beschrieben. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 20. 49. 15/11. 1928.) SÜVERN.

V. Anorganische Industrie.

Leo Löwenstein, *Die elektrochemische Fabrikation von Wasserstoffsperoxyd.* Es werden die kathod. u. die über H₂S₂O₈ bzw. Persulfate führenden anod. Verff. zur elektrochem. H₂O₂-Herst. vergleichend diskutiert. Während die Dest.-Ausbeuten bei beiden anod. Verff. ziemlich gleich sind, ist die elektrolyt. Ausbeute beim Persulfatverf. höher. (Ztschr. Elektrochem. 34. 784—86. Nov. 1928.) R. K. MÜLLER.

—, *Elektrolytisches Alkali.* Kurzer Abriß der Geschichte der CASTNER-KELLNER Alkali Co., eines der in der Imperial Chemical Industries übergegangenene Werke, nach einer Veröffentlichung im „I. C. I. Magazine.“ (Chem. Trade Journ. 84. 27—28. 11/1.) BEHRLE.

Roger Onslow, *Der Tschadsee: eine mögliche neue Pottaschequelle.* Das W. des Tschadsees in Afrika ist stark K-haltig u. eine rohe Pottasche wird von den Haussa-Eingeborenen der Umgegend als „Kungwa“ gehandelt. (Chem. Age 19. 509. 1/12. 1928.) BEHRLE.

E. Abel und O. Redlich, *Versuche über katalytische Herstellung von Kupfersulfat.* (Unter Mitwirkung von Eichler, Beck, Moller u. Einerl.) Es wird untersucht, ob sich die Rk. zwischen Cu u. Nitrosylschwefelsäure nach der Gleichung $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{Luft}) = \text{CuSO}_4 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ zur techn. Herst. von CuSO₄ nutzbar machen läßt. Die Rk. verlangsamt sich u. kommt allmählich zum Stillstand, vermutlich infolge der Bldg. einer Deckschicht von CuSO₄ oder nitrosilsulfonsaurem Cu. Letztere Vermutung wird dadurch bestätigt, daß Zusatz von wasserfreier HNO₃ bzw. NO₂ oder Verwendung einer Nitrosylschwefelsäure mit teilweise 5-wertigem N die Inaktivierung verzögert. Mit wachsendem N-Geh. der Säure steigt die Rk.-Geschwindigkeit, aber langsamer als proportional. Bei tieferen Temp. verläuft die Rk. träge, bei 50° zunächst heftig, bricht aber bald ab: Durch Temp.-Erhöhung wird sowohl die Auflsg. des Cu wie die Inaktivierung beschleunigt, sodaß beide Effekte sich überlagern. Die Zunahme des W. im System bringt unter allen Umständen die Rk. mit der Zeit zum Stillstand. Die engen Grenzen der Temp. u. der W.-Konz. lassen die techn. Aussichten des Verf. gering erscheinen. — Anhangsweise wird noch eine Tabelle der Löslichkeit von Nitrosylschwefelsäure in H₂SO₄ bei 20° gegeben u. die Widerstandsfähigkeit von Pb gegen H₂SO₄ bestimmt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 740—44. Nov. 1928. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physik. Chem.) R. K. MÜLLER.

P. Spence & Sons Ltd., T. J. I. Craig und A. Kirkham, Manchester, *Kieselsäure.* Man fällt SiO₂ aus einer Alkalisilicatlg. in Ggw. von Alkalimonocarbonat durch CO₂ oder Alkalibicarbonat. Von der erhaltenen SiO₂ nehmen 10 g etwa 100 cbm an Raum ein. (E. P. 299 483 vom 28/4. 1927, ausg. 22/11. 1928.) KAUSCH.

Lazzote, Inc., übert. von: **Frank C. Blake** (†), Wilmington, Del., *Wasserstoff.* Man läßt CO u. Wasserdampf in Ggw. eines Katalysators, der frei von Fe-Metall ist, auf einander zur Einw. kommen. (A. P. 1 692 811 vom 20/7. 1927, ausg. 27/11. 1928.) KAUSCH.

M. Casale-Sacchi, Rapollo b. Genua, *Wasserstoff.* Man läßt fl. W. mit CO oder solches enthaltenden Gas (Generatorgas, Wassergas oder Halbwassergas) in Ggw. von Katalysatoren unter der krit. Temp. des W. (180—360°) reagieren. (E. P. 299 492 vom 25/7. 1927, ausg. 22/11. 1928.) KAUSCH.

Elektrizitätswerk Lonza, Schweiz, *Herstellung von Tonerde.* Die Reff. C. 1929. I. 296 sind dahin zu berichtigen, daß es sich nicht um die Herst. von Al, sondern um

diejenige von Tonerde handelt. (F. P. P. 641 805 u. 642 200 vom 4/10. bzw. 12/10. 1927, ausg. 11/8. bzw. 23/8. 1928.) RADDE.

James E. Plant, übert. von: **Frank Crossley**, Cleveland, Ohio, *Magnesiumhaltiges Produkt*. Man entfernt aus gefalltem Mg(OH)₂ bei einer 250° F. nicht überschreitenden Temp. alle Feuchtigkeit u. fügt zu dem getrockneten Hydroxyd Stärke u. Zucker hinzu, worauf die M. unter Zusatz von Geschmacksmitteln gekörnt u. gegebenenfalls zu Tabletten geformt wird. (A. P. 1 694 341 vom 6/1. 1927, ausg. 4/12. 1928.) SCHÜTZ.

W. M. B. Scaife & Sons Co., übert. von: **Martin F. Newman**, Oakmont, Pennsylvan., *Basenaustauscher aus Naturzeolithen*, wie Grünsand, Glauconit usw. Man leitet durch die Zeolithe überhitzten Wasserdampf bei einer Temp. nicht unter 600° F. (A. P. 1 693 284 vom 8/6. 1925, ausg. 27/11. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Plücker, Bimsstein. Natürliche Bimssteine nach Herkunft, Zus. u. Eigg. Künstliche Bimssteine aus natürlichem pulverisiertem oder geschlämmtem Bimsstein. Verwendung, prakt. Ergebnisse beim Vor- u. Feinschleifen von Holz, Metall, Horn, Herolith u. Leder. (Herolith 3. 30—34. 15/12. 1928. Hobscheid-Solingen.) KÖNIG.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges., Hanau, *Verschmelzen von Metallkörpern mit Glas*, 1. dad. gek., daß der Metallkörper aus einer Eisenvanadiumlegierung mit 20—30% V besteht. — 2. dad. gek., daß der Metallkörper aus einer Eisenvanadiumchromlegierung mit 10—40% Cr u. 20—5% V besteht. — Die Legierungen sind leichter bearbeitbar als die zu gleichem Zweck bisher verwendeten Chromeisenlegierungen mit hohem Geh. an Cr. (D. R. P. 469 630 Kl. 32b vom 8/6. 1927, ausg. 20/12. 1928.) KÜHL.

Corning Glass Works, Corning, V. St. A., *Entfärben und Färben von Borosilicat-Alkaligläsern mittels Neodymoxyds*. (D. R. P. 469 474 Kl. 32b vom 5/3. 1922, ausg. 17/12. 1928. — C. 1923. II. 847 [F. P. 547091].) KÜHLING.

J. J. Rowe, Wallington, Surrey, *Zusammengesetzte durchsichtige Schichten*. Man überzieht Glasscheiben mit einer klaren Lsg. von Cellulosenitrat oder -acetat u. ordnet nach dem Trocknen zwischen zwei Glasscheiben eine Celluloidschicht an; hierauf wird in der Wärme gepreßt. (E. P. 298 888 vom 22/6. 1927, ausg. 8/11. 1928.) FRANZ.

Werner P. Eckdahl, Chicago, V. St. A., *Zementbereitung*. Mischungen von kiesel-säurehaltigem Stoff, besonders Hochofenschlacke u. CaO werden naß vermahlen, in die schlammförmigen Erzeugnisse CO₂ oder kohlen-säurehaltige Gase eingeleitet u. die Massen in geeigneten Öfen gebrannt. Die Behandlung mit CO₂ verhindert Abbinden der zu brennenden Mischungen. (A. P. 1 693 644 vom 24/5. 1926, ausg. 4/12. 1928.) KÜHLING.

Bells' United Asbestos Co., Ltd., London, **E. R. Harrap** und **J. A. Cann**, Harefield Mills, England, *Oxysulfatzemente*. Als alleiniger oder teilweiser sulfat. Bestandteil der Mischungen dient FeSO₄, als oxyd. Bestandteil zweckmäßig MgO. Als Reaktionsverzögerer kann H₃BO₃ als -beschleuniger Alaun benutzt werden. (E. P. 298 270 vom 7/7. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KÜHLING.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, V. St. A., übert. von: **William Hoffman Kobbé**, New York, *Behandlung von Gipsmassen mit Schwefel*. Mit faserförmigen Stoffen bekleidete, aus abgeundenem Gips bestehende Massen werden in 120—160° w. geschmolzenen Schwefel getaucht. — Soll der Schwefel tief in das Innere des gegebenenfalls bloßen Gipskörpers eindringen, so entwässert man diesen vor dem Eintauchen in das Schwefelbad durch Erhitzen bei Temp., welche etwas höher sind als die des Schwefelbades. Die Erzeugnisse sind wetterfest. (A. PP. 1 693 715 u. 1 693 716 vom 14/3. 1927, ausg. 4/12. 1928.) KÜHLING.

Kurt Schenkel, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung poröser Kunststoffmassen aus Gips oder anderen durch Flüssigkeitsaufnahme erstarrenden Materialien nach Patent 468 170*, 1. dad. gek., daß zu einer organ. oder anorgan. kolloiden Lsg. von geeigneter Konsistenz die hydraul. Bindemittel zugefügt werden, welche durch die Fl. bis zur Abbindung in der Schwebe gehalten werden, so daß aus der ganzen M. ein schwammartiges Gebilde entsteht. — 2. dad. gek., daß durch Beeinflussung der Verdunstung des W. durch Auflegen undurchlässiger Schichten die organ. Kolloide, welche gegebenenfalls noch durch bekannte Mittel abgebaut werden, sich vorzugsweise an bestimmten Stellen des Formlings anhäufen. — Die verwendeten Kolloide können nach-

träglich in bekannter Weise wasserunl. gemacht werden. (D. R. P. 468 780 Kl. 80 b vom 29/3. 1927, ausg. 22/11. 1928. Zus. zu D. R. P. 468 170; C. 1929. I. 431.) KÜHL.

Musag Ges. für den Bau von Müll- und Schlacken-Verwertungsanlagen Akt.-Ges. und A. Grote, Kalk bei Köln, *Formmassen*. Gekörnte Schlacke von bis zu 6 mm Korngröße wird auf etwa 180° erhitzt, mit h. Bitumen gemischt u. die M. zu Pflaster-, Formsteinen u. dgl. verarbeitet. Zweckmäßig mischt man gesiebte Schlackenkörner von unter 2,2—4 u. 4—6 mm Größe, um Hohlräume möglichst zu vermeiden. Als Rohstoff kommt auch gesinterter Hausmüll in Betracht. (E. P. 298 159 vom 2/10. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 4/10. 1927.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. Warmbold, *Entwicklung der Herstellung und des Verbrauchs der Stickstoffdünger*. (Chem.-Ztg. 53. 3—4. 2/1. Berlin.) BEHRLE.

A. D. Kissel, *Über die Verwendung von Kohle als Düngemittel*. Die ausgeführten prakt. Verss., sowie die theoret. Überlegungen über die Wrkg. organ.-anorgan. Stoffe im Boden führen zu folgenden Ergebnissen: Huminstoffe beeinflussen die physikal.-biolog. Beschaffenheit der Bodenschicht mit Pflanzenwachstum günstig u. sind gleichzeitig ein Material, dessen Zerfallsprodd. die Quelle einer sek. Kohlenstoffernährung der Pflanze darstellen. — Der Ernteertrag wird durch sie erhöht; fehlen diese Huminstoffe oder sind sie nicht in genügendem Maße vorhanden, so können sie durch Zusatz feingemahlener Braunkohle zum Boden oder durch künstlich hergestellte Huminstoffe (aus bestimmten Kohlen) ersetzt werden. So können Braunkohle u. minderwertige Kohlen in organ.-anorgan. Düngemittel umgewandelt werden; diese können allein oder besser gleichzeitig mit anorgan. Düngemitteln benützt werden. Der letzte Weg ist empfehlenswert, da so der Pflanze alle zu ihrer Entw. nötigen Faktoren geboten werden können. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 10. 169—74. Nov. 1928.) MAUTNER.

Georges Denigès, *Schnellbestimmung des PO₄-Ions in Böden und Düngemitteln nach der Coeruleo-Molybdänmethode*. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 128 bis 130. 1928. — C. 1928. I. 3108.) HARMS.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Düngemittel*, enthaltend NH₄NO₃, Ammoniumphosphat u. gegebenenfalls ein drittes Ammoniumsalz, z. B. (NH₄)₂SO₄. Die Düngemittel werden durch Eindampfen von sie enthaltenden Lsgg. oder durch Einleiten von NH₃ in eine Mischung von HNO₃ u. H₃PO₄ oder Lsgg. von NH₄NO₃ u. H₃PO₄ oder Ammoniumphosphat in HNO₃ von solcher Konz. gewonnen, daß die sich erhitzende u. konzentrierende M. freiwillig erstarrt. (E. P. 298 196 vom 1/10. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 5/10. 1927.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Bernard W. Holman, *Kupfer im Altertum*. Die Produktion von Sn u. Bronze in Transvaal in sehr frühen Zeiten, die von einigen Forschern auf Millionen Tonnen geschätzt wird, u. die Tatsache, daß nirgends auf der Erde so große alte Schlackenhaufen vom Schmelzen von Sn u. Cu gefunden worden sind als dort, legen nahe, in Transvaal den Hauptherstellungsort für Bronze im Altertum zu suchen. (Nature 122. 998. 29/12. 1928. London, S. W. 7, Royal School of Mines.) BEHRLE.

Walter Luyken und Ernst Bierbrauer, *Untersuchungen über die technische und wirtschaftliche Leistung der Rohspataufbereitung der Eisensteingrube San Fernando*. Im Anschluß an den Hauptbericht (C. 1928. I. 1573) gibt Vf. einige Ergänzungen, insbesondere über den Cu-Geh. der Erze, die Unkostenberechnung u. die Wirtschaftlichkeit. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 361—62. Dez. 1928. Düsseldorf.) LÜDER.

Ch. Berthelot, *Die Trennung und Konzentration der Erze durch Flotation*. (Vgl. C. 1928. II. 2674.) Zu den wichtigsten Einrichtungen für die Behandlung von Erzen durch Flotation gehören Brech- u. Mahlanlagen (Kugelmühle Hardinge), Scheideanlagen zu Scheidung der größeren Teilchen von den feineren, Flotationsmaschinen (Maschinen mit horizontalem Mischer, mit vertikalem Mischer, pneumatische Anlagen, Anlagen nach dem Kaskadengrundsatz). Beschrieben werden die Verf. der Minerals Separation, nach CALLOW, EKOF. Zum ständigen u. selbsttätigen Dekantieren sind besondere Einrichtungen erforderlich, die die festen Stoffe von den fl., in denen sie

schweben, trennen u. die einerseits einen dichten Schlamm, andererseits eine klare Fl. liefern (Dorr-Maschine). Es werden einige Beispiele über die Konz. von Erzen durch Flotation gegeben. (Rev. Metallurgie 25. 496—508. Sept. 1928.) KAI PERS.

O. Dalen, *Einige Bemerkungen über die moderne Flotationspraxis in den Vereinigten Staaten*. Es werden genaue Angaben gemacht über die Verarbeitung porphy. Kupfererze in der Utah Copper Co. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 8. 138—39. 1928.) W. WOLFF.

Bureau of Mines, *Weniger fein gemahlenes Korn jetzt für die Flotation geeignet*. Während bisher für die Flotation eine Mahlung der Erze auf mindestens 65 Maschen erforderlich war, gelingt es jetzt, durch erhöhte Wirksamkeit der Flotiermittel, bereits gröberes Gut, das nur auf ca. 20 Maschen zerkleinert ist, erfolgreich zu flotieren. (Journ. Franklin Inst. 206. 708—09. Nov. 1928.) COHN.

Walter Luyken und Ernst Bierbrauer, *Gewinnung von Apatit aus Schlichabfällen durch Schwimmaufbereitung*. Bei der magnet. Aufbereitung von P-haltigen Magnetiterzen gelangt der für die Verhüttung wichtige P-Träger Apatit mit in die Abgänge. Vf. berichtet nun über Verss., den Apatit hieraus durch weitere Aufbereitung zu gewinnen, was durch ein Schwimmverf. unter Zuhilfenahme von Natriumpalmitat als Schaummittel gelingt, u. zwar konnten 75% des vorhandenen P ausgebracht werden. Der Laboratoriumsvers. wurde durch einen Großvers. bestätigt. Auch die Wirtschaftlichkeit erscheint günstig. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 355—59. Dez. 1928. Düsseldorf. Auszug: Stahl u. Eisen 48. 1775—76. 20/12. 1928.) LÜDER.

Otto Glaser, *Neuere Untersuchungsverfahren zur Erkennung des Schlackenaufbaues*. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 73—79. — C. 1928. II. 2503.) SCHULZ.

Walter Schäfer, *Ergebnisse der vergleichenden Prüfung von Schlackensteinen*. An Hochofenschlackensteinen, die nach verschiedenen Verf. hergestellt worden waren, wurde der Einfluß der Probenform auf die Druckfestigkeit untersucht, u. zwar wurden die Normprobe (die durch Zersägen gewonnenen Hälften eines Steines werden durch Zementmörtel aufeinander gemauert), herausgeschnittene Würfel u. Zylinder, der ganze u. der halbe Stein in dieser Weise verglichen. Auch die Druckrichtung u. die Probenhöhe sind von Einfluß. Auf Grund von Zahlentafeln u. Kurven wird auf die Notwendigkeit weiterer Unters. hingewiesen. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 363—66. Dez. 1928. Rheinhausen. Auszug: Stahl u. Eisen 48. 1826. 27/12. 1928.) LÜDER.

F. Stäblein, *Legierungen des Eisens mit physikalischen Besonderheiten*. An Hand einer Reihe von Beispielen zeigt Vf. in welcher Weise die phys. Eigg. von Fe, nämlich die Magnesiumisierung, Wärmeausdehnung u. der spezif. Widerstand, durch Legierungsbestandteile u. Wärmebehandlung beeinflusst werden können. Die Wrkg. der verschiedenen Zusätze ist in Kurven dargestellt. (Krupp. Monatsh. 9. 181—89. Dez. 1928. Essen.) LÜDER.

E. Piwowarsky, *Über legierten Hartguß*. Auf Grund eines amerikan. Patentes hat Vf. Verss. gemacht, durch Zusatz von Cr u. Ni zu Gußeisen hochwertigen Hartguß zu erzeugen, wie er in den U. S. A. als „Adamite“ in den Handel kommt. Die amerikan. Angaben wurden im großen u. ganzen bestätigt. (Stahl u. Eisen 48. 1826 bis 1828. 27/12. 1928. Düsseldorf.) LÜDER.

H. C. H. Carpenter, *Legierungsstähle — ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*. (Chem. News 136. 307—10. 324—26. — C. 1928. I. 1322.) WILKE.

Erich Scheil, *Neuere Untersuchungen über die Theorie der Stahlhärtung*. Die Umwandlung von Austenit in Martensit verläuft — gegen die Regel — um so schneller, je schneller die Abkühlung des Stückes erfolgt, was auf den Einfluß der bei rascherer Abkühlung vorhandenen erhöhten Spannungen zurückgeführt wird. Beim Anlassen treten 3 verschiedene Stufen auf, von denen die erste u. dritte Umwandlungen des Martensits, die zweite eine Umwandlung des Austenits sind. Die bei den Umwandlungen auftretenden physikal. Änderungen sind in Kurven wiedergegeben. — Für die Härte des Stahles ist u. a. die Kornverfeinerung von Einfluß. Zum Schluß werden die verschiedenen Härtungstheorien u. die Austenit-Martensit-Diagramme besprochen. Entscheidend dürfte hier erst die Röntgenunters. sein. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 375—88. Dez. 1928. Dortmund. Auszug: Stahl u. Eisen 48. 1776—77. 20/12. 1928.) LÜDER.

Georges Chaudron, *Die Nitrierhärtung der Stähle*. Die Theorie der Nitrierhärtung nach FRY wird erklärt u. ihre prakt. Ausführung geschildert. Nach L. GUILLET eignet sich das Nitrierhärteverf. nur für Cr-, Mo-, Al- u. Va-Sonderstähle. In diesen Stählen hat die Sprödigkeit nach dem Nitrierhärten nicht zugenommen. Die Be-

deutung des Verf. geht daraus hervor, daß nach ihm behandelte Zahnräder in Kraftwagen noch nach einem Fahrweg von 30 000 km keine Spur von Abnutzung aufwiesen, während sie sonst schon nach 4000—5000 km außer Betrieb genommen werden mußten. (La Nature 1928. II. 449—50. 15/11. 1928.) KALPERS.

