# Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 15.

10. April.

### A. Allgemeine und physikalische Chemie.

-, Die Nomenklatur der anorganischen Verbindungen. Die Vorschläge der Nomenklaturkommission der Internationalen Union für reine u. angewandte Chemie werden

unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf die italien. Nomenklatur eingehend erläutert. (Gazz. chim. Ital. 58. 883—91. Dez. 1928.) R. K. MÜLLER.

Louis S. Kassel, Eine weitere Prüfung der Strahlungshypothese. Nach den von Hinshelwood (C. 1927. I. 394), dem Vf. (C. 1928. II. 843) u. a. ausgearbeiteten Theorien der "quasi-unimolekularen" Rkk. ist es möglich, alle bisher bekannten monomolekularen Rkk. befriedigend zu erklären, einschließlich der Zers. von  $N_2O_5$  bei at-Druck; dagegen versagten diese Theorien alle bzgl. der Zers. von  $N_2O_5$  bei kleinen Drucken. Vf. will prüfen, ob etwa hier die bei höheren Drucken nicht wirksame Strahlung eine Rolle spielt; er läßt daher die Strahlung einer auf 2200° abs. erhitzten — im Original näher beschriebenen — Lichtquelle durch ein Kochsalzfenster auf  $N_2O_5$  von 6,8·10<sup>-4</sup> mm Druck bei 0° u. 2,45·10<sup>-2</sup> mm bei 25° auffallen. Die Zers.-Geschwindigkeiten mit u. ohne Belichtung waren innerhalb der experimentellen Fehler ( $<10^{\circ}/_{0}$ ) gleich. Sicher kann daher nicht mehr als 3°/<sub>0</sub> der therm. Gesamtrk. durch Strahlung von Wellenlängen <5  $\mu$  verursacht sein. Wahrscheinlich muß der einer Strahlung von Wellenlängen <5  $\mu$  verursacht sein. Wahrscheinlich muß der wichtige Spektralbereich, wenn überhaupt Strahlung einen Einfluß hat, zwischen 5 u.  $10~\mu$  liegen; aber es ist nicht zu verstehen, wie genug Strahlung absorbiert werden kann, um die Zers.-Geschwindigkeit aufrechtzuerhalten. — Zur Erklärung des "N.O.-Dilemmas" bleiben 3 Möglichkeiten: 1. Die Verss. sind, vielleicht infolge von Adsorption, falsch gedeutet. 2. Ferner bleibt die Annahme, daß Strahlung großer Wellenlänge verantwortlich ist, die theoret. kaum zu verstehen u. experimentell kaum zu prüfen ist. 3. wird die Möglichkeit, daß die Durchmesser für Stoßdesaktivierung ~ 10-6 cm sind, genannt. Vf. diskutiert namentlich 3 eingehender, entscheidet sich aber für keine der 3 Annahmen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 54-61. Jan. Berkeley u. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

H. J. Schumacher und G. Sprenger, Der Zerfall von Stickstoffpentoxyd. II. (I. vgl. C. 1928. II. 1854.) Vff. untersuchen in einer Apparatur, die es gestattet, den Reaktionsverlauf manometr. u. durch Photometrieren des NO, zu verfolgen, den Zerfall des N2O5 bei Ggw. kleiner Mengen Ozon. Es wird gefunden, daß Ozon nicht hemmend wirkt. Des weiteren wird die Bldg. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus NO<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub> quantitativ untersucht, u. festgestellt, daß pro gebildete N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Molekel 1 O<sub>3</sub>-Molekel verbraucht wird. Es wird

folgendes Schema angegeben:

1.  $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$ , 2.  $NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$ . Hieran schließen sich Betrachtungen über den reinen  $N_2O_5$ -Zerfall an. Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß das NO<sub>3</sub> keine Rolle beim monomolekularen N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Zerfall spielt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **140**. 281—91. Febr. Berlin, Phys.-Chem. Inst. Univ.) SCHUMACHER.

Hubert N. Alyea und Hans L. J. Backström, Die hindernde Wirkung von Alkoholen auf die Oxydation von Natriumsulfit. Die Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem C. 1929 .I. 836 referierten Vortrag von BACKSTRÖM. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 90—109. Jan. Princeton [New Jersey], Univ.)

A. Nasini und C. Rossi, Innere Reibung von Edelgasmischungen. I. (Vgl. C. 1928.

II. 1646.) Mit einer gegenüber der früheren Mitt. um eine Apparatur zur Mischung sehr kleiner Gasmengen erweiterten Apparatur bestimmen Vff. die innere Reibung von Mischungen von He u. Kr u. von He u. Ne in verschiedenem Mischungsverhaltnis bei n. Temp. bzw. 11° u. bei 100°. Während die innere Reibung des Gemisches He-Kr bei etwa  $40^{\circ}/_{0}$  Kr-Geh. ein Maximum zeigt ( $\eta = 2561 \cdot 10^{-7}$  bei  $16^{\circ}$ ,  $3142 \cdot 10^{-7}$  bei  $100^{\circ}$ ), wurde bei He-Ne-Mischungen kein Maximum beobachtet. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Formel von PULUJ (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 79 [1879].

97. 745, vgl. KUENEN, Die Eigg. der Gaso [1919]. S. 109f.) gut überein. Die Formel von KUENEN (l. c.) kann wegen der Unsicherheit des Vorzeichens der Konstanten der Mol.-Anziehung unter Umständen zu einem bisher noch nicht beobachteten Minimum führen u. ist deshalb nicht anwendbar. (Gazz. chim. Ital. 58. 898—912. Dez. 1928. Florenz u. Mailand.)

A. Nasini und C. Rossi, Innere Reibung von Gasmischungen. (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Formel von Puluj werden für Mischungen von He mit anderen Edelgasen u. von H<sub>2</sub> mit HCl u. mit C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aus der inneren Reibung der Komponenten die Temp.-Grenzen berechnet, innerhalb deren die Kurven der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Zus. der Mischung Maxima zeigen können. Die Anwendbarkeit der Formel von Puluj hängt von der Genauigkeit der Sutherlandschen Formel für die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temp. ab. Während in einigen Fällen sieh die Temp.-Grenzen recht genau festlegen lassen, könnten in anderen Fällen nach der Berechnung Maxima immer oder nie auftreten. Die berechneten Grenzen werden durch die Messungen von Trautz u. Narath (C. 1926. II. 355) über die innere Reibung von Gasgemischen bestätigt. (Gazz. chim. Ital. 58. 912—21. Dez. 1928. Mailand u. Florenz.)

Tetsuya Ishikawa, Eine Viscositātsformel für bināre Mischungen unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades der Komponenten. I. Unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades  $(a_1, a_2)$ , der Zahl der Scheinmoll.  $(n_1, n_2)$ , charakterist. "Feldkonstanten"  $(k_1, k_2)$  der 2 Komponenten u. eines scheinbaren Molbruches  $z_m$  der Moll. der Komponente 2 eines Gemisches von 2 teilweise assoziierten Fll. erhält Vf. für die Viscosität des Gemisches die Formel:

 $\eta = \eta_1 + (\eta_2 - \eta_1) \frac{k_2 a_2 z_m}{k_1 a_1 (1 - z_m) + k_2 a_2 z_m}$ 

Nach dieser Formel werden die Viscositäten verschiedener Fl.-Gemische berechnet u. mit den vorliegenden experimentellen Daten verglichen. Die Gemische Methylacetat-Äthylacetat, A.-Methanol, A.-n.-Propanol, Methanol-Formamid, A.-Formamid, Toluol-Bzl., Brombzl.-Toluol u. Brombzl.-Bzl. entsprechen nahezu dem Fall  $k_1=k_2$  ( $k_2/k_1=0.81-1.15$ ), bei den Gemischen W.-Formamid, Bzl.-Äthylacetat, A.-ČS<sub>2</sub>, Bzl.-CS<sub>2</sub>, Bzl.-CCl<sub>4</sub>, Chlf.-CCl<sub>4</sub>, Essigsäure-Äthylacetat (alle Werte bei 25°) ist  $k_2 \neq k_1$  ( $k_2/k_1=0.35-0.64$  u. 1.32-2.24). Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen gut überein. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 5—15. Jan. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.)