W. Hessenbruch, *Unsere gegenwärtigen Kenntnisse der Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl*. Es wird über eine Arbeit von C. BENEDICKS u. H. LÖFQUIST berichtet, die zunächst den Aufbau von Schlackeneinschlüssen auf Grund von Mehrstoffdiagrammen erörtert, insbesondere der Systeme Fe-Mn-S, Fe-O, FeO-MnO, FeSiO₃-FeS, MnSiO₃-FeS. Ferner werden die physikal. Verhältnisse besprochen, die für das Auftreten der Einschlüsse von Bedeutung sind. (Stahl u. Eisen 48. 1828—29. 27/12. 1928. Düsseldorf.) LÜDER.

—, *Schwierigkeiten beim Gießen von Magnesium*. Es werden eine Reihe von Umständen erörtert, die beim Gießen von Mg-Legierungen zu beachten sind. (Metall 1929. 4. 6/1. Berlin.) LÜDER.

E. T. Panton, *Die Verwendungsarten von Aluminium für chemische Gerätschaften*. (Chem. Age 19. 510—12. 1/12. 1928.) BEHRLE.

F. P. Raschig, *Die Chemie der Cyanlaugung von Silbererzen*. Die Ansichten von SHARWOODS, HOLT, STERNER-RAINERS, COGHELL, KRÜGER, WATT, ROESSLER, HAMILTON über das Verh. von Ag in KCN-Lsgg., die Lsg. von metall. Ag, Argentit, der Rotgültigerze, der cyanverbrauchenden Stoffe u. die Fällung des Ag werden unter Angabe des Schrifttums erörtert. (Metall u. Erz 25. 525—29. Okt. 1928. Osnabrück.) KALPERS.

Friedrich Vogel, *Die elektrochemischen Verfahren der Gold- und Silberscheidung*. Vf. beschreibt die Silberelektrolysen nach MÖBIUS, BALBACH-THUM u. SIEMENS. Für die einzelnen Verf. werden die Grenzen der Fremdmetallgehh. (speziell von Cu) in den Rohsilberanoden angegeben, bei denen eine wirtschaftliche Verarbeitung noch möglich ist. — Ein hoher Goldgeh. der Rohsilberanoden hat eine starke Erhöhung der Spannung zur Folge. Außerdem geht bei Anwesenheit von Sn etwas Au zugleich mit dem Sn kolloidal in den Elektrolyten. — Es werden ferner die Elektrolysen mit Perchlorat u. mit Phenolsulfonsäure als Elektrolyten besprochen. Letztere ist speziell bei Verarbeitung von Doublématerial geeignet. (Metallbörse 18. 2553—55. 2609—11. 24/11. 1928.) COHN.

Bureau of Mines, *Gewinnung von Feingold durch Amalgamierung*. Nachdem durch chem. u. mkr. Analyse die Gehh. u. Strukturen des Erzes geprüft sind, werden die Sulfide sorgfältig getrennt. Das feingemahlene Erz läßt man dann, mit W. zu einem dünnen Brei gemischt, in dünner Schicht über stark amalgamierte versilberte Cu-Platten fließen. Das Au wird hierbei an die Amalgamoberfläche der Platten abgegeben. — Neben Sulfiden haben As u. Sb schädliche Wrkgg. sowie bas. Metalle, welche oft das Hg bzw. Amalgam zur Ablösung von den Cu-Platten bringen u. dadurch Verluste hervorrufen. Auch muß jede Spur Fett oder Öl aus dem Erzbrei ferngehalten bzw. vorher durch chem. Lösungsm. wie Alkalilaugen zerstört werden. Aus Sulfiden u. Telluriden kann nach vorhergehender Röstung das Gold, allerdings mit weniger guter Ausbeute, gewonnen werden. Der Amalgamierungsprozeß wird neuerdings meist durch die Cyanidlaugerei verdrängt. Letztere gestattet auch noch die Gewinnung der bei der Amalgamierung im Erz verbliebenen Goldreste. (Journ. Franklin Inst. 206. 543—45. Okt. 1928.) COHN.

—, *Vom Silumin*. Es wird auf die Vorteile des Silumin vor anderen Al-Legierungen in bezug auf niedriges spezif. Gewicht, hohe Korrosionsbeständigkeit u. Vergütbarkeit hingewiesen. (Metallbörse 18. 2611—12. 24/11. 1928.) COHN.

Thomas F. Russell, *Die mechanische Untersuchung der Metalle*. Eine ausführliche Einführung in dieses Gebiet. Es werden behandelt die Zug-, Druckvers., die Zugmaschinen u. Ausdehnungsmesser u. die Biegevers. (Metal Ind. [London] 32. 345 bis 348. 417—20. 537—41. 33. 221—25. 1928.) WILKE.

P. Ludwik und **R. Scheu**, *Dauerversuche mit Metallen*. An einer großen Reihe von Werkstoffen wurden zum Vergleiche die üblichen stat. u. dynam. Proben einerseits, Dauerbiegevers. andererseits vorgenommen, wobei die Schwingungsfestigkeit ermittelt wurde, u. zwar nicht nur an polierten, sondern auch an gekerbten Probe-stäben. Die wichtigsten Versuchsergebnisse, wie die von Al-Legierungen, Messing, Cu u. von Stählen, sind in Kurventafeln zusammengestellt. (Metall-Wirtschaft 8. 1—5. 4/1. Wien.) LÜDER.

A. Jaquero und **H. Mügeli**, *Änderung des ersten Elastizitätsmoduls mit der Temperatur, für Stahl, Palladium und Elinvar*. Es wurde die Änderung des YOUNG'schen Moduls mit der Temp. für Stahl bei -180° bis $+100^{\circ}$, Palladium (Legierung von Pd + 20% Cu) bei 0° bis $+80^{\circ}$ u. Elinvar bei -80° bis 100° untersucht. Das zu untersuchende Metall bildete die Spiralfeder eines Chronometers, dessen Gang bei verschiedenen Temp. bestimmt wurde. 9 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Helv. phys. Acta 1. 139—64. 1928. Neuchatel, Univ.) K. WOLF.

Joseph Loiseau, *Röntgenspektroskopie von Kupfer und einigen Messinglegierungen*. (Vgl. C. 1928. II. 1484.) Durch Unters. der Röntgenspektrogramme von Cu u. Messinglegierungen können die Walzrichtungen bestimmt werden. Bei gewalzten u. mäßig erwärmten Proben reflektieren die (100)-Ebenen. — Durch Walzen der Metalle treten starke Deformationen infolge Gleitung auf. — Die Erhitzung ruft eine Orientierung der (100)-Ebenen um eine zur gewalzten Fläche senkrechte Achse hervor u. bewirkt weiterhin auch eine Orientierung der (110) (111) (200)-Ebenen. — Mittels Lauediagrammen werden die 4 Zonen kristallinen Gleichgewichts bestimmt. — Die Methode erfordert keine sehr dünnen Metallplättchen, sondern ergibt auch bei dicken Proben sehr gute Reflektionsspektren. (Rev. Metallurgie 25. 572—84. Okt. 1928.) COHN.

F. Sauerwald, *Die Warmverformung der Metalle, ihre Kennzeichnung und ihre Beziehungen zur Kaltverformung*. Der grundsätzliche Unterschied der Kalt- u. Warmverformung besteht nicht nur in der verschiedenen Arbeitstemp., sondern vor allem in der Verfestigung u. der Krystallisation. Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet Vf. die Verformungen an Fe, Cu u. Al, Ni u. einigen Legierungen, verfolgt an Hand von Kurventafeln die Verfestigung u. die Krystallisation, ferner die Qualitätssteigerung bei Warmverformungen u. die Besonderheiten des Formänderungswiderstandes u. des Formänderungsvermögens in Abhängigkeit von der Temp. (Metall-Wirtschaft 7. 1353—58. 21/12. 1928. Breslau.) LÜDER.

Paul van Werden, *Die Rohmaterialfrage in Kaltziehereien für Eisen und Stahl*. Es wird hervorgehoben, daß für die Ziehereien eine genaue Kenntnis des Rohmaterials zur reibungslosen Betriebsführung notwendig ist. Dazu gehören die metallurg. u. physikal. Daten (C-, P-, S-Geh. u. Festigkeit), sowie die Kenntnis der äußeren Beschaffenheit des Materials wie Rost, Schuppen, Risse, Walznähte, Dimensionen, Walzgradheit. (Metallborse 18. 2556—57. 17/11. 1928.) COHN.

Alfred Nauck, *Sauerstoff-Benzol-Schweißung*. Vf. beschreibt den „Universal-Sicherheits-App.“ für O_2 -Bzl.-Schweißung mit seinen Sondereinrichtungen, den Brennstoffbehälter, den Schweiß- u. Schneidbrenner mit Düsenatz, die Zusatzapp. zwecks Verwendung zum Hart-, Weich- u. Bleilöten, sowie die Grenzen der Verwendbarkeit u. die Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu C_2H_2 -App. (Wasser u. Gas 19. 332 bis 38. 15/12. 1928.) WOLFFRAM.

—, *Herstellung festhaftender und porenfreier dichter galvanischer Verzinnungen*. Es werden eine Reihe von Vorschlägen erörtert, die galvan. Sn-Ndd. dadurch zu verbessern, daß dem Elektrolyten Zusätze von freiem Alkali, von anderen Schwermetallsalzen u. ähnliche gegeben werden. (Metall 1929. 2—4. 6/1. Berlin.) LÜDER.

J. Roudnick, *Die elektrolytischen Metallniederschläge*. Beim Verchromen von Cu erhält man einen glänzenden Nd. mit einer Stromstärke von 8—20 Amp./qdm, beim Verchromen von Fe u. Ni mit einer von 12—15 bzw. 8—13 Amp./qdm. Das Gefüge der Ndd. auf den Metallen ist ziemlich grob. Die Arbeitstemp. sind bei den verschiedenen Grundmetallen verschieden u. betragen beim Cu 35—40°, beim Fe u. Ni bis zu 55°. Auch die Konz. des Elektrolyten ist wohl zu beachten. Weiter werden besprochen die Anoden, Kathoden, der Abstand der Elektroden, der Wirkungsgrad der Verchromungsanlagen, das Verhältnis zwischen Wirkungsgrad u. Stromstärke. Der höchste Wirkungsgrad erreicht 20% u. übersteigt oft nicht 10%. 75—80% der Stromstärke werden allein für das Entweichen des H verwendet. Wesentliche Verbesserungen sind kaum zu erwarten. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 123—38. Nov. 1928. Liège, Univ.) KALPERS.

—, *Neues Metallreinigungs- und Veredelungsverfahren*. Es wird die Wrkg. eines Raffinationsmittels beschrieben, das beim Vergießen von Cu u. dessen Legierungen anzuwenden ist. (Metall 1929. 1—2. 6/1. Berlin.) LÜDER.

W. S. Patterson, *Die verschiedene Korrosion von galvanisch oder heiß metallisiertem Eisen*. Vf. hat eine Reihe von Korrosionsverss. mit galvan. u. mit feuerverzinktem Fe durchgeführt, u. zwar gegen Fl. u. Gase verschiedener Art. Beim Aufhängen im Freien u. gegen eine Lsg. von KCl ist die Feuerverzinkung widerstands-

fähiger als die galvan., während diese wiederum dem Angriffe von Säuren länger standhält. Dieses Verh. beruht auf der Dichtigkeit, aber größeren Unreinheit der im Schmelzbade erzeugten Ndd., denen ein sehr geringer Grad von Verunreinigungen, dafür aber eine gewisse Porosität des elektrolyt. Überzuges gegenübersteht. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 313—17. 2/11. 1928. London.) LÜDER.

H. G. A. von Kantzow, Halstahammar, Schweden, *Hitzebeständige Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 0,5—14% Al, bis zu 6% Co oder Co u. Ti u. gegebenenfalls bis zu 30% Cr, bis zu 12% Mn oder Cr u. Mn. (E. P. 298 408 vom 10/12. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KÜHLING.

Metall-Ges. Akt.-Ges., übert. von: **Metallb. und Metallurg. Ges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Zinkgewinnung*. ZnO oder oxyd. Zinkerze werden mit Cu, Mn o. dgl., vorzugsweise aber mit Fe auf etwa 800—900° bei Abwesenheit von Kohle oder anderen gasbildenden Reduktionsmitteln erhitzt. Zn dest. ab. Die verwendeten Mengen an Fe werden zweckmäßig so gewählt, daß Fe₂O₃ entsteht. (E. P. 298 636 vom 6/10. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 13/10. 1927.) KÜHLING.

Stanley Chemical Co., übert. von: **George E. Dalbey**, East Berlin, und **Thomas P. Hanford**, Berlin, V. St. A., *Reinigen von Metallen, besonders Blei*. Sn oder Sb enthaltendes Pb wird mit wss. Lsgg. oder in geschmolzenem Zustande mit festem Natriumantimonat oder -antimonit bzw. Natriumplumbat oder -plumbit behandelt. Das Pb bzw. Sb des Antimonats, -plumbats usw. wird durch Sb bzw. Sn ersetzt unter Entstehung von metall. Pb bzw. Sb. — As, Sb, Sn oder mehrere dieser Elemente enthaltendes Pb o. dgl. wird in geschmolzenem Zustande nacheinander mit einem Bleioxyd, wie PbO, u. Ätzalkali behandelt, wobei die genannten Elemente Arsenate, Antimonate oder Stannate bilden, die in geeigneter Weise entfernt werden. — As, Sb, Sn oder mehrere dieser Elemente enthaltendes Pb o. dgl. wird mit wss. Ätzalkali verrührt, dem oxydierende Stoffe, wie NaNO₃ oder PbO zugesetzt sind. Die Rk. verläuft wie vorher. (A. PP. 1 693 639 vom 14/1. 1927. 1 693 640 vom 4/5. 1926 u. 1 693 642 vom 14/1. 1927, ausg. 4/12. 1928.) KÜHLING.

W. G. Poetzsch, Leipzig, übert. von: **F. Lauterbach**, Lauchstadt, *Chromieren kleiner Gegenstände* auf elektrolyt. Wege. Temperatursteigerungen werden verhütet durch Umlauf des Elektrolyten, Köhlen der Anoden mittels Fil. oder sternförmige Ausbildung der Anoden. Als Elektrolytgefäß dient ein geeigneter Behälter, dem k. Elektrolyt an einer Seite zugeleitet wird, um an der anderen Seite überzulaufen oder eine gelochte Trommel, welche in den Elektrolyten eintaucht; die Anoden befinden sich im letzteren Falle innerhalb u. außerhalb der Trommel. (E. P. 298 225 vom 13/9. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 6/10. 1927.) KÜHLING.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Verzinken von Metallen*, besonders Eisen u. Stahl. Das zu schützende, gereinigte Metall wird bei gewöhnlicher Temp. mit einer Mischung von gekörntem oder pulverförmigem Zn u. einem flüchtigen Bindemittel, vorzugsweise Kollodium, überzogen, die M. getrocknet u. einige Zeit auf etwa 425° erhitzt. (F. P. 645 990 vom 21/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. A. Prior. 23/12. 1926.) KÜHLING.

International Copperclad Co., New York, *Galvanisierverfahren und Galvanisierungsanlage*, dad. gek., daß bei dem Verf., bei dem mindestens eine Anode u. Kathode sich in geschlossenem Kreislauf bewegen u. gemeinsam durch das Bad geführt werden, Anode u. Kathode zusammen auf einem Förderband befestigt sind u. während ihres Durchgangs durch das Bad in unveränderter Lage zueinander gehalten werden. — 2. Anlage zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Wagen, in dem mindestens eine Kathode u. Anode eingespannt sind, mit Isolierleisten ausgerüstet ist, auf welche Aufhängestangen für die Anode gelegt werden. — Die Anlage ist einfacher u. erfordert geringeren Kraftaufwand als bekannte ähnliche Anlagen. (D. R. P. 469 097 Kl. 48a vom 1/8. 1925, ausg. 1/12. 1928. A. Prior. 5/8. 1924.) KÜHLING.

W. H. Cole, Paris, *Rostschutz für Eisen und Stahl*. Das Verf. gemäß E. P. 289 906 (C. 1928. II. 1034) wird bei oberhalb des Kp. der verwendeten Lsg. liegenden Temp. im Druckgefäß ausgeführt. (E. P. 298 328 vom 22/8. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KÜHL.

IX. Organische Präparate.

Tower Mfg. Co., Inc., New York, übert. von: **Hamilton Merrill**, South Orange, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Reinigung von p-Nitranilin*. — Rohes p-Nitr-

anilin, aus *p*-Nitrochlorbenzol dargestellt, wird in wss. Suspension mit verd. NaOH unter Rühren auf 100° erhitzt. Hierbei gehen die Verunreinigungen, die z. B. bei der Diazotierung des *p*-Nitrilanilins zur Bldg. von Flocken u. Trübungen führen, in Lsg. Nach Abkühlen auf 40—50° wird filtriert u. mit W. nachgewaschen. — Die gleiche Wrkg. wird durch Erhitzen mit verd. NH₃ im Autoklav auf 95—100° erzielt. (A. P. 1 692 308 vom 1/7. 1925, ausg. 20/11. 1928.)

ALTPETER.

Newport Co., Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Ivan Gubelmann, Henry J. Weiland und Otto Stallmann**, South Milwaukee, V. St. A., *Reinigung von 3,4-Dichloranilin*. — Rohes Dichloranilin wird auf geeignete Weise in das Sulfat verwandelt. Das Sulfat des 3,4-Dichloranilins ist in W. nahezu unl. — Z. B. wird zu einer Lsg. von rohem *Dichloranilin*, F. 62—65°, in HCl bei 80° langsam H₂SO₄ eingerührt, nach Erkalten das abgeschiedene Sulfat des 3,4-Dichloranilins abfiltriert u. mit W. gewaschen. Die mittels NaOH freigemachte Base schm. bei 72°. (A. P. 1 663 251 vom 19/8. 1926, ausg. 20/3. 1928.)

ALTPETER.

Parke, Davis & Co., übert. von: **Edward Lyons**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Organische Quecksilberverbindungen*. Organ. Verbb. mit einer oder mehreren CO-Gruppen, wie *Succinimid*, *Phthalimid*, *Saccharin*, werden mit Quecksilbersalzen in alkal. Lsg. kondensiert. Hierbei lagert sich HgO an die CO-Gruppe an; in den entstandenen Prodd. ist je eine Valenz der O-Atome an Hg, die beiden restlichen an das C-Atom gebunden. Durch Alkali wird aus diesen Verbb. kein Hg abgespalten. Z. B. wird eine Lsg. von *Phthalimid* in verd. NaOH mit einer wss. Lsg. von *Quecksilberacetat* versetzt, u. die filtrierte Lsg. in CH₃OH oder A. bzw. eine Mischung dieser mit Ä. eingetragen. Der entstandene Nd. ist das Na-Salz des *Monomercuriphtalimids*, weißes oder schwach gelbliches Pulver, l. in W., unl. in A. — Durch Umsetzung mit einem weiteren Mol. Hg-Salz wird auch die zweite CO-Gruppe mercuriert. — Die Verbb. haben *bactericide* Wrkg. (A. P. 1 663 205 vom 12/11. 1923, ausg. 20/3. 1928.)

ALTPETER.

Charles Pfizer & Comp., Brooklyn, New York, übert. von: **Richard Pasternack**, *Herstellung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. Die bei der Darst. von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure nach der DOERNERSchen Methode eintretende Bldg. von Nebenprodd., wie *Diketopyrrolidinanil*, wird durch Änderung der Reaktionsbedingungen vermindert. Äquivalente Mengen von *Anilin*, *Benzaldehyd* u. *Brenztraubensäure* (30%_{ig} Lsg.) werden z. B. gleichzeitig in eine zur Lsg. ausreichende Menge sd. A. (95%_{ig} Lsg.) eingetragen u. die Mischung unter Druck auf 100° erhitzt. Die Ausbeuteerigerung an 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure beträgt so 20% u. mehr. (A. P. 1 690 128 vom 21/4. 1927, ausg. 6/11. 1928.)

ALTPETER.

Abbott Laboratories, Chicago, Illinois, übert. von: **George W. Raiziss und Barrett C. Fisher**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Aldehydverbindungen der Diaminoacridine*. Aromat. Aldehyde werden in wss.-alkoh. Lsg. mit Salzen des 3,6-Diamino-10-alkylacridiniumchlorid bei Ggw. von HCl kondensiert. Hierbei findet nicht, wie bei den SCHIFFSchen Basen, Abspaltung von W., sondern Addition statt, wobei die CO-Gruppe des Aldehyds in die CH(OH)-Gruppe übergeht. — Z. B. wird zu einer wss. Lsg. des 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchloridhydrochlorid eine Mischung von *Salicylaldehyd*, CH₃OH u. konz. HCl zugesetzt, geschüttelt u. mehrere Stdn. stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Kondensationsprod. als rote Krystallmasse ab. Die so erhaltenen Verbb. haben *bactericide* Wrkg. (A. P. 1 670 740 vom 25/5. 1923, ausg. 22/5. 1928.)