Joel H. Hildebrand, Löslichkeit. XII. Reguläre Lösungen. (XI. vgl. C. 1929. I. 599.) Eine große Reihe von Lsgg., bei denen Hydratation, Assoziation usw. nicht anzunehmen sind, geben nahezu parallele Kurven, wenn man  $N_2$ , die in Molenbrüchen ausgedrückte Löslichkeit, gegen 1/T aufträgt. Vf. nennt solche Lsgg. reguläre u. definiert sie als Lsgg., bei denen - abgesehen von der geringen Volumentropie - eine Entropieänderung nicht eintritt, wenn man einen Teil aus der Lsg. in eine ideale Lsg. derselben Konz. überführt. Vf. diskutiert die Gleichungen von VAN LAAR (Ztschr. physikal. Chem. 72 [1910]. 723 bzw. C. 1925. II. 1123), der von der VAN DER WAALSschen Gleichung ausgeht, u. von HEITLER (C. 1926. II. 1820), der ganz andere Erwägungen anstellt u. zu dem gleichen Ergebnis kommt. Die genannten Ansätze werden umgeformt zu einer vereinfachten Gleichung:  $R T \ln (a_2/N_2) = b \cdot N_1^2$   $(a_2 = \text{Akti-}$ vitat des Gelösten). Da  $a_2$  für alle gesätt. Lsgg. gleich ist, ergibt sich weiter  $\log (N_2^i/N_2) = b \cdot N_1^2 / R \ T = k \cdot N_1^2 / T$ ; dabei ist  $N_2^i$  die aus F. u. Lösungswärme des Gelösten leicht zu ermittelnde Löslichkeit in einer idealen Lsg. An vielen Beispielen wird gezeigt, daß k konstant ist, d. h. daß der einfache Ansatz ausreicht. Will man auch die Systeme, die 2 fl. Phasen enthalten, einschließen, müssen die Gleichungen entsprechend umgeformt werden; es ist dann nötig, eine geringe Temp.-Abhangigkeit von k zu berücksichtigen; für das System  $\operatorname{SnJ_4-Heptan}$  genügt in erster Näherung k=643-0,7 T. Vff. behandelt dann Konz.-Zellen, bei denen eine Elektrode aus der geschmolzenen Legierung eines Metalls mit einem edleren Metall, die andere aus dem reinen, unedlen Metall besteht, während der Elektrolyt das Ion des unedleren Metalls enthält. Für den Temp.-Koeff. ergibt sich  $d E/d T = R/N F \cdot \ln N_2$ ; die Messungen von Taylor (C. 1924. I. 1325) sind im Einklang mit diesem Ausdruck, soweit sie Cd/Sn, Cd/Pb, Zn/Cd betreffen; Legierungen von Zn/Sn u. Cd/Bi sind irregulär. — Weiterhin werden auf Grund der VAN LAAR-HEITLERschen Gleichungen behandelt: die Lösungs- u. die Mischungswarme, die Volumanderung beim Mischen u. die Gibbssche Adsorptionsgleichung. Die Auswertung der zur Anwendung der abgeleiteten Gleichungen notwendigen Konstante b bzw. k erfordert die Kenntnis der exakten Beziehungen zwischen b u. dem inneren Druck, die vom Vf. z. Z. bearbeitet werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 66—80. Jan. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

A. Mittasch, Aktivator, Promotor oder Verstärker? Zur Nomenklatur katalytischer Erscheinungen. Histor. Überblick über die Benennung der, erstmalig in der Bad. Anilinu. Sodafabrik vom Vf. systemat. verfolgten Erscheinung, daß Einstoffkatalysatoren durch Zusatz eines zweiten Stoffes Wirkungssteigerungen weit über die Additivität hinaus erlangen können. Ursprüngliche Bezeichnung des Stoffs bzw. des Effektes "Aktivator" bzw. "Aktivierung", in der angelsächs. Patentliteratur "promoter" bzw. "Promotor-Wirkung." Letztere Ausdrücke sind z. T. in die wissenschaftliche ausländ. u. auch deutsche Literatur übergegangen; auch der Ausdruck "Verstärker" wird in jüngster Zeit gebraucht. Vf. neigt zur Beibehaltung des Ausdrucks "Aktivator" bzw. "Aktivierung." (Ztschr. Elektrochem. 35. 96—97. Febr.) Frankenburger.