ALTPETER.

May und Baker Ltd., London, übert. von: **Ralph William Ewart Stickings**, Mitcham, Surrey, England, *Herstellung löslicher Salze von substituiereten Phenylarsinsäuren*. Derivv. der Phenylarsinsäure werden in wss. oder alkoh. Lsg. mit *Piperazin* vereinigt. Die entstandenen Salze sind ll. in W. u. besitzen nur geringe Toxizität. — Z. B. wird eine Suspension von 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure mit *Piperazin* versetzt u. die entstandene Lsg. in A. eingetragen, wobei das gebildete Salz sich abscheidet. In ähnlicher Weise werden in wss. oder alkoh.-wss. Lsg. die *Piperazinsalze der 4-Aminobenzol-1-arsinsäure*, *3-Acetylamin-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, *N-Phenylglycinamid-4-arsinsäure* hergestellt. (E. P. 252 099 vom 1/7. 1925, ausg. 10/6. 1926.)

ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Thomas F. Hughes, *Eine kontinuierliche Kaltbleiche von Stückwaren*. Vf. beschreibt eine Apparatur zur kontinuierlichen k. Bleiche von baumwollenen Waren im Stück. (Cotton 92. 1231—32. Okt. 1928.)

BRAUNS.

—, *Wasserstoffsperoxyd als Bleichmittel.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von FUCHS (C. 1928. II. 1941) wird die Verwendung von H₂O₂ in der Baumwollbleicherei besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 691—92. 3/10. 1928.) BRAUNS.

Otto Paul Mann, *Neue Darstellung von Titanpigmenten.* II. u. III. (I. vgl. C. 1928. II. 2406.) Forts. der Anföhrung von Auslandspatenten über Titanpigmente, Titanverb. u. deren Verwendung bei Kunstseide. Titansulfat. (Farbe u. Lack 1928. 549. 607. 21/11. 1928.) KÖNIG.

J. F. Sacher, *Über die Herstellung des Smaragdgrüns.* Schilderung der Gewinnung des Smaragd- oder Guignetgrüns (Chromoxyd tetrahydrat) aus der Kaliumbichromat-Boraxschmelze. Die genaue chem. Zus. des Smaragdgrüns ist noch umstritten hinsichtlich des Borgehalts. Das reine Guignetgrün wird in der Anstrichtechnik meist stark verschnitten. (Farbe u. Lack 1928. 569. 5/12. 1928.) KÖNIG.

H. Heller, *Die Herstellung von Bleiweiß.* Bleiweiß ist das zum Anreiben von Bleiweiß verwendbare Leinöl. Als solches dient Kaltschlagöl, mit konz. H₂SO₄ gereinigt, mit W. gründlich ausgewaschen u. zuletzt damit gekocht, im Vakuum getrocknet, mit Bleicherde entfärbt u. filtriert. (Farben-Ztg. 34. 506. 24/11. 1928.) KÖNIG.

Albert Christ, *Vergilbung der Weißanstriche. Erfahrungen aus dem Verbrauch.* Nach Ansicht des Vf. wird die Vergilbung der Weißanstriche auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden können, wenn die farbigen Anteile der Bindemittelrohstoffe ohne Möglichkeit der Rückbildg. gebleicht oder entfernt werden. (Farbe u. Lack 1928. 606. 27/12.) KÖNIG.

E. Markowicz, *Quellungserscheinungen fettsaurer Tonerden in verschiedenen Lösungsmitteln.* I. II. III. Haupttypen der Quellung der palmitinsauren Tonerde (aliph., arom., u. Terpenty). Reißen, Aufstrich, Austrocknen der Gele. Altern der Gele u. Pasten unter Luftabschluß (der Pastenzustand ist nie ein Endzustand, er geht schließlich in den des Gels über). Wiederaufquellen der Gele (alle 3 Typen sind reversibel). Quellungserscheinungen der palmitinsauren Tonerde in verschiedenen Lösungsm. u. ihre Beziehung zu den Haupttypen. Vergleichende Messungen innerhalb der Haupttypen (aliph. Pasten, arom. Gele u. Terpengele) mit Tabellen u. graph. Darst. Techn. Folgerungen; Zusammenfassung. Die als Mattierungsmittel vielfach verwendete zweifach bas. Tonerde weist in verschiedenen Lösungsm. verschiedene Quellungserscheinungen auf. In aliph. KW-stoffen entstehen undurchsichtige, weiche, streichbare Pasten; in arom. u. Cl-KW-stoffen durchsichtige elast., gallertartige, stark quellende Gele; in ungereinigtem Terpentinöl durchsichtige bis durchscheinende, wenig elast., fließende, fadenziehende Gele. Dem W. chem. nahestehende u. damit mischbare Fl., wie A., Aceton, verursachen keine Quellung. Pasten in aliph. KW-stoffen sind in verschiedenen Eigg. vom Kp. des Dispersionsmittels abhängig. Die anfänglich festen Gele in arom. KW-stoffen usw. werden im Laufe einiger Tage dünnflüssiger. Bei Terpentinölgelen hängt Quellungsart u. -stärke von Alter, Herkunft u. Reinigungsgrad des Terpentinöls ab. Schwierigkeiten bei der Mattlackfabrikation u. deren Überwindung. (Farben-Ztg. 34. 326—28. 4/11 bis 4/18. 503—05. 24/11. 1928. Taucha.) KÖNIG.

J. F. Sacher, *Zur chemisch-analytischen Bewertung der Bleimennige.* Zur Mennigeanalyse hat Vf. am geeignetsten die LUXsche Methode durch Behandlung mit Salpetersäure u. Oxalsäure, Rücktitration durch Permanganat gefunden. Es folgen nähere Angaben über die Durchführung der Analyse, sowie über deren Modifikationen. Die Ermittlung kleiner u. kleinster Eisenmengen in Mennige wird am besten colorimetr. mit Kaliumrhodanid vorgenommen. (Farbe u. Lack 1928. 547—48. 21/11. 1928. Düsseldorf.) KÖNIG.

J. J. Rowe, Wallington, Surrey, *Färben von Glas, Celluloid oder anderen durchsichtigen Stoffen.* Man überzieht die Oberfläche durch Aufspritzen einer gefärbten Lag. von Cellulosederiv., die matte Oberfläche kann durch Polieren oder durch Aufbringen einer zweiten Celluloidschicht geglättet werden. Bei der Herst. von nicht splitterndem Glas färbt man die zwischen die Glasscheiben angeordnete Celluloidschicht. (E. P. 297 699 vom 22/6. 1927, ausg. 25/10. 1928.) FRANZ.

E. Comes, Neuchâtel, Schweiz, *Farbpräparat zum Färben von Leder.* Es besteht aus einem Gemisch von Stearin oder einem anderen Fett, Terpentinöl, Fettponceau oder einem anderen Farbstoff, Bzn. oder Petroleum u. Aceton. (E. P. 298 565 vom 5/10. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 11/10. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Gustav Jantsch**, Bonn, und **Paul Wolski**, Wiesdorf, *Lichtechtes Lithopon*. Die Herst. u. das Auswaschen des Lithopons wird so geleitet, daß der fertige Farbstoff 0,02—0,5% Co enthält. (A. P. 1 693 902 vom 3/11. 1924, ausg. 4/12. 1928. D. Prior. 30/11. 1923.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

—, *Der Einfluß verschiedener Kalksorten auf die Saurezahl von Kolophonium*. Zusammenstellung der Vers.-Ergebnisse mit Austernschalen-, hydratisiertem u. frisch gelöschtem Kalk nach SZ. u. Glanz dreier Kolophoniumsorten. (Farbe u. Lack 1928. 604—05. 27/12. 1928. Nach Paint, Oil and Chem. Rev. 86 [1928]. Extrahnummer.) KÖNIG.

Ewald Pyhälä, *Die Bedeutung der Weißöle für die Lackindustrie*. Weißöle sind farblos raffinierte Öle mineral. Ursprungs. Sie unterscheiden sich von den verhältnismäßig leichtfl. Parfümerie- u. Vaselineölen durch ihre Zähfl. Sie trocknen nicht, lassen sich aber besonders chines. Holzöl, das mit Mn-Borat gekocht ist, bis zu 55% ohne, Beeinträchtigung der Trockenfähigkeit zusetzen. Diese Gemische sind in 96%ig. A. unl., also für spritfeste Lacke gut geeignet. (Farben-Ztg. 34. 783—84. 29/12. 1928. Helsinki.) KÖNIG.

M. J. Callahan, *Von der Fabrikation der Duco-Nitrocelluloselacke*. Nitrocellulose-lacke mit Butylalkohol u. -acetat neben Amylacetat u. Athylenglykoläther als Lösungsm. Einzelheiten über die Behandlung der Nitrocellulose u. über die Lösungsmm. (Farbe u. Lack 1928. 603—04. 27/12. New Jersey.) KÖNIG.

—, *Verhalten und Veränderungen von Pigmenten in Nitrocelluloselacken bei der Lagerung*. Tabellar. Aufzeichnungen der Viscositätsänderungen pigmentierter Lacke bei der Lagerung, sowie Verh. der Pigmente im fl. Lack u. im Lackfilm hinsichtlich der Farbänderung bei Lagerung bzw. Witterungseinw. (Farbe u. Lack 1928. 566—67. 5/12. 1928.) KÖNIG.

Hans Brendel, *Kurzprüfungen von Lackrohstoffen*. Einfache Prüfungen zur Klärung von Fragen über Qualitätsausfall u. Fabrikationsfehler in der Lackbranche. Auf die Notwendigkeit der Durchführung von Kontrollrkk. in Zweifelsfällen wird hingewiesen. Allgemeines (Wichtigkeit der Best. von SZ. u. VZ.), Kolophonium, Kopale Damm, Benzoe, Acaroidharz, Elemi, Mastix, Sandarak, Schellack, Asphalt; allgemeine Harzrkk. (Farben-Ztg. 34. 781—83. 29/12. 1928.) KÖNIG.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Guido Rovesti, *Destillation mittels Sonnenwärme*. Beschreibung von Verf. zur Gewinnung wohlriechender Essenzen mittels Ausnutzung der Sonnenwärme in früherer Zeit u. der jetzigen Hausindustrie. Die Prodd. sind im Handel nicht verwertbar, sondern dienen nur als Hausmittel. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 149—53. 1928.) GRIMME.

A. Quilico, *Versuche zur Entfärbung ätherischer Öle mittels ultravioletter Strahlen*. Bei Lavendelöl gelang die Entfärbung in 21 Stdn., bei Eukalyptusöl in 14 Stdn. Näheres im Original. (Riv. Ital. Essenze Profumi 10. 148. 168. 1928.) GRIMME.

M. Fölsch, *Über einige in Ungarn gewonnene ätherische Öle*. Vgl. (C. 1928. II. 2295.) Die Mitteilungen über die aus ungar. Rohmaterial, teils im Großbetriebe, teils zu Vers.-Zwecken gewonnenen äther. Öle werden fortgesetzt. *Pfefferminzöl*: Kulturbedingungen u. Ernteverhältnisse sowie die Dest.-Anordnung werden beschrieben. Ausbeute aus frischem Kraut 0,37%, aus trockenem Kraut bis zu 1,2%. D.¹⁵ 0,901—0,905; $\alpha_D = -26,38$, $n_D^{20} = 1,4605$; Gesamtmenthol 59,6%; l. in 0,5 Voll. 90%ig. A. u. 4 Voll. 70%ig. A. Wasseröl 0,036—0,056%, D.¹⁵ 0,909. *Öl von Mentha aquatica L.* (Wasserminze), Ausbeute aus lufttrockenem Kraut 0,12% Öl von starkem Poleigeruch. *Rainfarnöl*: Aus dem in kleine Stücke geschnittenem Kraut von *Tanacetum vulgare L.* wurden durch W.-Dampfdest. im Durchschnitt 0,199% Öl erhalten. D.¹⁵ 0,926; l. in 1,5 Voll. 70%ig. A. *Salbeiöl*: Aus einer Abart von *Salvia officinalis L.* wurden 0,052% rosmarinähnlich riechendes Öl erhalten, D.¹⁵ 0,926. *Muskateller Salbeiöl*: Kultur- u. Ernteverhältnisse u. Dest.-Anordnung werden beschrieben. Ausbeute aus kleingeschnittenem, getrocknetem Kraut von *Salvia sclarea L.*: 0,69% äther. Öl. Wasseröl 0,03%; Geruch u. Konstanten wichen von dem französ. Öl ab. D.¹⁵ 0,918; $\alpha_D = +4^\circ$; $n_D^{20} = 1,4603$; l. in 4 Voll. 80%ig. A.; SZ. 1,25; EZ. 21,2, EZ. nach Acetylierung 69. Die zur Anlage der Kultur verwendeten Samen dürften nicht ganz einwandfrei gewesen sein. *Schaf-*

garbenöl: Aus der wildwachsenden *Achillea Millefolium* wurden einschließlich Wasseröl 0,225% tief dunkelblaues äther. Öl gewonnen. D.¹⁵ 0,935; l. in 1 Vol. 90%ig. A. *Thymianöl*: Aus frischem wildem Kraut von *Thymus vulgaris* L. wurden 0,2% äther. Öl gewonnen. D.¹⁵ 0,916; l. in 2 Voll. 80%ig. A.; der Phenolanteil schien zum größten Teil aus *Thymol* zu bestehen. *Wacholderbeeröl*: Durch trockene Dampfdest. wurden aus den Beeren von *Juniperus communis* L. 1,41—1,52% äther. Öl gewonnen. Rect. Öl, D.¹⁵ 0,876; $\alpha_D = -7,12^\circ$; $n_D^{20} = 1,4793$; l. in 8 Voll. 90%ig. A. Aus den ausdest. Beeren konnte durch Auslaugen mit h. W. der in ihnen enthaltene Zucker, durch Vergärung des Rückstandes *Athylalkohol* erhalten werden. Das nach Vergärung von frischen Beeren u. Gewinnung des Wacholderbranntweins durch W.-Dampfdest. gewonnene äther. Öl weicht in Geruch u. Eig. von dem direkt durch W.-Dampfdest. gewonnenen erheblich ab. *Weinhefenöl*: Bei versuchsweisen W.-Dampfdestst. von größeren Mengen Weinhefe wurden 0,0172% *Weinhefenöl* u. 3,1% Alkohol gewonnen. D.¹⁵ 0,8771; $\alpha_D = 0,5^\circ$; $n_D^{20} = 1,4296$; l. in 2 Voll. 80%ig. A., SZ. 54; EZ. 208. *Wermutöl*: Aus den überird. getrockneten Teilen von *Artemisia absinthum* wurden 0,28—0,51% äther. Öl erhalten. D.¹⁵ 0,937—0,956, l. in 0,5 Voll. 90%ig. A. (Riechstoffind. 3. 181. 197—98. 217—18. 233—34. Dez. 1928.) ELLMER.

Miklós Janicsek, Beiträge zur Kenntnis von ungarischen ätherischen Ölen. VI. gibt die Konstanten einer Anzahl im Jahre 1927 aus ungar. Pflanzen destillierter u. untersuchter Öle bekannt. *Thymus vulgaris*: Ausbeute aus frischen Pflanzen 0,12%; D.¹⁵ 0,9051; $\alpha_D = -2^\circ 80'$; $n_D^{20} = 1,4922$; l. in 24 Voll. 70%ig. u. in 0,5 Voll. 90%ig. A. *Thymus serpyllum*: Ausbeute aus trockenen Pflanzen: 0,86%; D.¹⁵ 0,8944; $\alpha_D = -10,93'$; $n_D = 1,4859$; l. in 30 Voll. 80%ig. A., mit Trübung in 0,5 Voll. 90%ig. A. *Salvia officinalis*: Ausbeute aus frischen Blättern von dreijährigen Pflanzen aus deutschem Samen: 0,32%; D.¹⁵ 0,9195; $\alpha_D = +13^\circ 32'$; $n_D^{20} = 1,4631$; l. in 15 Voll. 70%ig. u. in 1 Vol. 90%ig. A. Ausbeute aus frischen Blättern von dreijährigen Pflanzen aus französ. Samen: 0,43%; D.¹⁵ 0,9165; $\alpha_D = -1,60^\circ$; $n_D^{20} = 1,4623$; l. in 19 Voll. 70%ig. u. 1 Vol. 90%ig. A. *Mentha crispata*: Ausbeute aus Pflanzen, die stark von *Puccinia Mentha* angegriffen waren: 0,03%; $n_D^{20} = 1,4793$; l. in 20 Voll. 70%ig. u. 1 Vol. 90%ig. A. *Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum*: Ausbeute aus trockenen Pflanzen: 1,35%; D.¹⁵ 0,9852; $\alpha_D = -8^\circ 39'$; $n_D^{20} = 1,4760$; l. in 3 Voll. 70%ig. A. *Lavandula vera*: Ausbeute aus frischen Pflanzen: 1,0%; D.¹⁵ 0,8885; $\alpha_D = -7^\circ 37'$; $n_D^{20} = 1,4632$, l. in 1 Vol. 70%ig. A., in jedem Verhältnis 90%ig. A. *Juniperus communis*: Ausbeute aus Früchten der ungar. Ebene: 1,3%; D.¹⁵ 0,8686; $\alpha_D = -5^\circ 61'$; $n_D^{20} = 1,4802$; l. in 10 Voll. 90%ig. A. Mittellauf des hieraus rect. Öls: D.¹⁵ 0,8565; $\alpha_D = 5^\circ 40'$; $n_D^{20} = 1,4720$; l. in 7 Voll. 90%ig. A.; Rückstandsöl: D.¹⁵ 0,9167; $\alpha_D = -45^\circ 53'$; $n_D^{20} = 1,5101$; l. in 20 Voll. 90%ig. A. Die Änderung des Drehungsvermögens bei der Rectification hängt wahrscheinlich mit der Veränderung des Pinengeh. zusammen. Ausbeute aus Früchten der ungar. Tiefebene nach der Gärung u. Entferrnung des entstandenen Wacholderbranntweins: D.¹⁵ 0,8690; $\alpha_D = -7^\circ 12'$; $n_D^{20} = 1,4673$; l. in 9 Voll. 90%ig. A. Rect. Öl (Vorlauf), D.¹⁵ 0,8575; $\alpha_D = -7^\circ 23'$; $n_D^{20} = 1,4673$; l. in 7 Voll. 90%ig. A. Rect. Öl (Mittellauf), D.¹⁵ 0,8615; $\alpha_D = -4^\circ 80'$; $n_D^{20} = 1,4738$; l. in 7 Voll. 90%ig. A. Rect. Öl (Nachlauf): D.¹⁵ 0,9098; $\alpha_D = 21^\circ 00'$; $n_D^{20} = 1,5017$; l. in 18 Voll. 90%ig. A. *Mentha piperita*: Öl aus Kraut von 5-jährigen Pflanzungen zeigte nach der Rektifikation folgende Konstanten: Vorlauf D.¹⁵ 0,8936; $\alpha_D = -13^\circ 68'$; $n_D^{20} = 1,4599$; l. in 15 Voll. 70%ig. u. in 1 Vol. 90%ig. A.; Mittellauf: D.¹⁵ 0,9020; $\alpha_D = -25^\circ 50'$; $n_D^{20} = 1,4602$; *Mentholgeh.*: 48%; l. in 20 Voll. 70%ig. u. in 1 Vol. 90%ig. A. Nachlauf: D.¹⁵ 0,9214; $\alpha_D = -49^\circ 0'$; $n_D^{20} = 1,4887$; l. in 20 Voll. 70%ig. u. in 1 Vol. 90%ig. A. Rect. Öl von entblätterten Stengeln von neben Büd s z e n t m i h a l y gepflanzter *Mentha piperita*: D.¹⁵ 0,8586; $\alpha_D = -14^\circ 41'$; $n_D^{20} = 1,4620$; *Mentholgeh.*: 42,10%; l. in 15 Voll. 70%ig. u. in 1 Vol. 90%ig. A. Rect. Öl aus der T i s c a - Gegend: D.¹⁵ 0,9079; $\alpha_D = -25^\circ 05'$; $n_D^{20} = 1,4573$; *Mentholgeh.*: 69,34%; l. in 3 Voll. 70%ig. A. u. in 0,5 Voll. 90%ig. A. Es werden zum Vergleich die in der Literatur insbesondere von GILDEMEISTER angegebenen Konstanten aufgeführt. Die beschriebenen Öle dürften gewerblichen Zwecken genügen. (Riechstoffind. 3. 211—13. Nov. 1928. Königl. Ungar. Heilpflanzenversuchsstation.) ELLMER.

Stefan Gerö, Über die Zusammensetzung des Asaronöles. VI. trägt durch eine eingehende Unters. des durch W.-Dampfdest. aus den Wurzeln von *Asarum Europaeum* aus der Umgebung von Kolozsvár gewonnenen Öles, D.²⁰ 1,055 zur Aufklärung der Zus. des Asaronöles bei. Die Ergebnisse der Unters. von A. PETERSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1057) werden dadurch nur z. T. bestätigt. VI. schließt daraus.

daß *Asarum Europeanum* unter verschiedenen Boden- u. Klimaverhältnissen äth. Öl von verschiedenerem Zus. bildet. Nachgewiesen wurden folgende Bestandteile: *Asarylaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_4$, F. 114°; (*Oxim*, F. aus A. 138°), *Asaron* (*Asarondibromid*, F. 86°), *Diasaron*, eine weiche, seidenglanzende, sehr leichte Substanz $(C_{12}H_{16}O_3)_2$ (Oxydation zu *Asaronsäure*, F. 144°; Mol.-Gew.-Best.). Letzteres unterscheidet sich von dem künstlichen Diasaron, nicht glänzende Krystalle, F. 100° durch seine Krystallform u. gibt mit diesem den Misch-F. 90—92°. Vf. ist der Ansicht, daß die dimeren Verbb., wie das *Diasaron*, in der Natur sehr verbreitet sind, aber bei der Dest. in die entsprechenden *Phenoläther* zerfallen; durch Dest. bei 0,05—0,08 mm müßten dieselben unzers. zu erhalten sein u. durch Aufklärung ihrer Konst. dürfte auch ein Einblick in die Struktur der *Sesquiterpene* gewonnen werden. In der niedrigsten Fraktion, Kp.₂₀₋₂₂ 145—154° wurde eine ätherartige Verb. der empir. Formel $C_{11}H_{18}O$, in der Fraktion Kp.₂₀₋₂₂ 155—163° ein *Sesquiterpenalkohol* in Mischung mit einem *Sesquiterpen* gefunden. (Riechstoffind. 3. 176—77. 195—96. 214—16. 232. Dez. 1928. Kolozsvár, I. Chem. Inst. d. k. u. k. FRANZ JOSEPH-UNIV.) ELLMER.

A. R. Penfold, *Die ätherischen Öle von zwei Arten von Baeckea*. *Baeckea brevifolia* (*De Candolle*) aus Faulconbridge (Blue Mountains) ergab bei der Dampfdest. 1—1,6% Ausbeute an äth. Öl. Das Destillat wurde in 2 Portionen aufgefangen, von welchen die zweite fest war (Eudesmol). Die festen Anteile machten ca. 40—45% aus. Mischungen aus aliquoten Teilen zeigten folgende Konstanten: D_{15}^{20} 0,9110 bis 0,9257; α_D^{20} = ca. -3,9°; n_D^{20} = 1,4839—1,4888; l. in 0,6 Voll. 80%ig. A.; EZ. 3,2 bis 5,4; EZ. nach Acetylierung 75—109. Bei der Analyse wurden gefunden α -Pinen (Nitroschlorid, F. unter Zers. 115°); β -Pinen (Nopinsäure, F. 127°); Cineol (Resorcinnmethode, Jodolverb., F. 112°), Eudesmol (30—45%, F. 80,5—81°; Allophanat, F. 174°). Durch Auswaschen der Eudesmolfraktion mit NaOH konnten geringe Mengen an Phenolen isoliert werden, welche mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. eine dunkelbraunrote Färbung ergaben, jedoch nicht identifiziert werden konnten. *Baeckea Linifolia* var. *Brevifolia* (MÜLLER) aus verschiedenen Gegenden von Neu-Süd-Wales (Bundanoon Monga, Wentworth Falls) ergab bei der W.-Dampfdest. 0,5—0,82% Ausbeute an äth. Öl von angenehmem Terpengeruch u. folgenden Konstanten: D_{15}^{20} 0,8917—0,9035; α_D^{20} = +7,25 bis +10,85; n_D^{20} = 1,4752—1,4791; EZ. 8,3—21,2; EZ. nach Acetylierung 44,7—60,9; l. in 4,6—5 Voll. 80%ig. A. Bei der Analyse wurden gefunden: α -Pinen (Nitroschlorid, F. unter Zers. 115°), β -Pinen (Oxydation zu *Nopinsäure*, F. 127°); *Cymol* (Oxydation zu *p-Hydroxyisopropylbenzoesäure*, F. aus A. 156—157°); *Cineol* 18% (Resorcinnmethode, Jodolverb., F. 112°, Kp. 173—176°; D_{15}^{20} 0,9287—0,930; α_D^{20} = +1°; n_D^{20} = 1,4590; E. = -3° bis -5°; *Alkohol* Kp.₁₀ 90—105°; D_{15}^{20} 0,915; α_D^{20} = +7,3°; n_D^{20} = 1,4806; *Naphthylurethan* F. 120°) wahrscheinlich ident. mit dem im Öl von *Baeckea Gunniana* var. *latifolia* aufgefundenen Alkohol. *Phenole der Tasmania-Gruppe* (Kp. 140—150°; n_D^{20} = 1,4978; dunkelrote Farbkr. mit Eisenchlorid in A.), *Isobuttersäure* u. *Isovaleriansäure* als *Estersäuren*. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 285—95. 1928.) ELLMER.

A. R. Penfold und **F. R. Morrison**, *Das Vorkommen einer Anzahl Arten von Eucalyptus Dives, wie sie durch die chemische Analyse der ätherischen Öle bestimmt wurde*. I. Die Unters. einer großen Anzahl von Ölen aus selbstgesammelten Blättern von *Eucalyptus Dives* aus verschiedenen Gegenden von Neu-Süd-Wales hat ergeben, daß auf Grund ihrer chem. Zus. außer der bisher als Typ geltenden Spezies drei verschiedene Arten angenommen werden können, die sich folgendermaßen voneinander unterscheiden: *E. Dives*, Typ: *Piperitol* 40—50%, *Phellandren* 40%; *E. Dives* var. *A.*: *Piperitol* 5—15%, *Phellandren* 60—80%; *Piperitol*; *E. Dives* var. *B.*: *Piperitol* 10 bis 20%, *Cineol* 25—50%, *Phellandren*; *E. Dives* var. *C.*: *Cineol* 45—75%, *Piperitol* unter 5%, kein oder nur sehr wenig *Phellandren*. Nur der Typ u. var. C. haben Handelsinteresse. Abb. u. Tabellen. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 54—67. 1928.) ELLMER.

A. R. Penfold, *Das ätherische Öl von Eucalytus Bakeri* (Maiden). Blätter u. Zweigenden von Bäumen aus Eidsvold (Queensland) u. Inverell (Neu-Süd-Wales) ergaben bei der W.-Dampfdest. frisch 1%, trocken 2% helles, rotgelbes Öl, das dem *E. polybractea* u. *E. cneorifolia* gewonnenen in allen physikal. Konstanten ähnlich war. D_{15}^{20} 0,9257—0,9335; α_D^{20} = -1,2° bis +1°; n_D^{20} = 1,4629—1,4642; l. in 1 Vol. 70%ig. A.; EZ. 18,6—20,5; EZ. nach Acetylierung 38,5—45,7; E. -8,5° bis -14°; *Cineolgeh.* 70—76%. Als Hauptbestandteile wurden festgestellt: *Cineol* (70—77%), *Cymol* (durch Best. des RIDEAL-WALKER-Koeffizienten gegen *B. typhosus*), *Cumin-*

aldehyd (Semicarbazon, F. 210—211°), geringe Mengen *Phellandral* (*Oxim*, F. 87—88°), *Cryptal* (Semicarbazon, F. 183°), analog den Bestandteilen von *E. polybractea* u. *E. neo-rifolia*. Als neue Bestandteile wurden gefunden: *Phloracetophenon-Dimethylester* (*Monobromderiv.*, F. 188—189°), ein *d*-*Sesquiterpenalkohol*, *Cuminol* (Oxydation zu *Cuminsäure*, F. 115—116°), *Phellandrol* u. als *Estersäuren* *Isobuttersäure*, *Isovaleriansäure* u. *Ameisensäure*. Ferner wurden nachgewiesen in geringerer Menge *Australol* (F. aus *Xylol* 62—63°, *Benzoylverb.* F. 73—74°), *d*-*α*-*Pinen* (Oxydation zu *Pinonsäure* u. Identifikation durch deren *Semicarbazon*, F. 207°). (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 179—89. 1928.) ELLMER.

A. R. Penfold und F. R. Morrison, *Die ätherischen Öle von Eucalyptus Micrantha* (*De Candolle*) und *E. Haemastoma* (*Smith*). I. *Eucalyptus Micrantha* (*De candolle*) von KURING-GAI, WATERFALL u. HILL TOP: Ausbeute bei der W.-Dampfdest. 0,62 bis 0,76%; D.¹⁵ 0,8883—0,9051; $\alpha_D^{20} = -25,5$ bis $+5^\circ$; $n_D^{20} = 1,4701$ — $1,4890$; l. in 1,2 bis 8 Voll. 80%ig. A.; EZ. 6,2—23,1; EZ. nach Acetylierung 41,9—95,2; nachgewiesene Bestandteile: *I*-*α*-*Phellandren* (Kp.₁₀ 59—60°; D.¹⁵ 0,8502; $\alpha_D^{20} = -37,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4777$; *Nitrosit*, F. 113°); *Piperitol*, *Terpineol* (?), *Capronsäure* als *Estersäure*, *d*-*α*-*Pinen*, *Cineol* (unter 10%), *Piperin* (nicht mehr als 5%), *Sesquiterpenalkohole* u. Spuren von *aromat. Aldehyden*. *Eudesmol* (nur im Öle von HILL TOP, im Gegensatz zu den Ölen aus den Küstenländern u. den aus *E. Haemastoma* gewonnenen). *Eucalyptus Haemastoma* von KURING-GAI, SUTHERLAND u. MIDDLE HARBOUR: Ausbeute bei der W.-Dampfdest. 0,25—0,5%; D.¹⁵ 0,9295—0,9571; $\alpha_D^{20} = +3,3$ bis $+16,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4861$ — $1,4957$; l. in 1—2 Voll. 70%ig. A.; EZ. 8,6—11,6; EZ. nach Acetylierung 72,5—116,9%. Nachgewiesene Bestandteile: *Eudesmol* (F. aus A. 80°), *l*-*Sesquiterpene* (*Aromadendren* u. wahrscheinlich *Eudesmen*), *d*-*α*-*Pinen* (*Nitroschlorid*, F. unter Zers. 109°), *Cineol* (10—15%, Kp.₇₃ 175—177°; *Jodolverb.*, F. 112° u. wenig *Phellandren*). Zur Unterscheidung von den Ölen von *E. Micrantha* kann der Nachweis von festem *Eudesmol* u. der negative Ausfall der *Phellandren*probe im Rohöl dienen. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 267—78. 1928.) ELLMER.

So Uchida, *Über das ätherische Öl der Blätter des „Hiba“* (*Thujaopsis dolablate*, *Sieb. et Znce*). Durch W.-Dampfdest. wurden aus den Blättern in 14,5 Stdn. 0,83% äther. Öl von frischem Geruch gewonnen. D.²⁰₁₅ 0,8857; $n_D^{27} = 1,4729$; $\alpha_D = +27,67^\circ$; SZ. 3,76; VZ. 32,68; EZ. 29,12; EZ. nach Acetylierung 113,2. Folgende Bestandteile wurden ermittelt: 0,1% *Undecylensäure*, 50% *Terpene* (*Sabinen* u. *Dipenten*), 22% *Terpenalkohole* (*Borneol*, *Sabinol*), 10% *Ester* (*Bornylacetat*, *Sabinylacetat*), ein *bicycl. Sesquiterpen* (2%), C₁₅H₂₁F. Kp. 270—280°, D.²⁵ 0,9232, $n_D^{25} = 1,4949$, ein *monocycl. Sesquiterpenalkohol* (3%), Kp. 290—300°, D.²⁵ 0,9328, $n_D^{25} = 1,5049$, M. R. 70,60, ein *tetracycl. Diterpen* (13%), C₂₀H₃₂F. Kp. 336°, D.²⁵ 0,9629, $n_D^{20} = 1,5131$, M. R. 84,92. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 121 B bis 122 B. 1928.) ELLMER.

So Uchida, *Über das ätherische Öl des Holzes „Hiba“* (*Thujaopsis dolablate*, *Sieb. et Znce*) und seinen Zusammenhang mit der Widerstandsfähigkeit des Holzes. Aus dem 27,73% W. enthaltenden Sägemehl des Holzes wurde durch W.-Dampfdest. 1,08% äther. Öl gewonnen; D.²²₁₅ 0,9574; $n_D^{22,7} = 1,5110$; $\alpha_D = -26,72^\circ$ (in 17,23%ig. Chloroformlsg.); SZ. 5,62; VZ. 17,59; EZ. 11,97. Der Hauptbestandteil ist ein tricycl., inakt. *Sesquiterpen*, C₁₅H₂₁F₁, Kp. 261—262°, D.^{22,8}₁₅ 0,9458, $\alpha_D = 0$, $n_D^{22,8} = 1,5055$, M. R. 64,09. Durch vergleichende Verss. mit u. ohne Zusatz dieses äther. Öles wurde die Einw. desselben auf holzverderbende Pilze (*Merlius lacrymans* Fr. u. *Polyporus gilvus* Schw. untersucht u. dabei festgestellt, daß das äther. Öl des *Hiba* eine Giftwrkg. gegen die holzverderbenden Pilze besitzt, u. daß daher die große Widerstandsfähigkeit des Holzes auf seinen Geh. an äther. Öl zurückzuführen ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 122 B bis 123 B. 1928.) ELLMER.

A. R. Penfold, *Das ätherische Öl des Rosenholzes*. (*Dysoxylon Fraserianum*.) Die der Unters. dienenden, aus Holz von *Chillingham* u. *Comboyne* mittels W.-Dampfdest. gewonnenen Öle waren azurblau bis dunkelblau gefärbte, viscose Prodd. mit speckähnlichem Geruch. Ausbeute 1,3—2,7% aus Holz mit 41,46% Feuchtigkeit oder 1,6—3,42 / aus luftgetrocknetem Holz mit 12% Feuchtigkeit. D.¹⁵ 0,925—0,9398; $\alpha_D^{20} = \text{ca. } -5^\circ$; $n_D^{20} = 1,5036$ — $1,5046$; unl. in 10 Voll. 90%ig. A., EZ. 2,2—10,6; EZ. nach Acetylierung 40,4—62,5; nachgewiesene Bestandteile: *Cadinen* in Mischung mit *Aromadendren* u. *Copaen* (*Hydrochloride* F. 117—118° u. 118—119°). Bei der Dehydrogenation mit S bei 180—215° wurde ein gelbbrauner KW-stoff erhalten, der mit *Pikrinsäure* ein mit *Cadalinpikrat*, F. 114—115°, ident. *Pikrat* lieferte. *Sesquiterpene* in den höheren Fraktionen (von diesen lieferte ein Teil kein festes Hydro-

chlorid, Dehydrogenation mit S bei 180—215° zu *Azulen*, Kp.₅ 140—145°; D.¹⁵ 0,9835; *Pikrat*, F. 118—119°; aus den Fraktionen Kp.₁₀ 135—141° u. höher konnte ein festes *Hydrochlorid* gewonnen werden, aus welchem sich ein *Sesquiterpen*, Kp.₁₀ 136—137°; D.¹⁵ 0,9236; $\alpha_D^{20} = \pm 0$; $n_D^{20} = 1,5063$, dem der Name *Dysoxylenen* gegeben wurde, wiedergewinnen ließ. Die blauen Anteile reicherten sich bei wiederholter Dest. in den höher sd. Fraktionen an; aus der Fraktion Kp.₁₀ 143—148° ließ sich mit *Phosphorsäure* das *Azulen* als dunkelblaue viscosa Fl. isolieren u. durch sein Pikrat F. 122° identifizieren. Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 61. 337—46. 1928.) ELLMER.

E. Takens, *Vanillin in Citronellol-Java*. (Vgl. C. 1928. II. 2199.) Aus den nach Entfernung des *Citronellols* durch Verseifung an Alkali gebundenen Anteilen von *Java-Citronellol* konnte Vf. nach Entfernung der *Carbonsäuren* durch Einleiten von CO₂ *Vanillin* ausfällen; F. 81—82°. (Riechstoffind. 3. 210. Nov. 1928.) ELLMER.

Lucien Mauge, *Jonone und künstliche Veilchenriechstoffe*. Referat über die Gewinnungsmethoden natürlicher u. künstlicher Veilchenriechstoffe. (Ind. chimique 15. 408 bis 410. 462—64. Sept. 1928.) ELLMER.

A. Rosenthal, *Jasmin, Jasmon und Jasminaldehyd*. Referat über natürliche u. künstliche *Jasmin*prodd. Dem *Jasmon* wird nach Ansicht des Vf. geruchlich zu viel Wert beigelegt. Von rein synthet. Prodd. kann der aus *Benzaldehyd* u. *Oenanthather* entstehende *Amyl-Zimtaldehyd* seines Geruches wegen (Semicarbazon, F. 121°) mit Recht als *Jasminaldehyd* bezeichnet werden. Bei der Darst. dieses kann als Nebenprod. durch Kondensation zweier Moll. *Oenanthather* der α -*Amylnonylenaldehyd* (α -*Amyl- β -Hexylacrolein*) entstehen, der einen reinen ranzigen Fettgeruch aufweist. (Riechstoffind. 3. 228—30. Dez. 1928.) ELLMER.

—, *Der künstliche Moschus*. Referat über Darst. u. Eigg. der verschiedenen Moschusarten. (Parfumerie mod. 21. 437—39. Nov. 1928.) ELLMER.

O. Gerhardt, *Die Komposition in der Parfumerie. Das natürliche Vorbild*. Die Analyse natürlicher Blütenöle gibt die beste Grundlage für die Synthese von Kompositionen, wobei man die natürlichen Bestandteile einteilen kann in Hauptbestandteile, die nicht immer die geruchlich wertvollsten zu sein brauchen, in charakterist. Bestandteile, die meist, entweder allein oder zu mehreren als sogenannte Komplexe eine geruchlich ausschlaggebende Rolle spielen u. in Bestandteile sekundärer Art, die oftmals von geruchlich untergeordneter Bedeutung nur „raumschaffend“ für die Effekte der wertvolleren Bestandteile wirken. An den Duftkomponenten des *Jasmins*, der *Rose* u. der *Orangenblüte* werden diese Überlegungen ausführlich demonstriert u. in einer Tabelle die Verteilung der Einzelbestandteile von *Cassie*, *Gardenia*, *Giroflée*, *Jasmin*, *Lavendel*, *Orangenblüte*, *Rose*, *Tuberose* u. *Ylang-Ylang* auf die 3 Klassen zusammengestellt. (Parfumerie mod. 21. 345—49. 1928.) ELLMER.

O. Gerhardt, *Das Geruchsprisma von Henning und die Darstellung der Basen*. Nach der Ansicht des Vf. hat das HENNINGSCHE Geruchsprisma nur theoret. Interesse. Zur prakt. Verwendung für den Parfümeur stellt Vf. entsprechend der OSTWALDSCHEN Farbenorgel eine Tabelle zusammen, in welcher für eine große Anzahl einzelner Geruchsindividuen die allgemeine Geruchsnote, z. T. auf Grund des HENNINGSCHEN Geruchssystems angegeben wird u. in welcher jeweils diejenigen speziellen Gerüche aufgeführt sind, für welche die betr. Körper als Hauptbestandteil, als sekundärer Bestandteil u. als charakterist. Bestandteil Verwendung finden können. In der Praxis schafft sich der Parfümeur zweckmäßigerweise zunächst sogenannte Parfümbasen, d. h. Mischungen von Einzelkörpern von bestimmtem Geruchscharakter, von denen ausgehend er durch Zusätze u. Abänderungen zu dem gewünschten Parfüm oder evtl. auch zu unerwarteten neuen Effekten gelangt. In diesen Mischungen treten durch chem. Einw. der Einzelbestandteile aufeinander oft Veränderungen auf, die in günstigem, aber auch in ungünstigem Sinne wirken können u. daher der Berücksichtigung bedürfen. Die natürlichen Mischungen wie äth. Öle oder Extraktionsprodd. sind in dieser Beziehung stabiler. Die Ausarbeitung von Rezepten unterliegt daher heute weniger mehr als früher empir., sondern vielmehr wissenschaftlicher Arbeit. (Parfumerie mod. 21. 415—23. Nov. 1928.) ELLMER.