"Aktivierung." (Ztschr. Elektrochem. 35. 96—97. Febr.) FRANKENBURGER.
A. Skrabal, Saure- und Basenkatalyse. Zusammenfassende Übersicht über die neueren Arbeiten; vgl. dazu auch C. 1929. I. 839. (Österr. Chemiker-Ztg. 32. 12—14. 15/1.) KLEMM.

Georg-Maria Schwab und Erich Pietsch, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. Vff. knüpfen an die experimentellen Hinweise an, die dafür sprechen, daß katalyt. Gasrkk. an festen Oberflächen sich an Phasengrenz linien abspielen, die zwischen verschieden beschaffenen Oberflächenpartien des festen Körpers verlaufen. Sowohl die Anzeichen für das Vorhandensein akt. Stellen an Katalysatoroberflächen, als auch die Feststellung der zweidimensionalen Beweglichkeit adsorbierter Moll. deuten darauf hin. In weiteren Ausführungen prüfen Vff., ob bei dieser Annahme des Reaktions-mechanismus die Befunde über Temp.-, Druck- u. Zeitfunktion der Rk.-Geschwindigkeiten in befriedigender Weise theoret. abzuleiten sind. Eine systemat. Aufzählung der prinzipiell möglichen kinet. Fälle u. deren Deutung durch die bisherige, auf der üblichen Anschauung über Adsorption basierende LANGMUIRsche Theorie wird den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt u. es wird gezeigt, daß ein Verlegen der Reaktionsmechanismen aus der Fläche in die Linie (= aktive lineare Gebilde), d. h. der Ersatz der Adsorption durch die "Adlineation" zu Geschwindigkeitsgleichungen führt, die den für die Flachenkatalyse entwickelten analog sind u. im gleichen Maß wie diese die experimentellen Befunde zu deuten gestatten. Im einzelnen werden die überhaupt denkbaren Falle der Grenzflachenkinetik aufgezahlt u. es wird gezeigt, daß sie durch Adlineationsvorgange mit oder ohne gleichzeitige Hemmung der Rkk. durch Rk.-Prodd. oder Fremdgase in Kombination mit mono- oder bimolekularen homogenen Umsetzungen, beruhen können. Quantitativ werden die Darlegungen dadurch gestützt, daß Vff. die Stoßgleichungen eines 2-dimensionalen Gases auf eine Linie u. eines 1-dimensionalen auf einen Punkt sowohl für ideale als unideale Gase ableiten, im Anschluß daran kinet. sowie mittels thermodynam. Kreisprozesse die Adsorptions- u. Adlineationsisothermen in befriedigender Übereinstimmung mit VOLMER u. LANGMUIR errechnen u. nachweisen, daß die so erhaltenen Gleichgewichtssysteme in keinem Widerspruch mit den Daten der Reaktionskinetik stehen. Tabellar. Übersichten über die möglichen Einzelfalle erleichtern die systemat. Betrachtungen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 385-408. Dez. 1928. München u. Berlin.) FRANKENBURGER.