Alfons M. Burger, *Die Kompositionsbürette. Ein praktisches Hilfsmittel für den Parfümeur*. Beschreibung eines Apparates zum Zusammenstellen von Kompositionen mit kleinen Mengen. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 563. 25/12. 1928.) ELLMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Verbesserung des Geruches von Riechstoffen unter gleichzeitigem Aufhellen ihrer Farbe*. Man unter-

wirft Riechstoffe, z. B. *Jonon* oder *Methyljonon*, einer Hydrierung, etwa mit H₂ in Ggw. eines Katalysators wie Ni-, Na-Äthylat, Al-Amalgam, Zn-Staub. Derart behandelte Riechstoffe lassen die Farbe von Seifen nicht mehr nachdunkeln u. sind deshalb für die Darst. von weißen *Seifen* besonders geeignet. Man kann auch andere Riechstoffe, z. B. *Geraniol*, in entsprechender Weise verbessern. (F. P. 643 352 vom 4/11. 1927, ausg. 15/9. 1928. D. Prior. 19/10. 1927.) ENGEROFF.

Alfred Wagner, Die Parfümerieindustrie. Nachschlagebuch f. d. Parfümeur, Chemiker, Apotheker, Drogist u. Seifenfabrikant, unter Berücks. d. gesamten Literatur u. Patente. Halle/Saale: W. Knapp 1928. (XII, 596 S.) gr. 8°. nm. M. 26.50.

XV. Gärungsgewerbe.

J. Raux, *Schwierigkeiten beim Malzen und Brauen*. II. *Das Erhitzen der Gerste*. (I. vgl. C. 1928. II. 2603.) Besprechung der Einw. von Bakterien u. Schimmelpilzen dabei. (Brewers Journ. 64. 490. 1928.) RÜHLE.

—, *Gemischte Gärung*. Erörterung ihrer Wesenheit. (Brewers Journ. 64. 493. 1928.) RÜHLE.

Wilh. Gabler, *Tetrachlorkohlenstoff als Vergällungsmittel*. Ausführungen über Nachteile von CCl₄ als Vergällungsmittel infolge der in eisernen App. auftretenden Korrosionen u. den Störungen durch die dabei auftretenden Prodd. u. infolge der Leichtigkeit, mit der man durch geeignete Dest.-Maßnahmen von CCl₄ befreite A. aus damit vergälltem A. abdest. kann. (Chem.-Ztg. 53. 10. 2/1.) BEHRLE.

A. Kreuz und C. Büchner, *Die Zusammensetzung der Moste und Weine des Jahres 1927 aus dem Weinbaugebiete der hessischen Provinz Starkenburg*. Jahresbericht über den an Ertrag u. Qualität mangelhaften Jahrgang. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 221—24. Sept. 1928. Darmstadt, Hess. Chem. Prüfungsstation.) GROSZFELD.

A. Röhling, *Moste des Jahres 1927 aus den Weinbaugebieten der Nahe, des Glans, des Rheintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn, des Rheins und Mains*. Jahresbericht über den als Fehlerlente zu bezeichnenden Jahrgang. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 225—28. Sept. 1928. Bad Kreuznach, Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

R. Meinecke, *Wichtige Eigenschaften der Saponine*. Zusammenfassende Darst. aus Anlaß des Aufsatzes von MÜLLER (C. 1928. II. 2519). (Kohlensäure u. Mineralwasser 1928. 206. 6/11.) RÜHLE.

—, *Zusammensetzung und quantitative Bestimmung der Gerstenproteine. Experimenteller Teil*. Die Verss. zur Reindarst. der einzelnen *Gerstenproteine* werden besprochen u. die Ergebnisse in Tabellen u. Schaubildern zusammengefaßt. Danach ist das *Hordein* das Hauptprotein, das während des Mälzens angegriffen wird u. beim Abbau salzlösliche Verb. gibt. Die Albuminmenge scheint auch leicht zu fallen. Vielleicht können deshalb Gersten mit mehr *Glutelin*, dem Protein, das nicht l. Stickstoff zu geben scheint, von Wert als N-Verdüner sein. Die bestehenden Verf. der Isolierung u. der Unters. der verschiedenen N-Verb. aus Gerste haben sich nicht sämtlich als zufriedenstellend erwiesen. *Hordein*, das einen ausnehmend hohen Prolingeh. hat, kann nicht zufriedenstellend durch das VAN SLYKESche Verf. analysiert werden. (Ztschr. ges. Brauwesen 51. 85—88. 91—96. 101—04. 1928.) RÜHLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Kurt Fiedler, *Gärungslose Früchteverwertung*. Vf. erörtert die Mängel u. die Nachteile, die das BAUMANNsche Verf. zur gärungslosen Früchteverwertung ohne Erhaltungsmittel noch bietet u. beschreibt ein anderes Verf., das den Anforderungen der Praxis an ein solches Verf. schon näher kommt. (Konserven-Ind. 15. 651—53. 666—68. 1/11. 1928.) RÜHLE.

Hans Valentin, *Über die Verwendbarkeit des indischen Teepilzes und seine Gewinnung in trockener Form*. Nach den Erfahrungen des Vfs. gedeiht der *ind. Teepilz* am besten in 10⁰/₀ig. Zuckerlsg. mit einem Geh. von ca. 0,5⁰/₀₀ N, S, P u. K in offenen Gefäßen bei etwa 30°. Das entstehende Getränk hat nach wenigen Tagen einen angenehmen Geschmack. Nach wenigen Wochen ist die Fl. stark essigsauer. In geschlossenen Gefäßen bildet sich in größerer Menge eine nicht flüchtige Säure, die Vf. für Milchsäure anspricht. Eine auch nach mehreren Monaten noch wirksame trockene Form des Pilzes ließ sich durch Vermischen frisch geernteter feingeschnittener Hage-

buttenfruchtschalen mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge des stark zerkleinerten Pilzes, Trocknen bei 30° u. Aufbewahren in gut verschlossenen Pergamentbeuteln erhalten. 10 g werden 1 l Nährfl. zugesetzt. Verschiedene Sorten des Teepilzes liefern flüchtige u. nichtflüchtige Säuren in wechselnden Verhältnissen u. auch andere Geschmacksstoffe. In Litauen wird frische Milch mit einem „*Allaus*“ genannten Pilz geimpft, die dann ein stark sauer schmeckendes A.-haltiges Getränk liefert. (Apoth.-Ztg. 43. 1533—36. 19/12. 1928. Königsberg i. Pr.)

HARMS.

Franz Schmidt, *Die aktuelle Reaktion bei beginnender Fleischfäulnis*. Die elektrometr. Messung der [H⁺] erwies sich als brauchbar zur Feststellung des Beginns der Fäulnis im Pferdefleisch. Für nicht mehr einwandfreies Fleisch wurde ein p_H von 6,1—6,3, für verdorbenes über 6,3 festgestellt. Die EBERSche Fäulnisprobe ergab in der Reaktionsbreite p_H = 6,1—6,3 ein negatives Resultat. Das Auftreten von NH₃-Nebeln zeigte sich erst bei Fleischproben mit einem p_H über 6,3. Bei künstlicher Beimpfung des Pferdefleisches mit Proteusbazillen geht die Alkalisierung im Fleische infolge des beschleunigten Eiweißabbaues schneller vor sich als in den Kontrollen, während die Colistämme sich verschieden verhalten. Wird das Fleisch mit hohen Dosen von Paratyphus-B- u. Gärtnerbazillen beimpft, hält die Säuerung im Gewebe infolge der zuckerspaltenden Tätigkeit dieser Bakterien ohne deutliche Eiweißzers. länger als in den Kontrollen, u. zwar bei Paratyphus-B stärker als bei Gärtner. Bei Mischflora ist eine Differenz des Rk.-Ablaufs zwischen dem mit Paratyphus- bzw. Gärtnerproben beimpften Fleisch u. den Kontrollen nicht festzustellen. Für diagnost.-bakteriolog. Zwecke eignet sich die elektrometr. Messung unter Zugrundelegung der gegebenen Vers.-Bedingungen nicht. (Arch. Hygiene 100. 377—92. 1928. Königsberg, Univ.)

FRANK.

H. Lengerich und **H. Metzner**, *Hexamethylentetramin als Konservierungsmittel für Fischpräserven*. Das Mittel wäre bei nur 15% aller in Betracht kommenden Verderbnisfälle von Wert als Erhaltungsmittel gewesen, in allen übrigen Fällen wäre es wirkungslos gewesen. Bei der handelsüblichen Lagerdauer tritt infolge Abspaltung von Formaldehyd fortschreitend eine Härtung des Fischfleisches ein, die den Genußwert der Waren herabsetzt oder ganz aufhebt. (Konserven-Ind. 15. 472. 9/8. 1928. Altona.)

RÜBLE.

L. Barthe und **E. Dufilho**, *Bestimmung des Chlors und des Natriums in der Schafsmilch*. (Vgl. C. 1928. I. 373. 1298. 2319.) Aus ihren Bestst. des Na u. Cl in der Schafsmilch schließen die Vff., daß sich die Schafsmilch in diesen beiden Punkten am meisten der Kuhmilch nähert. Es scheint also, daß die Milch der Wiederkäuer durch ihren von Anfang an bestehenden Geh. an Na eine scharf abgegrenzte Klasse für sich bildet. In den ersten Wochen der Laktation ist der Geh. ca. 200 mg/l u. erreicht dann den Mittelwert für Kuhmilch. Auch in der Schafsmilch ist stets mehr Cl vorhanden, als sich bei Umrechnung alles Na auf NaCl ergeben würde. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 131—33. 1928.)

HARMS.

William E. Thomas, Oakland (Californien), *Herstellung von Spinatkonserven und anderer chlorophyllhaltiger Gemüse* unter Erhaltung der natürlichen Farbe u. Zus. durch gelindes u. kurzes Erhitzen auf einem Wasserbade, insbesondere auf Temp., bei denen das Chlorophyll nicht zerstört wird, z. B. auf 72°. (A. P. 1 685 511 vom 27/9. 1927, ausg. 25/9. 1928.)

M. F. MÜLLER.

F. Seidel, Wien, und **A. Gianni**, Triest, übert. von: **G. Parcus**, *Sterilisierung von Milch* durch Behandlung mit elektr. Strom unterhalb 66° im Vakuum. Die Milch fließt in ca. 1 cm dicker Schicht zwischen zwei als Elektroden ausgebildeten Platten, indem gleichzeitig der Strom durch die Milch von einer Platte zur anderen geht. Die sterilisierte Milch wird auf 1° abgekühlt u. luftdicht abgefüllt. Durch die elektr. Behandlung wird gleichzeitig der Vitamingeh. der Milch erhöht. In gleicher Weise können auch andere Nährfl. u. Getränke behandelt werden. Eine Ausführungsapparatur wird beschrieben. (E. P. 294 906 vom 30/7. 1928, Auszug veröff. 26/9. 1928. Prior. 28/7. 1927.)

M. F. MÜLLER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Salmony, *Automatischer Olextraktionsapparat für kontinuierlichen Betrieb (System Simon)*. Eine Beschreibung des Olextraktionsapp. der Firma BORSIG. (Teknisk Tidskr. 58. 482—84. 29/12. 1928.)

W. WOLFF.

H. Gäbler, *Technische Betrachtungen über maschinelle Einrichtungen in der Seifenfabrikation*. In ausführlichen Darlegungen werden die auf maschinellem Gebiet erzielten Erfolge der Seifenfabrikation beschrieben u. verschiedene Hinweise für eine rationelle Fabrikation gegeben. (Seifensieder-Ztg. 55. 409—13. 418—19. 426—27. 20/12. 1928.) SCHWARZKOPF.

W. Herbig, *Über die Gesamtfettbestimmung in sulfurierten Ölen*. Die Veranlassung zu den Ausführungen des Vf. gibt eine Umfrage der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff), über obiges Thema. — Es wird darauf hingewiesen, daß für die Textilindustrie die Best. des Gesamtfettes heute nicht mehr die Bedeutung hat wie früher. Viel wichtiger ist das Netzvermögen der Textilpräparate, deren Säure-, Kalk-, Bittersalz- u. Laugebeständigkeit. Diese Eigg. sind bedingt durch die Ggw. von Sulfosäuren. Je höher deren Geh., desto wertvoller sind die sulf. Öle. Die Menge des Gesamtfettes ist dabei unwesentlich. Aus diesem Grunde spricht sich Vf. für die Beibehaltung der bisher üblichen Methode der Best. des Gesamtfettes aus, gegenüber der in Vorschlag gebrachten GRÜNSCHEN Abänderung. — Als Spaltmittel bei der Gesamtfettbest. ist nach Erfahrungen des Vf. nicht H_2SO_4 , sondern HCl zu wählen. (Seifensieder-Ztg. 55. 419—21. 13/12. 1928.) SCHWARZKOPF.

Werner Sproesser, *Absorptionsspektren und Fluorescenz von Fetten*. Erörterungen über die Möglichkeit, auf den genannten Erscheinungen den Nachweis bestimmter Fette, namentlich in *Kakaobutter*, aufzubauen (vgl. die Dissertation des Vf., Leipzig 1928). Die Absorptionsspektalanalyse ist anscheinend nicht dazu geeignet; besser dürften sich die mittels der HANAUER Lampe zu beobachtenden Fluorescenzerscheinungen auswerten lassen, namentlich, wenn sie quantitativ erfaßt werden. Das PULFRICHSche Stufenphotometer bietet hierzu vielleicht ein Hilfsmittel. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 325—27. 19/12. 1928.) HELLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sulfonierung von Fettsäuren* mittels rauchender H_2SO_4 in Ggw. von halogenierten ungesätt. KW-stoffen. — Z. B. wird *Ölsäure* in Ggw. von *Trichloräthylen* mit rauchender H_2SO_4 sulfoniert, oder auch *Ricinöl* in Ggw. von Trichloräthylen mit rauchender H_2SO_4 eventl. unter Zusatz von H_2SO_4 -Monohydrat oder $Cl-SO_2H$. (E. P. 296 999 vom 10/9. 1928, Auszug veröff. 7/11. 1928. Prior. 10/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

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

Willy Arndt, *Feuerfestmachen*. Geschichtliche Entw. des Flammenschutzes. Imprägnierung mit gel. u. unl. Substanzen u. deren Mischungen. Imprägnierungsmittel für Gewebe u. Papiere nach verschiedenen Verf. u. Patenten. Arbeiterkleidung, Gardinen, Theaterdekorationen. Ansprüche an Imprägnierung u. imprägnierte Gewebe. Vf. ist nicht der Meinung, daß die Flammenschutzmittel im Laufe der Zeit ihre Wrkg. verlieren. Betont die Schwierigkeiten bei der Anwendung der verschiedenen Mittel auf verschiedene Stoffe. (Kunststoffe 18. 245—47. 281—84. Dez. 1928. Dresden.) KÖNIG.

Constance Birtwell, Douglas Arthur Clibbens und Arthur Geake, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Einwirkung von Natriumhydroxydlösungen auf veränderte Baumwollcellulose bei gewöhnlicher Temperatur*. Obgleich keine Unters. über die Beziehungen zwischen der Löslichkeit von Baumwollcellulose in NaOH bei gewöhnlicher Temp. u. anderen analyt. Daten bekannt sind, wird die mehr oder weniger begrenzte Löslichkeit als ein analyt. Kriterium von veränderter Cellulose gebraucht. Vf. untersuchen diese Beziehungen. Das Maximum der Löslichkeit veränderter (modified) Cellulose liegt bei 15° bei 3-n. NaOH u. fällt schnell bei zu- oder abnehmender Konz. Wird jedoch die Cellulose mit einer konzentrierteren (6—10-n.) NaOH behandelt u. das Alkali dann durch Zugabe von W. verdünnt, so kann wesentlich mehr in Lsg. gebracht werden. Hier liegt das Maximum bei 15°, wenn das Material erst mit 10-n. NaOH behandelt u. dann die Konz. des Alkalis durch Zugabe von W. auf 2-n. gebracht wird. Vf. nennen diesen Prozeß die 10-n.-2-n.-Behandlung. Aus Cellulose, bei der mit 3-n. NaOH bei 15° nur 6% in Lsg. geht, lassen sich durch die 10-n.-2-n.-Behandlung 30% herauslösen. Die Löslichkeit ist im weitesten Maße von der

Temp. abhängig. Daraus geht hervor, daß die Bestat. des Gewichtsverlustes sehr von der Art u. Weise des Auswaschens abhängig ist. Für ihre Unters. benutzen Vff. die 10-n.-2-n.-Behandlung bei 15°. Für Hydrocellulose, die durch Einw. von Mineralsäuren auf gebleichte Cellulose hergestellt ist, sind die Cu-Zahlen mit der Löslichkeit ident. Bei Oxycellulosen, die mit ein u. demselben Oxydationsmittel unter gleichen Bedingungen hergestellt sind, ist die Löslichkeit von der Cu-Zahl abhängig. Bei verschiedenen Oxydationsmitteln oder bei der Einw. von gleichen Oxydationsmitteln unter verschiedenen Bedingungen, bestehen keine Beziehungen zwischen der Löslichkeit u. der Cu-Zahl. Obgleich die reduzierenden Substanzen in veränderter Baumwollcellulose sich bis zu einem gewissen Grad in Alkali lösen, so machen sie doch nicht allein den Gewichtsverlust bei der Alkalibehandlung aus, denn wird veränderte Cellulose mit $\frac{1}{4}$ -n. Alkali gekocht, so wird die Cu-Zahl = 0, während die Löslichkeit in 10-n.-2-n. NaOH bei 15° zunimmt. Zwischen der Löslichkeit von veränderter Baumwollcellulose in 10-n.-2-n. NaOH u. ihrer Fluidität in Kupferammoniaklsg. scheint eine Beziehung zu bestehen, die unabhängig ist von der Art der Veränderung u. die durch Kochen des veränderten Materials mit verd. Alkali nicht beeinflußt wird. Weiter verglichen Vff. die Cu-Zahlen der veränderten Cellulose mit den reduzierenden Eigg. ihrer alkalil. Fraktionen. Die dabei erhaltenen Zahlen nennen sie „Reduktionswert“ (reducing value). Für Hydrocellulose ist dieser fast konstant 4. Bei Oxycellulose ist er sehr von der Art der Vorbehandlung der Cellulose mit dem Oxydationsmittel abhängig u. liegt wesentlich höher (12—20). Ausgenommen sind Oxycellulosen, die mit alkalil. Hypobromitlsg. hergestellt oder die mit Alkali nachbehandelt sind. Solche Cellulosen unterscheiden sich chem. von nicht vorbehandelter Cellulose nur durch ihr Absorptionsvermögen, von Methylenblau. Die Löslichkeit ist natürlich abhängig von der Form, in der das Material vorliegt; übereinstimmende Werte werden nur bei losen Fasern erhalten u. sind weiter abhängig von der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials vor der Veränderung. So löst sich von einer Hydrocellulose, die aus nicht mercerisierter Baumwolle hergestellt ist, bei gleicher Cu-Zahl viel mehr heraus, als aus einer, die aus mercerisierter Baumwolle gewonnen ist. (Journ. Textile Inst. 19. T 349—64. Okt. 1928. British Cotton Industry Res. Assoc.) BRAUNS.

Douglas Arthur Clibbens und **Bert Pusey Ridge**, *Die Festigkeit und Fließbarkeit chemisch veränderter Baumwolle*. Die Wrkg. von HCl u. H₂SO₄ unter verschiedenen Bedingungen, von alkal. u. neutralem Hypochlorit, alkal. Hypobromit, von Dichromat in Ggw. von H₂SO₄ u. von Oxalsäure wurde untersucht. Die Dichromatbehandlung ergab geringere Festigkeitsabnahme bei zunehmender Fließbarkeit der Lsg. Wesentlich ist die mechan. Struktur des behandelten Garns. (Journ. Textile Inst. 19. T 389—404. Dez. 1928.) SÜVERN.

R. S. Kellogg, *Alle Papiererzeugung in Japan*. Kurzer geschichtlicher Überblick über die Herst. von Papier aus Maulbeerbaum in Japan. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 11. 44. 1928.) BRAUNS.

—, *Papier aus Maisstengeln*. Es werden die Arbeiten u. Erfolge der *Euro-merica Cellulose Products Corporation*, die nach dem Verf. von **DORNER** Zellstoff aus Maisstengeln herstellen, geschildert. (Zellstoff u. Papier 8. 731—32. Nov. 1928.) BRAUNS.

Pierre Delcroix, *Über die anfängliche Dispersion des Harzes vor seiner Zugabe zum Papierbrei*. Vf. bespricht die Herst. von Harzleim durch Einw. von k. NaOH-Lsg. auf Kolophonium, die Beschleunigung der Rk. durch Umlauf, den Einfluß der Laugenkonz., der Temp. u. ihre industrielle Verwendung. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 634—38. 1928.) BRAUNS.

Ogden Minton, *Die Vakuummethode des Papiertrocknens*. Es wird an Hand von Zeichnungen u. Abb. das Trocken der Papierbahn unter Anwendung von Vakuum geschildert. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 11. 57—62. 1928.) BRAUNS.

Max Mauermann, *Holländermesser aus nicht rostendem Stahl*. Vf. schildert die Mißstände, die bei Holländermessern aus gewöhnlichem oder Nickelstahl auftreten u. berichtet über die günstigen Ergebnisse, die mit Messern aus dem von den **Schöller-Bleckmann**-werken A.-G. in Ternitz u. Mürrzuschlag hergestelltem *Antirosticum-A.R.H.*-Stahl angefertigt sind. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 8. Nr. 39. 8—10. 29/9. 1928. Schöller-Bleckmann-Stahlwerke A.-G.) BRAUNS.