Arthur F. Benton und Joseph C. Elgin, Die Synthese von Wasser mit einem Silberkatalysator. II. Aktivierungsenergie und Mechanismus. (I. vgl. C. 1927. I. 1654.) Vff. hatten früher die Geschwindigkeit untersucht, mit der sich H, u. O2 an einem Silberkatalysator vereinen. Um zu prüfen, wie weit die Theorie der bimolekularen Rkk. auf diesen Vorgang anwendbar ist, werden die Verss. an einem neuen Katalysator wiederholt u. Adsorptionsmessungen von H2, O2 u. H2O durchgeführt. Es ergab sich, daß H2 von dem Katalysator kaum adsorbiert wurde, O2 dagegen sehr stark u. nahezu unabhängig von Temp. u. Druck. Unter der Annahme, daß die Adsorption in einer monomolekularen Schicht erfolgt, wird aus der adsorbierten O2 Menge die Oberfläche des Katalysators berechnet. H2O wird von der O2 freien Katalysatoroberfläche nur wenig adsorbiert, viel stärker dagegen, wenn die Oberfläche schon mit adsorbiertem O2 besetzt ist. Vff. stellten sich vor, daß die adsorbierten O-Atome weiterhin H2O in einer 2. Schicht adsorbieren können. Die Adsorptionsmessungen mit H2O lassen sich gut nach LANGMUIR darstellen; man kann so leicht den Teil der Oberfläche berechnen, der nur von O2, nicht aber außerdem noch von H2O bedeckt ist. — Die Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig von O2-Druck, dagegen proportional

dem  $H_2$ -Druck u. der  $H_2$ O-freien Oberfläche. Aus dem Temp.-Koeffizienten berechnet sich die Aktivierungswärme zu  $16,000\pm1,000$  kcal. Stellt man sich vor, daß die Rk. erfolgt bei jedem Stoß eines  $H_2$ -Mol. auf die nur mit  $O_2$  — nicht mit  $O_2$  — bedeckten Stellen der Katalysatoroberfläche, bei der die verfügbare Energie 16,400 kcal überschreitet, so sind die berechneten Geschwindigkeiten gleich den gefundenen. Da dieser Wert für die Aktivierungswärme mit der aus dem Temp.-Koeffizienten gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt, so sehen Vff. die Theorie der bimolekularen Rkk. in diesem Falle bestätigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 10,000) KLEMM.

Per K. Frolich, M. R. Fenske und D. Quiggle, Studien über Kupferkatalysatoren, die aus gefällten Hydroxyden dargestellt sind. I. Aktivität als Funktion der Fällungstemperatur. Bei Verss. über die Hochdrucksynthese von Methanol hatte Vff. gefunden, daß die Wirksamkeit der aus gefällten Hydroxyden hergestellten Katalysatoren wechselte; sie untersuchten daher den Einfluß der Fällungstemp. auf die Wirksamkeit des Katalysators u. fällten Cu(II)-Salz-Legg. mit NH<sub>3</sub> bei 0°, 10°, 22°, 55°, 85° u. 100°; getrocknet wurde bei 110° u. bei 220° im N<sub>2</sub>-Strom etwaiges NH<sub>4</sub>-Salz vertrieben. Es zeigte sieh ein deutliches Maximum der Aktivität bei dem bei 22° gefällten Prod. — Röntgenograph. Unterss. zeigten, daß die bei hohen Tempp. gefällten Prodd. aus CuO + wenig Hydroxyd bestanden, die bei tiefen Tempp. dagegen kaum noch CuO enthielten. Die getrockneten Gele enthielten sehr kleine Teilchen, die um so kleiner waren, je größer die Aktivität war. Vff. stellen sich nun über das Zustandekommen des Minimums der Teilchengröße bzw. des Maximums der Aktivität vor: 1. Die Teilchen sind um so kleiner, je tiefer die Fällungstemp. 2. Beim Trocknen wachsen die Teilchen; die, welche viel W. enthalten (tiefe Temp. der Fällung), haben mehr Zeit zum Wachsen als die wasserarmen (hohe Fällungstemp.). Es sind also 2 Einflüsse da, die entgegengesetzte Wrkg. haben, so daß das Minimum der Teilchengröße verständlich wird. — Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß die Katalysatoren nicht nur in Formaldehyd zersetzen, sondern auch Methylformiat bilden; je größer die Aktivität ist, desto mehr tritt die Methylformiatbldg. in den Vordergrund. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 61—65. Jan. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