G. R. Wyman, *Zerstörung von Rohrleitungen in Papierfabriken*. Die Ursachen u. Mittel zur Abhilfe, besonders durch Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe, sind besprochen. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 18. 47. 1/11. 1928.) SÜVERN.

R. S. Wertheimer, *Die Fabrik in Longview entwickelt eine neue Technik des Sulfatverfahrens*. Die Arbeitsweise der Fabrik, das Abwägen des Holzes u. die geruchlose Aufarbeitung der Schwarzlauge ist beschrieben. (Chm. metallurg. Engin. 35. 596—600. Okt. 1928.)
SÜVERN.

C. K. Textor, *Probleme für alkalischen Aufschluß*. Es wird als falsch bezeichnet, lediglich nach der Festigkeit des Papiers zu urteilen. Holz sollte nach Gewicht unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit gehandelt werden. Langsam gewachsenes Holz aus nördlichen Gegenden braucht nicht das beste für Papierherst. zu sein. Ursachen von Holzschädigungen werden erörtert. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 16. 37—38. 18/10. 1928.)
SÜVERN.

Erik Hägglund, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Sulfitzellstoffkochung*. (X. vgl. C. 1928. II. 609.) Bei sonst gleichen Kochbedingungen u. genügender Zirkulation ist sowohl bei 120° als auch bei 135° Maximaltemp. die Gewinnung leicht aufschlagbarer Zellstoffe in einer Ausbeute von etwa 55% mit einem Ligningeh. von 7—8% möglich. Bei 135° verläuft zum Schluß der Aufschluß so rasch, daß es schwer ist, die Kochung so abzustellen, daß Stoffe in genannter Ausbeute erhalten werden. Bei 120° ist diese Stufe des Aufschlusses leichter zu erfassen. Der langsamere Verlauf des Aufschlusses bei niedriger Temp. gestattet einen besseren Ausgleich zwischen verbrauchter u. unverbrauchter Kochsäure. In dem Stadium der Kochung, bei dem die Bromzahlen 0,15—0,30 entsprechen, spielt der Verlauf derselben bei einer Maximaltemp. von 120° oder 135° keine Rolle, da in beiden Fällen Ausbeute u. Bromzahl der gewonnenen Stoffe einander gleich sind. Die bei 120° u. bei 135° erhaltenen Stoffe geben nach der Mahlung auf gleichen Mahlgrad Papiere mit prakt. den gleichen Festigkeitseigg. Beim Schnellkochprozeß liegen die Verhältnisse anders. Die Qualität ist schlechter u. die Ausbeute bei gleichem Aufschlußgrad um etwa 3% niedriger. Durch Erhöhung der Temp. um 10° tritt etwa eine Verdoppelung der Aufschlußgeschwindigkeit ein. Weiter wurde die Acidität, die Zucker- u. Säurebdg. studiert. Auf diese Größen hat die Temp. nur wenig Einfluß. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 689—95. 4/11. 1928. Abo, Institut für Holzchemie.)
BRAUNS.

R. Michel-Jaffard und A. Nicollet, *Beitrag zum chemischen Mechanismus des Auslaugens. Versuche über die Geschwindigkeit des Kochens von Stroh mit Atznatron*. Nach Mitteilung der Ergebnisse früherer Arbeiten berichten Vff. über eine Reihe von Kochvers. von Stroh mit NaOH zur Erforschung der physikal. Vorgänge während der Kochung. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß der Verbrauch an Alkali dem Gesetz der bimolekularen Rkk. folgt, wenn das Temp.-Maximum erreicht ist. Die Rk. ist nicht durch eine umgekehrte Rk. begrenzt. Der größte Verbrauch findet während des Füllens u. Anheizens statt u. beträgt 12—13%, ber. auf feuchtes Stroh. Es scheint, daß während dieser Periode der Verbrauch von der Diffusion abhängig ist u. daß die Prodd., welche leicht hydrolysierbare Verb. geben, sich nach u. nach vollständig lösen. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 599—612. 1928.)
BRAUNS.

W. Schmid, *Die Rolle des Schwefeltrioxyds beim Sulfitzellstoff-Kochprozeß*. Die wichtigsten Maßnahmen zur möglichsten Ausschaltung des den Kochprozeß ungünstig beeinflussenden SO₂ werden besprochen. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 8. Nr. 41. 1—3. Nr. 42. 1—3. 20/10. 1928.)
BRAUNS.

Umberto Pomilio, *Herstellung von Cellulose aus landwirtschaftlichen Nebenprodukten nach dem Chlorverfahren*. Angaben über die Verarbeitung von Stroh verschiedener Herkunft u. Maiskolben. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 18. 48—51. 1/11. 1928.)
SÜVERN.

Harry E. Weston, *Zellstoffgewinnung aus Stroh. Die Papierzellstoffherzeugung der Cornstalks Products Co. in ihrer neuen Anlage in Illinois*. Es wird die Gewinnung von Zellstoff aus Stroh nach dem Verf. von DORNER u. an Hand zahlreicher Bilder die Einrichtungen der Anlagen der Cornstalks Products Co. beschrieben. (Paper Ind. 10. 1171—74. Okt. 1928.)
BRAUNS.

Reifegerste, *Dämpfstroh*. (Vgl. C. 1928. II. 2203.) Die Umstellung einer Gelbstrohanlage in eine Braunstrohanlage wird besprochen. (Wchbl. Papierfabr. 59. 1241—43. 3/11. 1928.)
BRAUNS.

Umberto Pomilio, *Der Halbzellstoff aus Stroh als Ersatz für Zellstoff und Holzschliff*. Vf. schildert die wirtschaftliche Bedeutung der Zellstoffgewinnung aus Stroh, die Herst. eines Halbstoffes mit Hilfe von Chlor u. den Ersatz von Zellstoff durch einen Halbstoff aus Stroh. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 639—61. 1928.)
BRAUNS.

C. C. Heritage, C. E. Curran, W. H. Monsson und G. H. Chidester, Der Halbsulfitprozeß. I. Vorläufige Mitteilung. Vff. beschreiben einige vorläufige Verss. zur Herst. eines Halbstoffes nach dem Sulfitverf., indem sie die Holzspäne nur eben weich kochen. Aus den Verss. geht hervor, daß sich nach diesem Verf. in guter Ausbeute (25—50% mehr als bei dem gewöhnlichen Verf.) ein Stoff erzeugen läßt, der für Zeitungspapier u. andere gewöhnliche Papiere geeignet ist. Weitere Vorteile liegen in der Ersparnis von Zeit u. in dem Fortfall der Sortierung. (Paper Ind. 10. 1197 bis 1199. P per Trade Journ. 87. Nr. 17. 129—30. Okt. 1928.) BRAUNS.

Earl R. Schafer und Clifford E. Peterson, Verarbeitung von Flachstroh. V. Stoffbereitung nach dem Chlorierungsverfahren. (Vgl. C. 1928. I. 1921.) Beim Arbeiten in halbtchn. Maßstabe konnte brauchbares Papier nicht erhalten werden, der Zusatz mittels Cl₂ bereiteten Stoffs zu hochwertigem Papier erscheint möglich. Wesentlich ist billige elektr. Kraft. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 16. 41—46. 18/10. 1928.) SÜVERN.

Fritz Hoyer, Torf als Papierrohstoff. Es wird als fraglich bezeichnet, ob die Gewinnung der Torffasern u. die Verarbeitung zu Papier oder Pappen so vorteilhaft durchzuführen sein wird, daß sie bei der immerhin bestehenden Minderwertigkeit des Erzeugnisses wirtschaftlich u. wettbewerbsfähig bleibt. Die Torfgewinnung ist auch bei Verwendung neuzeitlicher Maschinen nicht so billig, wie oft angenommen wird. Aus Torfmoos hergestellte Faser dürfte sich als Zusatz zu anderen Faserstoffen der Papierindustrie auch in größeren Mengen eignen. (Kunststoffe 18. 255—59. Nov. 1928.) SÜVERN.

Wilh. A. Dyes, Celanese-, Rhodiaseta-, Aceta- und einige andere Acetatseiden-Erzeugungs- und Behandlungs-Patente. Auszüge aus in- u. ausländischen Patentschriften. (Kunstseide 10. 441—45. 484—90. Nov. Dez. 1928.) SÜVERN.

L. Clément und C. Rivière, Die Benzylcellulose und ihre Verwendung. Vff. schildern die Herst. von Celluloseäthern durch Einw. von Benzylchlorid auf Alkali-cellulose, die Eigg. der Benzylcellulose, die Herst. von Filmen, Lacken, plast. Massen u. Kunstseide aus Benzylcellulose. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 670—72. 1928.) BRAUNS.

Säureschutz-Gesellschaft, Einfluß von Metallsalzen auf die Reißfestigkeit der Kunstseide. Zur Vermeidung der Schwächung von Kunstseidefasern durch aus Metallteilen der Apparatur in Lsg. gehende Metallverbb. (vgl. EGGERT, C. 1928. II. 2420) wird das Konstruktionsmaterial „Haveg“ empfohlen. (Chem.-Ztg. 53. 10. 2/1. Berlin-Altglienicke.) BEHRLE.

J.-H. Brégeat, Die Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln bei der Herstellung von künstlichen Fasern. Die Wichtigkeit der Wiedergewinnung der Lösungsmm. bei den verschiedenen Arten der Kunstseideerzeugung u. die dazu erforderlichen App. werden geschildert. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 687—96. 1928.) BRAUNS.

Constance Birtwell und Bert P. Ridge, Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Bestimmung der Cellulose durch Oxydation mit Chromsäure. Es werden die gasvolumetr. u. die titrimetr. Methoden zur quantitativen Best. von Cellulose überprüft. Die gasvolumetr. kann ohne Gefahr gebraucht werden, wenn dafür gesorgt ist, daß während des ganzen Verlaufs der Rk. ein Überschuß an Chromsäure vorhanden ist. Bei der titrimetr. Methode soll nicht mehr als 1 Vol. H₂SO₄ auf 1 Vol. wss. Lsg. kommen. Zur Best. der Cellulose in Kupferammoniaklsgg. werden 10 ccm der Lsg. zur Entfernung des NH₃ gekocht, mit 2-n. H₂SO₄ angesäuert u. wieder zur Entfernung von salpetriger Säure gekocht. Dann werden 20 ccm n. K₂Cr₂O₇-Lsg. u. 10 ccm konz. H₂SO₄ zugefügt, 1/2 Stde. am Rückfluß gekocht, abgekühlt, auf 100 ccm verdünnt u. ein aliquoter Teil mit 1/10-n. Ferroammoniumsulfatlsg. titriert (1 ccm n. K₂Cr₂O₇-Lsg. entspricht 0,00675 g C₆H₁₀O₅). Weiter wird die Analyse von alkal. Lsgg. von vorhandener Cellulose u. die Best. des Gewichtsverlustes, den veränderte Cellulose beim Kochen mit Alkali erleidet, durch Titration beschrieben. (Journ. Textile Inst. 19. T 341—48. Okt. 1928.) BRAUNS.

Koehler und Marquayrol, Die Kupferzahlen von Baumwolle. Eine Ausführung der Best. ist beschrieben. Für Baumwolle, welche nicht zu stark mit Laugen oder Bleichmitteln behandelt worden ist, liegen die Cu-Zahlen unter 0,2, prakt. kann man 0,3 setzen. Nach unseren jetzigen Kenntnissen besteht keine Beziehung zwischen den Cu-Zahlen einer Baumwolle u. der Stabilität nach der Nitrierung. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 10. 349—51. 15/12. 1928.) SÜVERN.

S. G. Barker und G. R. Stanbury, Eine photoelektrische Methode zum Messen der Gleichmäßigkeit von Garn. Benutzt wird eine evakuierte Glasbirne, welche mit

inertem Gas von niedrigem Druck gefüllt ist. Ein Teil der Innenseite ist mit einer akt. Alkalimetallage überzogen, die die Kathode bildet, ein eingeschmolzener Pt-Draht bildet die Verb. mit der Außenseite. Die Birne enthält eine zweite Elektrode, die Anode, läßt man durch die Zelle ein geeignetes Potential gehen, so findet Ionisation statt u. ein photoelektr. Strom entsteht. Bringt man die Zelle unter einem belichteten Schlitz an, über den man das zu prüfende Garn zieht, so verändert sich der photoelektr. Strom entsprechend den Lichtmengen, die von den verschiedenen Garnstücken zurückgehalten werden. Der App. ist abgebildet, das Arbeiten damit näher beschrieben. (Journ. Textile Inst. 19. T 405—14. Dez. 1928.) SÜVERN.

R. H. Doughty, *Undurchsichtigkeitsbestimmung mit dem Ives-Tint-Photometer*. Die Bedingungen für das richtige Arbeiten mit dem App. werden besprochen. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 19. 66—69. 8/11. 1928.) SÜVERN.

Fallot, *Untersuchungen über die Fluoreszenz von Papieren*. Vf. bespricht die Unters. von Holzextrakten, Fasern u. Papieren verschiedener Herkunft mit ultravioletten Strahlen. Er kommt zu dem Ergebnis, daß diese nicht zur Ermittlung der Zus. von Papieren gebraucht werden können, dagegen können sie vielleicht bei gefärbten Papieren wichtige Dienste leisten. (Chim. et Ind. 19. Sond.-Nr. 596—98. 1928.) BRAUNS.

Gustave A. Sticht, *Bestimmung des Überzugs an mit Casein überzogenem Papier*. Man wägt ein Stück des Papiers von 5 × 5 Zoll Größe, zerreißt es fein, gibt es in einen Erlenmeyer von etwa 200—300 ccm Inhalt u. fügt etwa 50 ccm W. u. 5—10 ccm NH₃ hinzu. Dann schüttelt man, bis das Papier fast gänzlich aufgelöst ist. Die Pülpe gibt man durch ein engmaschiges Metalldrahtgewebe, wäscht mit W. unter Ausquetschen nach u. gibt das Filtrat wiederholt (gewöhnlich genügen 4-mal) auf das Filter, bis die Pülpe genügend ausgezogen ist. Dann quetscht man den Filterinhalt gut aus, läßt an der Luft trocknen u. wägt. Das milchige Filtrat dampft man zur Trockne, trocknet kurz bei 100° u. wägt; man erhält damit das angenäherte Gewicht des Überzugs. Der Unterschied zwischen dem Gewicht des verwendeten Papiers u. der getrockneten Pülpe soll etwa dem Gewicht des Überzugs entsprechen. Sollte der Überzug gelegentlich mit NH₃ nicht leicht abgenommen werden, so nimmt man 50 ccm 1/10-n. NaOH, die man dann mit 1/10-n. HCl neutralisiert u. als NaCl vom Trockengewicht abzieht. (Chemist-Analyst 17. Nr. 4. 7. 1/10. 1928. Saugerties [N. Y.]) RÜHLE.

W. F. Moore, *Bronzestabmühlen zur Prüfung der Festigkeit von Holzstoff*. Bronze wird als vorteilhafter bezeichnet als Porzellan, bei Bronze bleiben die Aschwerte gleich, bei Porzellan steigen sie, je länger die Behandlung dauert. Auch Stahl ist geeignet, besonders wird rostfreier Stahl empfohlen. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 21. 59—60. 22/11. 1928.) SÜVERN.

L.-G. Lawrie, *Mikroskopische Untersuchung der Kunstseidfasern*. (Rev. gén. Colloides 6. 252—57. Nov. 1928.) KRÜGER.

Otto Alden, *Unterscheidung der Kunstseidenarten in der Praxis*. Es fehlt ein Mittel zum Auseinanderhalten von Viscose- u. Cu-Seide. Auch die Feststellung der Schlichte wird als wichtig bezeichnet. (Kunstseide 10. 497—98. Dez. 1928.) SÜVERN.

M. Waddell und H. C. Watson, Belfast, *Fasern oder Garn aus ungerösteten Flachspflanzen*. Die Stempel werden getrocknet, um die Gummisubstanzen zu härten u. die Holzigen Anteile u. Samenkugeln trocken u. brüchig zu machen, u. in Stücke zerkleinert, um weiter verarbeitet zu werden. Die erhaltenen Fasern werden gezwirnt. (E. P. 299 519 vom 29/7. 1927, ausg. 22/11. 1928.) KAUSCH.

Vickers Ltd. und O. D. Lucas, Westminster, *Seidenähnlichmachen von Flachs oder ähnlichen Fasern*. Man behandelt Flachs nach der Röste mit einem Celluloselösungsm. von solcher Stärke, daß ein Lösen oder Gelatinieren der Faser nicht erfolgt. Als Lösungsm. verwendet man Kupferoxydammoniaklg., ZnCl₂-Lsg. usw. Man kocht gerösteten Flachs 1 Stde. mit 5%_{ig}. Lauge, wäscht durch Kochen mit 1%_{ig}. NaOH Lsg. unter Zusatz von sulfoniertem Ricinusöl, hierauf legt man den Flachs 5—10 Min. in eine Kupferoxydammoniaklg. (E. P. 298 178 vom 5/7. 1927, ausg. 1/11. 1928.) FRANZ.

Martha Auguste Schweizer, Hinterzarten, Schweiz, *Veredelung von Baumwolle und Flachs* durch Behandlung mit Alkalilauge u. sodann mit oxyd. wirkenden Mitteln, 1. dad. gek., daß die in bekannter Weise aufgeschlossenen Fasern zunächst einer kurzen Vorbehandlung mit h. Alkalilauge u. sodann einer kurzen Nachbehandlung mit oxyd. wirkenden Mitteln in k. angesäuertem Bade, insbesondere mit HClO unterzogen werden.

— 2. dad. gek., daß einzelne Verf.-Maßnahmen unter Quetschwalzendruck ausgeführt werden. (D. R. P. 468 974 Kl. 29b vom 2/3. 1922, ausg. 29/11. 1928.) KAUSCH.

C. A. E. Leech und D. Leech, Carshalton, Surrey, *Dachpappe*. Zur Verstärkung der Dachpappe verwendet man eine Einlage aus Baumwolle, die in den noch weichen Papierbrei eingelegt wird. (E. P. 298 862 vom 29/3. 1928, ausg. 8/11. 1928.) FRANZ.

Ellis-Foster Co., übert. von: Carleton Ellis, New Jersey, *Herstellung von plastischen Massen oder von gestreiften, farbigen und durchsichtigen Pappen* aus zahlreichen Papierlagen, die mit einem Kunstharz, wie Harnstoff-Formaldehydharzen, denen event. Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid u. Phenol zugesetzt sind, ferner Aceton-Formaldehydharz etc., imprägniert wurden. Die Papierlagen werden bei höherer Temp. zusammengepreßt u. das Kunstharz durch noch höheres u. längeres Erhitzen gehärtet. Der erhaltene Preßblock wird dann in schmale Streifen zerschnitten, die für sich wieder gepreßt werden. Durch Imprägnieren der Papierbahnen mit verschiedenen gefärbten Kunstharzen werden mannigfach streifenartig gefärbte Prodd. erhalten. — Zu 30 Teilen Harnstoff in 120 Teilen wss. CH₂O-Lsg. werden 3 Teile Phthalsäureanhydrid zugesetzt u. die M. allmählich unter Rückfluß auf 80—90° erwärmt, wobei eine sirupöse Harzmasse gewonnen wird, die zum Imprägnieren des Papiers dient. — In gleicher Weise wird ein Harzsirup aus 75 Teilen Harnstoff, 325 Teilen CH₂O-Lsg., 25 Teilen Phenol u. 10 Teilen Phthalsäureanhydrid hergestellt — oder aus 30 Teilen Aceton, 225 Teilen 40%ig. CH₂O-Lsg. u. 26 Teilen 50%ig. Natronlauge. Das aus der wss. Lsg. abgeschiedene Aceton-Formaldehydharz wird in A. gel. zu einer 30%ig. alkoh. Lsg. (A. P. 1 685 355 vom 25/10. 1924, ausg. 25/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George A. Richter, Berlin, New-Hampshire, *Calciumbisulfatkochlauge*. Man läßt eine Suspension von fein zerteiletem Kalkstein in W. mit SO₂ in Berührung kommen u. im Gegenstrom dazu durch eine M. von Kalksteinstücken fließen. (A. P. 1 694 231 vom 23/4. 1925, ausg. 4/12. 1928.) KAUSCH.

Brown Co., übert. von: George A. Richter und Milton O. Schur, Berlin (New-Hampshire), *Rationelle Wiederverwendung von Zellstoffwaschwässern*, insbesondere für gebleichten Zellstoff. Der hochgebleichte Zellstoff wird mit reinem W. gewaschen, die abfließende Waschfl. wird dann zum Waschen des vorgebleichten Zellstoffs u. nach dem Abtrennen zum Waschen des Zellstoffs nach dem Kochen verwendet. Dabei findet gleichzeitig eine Ausnützung der in die Waschfl. gegangenen Bleichchemikalien, wie Cl₂, HOCl etc., statt. Es wird eine Ausführungsapparatur beschrieben. (A. P. 1 683 262 vom 19/4. 1927, ausg. 4/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George A. Richter, Berlin (Hampshire), *Wiedergewinnung von schwefliger Säure aus den Abgasen und Dämpfen von Sulfitzellstoffkochen*. Die nach beendeter Kochung abgeblasenen Dämpfe werden durch mehrere Rieseltürme geleitet, in denen die verd. wss. SO₂-Lsg. mehrfach als Rieselfl. verwendet wird. Die angereicherte SO₂-Lsg. wird zur Herst. von frischer Kochfl. verwendet. Es wird eine Ausführungsform der Apparatur beschrieben. (A. P. 1 683 628 vom 1/3. 1925, ausg. 11/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ändern der physikalischen Eigenschaften regenerierter Cellulose*. Um das Färben von Cellulosehydrat, dessen Quellungsvermögen vermindert worden ist, zu erleichtern, führt man die Behandlung mit den das Quellungsvermögen herabsetzenden Stoffen in Ggw. von indifferenten wasserlöslichen Salzen aus. Man behandelt Kunstseide aus regenerierter Cellulose mit einer wss. Lsg. von CH₂O, Harnstoff u. NH₃, die mit 2,3% NaCl versetzt ist, nach dem Trocknen kann das Salz wieder ausgewaschen werden. (E. P. 298 491 vom 8/10. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 6/10. 1927.) FRANZ.

James William Bulmer, Cullingworth, Yorkshire, *Herstellung von Celluloseacetat*. Die Hydrolyse des Celluloseacetats erfolgt in zwei Stufen, zuerst setzt man dem Acetylierungsgemisch so viel W. zu, daß eine milde Verseifung eintritt u. behandelt dann das gefällte Celluloseacetat mit verd. Säuren, bis der gewünschte Grad der Hydrolyse erreicht ist. (E. P. 298 819 vom 2/1. 1928, ausg. 8/11. 1928.) FRANZ.

James William Bulmer, Cullingworth, England, *Herstellung von Celluloseacetat*. Man vermischt Cellulose mit einer beim Abkühlen krystallisierenden Essigsäure, kühlt dann auf 0° bis zur Krystallisation der Essigsäure; hierauf wird in der üblichen Weise acetyliert. Man erhält ein sehr gleichmäßiges Prod. (A. P. 1 692 622 vom 15/2. 1928, ausg. 20/11. 1928. E. Prior. 2/1. 1928.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und J. Bower, Spondon bei Derby, *Apparat zur Herstellung von Kunstseide u. dgl.* Um Verluste an Spinnlsg. zu vermeiden, wenn

eine Düse o. dgl. bei einer Spinnapparatur ausgewechselt wird, ist mit jeder Spinddüse ein Ventil verbunden, das geschlossen wird, wenn die Düse ausgewechselt wird. (E. P. 299 405 vom 26/7. 1927, ausg. 22/11. 1928.) KAUSCH.

Wolff & Co., Walsrode, und **R. Weingand**, Bomlitz, *Ändern der physikalischen Eigenschaften von Gebilden aus koagulierter Cellulose*. Man befreit die aus Celluloselg. gewonnenen Cellulosefilme, -fäden von Hemicellulose, Holzgummi usw. durch Behandeln mit Alkalilauge; um eine nachträgliche Bldg. von Hemicellulose zu vermeiden, behandelt man die Filme mit Salzsgg. oder A. Nach dem Waschen können die Filme mit verd. Säuren neutralisiert werden. Die so behandelten Filme können als Unterlage für lichtempfindliche Schichten dienen. (E. P. 298 609 vom 6/10. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 12/10. 1927.) FRANZ.

Wolff & Co., Walsrode, und **R. Weingand**, Bomlitz, Deutschland, *Filme und Folien*. Zur Herst. der Filme verwendet man eine fl. Mischung aus einem Plastifizierungsmittel, Glycerin, Glykol u. dem Kondensationsprod. aus einem Aldehyd u. Harnstoff oder seinen Derivv.; man läßt auf der Unterlage erhart. (E. P. 298 631 vom 25/9. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 14/10. 1927.) FRANZ.

Berliner Celluloid-Verwertung G. m. b. H., Berlin, *Entfärbung angefarbter Filme, Filmabfälle und Celluloidstreifen*, dad. gek., daß man die von einer gegebenenfalls vorhandenen photograph. Schicht vorher befreiten Filme in einem Bad von Permanganatlg. u. HCl mit oder ohne Chlorate behandelt. — Das Verf. liefert vollkommen klare, durchsichtige Erzeugnisse. (D. R. P. 469 888 Kl. 57b vom 4/8. 1927, ausg. 17/12. 1928.) KÜHLING.

Wolff & Co., Walsrode, und **R. Weingand**, Bomlitz, Deutschland, *Herabsetzung der wasserabsorbierenden Eigenschaften von Filmen, Fäden usw. aus Cellulose oder Celluloseäthern*. Man behandelt Cellulosefilme aus Kupferoxydammoniakcelluloselg. oder Viscose mit organ. Fl., wie Essig- oder Ameisensäure mit oder ohne Zusatz eines mit W. nicht mischbaren Weichmachungsmittels u. überzieht dann mit einer Kollodium- oder Celluloseacetatlg. Man tränkt eine Folie aus Cellulose in Eg., verdampft den Überschuß bei erhöhter Temp. u. überzieht mit einer Nitrocelluloselg. Man geht mit Viscoseseide durch Ameisensäure, in der ein mit W. nicht mischbares Weichmachungsmittel gel. ist. Eine Platte aus regenerierter Cellulose aus Kupferoxydammoniaklg. wird mit einer Lsg. Diamylphthalat in Ameisensäure behandelt, die Säure verdunstet u. mit einer Diamylphthalat enthaltenden Kollodiumlg. überzogen. (E. P. 298 605 vom 25/9. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 12/10. 1927.) FRANZ.

John Strother Miller, jr., Rayway, New Jersey, V. St. A., *Kunstleder*. Man tränkt das Gewebe mit Bitumen, preßt einen künstlichen Ledernarben ein u. überzieht mit einem Pyroxylinlack. (E. P. 297 916 vom 2/8. 1927, ausg. 25/10. 1928. F. P. 639 237 vom 9/8. 1927, ausg. 16/6. 1928.) FRANZ.

Adalbert Zsigmondy, Deutschland, *Herstellung von Gegenständen aus Casein*. Man schneidet aus der ungehärteten Caseinmasse den rohen Formling u. stellt hieraus den Gegenstand durch Pressen unter sehr hohem Druck (400—500 Atm.) bei 90—100° her. (E. P. 298 815 vom 22/12. 1927, ausg. 8/11. 1928. F. P. 645 989 vom 21/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. A. Prior. 23/12. 1926.) FRANZ.

H. Oexmann, Berlin-Lichterfelde, *Färben von Horn*. Zur Erhöhung der Haltbarkeit der Färbungen setzt man den Farbstoffen CH₂O zu oder behandelt das Horn damit. (E. P. 298 946 vom 15/10. 1928, Auszug veröff. 12/10. 1928. Prior. 17/10. 1927.) FRANZ.

H. Laffon, Paris, *Schallplatten*. Die Grundplatte aus Celluloseester, einem Plastifizierungsmittel, wie Harzsäureester, Phthalsäureäthyläther, Triphenylphosphat usw. u. Kondensationsprodd. aus Furfurol, Naphthol, Pech mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen wird auf beiden Seiten mit einem Celluloseesterlack, der mit Füllstoffen oder Farbstoffen vermischt sein kann, überzogen. Die Lautzeichen können vor dem Überziehen mit dem farblosen Lack eingepreßt werden. (E. P. 298 434 vom 16/2. 1928, ausg. 1/11. 1928.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

J. R. Homer, *Die richtige Zerkleinerung der Kohle zur Brikettfabrikation*. Ein wichtiges wirtschaftliches Problem ist die Zermahlung oder Zerkleinerung der Kohle derart, daß einwandfreie Briketts mit dem geringst möglichen Zusatz von Bindemitteln entstehen. Vf. hat die Eigg. verschiedener Mischungen untersucht u. gibt die Resultate,

an Diagrammen erläutert, wieder. Sehr widerstandsfähige Briketts sollen z. B. bei Verwendung von 8 $\frac{0}{10}$ Pech u. etwa ebensoviel Kohleteilchen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{32}$ Zoll u. 30 bis 40 $\frac{0}{10}$ von $\frac{1}{32}$ Zoll abwärts erzielt werden. (Iron Coals Trade Rev. 117. 623—24. 26/10. 1928.)

NAPHTALI.

Ronald Holroyd und **Richard Vernon Wheeler**, *Studien über die Zusammensetzung der Kohle. Ölliefernde Bestandteile*. Vff. haben eine Anzahl von Kohlen, die schon mittels Lösungsm. usw. untersucht waren, der langsamen Dest. im Vakuum unterworfen u. berichten hier eingehend über Glanzkohle (Gemisch von Vitrain u. Clarain) aus dem „Wigan Six Foot“-Flöz. Es ergab sich 1. daß KW-stoffe u. Harze, die mit organ. Lösungsm. aus der Kohle extrahierbar sind, auch einen großen Teil der bei Dest. erhaltenen Öle liefern, KW-stoffe unverändert u. quantitativ, Harze zum Teil dest. u. zum Teil zers. 2. Die Kohle hat einen bestimmten Zers.-Punkt, der durch Änderung der experimentellen Bedingungen nicht merklich verändert wird, u. bei Wigan Six Foot-Kohle bei 318° liegt. Charakterist. Prodd. der Zers., d. h. der Huminstandteile sind W. u. phenol. Verbb. Unmittelbar nach Überschreitung des Zers.-Punktes ist der Charakter der Kohle — Verh. gegen Lösungsm., Backfähigkeit, Reaktionsfähigkeit — merklich verändert. — Experimentelle Belege mit Tabellen u. Diagrammen. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2669—77. Okt. Sheffield, Safety in Mines Resarch Laboratories.)

NAPHTALI.

Oscar Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Reinigung von Leucht-, Koksofen-, Generator- usw. -Gas*. Kurze Beschreibung der 1928 neu erteilten einschlägigen deutschen Patente. (Wasser u. Gas 19. 403—08. 1/1.) WOLFFRAM.

M. Pignot, *Kompression von Leuchtgas. Vorteile der Aufspeicherung unter hohen Drucken*. Vf. erörtert zunächst theoret. die Zündgrenzen brennbarer Gasgemische unter bestimmten Verhältnissen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Zündung, den Einfluß des Druckes auf die Zündgrenzen sowie des Druckes u. der Temp. speziell auf Stadtgas u. schildert dann eingehend die Ergebnisse eigener Verss. in dieser Richtung, Apparat, Einfluß des Rohrdurchmessers usw. Schlußfolgerungen: Stadtgas kann gefahrlos auf 150 oder 200 kg komprimiert u. in Druckflaschen aufgespeichert werden, wenn es nicht mehr als 5—6 $\frac{0}{10}$ O₂ enthält (zugleich Sicherheitsgrenze) u. die Kompression in mindestens 3 Stufen mit einer solchen linearen Kolbengeschwindigkeit erfolgt, daß bei Kühlung mit fließendem k. W. die Erwärmung des Gases innerhalb einer Stufe nicht über 80° beträgt; zwischen je 2 Stufen muß das Gas auf 20° zurückgebracht werden. Die Schmierung des Kompressors hat mit dest. W. zu erfolgen. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 20. 221—36. 1/12. 1928. Paris, Société du Gaz, Service des Recherches physiques.)

WOLFFRAM.

H. Decker, *Die Gewinnung von Benzol aus Gas vor 60 Jahren zum Patent angemeldet*. Aus einem von H. CARO dem Deutschen Museum in München überlassenen Schreiben des Preußischen Ministeriums vom 31. 5. 1861 ersieht man, daß schon damals die Darst. von Benzol aus Leuchtgas den Anlaß zu einem Patentantrag bildete. (Ztschr. angew. Chem. 42. 19. 5/1. Jena.)

WINKELMANN.

—, *Das „Instill“-Verfahren zur Raffination von Benzol*. An Stelle der Behandlung des Rohdestillats mit konz. H₂SO₄ tritt die Wrkg. einer Mischung ($\frac{1}{2}$ des Gew. der sonst verwendeten H₂SO₄) von absorbierenden Erden mit einer besonderen Form von Ferrisulfat bei 55°. Hierbei werden die „gummibildenden“ u. die S-Bestandteile entfernt, während die ungesätt. KW-stoffe (im Gegensatz zu H₂SO₄) nur wenig angegriffen werden. — Das neue Verf. bedarf nur eines Kessels zur Raffination (in one still, daher „Instill“), die Verluste durch Vergasung u. bei der Säuerung sind erheblich geringer, ebenso der Aufwand an Zeit. Großtechn. Parallelverss. ergaben eine Erhöhung der Ausbeute an Kraftstoffen auf Rohdestillat berechnet um 26,8 $\frac{0}{10}$. Weitere Einzelheiten im Original. (Iron Coal Trades Rev. 117. 719. 16/11. 1928.)

NAPHTALI.

R. C. Alden, *Verflüssigtes Erdgas und Petroleumindustrie*. Techn. u. wirtschaftliche Ausführungen über Anwendung von verflüssigtem Naturgas u. seinen Markt. Naturgas wird in Stahlflaschen in Gebiete ohne Gasversorgung verschickt, für industrielle Zwecke als reines u. leicht zu dosierendes Heizgas, ferner als Carburator für Generatorgas, Wasser-gas usw. verwendet. Butane insbesondere finden als Lösungsm. u. Rohmaterial für chem. Verarbeitung Anwendung. (Oil Gas Journ. 27. No. 30. 157. 164—66. 13/12. 1928.)

NAPHTALI.

Fritz Gerhart und **H. Lohmann**, *Die Überwachung von Braunkohlentrocknern mit Dampfmeßgeräten*. Die ununterbrochene Zufuhr gleichmäßig getrockneter Braunkohle ist von grundlegender Bedeutung für die Brikettherst., der W.-Geh. der Rohbraun-

kohle muß in den mit dem Abdampf der Briquettpressen geheizten Röhrentrocknern von 50—60% auf 10—14% vermindert werden. Vf. schildert die Möglichkeit, den Kohlendurechsatz der Trockner durch Messung des Dampfverbrauchs zu kontrollieren, u. beschreibt die für diesen Zweck von den erforderlichen Dampfmeßgeräten zu erfüllenden Ansprüche an Hand prakt. Fälle sowie einige Ausführungsformen von Dampfessern mit Signalkontakten u. Zeitschreiber. (Wärme 51. 947—50. 29/12. 1928. Berlin-Charlottenburg.) WOLFFRAM.

Georges Kimpflin, Der Torf. Übersicht über Gewinnung u. Verwertung, insbesondere über die neuesten Verss. in Frankreich zur Herst. von *Brenngas* aus Torf mittels ortsfester u. beweglicher Gaserzeuger. (La Nature 1929. I. 1—11. 1/1.) BEHRLE.

J. W. Hinchley, Trocknen unter Druck. Anwendung bei Pigmenten und Torf. Unterscheidung in chem. gebundenes, physikal. adsorbiertes u. mechan. festgehaltenes W. Verkleinerung des Porenraums; tetraedr. u. kub. Packung u. W.-Geh. Vorsichtsmaßnahmen beim Pressen von Pigmenten. Eine verbesserte Torfpresse. Der Endosmoseprozeß beim Torknochen. (Chem. Trade Journ. 84. 3—4. 4/1.) KÖNIG.

F. Schwerts, Betrachtungen über Torfverwertung. Zunächst wird — unter Zurückstellung der Frage der wirtschaftlichen Trocknung — von getrocknetem ca. 20% W. enthaltendem Material ausgegangen u. dessen Verh. bei der trockenen Dest. u. die dabei gewonnenen Prodd. besprochen. Ideal wäre die Verkokung, bei welcher es gelingt, die Bldg. von W. u. CO₂ auf Kosten der Elementarbestandteile des Torfs hintanzuhalten. Oxydation oder Hydrierung sind die Verff., von denen Vf. Erfolge nach dieser Richtung erwartet. — Die Tieftemp.-Dest. wird auf Grund der Abhandlung von L. C. WOLFF (Zeitschr. d. V. D. J. 48. 887 [1904]) erörtert. — Die Hauptschwierigkeit ist aber die Trocknung. Die Verff. hierzu Kneten in k. Zustand, Pressen bei mäßiger Temp. Verf. von EKENBERG u. a. werden z. T. ausführlich besprochen, doch ist eine wirtschaftliche Lsg. des Problems bisher nicht gefunden, was um so bedauerlicher wäre, da die Prodd.: ein an antisept. Stoffen u. Paraffin reiches, von S, P u. Naphthalin fast freies Pech, event. auch fl. Kraftstoffe — die Lsg. des Trocknungsproblems sehr wünschenswert machen. (Moniteur Produits chim. 11. No. 107. 3—10. No. 108. 5—7. 1928.) NAPHTALI.

Yoshio Tanaka und Tsutomu Kuwata, Vorkommen von höheren gesättigten Fettsäuren in natürlichem Petroleum und Ursprung des Petroleums. Im Anschluß an frühere Unterss. (TANAKA u. NAGAI, C. 1926. II. 1219 u. frühere Arbeiten) über die Naphthensäuren aus japan. Petroleumarten haben Vf. die Säuren des Ishikari-(Hokkaido-) Petroleums näher untersucht. Dieselben wurden aus der bei der Reinigung des Gasöldestillats abfallenden alkal. Lauge isoliert u. sorgfältig gereinigt, zuletzt über die Methyl ester. Diese Säuren unterscheiden sich von den früher untersuchten Naphthensäuren insofern, als die Fraktionen viel geringere D.D. besitzen u. letztere mit steigenden Kpp. u. Indices der Fraktionen fallen. Besonders auffallend ist aber, daß die über 220° (9 mm) sd. Fraktionen bei Raumtemp. beträchtliche Mengen krystallin. Säuren abscheiden. Die Isolierung dieser festen Säuren erfolgte mittels der Li-Salze. Ihre Menge betrug 7,7% der Gesamtsäuren oder ca. 0,0013% des Gasöldestillats. Die festen Säuren wurden mittels der Methyl ester getrennt. Identifiziert wurden *Myristinsäure* (ca. 20%), *Palmitinsäure* (ca. 45%), *Stearinsäure* (ca. 20%) u. *Arachinsäure* (wenig). Es sind jedoch noch niedere u. höhere Homologe vorhanden. — Mittels desselben Verf. konnten Vf. zeigen, daß die über 200° (9 mm) sd. Naphthensäurefraktionen aus verschiedenen japan. Petroleumarten, ferner aus solchen von Kalifornien u. Borneo höhere Fettsäuren, u. zwar ebenfalls vorwiegend Palmitinsäure, enthalten. — Diese Befunde sind in Verb. mit neueren Unterss. von TSUJIMOTO u. TOYAMA eine weitere Stütze zugunsten der Ansicht, daß das Petroleum tier. Ursprungs ist u. zwar hauptsächlich von Hai- u. Walarten stammt. (Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17. 293—303. Nov. 1928. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Ernest Owen, Welche Faktoren müssen bei der Wahl eines Crackverfahrens berücksichtigt werden? Als solche Faktoren werden folgende bezeichnet: Gasolinausbeute Qualität der Prodd., Kapitalaufwand per Barrel Gasolin u. per Tag. Heizungsverbrauch. Anfall an Gas u. Koks, Anpassungsfähigkeit des Verf. für die veränderlichen Verhältnisse des Marktes, Sicherheit, Einfachheit usw. Im Anschluß daran werden 3 verbreitete Crackverf. u. zwar die nach CROSS, HOLMES-MANLEY u. das sogenannte Tube and Tank-Verf. der Standard Oil Co. in ihren neuesten Modifikationen geschildert. Abb., unter denen die einer Heißölplungerpumpe aus Schmiedestahl für 1500 Lb. Druck u. 900° F. besonders zu erwähnen ist, sowie eine Charakteristik des Crack-Gasolins

ergänzen die mit reichem techn. Zahlenmaterial ausgestatteten Ausführungen. (Chem. metallurg. Engin. 35. 737—40. Dez. 1928. Boston, Mass.)

NAPHTALI.