Per K. Frolich, M. R. Fenske, L. R. Perry und N. L. Hurd, Studien über Kupferkatalysatoren, die aus gefüllten Hydroxyden dargestellt sind. II. Vergleich von Natriumhydroxyd und Ammoniak als Fallungsmittel. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Darst. von Cu-Katalysatoren ist es nicht gleichgültig, ob das Hydroxyd mit NH3 oder NaOH gefällt wird. Mit NaOH gefällte u. nicht oder nur wenig ausgewaschene Hydroxyde geben Katalysatoren von einer sehr erhöhten Aktivität; wird dagegen dialysiert (2 Wochen bei 60°), so ist der mit NaOH gefällte Katalysator unwirksam, während bei der Fällung mit NH,0H die Dialyse nichts ausmacht. Die aktivierende Wrkg, des NaOH bleibt aber nur dann, wenn der Katalysator nicht über 313° erhitzt wird; im anderen Falle nimmt die Aktivität sehr schnell ab; offenbar deshalb, weil das NaOH schmilzt (F. 316°). Ahnliches gilt für NaNO3; dagegen ließ sich mit höher schmelzenden Na-Salzen (Sulfat, Chlorid) eine Aktivierung nicht erzielen; im Gegenteil wirkten diese Stoffe als Katalysatorgifte. — Wie bei anderen besonders wirksamen Kupferkatalysatoren war auch hier bei der Zers, von Methanoldampf eine um so großere Methylformiatbldg. u. eine entsprechend geringere Formaldehydproduktion festzustellen, je starker die aktivierende Wrkg. des NaOH war. - Dieser große Einfluß von okkludierten Alkalisalzen macht es wohl auch erklarlich, daß bzgl. der Hochdrucksynthese aus Wassergas die Ansichten verschiedener Vff. über die Wirksamkeit der Cu-Katalysatoren so auseinandergehen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 187-93. Jan. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

Preis nicht mitgeteilt.
 Giorgio Renato Levi, Lezioni di chimica fisica, a cura di Carmelo Freni. Milano: C. Tamburini 1928. (495 S.) 8°.

Albert Willy Mayer, Chemisches Fachwörterbuch (Chemical Dictionary — Dictionnaire du chimiste.) Deutsch — Englisch — Französisch. Bd. l. Leipzig: O. Spamer 1929. 4°. l. Deutsch — Englisch — Französisch. (XV, 826 S.) M. 70.—; Lw. M. 75.—.

Georg von Hevesy, Das Alter der Grundstoffe. Vortr. Freiburg i. B.: Speyer & Karner 1929. (29 S.) gr. 8°. = Freiburger wissenschaftl. Gesellschaft H. 17. b. nn. M. 1.25. W. Kuhn, Physikalisch-chemische Übungen. Zürich: Gebr. Leemann & Co. 1928. (102 S.)

#### A1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Rudolf Bojanovsky, Atomismus und Kontinuumslehre. Ausgehend von einer histor. Übersicht über den Zwiespalt zwischen Atomismus u. Kontinuumslehre weist Vf. auf die philosoph. Bedeutung der Wellenmechanik hin, die in der Vereinheitlichung des Weltbildes liegt. (Ann. d. Philosophie 7. 239—50. 1928. Sep.) LESZYNSKI.

James Jeans, Die Physik des Universums. In einer WILLS Memorial Lecture an der Universität Bristol zeichnet Vf. in großen Zügen Ursprung u. Best. des physikal. Universums. Er zeigt auf Grund physikal. Überlegungen, daß die Sonne Elemente von höherem At.-Gew. als Uran enthalten haben muß oder noch enthält, u. daß die Umwandlung von Atomen in Strahlung, obwohl in der ird. Physik unbekannt, einer der Fundamentalprozesse des Universums sein muß. Die Degradation des Universums auf Grund des Anstrebens eines Zustands des Maximums der Entropie, die nach der alten Annahme ein kontinuierlicher Prozeß "war, vollzieht sich nach den Leitsätzen der neuen Physik (Quantentheorie) als eine Reihe plötzlicher Veränderungen. Die aus dem Zusammentritt von Protonen u. Elektronen zu Atomen im Weltall unter Emission der durchdringenden kosm. Strahlung nach MILLIKAN (C. 1928. I. 846) zu folgernde Hypothese der ständigen Vernichtung der M. im Innern der Sterne u. deren Wiedererstehen außerhalb derselben widerspricht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, da man nicht Protonen u. Elektronen bei hoher Temp. sich in Strahlung umwandelnd u. bei niedriger Temp. den Prozeß umgekehrt verlaufend annehmen kann. (Nature 122. 689—700. 3/11. 1928.)

BEHRLE.

P. A. M. Dirac, Theorie der Quantenmechanik. Die neue Atommechanik von HEISENBERG (vgl. C. 1926. II. 702) beruht auf der Annahme, daß die ein dynam. System beschreibenden Variablen statt des kommutativen Gesetzes der Multiplikation gewisse Quantenbedingungen erfüllen. Die Theorie kann ohne andere Kenntnisse über die dynam. Variablen als die der von ihnen befolgten algebraischen Gesetze aufgebaut werden, u. die Variablen konnen durch Matrizen dargestellt werden, vorausgesetzt, daß eine Gruppe von uniformisierenden Variablen für das dynam. System existiert. Einen anderen Ausgangspunkt für die neue Quantenmechanik hat Schrödinger (C. 1927. I. 2268) gegeben. Davon ausgehend, daß ein Atomsystem nicht durch eine Trajektorie, d. h. durch einen in einem Koordinatenraume bewegten Punkt, sondern nur durch eine Welle in diesem Raum dargestellt werden kann, erhalt er aus einem Variationsprinzip eine Differentialgleichung, der die Wellenfunktion gehorchen muß, die eng mit der HAMILTONschen Gleichung des Systems zusammenhängt. Vf. verallgemeinert die SCHRÖDINGERsche Theorie, indem er die Zeit als den übrigen Variablen gleichwertig u. die negativ genommene Gesamtenergie des Systems als ihr zugehöriges kanon. Moment betrachtet. Die Theorie wird auf ein System mit nahezu gleichartigen Teilchen, etwa ein Atom mit mehreren Elektronen, spezialisiert. Da Vertauschung zweier Elektronen einen von dem ursprünglichen ununterscheidbaren Zustand liefert. so muß man erwarten, daß sieh nur symm. Funktionen der Koordinaten samtlicher Elektronen durch Matrizen darstellen lassen. Man erhält so zwei Lsgg., die allen notwendigen Bedingungen entsprechen u. zwischen denen die Theorie zu entscheiden zunachst nicht imstande ist. Die eine von ihnen führt zum PAULI-Verbot (C. 1925. I. 2358), wonach auf einer bestimmten Bahn nur ein einziges Elektron vorkommen darf, die andere zur Bose-Einsteinschen statist. Mechanik (Einstein, C. 1924. II. 2125). Vf. arbeitet die Theorie des idealen Gases unter Voraussetzung des PAULI-Verbots aus. Es wird dabei im Sinne der Schrödingerschen Wellenmechanik angenommen, daß die Lsg. mit antisymm. Eigenfunktionen die richtige ist, so daß mit jeder Welle nur ein einziges Molekul verbunden sein kann. Dann wird in üblicher Weise die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung berechnet, bei welcher N<sub>s</sub>-Moleküle einem durch bestimmte Quantenzahlen charakterisierten Zustandsbereiche zugeteilt sind, u. diese Wahrscheinlichkeit zu einem Maximum unter den Nebenbedingungen gemacht, daß Molekulzahl u. Gesamtenergie nicht variiert werden. Man erhalt so die Entropie, u. damit den gesamten thermodynam. Zustand des Gases. Das eigentümliche Sättigungsphanomen der EINSTEIN-BOSEschen Theorie tritt hier nicht auf. Die spezif. Warme nähert sich stetig dem Nullwert bei Annäherung an den absol. Nullpunkt, anstatt wie bei EINSTEIN-BOSE bis zum Sättigungspunkt zu wachsen, um dann erst bei Annäherung an den absol. Nullpunkt zu Null zu werden. Vf. betrachtet dann den Einfluß einer willkürlichen, auf das Atom ausgeübten Störung, u. wendet die Theorie auf Absorption u. Emission durch ein Atom an, wobei sowohl angeregte, wie spontane Emission

behandelt werden können. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 112. 661—77. 1926.)