A. E. Dunstan, *Die Entschwefelung von Erdölprodukten*. Die Ausführungen, die sich vorwiegend auf pers. Erdölprodd. beziehen, haben allgemeines Interesse. — Einleitend wird bemerkt, daß Gasoline mit 0,1 bis 0,2% S nach Mischung mit einer sehr kleinen Menge H₂SO₄ nach dem Absetzen (Ausflocken) nur noch ca. 0,025% S enthalten. Die Entschwefelung muß auf physikal., nicht auf chem. Wege erzielt werden. Aus dem Gasolin muß vor allem H₂S entfernt werden, der sonst durch Oxydation in S verwandelt wird u. techn. als freier S aus dem KW-stoffgemisch nicht mehr entfernenbar ist. — Daher schnelles Waschen mit Soda, die evtl. noch im Kühler H₂S u. Mercaptane entfernt. Um Mercaptane, Alkylsulfide u. Disulfide zu entfernen, wird jetzt mit frisch bereiteter Chlorkalklg. (Cl in Kalkmilch geleitet) gearbeitet, sobald die Farbe merkwürdigerweise von weiß zu rosa umschlägt, ist die Oxydation der S-Verbb. beendet. Durch Nachbehandlung mit Soda werden die gebildeten sauren Bestandteile entfernt. Das Gasolin enthält dann 0,03% S u. weniger als 0,01% Cl. — White Spirit (Kp. 130—200°) darf nur 0,01% S enthalten. Petroleum wird durch Filtration durch in reiner Luft sorgfältig gerösteten Bauxit entschwefelt. Einzelheiten im Original. Noch besser hat sich für pers. Öl das EDELEANU-Verf. bewährt, gegebenenfalls unter Nachbehandlung mit Bauxit. Vf., der sich als entschiedener Gegner der Reinigung mit H₂SO₄ erklärt, verwirft diese auch bei Schmierölen, da hier qualitativ u. quantitativ nur Verluste entstehen. Auch hier empfiehlt sich physikal. Reinigung. Bei Crackgasolin scheint die Raffination durch Leiten der Dämpfe über Fullererde o. dgl. sehr günstig zu wirken. — H₂S-haltige Erdgase werden mit Luft gemischt über einen Kontakt geleitet, wo sich die Rk. $H_2S + 3O = H_2O + 3S$ vollzieht. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 30. 138—39. London, Anglo-Persian Oil Co.)

NAPHTALI.

Eugene P. Kiehl, *Verfahren zur Verwertung von Raffinationsschlamm*. Ein Ofen mit einer geneigten Fläche zur Verkokung u. Vorr. zum Abkratzen des festhaftenden Kokes wird beschrieben u. abgebildet, in dem der Schlamm (Säureschlamm, Tankbodensatz usw.) allein oder im Gemisch mit Kohle zuerst verkocht u. dann verbrannt wird. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 30. 139. 13/12. 1928.)

NAPHTALI.

XXIV. Photographie.

E. A. Baker, *Das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte bei niedrigen Dichten*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1927. II. 2639.) Vf. betrachtet allgemein das Verh. einer Reihe absorbierender u. emittierender Systeme unter der Einw. der Belichtung, wobei angenommen wird, daß die Wahrscheinlichkeit der Absorption der Belichtungsintensität in einem gegebenen Zeitintervall proportional ist, u. daß der Emissionsprozeß dem Gesetz der monomolekularen Rk. folgt. Die für den Fall, daß eine Einw. nur auf einen Bruchteil der vorhandenen Systeme statthat, erhaltenen Ergebnisse werden auf die Bldg. des latenten Bildes angewandt, wobei ein photograph. Korn als ein einziges System angesehen wird. Es ergibt sich, daß ein Korn durch zwei aufeinanderfolgende Absorptionsprozesse „voll“ entwickelbar wird, während drei Absorptionsprozesse unterbrochen von einem Emissionsprozeß das Korn „partiell“ entwickelbar machen. Bzgl. der Definitionen von „voll“ u. „partiell“ entwickelbar muß auf das Original verwiesen werden; experimentell lassen sich die beiden Zustände durch Variation der Entwicklungszeit unterscheiden. Diese Ergebnisse lassen sich im untersuchten Gebiet von 4800—2200 Å auf das experimentelle Material anwenden, insbesondere finden die Verss. über die Wrkg. einer Vorbelichtung, die Unwirksamkeit einer kurzen Exposition bei starker Lichtintensität, das Verhältnis der Zahl der beeinflussten Körner bei verschiedener Exposition von Einkornschichten u. über den Einfluß der Entw. auf den „Schwarzschildexponenten“ durch die entwickelte Theorie eine Erklärung. Ein Widerspruch zwischen Experiment u. Theorie ergibt sich bei Betrachtung der Kurven konstanter Schwärzung. Dieser Widerspruch weist darauf hin, daß das Gesetz der monomolekularen Rkk. auf den Emissionsprozeß nicht streng anwendbar ist. — Es wird eine neue, für das Gebiet niedriger Dichten gut anwendbare Formel für die charakterist. Kurve abgeleitet. (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 48. 106—33. 1928.)

LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Die photographische Empfindlichkeit*. Vortrag. Vf. entwickelt die Hypothese der Keimkonz. (vgl. Diss. Frankfurt [1923]) u. diskutiert die Katalyse der

Empfindlichkeit durch die Keime. (Science Ind. photographiques 8. VII^e Congrès International de Photographie 181. Okt. 1928.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Cystin und seine Verwandten*. Berichtigung zu der C. 1928. II. 315 referierten Arbeit. Cystin wird bei der Gelatinefabrikation zu Sulfiden, aber nicht zu Na₂S abgebaut. Thiosinamin gibt nach den Verss. des Vf. seinen Schwefel selbst bei Dest. mit konz. Säuren nicht ab. (Photogr. Industrie 26. 1171. 14/11. 1928. Heidelberg.) LESZYNSKI.

E. P. Wightman, *Die Verschleierung durch Säuren und Oxydationsmittel und die Verstärkung des latenten photographischen Bildes*. Vf. führt weitere Argumente für die Hypothese (vgl. C. 1928. I. 1487) an, daß die Bldg. des latenten SchleiERS unter der Einw. von Oxydationsmitteln u. Säuren auf die Bldg. von freiem Brom aus dem l. Bromid der Platte zurückzuführen ist. Diese Hypothese gründet sich auf der Beobachtung LÜPPO-CRAMERS (Photogr. Korrespondenz 38 [1901]. 159), daß verd. Br-Lsgg. einen Schleier hervorrufen, sie steht aber im Widerspruch zu der von LÜPPO-CRAMER gegebenen Erklärung. Vf. berichtet von neuen Verss. bei denen durch Behandlung mit einer Lsg. von 1 Teil Chromsäure u. 0,4 Teilen SO₂ in 500 000 Teilen H₂O u. darauffolgendes Baden in 0,1% Dicarbonatlg. eine Verstärkung des latenten Bildes u. latenten SchleiERS erzielt wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2923—29. Nov. 1928. Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Panchromatische Sensibilisierung bei hellem Licht*. Durch Verwendung von NaBdesensibilisatoren wird eine panchromat. Sensibilisierung bei relativ hellem Licht ermöglicht. Der NaBdesensibilisator bewirkt eine Narkose bei der Sensibilisierung, die bei der Trocknung der Emulsion wieder verschwindet. Im Original ist eine Vorschrift für die NaBdesensibilisierung mit Fuchsin bei der Pinachrom-Sensibilisierung angegeben. (Photogr. Industrie 26. 1163. 14/11. 1928. Heidelberg.) LESZYNSKI.

Karl Kieser, *Die Herstellung höchstempfindlicher Negativemulsionen im Laboratorium*. Vf. beschreibt die zur Herst. von Emulsionen notwendige Einrichtung eines photograph. Laboratoriums u. gibt eine Rezeptur zur Herst. einer höchst empfindlichen, NH₃-gereiften Emulsion. Für die Emulsionsherst. hat die Schwefelsilberkeimtheorie bisher keine Früchte getragen, man ist nach wie vor auf die empir. Rezepte angewiesen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1292—95. 8/12. 1928. Benel a. Rh.) LE.

A. Seyewetz, *Über die Verwendung organischer Verbindungen als lichtempfindliche photographische Substanzen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Verwendung organ. Substanzen für photograph. Zwecke. Von prakt. Bedeutung sind lediglich die Diazoverbb. Die Verwendung von Farbstoffen (Ausbleichverf., Färbung der Leukobasen durch das Licht, Farbwechsel) wird erst möglich sein, wenn wirksame Katalysatoren zur Erhöhung der Empfindlichkeit u. Lösungsmm. zur Entfernung der unbeeinflussten lichtempfindlichen Stoffe nach der Exposition bekannt sein werden. (Chim. et Ind. 20. 216—20. 1928. Lyon, École de Chimie Industrielle.) LESZYNSKI.

Clifton Tuttle und **A. P. H. Trivelli**, *Mikrokinematographische Aufnahmen vom Fortschreiten der Entwicklung eines photographischen Bildes*. (Photographie Journ. 68. 465—67. Nov. 1928. — C. 1928. II. 1056.) LESZYNSKI.

J. Southworth, *Negativ-Kontrastentwickler*. Kontrastentwickler rufen in Negativen gelegentlich Schlierbildg. hervor, die unabhängig von der der Platte durch Herst. u. Alter eigenen ist. Um sie zu vermeiden, setzt man dem Entwickler KBr zu, dessen Wrkg. durch kleine Mengen KJ noch erhöht wird. Es werden mehrere Entwickler, deren Zus. angegeben wird, erläutert. (Brit. Journ. Photography 75. 689—91. 706—08. 23/11. 1928.) EINECKE.

E. A. Bierman, *Die Kontrolle der Gradation von Bromiddrucken durch Entwicklung*. Durch Variation der Zus. von Metolhydrochinonentwicklern läßt sich die Gradation von Bromidpapieren weitgehend variieren. Vf. berichtet in einem Vortrag zusammenfassend von Literaturangaben u. eigenen Erfahrungen über dieses Gebiet. (Photographic Journ. 68. 456—61. Nov. 1928.) LESZYNSKI.

—, *Die Selentönung*. Es wird ein Rezept zur Tönung von Auskopierpapieren mittels Selenosulfat angegeben, welches angenehm braune u. sehr haltbare Töne liefert. (Rev. Française Photographie 9. 349—50. 1/12. 1928.) MENKE.

F. J. Tritton, *Farbenphotographische Prozesse*. Kurzer Fortschrittsbericht unter besonderer Berücksichtigung der Herst. von Farbenphotographien auf Papier. Als wesentlichsten Fortschritt auf diesem Gebiete sieht Vf. die Sensibilisierung von Cellophan unter Verwendung lichtempfindlicher Fe-Salze nach dem MARTINEZ-Verf. der

Colour Photographs, Ltd. an. Ferner wird auf die Herst. der „tripack“-Filme der gleichen Firma hingewiesen, die mit einer gewöhnlichen Kamera die gleichzeitige Aufnahme der drei Negative für das Dreifarbenverf. ermöglichen. (Nature 122. 687—88. 701. 3/11. 1928.)

LESZYNSKI.

Milligramme, Entfernung des Silberbildes aus Drucken. Die mit wasserfester schwarzer Tusche nachgezeichneten photograph. Drucke werden mit einem Bad von Jod in Kaliumjodid behandelt, um das Silber in Silberjodid zu verwandeln. Dieses ist dann mit Natriumthiosulfat leicht zu entfernen. Die Zeichnung bleibt auf rein weißem Grunde stehen. (Brit. Journ. Photography 75. 705—06. 23/11. 1928.) EIN.

S. E. Sheppard, Verhalten der Gelatine im Verlauf der Manipulationen mit Kinofilmen. (Fortsetzung von C. 1928. I. 2770.) Die Quellung der Gelatine durchläuft verschiedene Stadien; so quillt sie zunächst beim Anfeuchten der Filme, aber diese Quellung kann zunächst nicht ihren Grenzwert erreichen, da die Einw. des W. nur kurz ist. Im alkal. Entwickler quillt sie noch mehr u. würde ein Zerreißen der Gelatine im Gefolge haben, wenn nicht noch einige Neutralsalze zugegen wären. Das nachherige Wässern vermehrt ebenfalls die Quellung, während sie in dem sauren Fixierbad wieder erheblich zurückgeht. Das letzte Auswaschen hat dann wieder ein Ansteigen der Quellung im Gefolge. Damit die Gelatine die Formelastizität nicht einbüßt, darf die Quellung nicht zu groß werden, was durch nicht zu große Alkalität oder Acidität u. nicht zu hohe Temp. zu verhindern ist. Die darauffolgende Trocknung der Filme stellt gerade den umgekehrten Vorgang der Quellung dar. Man hat dabei 2 Vorgänge zu unterscheiden: 1. Diffusion des W. zur Oberfläche der Gelatine. 2. Verdampfung des W. an der Oberfläche. Meist geht die Verdampfung schneller vor sich als die Diffusion, was zur Folge hat, daß wiederum große Kräfte auftreten, die durch die Unterlage kompensiert werden müssen. Die Ungleichheit beider Vorgänge bedingt auch, daß Filme u. Platten zunächst an den Rändern trocknen. Eine ideale Trocknung würde in einer Atmosphäre erfolgen, die etwas weniger Wasserdampf enthält als dem Sättigungsdruck bei der Temp. entspricht, was man durch das Gegenstromprinzip ungefähr erreichen kann. (Science Ind. photographiques 8. Informat. cinématograph. photograph. 115—17. Nov. 1928.)

MENKE.

—, *Die Herstellung von Druckklischees nach dem photographischen Kopierverfahren.* (Vgl. SCHUCH, C. 1928. II. 2428.) Hinweis auf das Beka-Kaltemailverf. der Fa. Dr. BEKK & KAULEN, Chem. Fabrik, Berlin-Lichterfelde, das sich für die Herst. von Zinkklischees bewährt hat. (Chem.-Ztg. 52. 692. 1/9. 1928.)

LESZYNSKI.

F. C. Toy, E. R. Davies, B. H. Crawford und B. Farrow, Die Trübung betrachtet speziell vom Standpunkt der Anwendung in der photographischen Industrie. Vortrag über die Theorie der opt. Trübung u. die Anwendung der Theorie auf photograph. Probleme. (Science Ind. photographiques 8. 163—69. Sept. 1928.)

LESZYNSKI.

Felix Formstecher, Erlaubt die photographische Abbildung die Erkennung feinerer Details als das Original? Vf. beschränkt seine Betrachtungen auf den photograph. Kopierprozeß. Während bei Entwicklungspapieren nur ausnahmsweise eine Erhöhung der Detailerkennbarkeit ($\gamma >$ optimaler Gradient) erreicht wird, ist dies im Auskopierprozeß (genügend frisches Papier vorausgesetzt) stets der Fall. Ein möglichst günstiger Wert der Auflösungsgrenze im Sinne GOLDBERGS scheint einen möglichst hohen Gradienten nicht nur im Wendepunkt der Kurve, sondern auch über einen möglichst ausgedehnten Bereich der Expositionsskala zu verlangen. (Photogr. Industrie 26. 1162—63. 14/11. 1928. Dresden, Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.)

LESZYNSKI.

E. Calzavara, Normallicht zur Sensitometrie. Beobachtungen über die Zusammensetzung des gefärbten Filters. Vf. diskutiert eingehend die Möglichkeit der Verwendung von Pyridinderivv. u. Manniten zur Herst. von Normalfiltern. Er kommt zu der Ansicht, daß sowohl die ersteren, als auch die letzteren nicht dafür geeignet sind, da ihre Reinheit nur schwer zu kontrollieren ist u. sie auch nicht leicht in dieser vollkommensten Form zu erhalten sind. (Science Ind. photographiques 8. Inf. Cin. Phot. 113. Nov. 1928.)

MENKE.

Lloyd A. Jones und E. M. Lowry, Ein Photometer für die Messung geringer Beleuchtungsstärken. Beschreibung eines zur Messung von Beleuchtungsstärken in der Dunkelkammer geeigneten Instruments. (Photogr. Industrie 26. 1325—27. 26/12. 1928. Kodak, Forschungslab.)

LESZYNSKI.

Akt.-Ges. für Film-Fabrikation, Berlin-Tempelhof, Entwickeln von photographischen Filmen, darin bestehend, daß man vor der Entw. die Filme in verd. HCl

badet. — Das Verf. ist zur Entw. von auf Opalfilmen erzeugten Bildern von Bedeutung. (D. R. P. 469 810 Kl. 57b vom 9/6. 1928, ausg. 21/12. 1928.) KÜHLING.

F. van der Grinten (in Firma: **Chemische Fabriek L. van der Grinten**), Venlo, Holland, *Entwickeln positiver Diazolichtbilder*. Die Entw. geschieht mittels sehr verd. Lsgg. alkal. Stoffe, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, welche zweckmäßig noch Di-alkaliphosphat, ein Salz einer schwachen mehrbas. organ. Säure u. gegebenenfalls einen Azofarbstoffbildner sowie einen Stoff, z. B. CH_2O , Urotropin, Glucose o. dgl. enthalten, welcher das Gelbwerden des Bildes verhindert. (E. P. 295 993 vom 11/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 22/8. 1927.) KÜHLING.

Gustav Koppmann, Berlin, *Herstellung entwickelter Silberbilder*, 1. dad. gek., daß zur Gewinnung der Bildelemente nicht nur das bei der Entw. reduzierte Halogensilber benutzt wird, sondern auch die in der Entwicklungszone noch vorhandenen unveränderten Silberverbb., welche auch noch geschwärzt werden können, nachdem die außerhalb der Entwicklungszone befindlichen unveränderten Silberverbb. samt dem Kolloid entfernt sind. — 2. dad. gek., daß man Halogensilberschichten benutzt, welchen lichtverschluckende Körper beigemischt sind, die gegebenenfalls auch zum Aufbau der Bildelemente mitbenutzt werden können. — Die verwendeten lichtempfindlichen Schichten können viel geringere Mengen Silberverbb. enthalten als üblich u. liefern deshalb bessere Tonabstufungen der Lichtbilder. (D. R. P. 469 224 Kl. 57b vom 17/8. 1926, ausg. 7/12. 1928.) KÜHLING.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Photographisches Verfahren*. Kolloide werden während des oder nach dem Aufbringen auf den Träger mit einer lichtempfindlichen Diazoverb. beladen, das Ganze unter einem Negativ oder Diazopositiv belichtet u. das Erzeugnis mit einem oxydierenden Mittel, z. B. einer Bichromat- oder Hypobromitlg., oder mit einer Diazoverb. von hohem Kuppelungsvermögen behandelt. (E. P. 296 008 vom 22/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 22/8. 1927.) KÜHL.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Diazotypie*. Die lichtempfindlichen Schichten enthalten Diazoverbb., welche in neutraler oder saurer Umgebung beständig sind, aber unter alkal. Bedingungen mit sich selbst zu Farbstoffen kuppeln. Geeignet sind Verbb., welche ein oder mehrere Amino- oder Hydroxylgruppen u. eine freie o- oder p-Stellung enthalten, z. B. Diazoanhydride von o- u. p-Aminophenolen oder diazotierte o- oder p-Aminooxynaphthaline. (E. P. 297 363 vom 19/9. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 19/9. 1927.) KÜHLING.

Jens Herman Christensen, Sterrehus-Holte, Dänemark, *Gefärbte Teilchen zur Herstellung von Rastern für Farbenphotographie*, 1. dad. gek., daß sie außer einem Substrat u. Farbstoff, der in bekannter Weise einen wasserunl. Farblack bildet, zugleich einen oder mehrere andere Farbstoffe enthalten, mit denen allein das Substrat sich nicht zu unl. Körpern verbinden würde. — 2. Gefärbte Teilchen nach Anspruch 1, dad. gek., daß das Fällungsmittel Gerbsäure ist. — Die Erzeugnisse sind lichtechter als Farblacke, welche bei Abwesenheit von Farbstoffen entstehen, die für sich keine Lacke bilden. (D. R. P. 469 578 Kl. 57b vom 8/9. 1927, ausg. 15/12. 1928. Dän. Prior. 18/1. 1927.) KÜHLING.

Technicolor Motion Picture Corp., übert. von: **Bertha Sugden**, Boston, V. St. A., *Reinigen gelatinöser Oberflächen u. dgl.*, besonders für farbenphotograph. Zwecke. Die zu reinigenden Flächen werden mit verd. alkoh. Lsgg. von NH_3 behandelt. (A. P. 1 692 358 vom 20/1. 1926, ausg. 20/11. 1928.) KÜHLING.

Paul Rehlander, Charlottenburg, *Emulsionsträger für Laufbildpositive, bestehend aus Celluloid*, das durch seine ganze M. mittels Teilchen von hoher Albedo so getrübt ist, daß der Träger bei möglichst hoher Lichtdurchlässigkeit eine möglichste hohe Lichtstreuung besitzt. — Die Filme neigen weniger zum Verschrammen u. die Bilder wirken weicher als bei den bekannten Anordnungen. (D. R. P. 469 415 Kl. 57b vom 10/1. 1928, ausg. 12/12. 1928.) KÜHLING.

Fabrikation und Prüfung der photographischen Materialien. Die Fabrikation d. photograph. Materialien von **Willy Nauck**. Die Prüfung d. photograph. Materialien von **Erich Lehmann**. Berlin: Union, Zweigniederlassg. 1928. (VIII, 282 S.) gr. 8°. = Vogel: Handbuch d. Photographie. Bd. 1, Tl. 2. Lw. M. 12.—.