Byk.

S. N. Bose, Wärmegleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie. Das Problem des Wärmegleichgewichts kann im Gegensatz zu den bisher angewandten Methoden nach der statist. Mechanik behandelt werden, unabhängig von jeder besonderen Hypothese über den Mechanismus der Elementarprozesse, auf denen der Energieaustausch beruht. Vf. versucht die Beziehung abzuleiten, zu der alle Hypothesen führen müssen, wenn das Plancksche Gesetz für das Strahlungsfeld u. das MAXWELL-Gesetz für die materiellen Teilchen gelten sollen. Um das Problem in dieser Weise zu lösen, muß der Ausdruck für die thermodynam. Wahrscheinlichkeit für die Strahlung u. für die materiellen Teilchen gefunden werden, wofür Vf. einen geeigneten Ansatz liefert. (Ztschr. Physik 27. 384—93. 1924.)

R. H. Fowler, Allgemeine Formen der statistischen Mechanik mit besonderer Rücksicht auf die Erfordernisse der neuen Quantenmechanik. (Vgl. Bose, vorst. Ref., Ein-STEIN, C. 1924. II. 2125, FERMI, Ztschr. Physik 36 [1926]. 902, DIRAC, vorvorst. Ref.) Die erwähnten Arbeiten zur Theorie des idealen Gases insbesondere die Arbeit von DIRAC, die an die HEISENBERG-SCHRÖDINGERsche allgemeine Quantenmechanik anschließen, zwingen zu einer Anderung der Grundlage der klass. statist. Mechanik. Hierzu dient die Methode der komplexen Integration, die DARWIN u. FOWLER (C. 1923. I. 1249) bereits auf den klass. Fall angewandt haben. Der allgemeine Ansatz des Vf. deckt eine sehr große Anzahl von Möglichkeiten der Charakterisierung von Zuständen im Sinne der Statistik u. der Art u. Weise, Komplexionen zu zahlen. Man kommt so zu Integralausdrücken für die Anzahl der für die Gesamtheit möglichen Komplexionen u. für die mittlere Anzahl von Systemen der Gesamtheit, die den einzelnen Quantenzuständen entsprechen. Es gelingt, Entropie u. Temp. vom Standpunkt der neuen Statistik zu definieren. Anwendbar ist die neue Statistik auf die gleichen Fälle wie die klass., nämlich auf ideale aus Molekülen gebildete Gase beliebiger Struktur, Krystalle u. Strahlung. Die möglichen Zustände jedes Systems der Gesamtheit werden durch seine Eigenwerte im Sinne der Wellenmechanik gegeben. Die Statistik von FERMI-DIBAC, die Vf. für Gase für die richtige halt, wahrend die BOSE-EINSTEINSche für die Strahlung gültig sein soll, wird als der wichtigste Spezialfall seiner allgemeinen Statistik eingehender betrachtet. Die statist. Verteilung der Gasteilchen im Raume ist eigentlich der entwickelten Theorie fremd u. wird zum Schluß mittels einer Zusatzannahme behandelt. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 113. 432-49. 1927.) Byk.

C. G. Darwin, Die elektromagnetischen Gleichungen in der Quantentheorie. (Nature 123. 203. 9/2. Edinburgh, Univ.)

LESZYNSKI.

L. Brillouin, Die Sommerfeldsche Elektronentheorie der Metalle und die mittlere freie Weglange der Elektronen. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen auf Grund der SOMMERFELDschen Theorie wurde nach Methoden durchgeführt (vgl. FRENKEL u. MIROLUBOW, C. 1928. II. 2105), die denen zur Berechnung der Streuung von Licht oder Röntgenstrahlen an Krystallen entsprechen. Damit ist auch bereits der Grund für die Schwäche dieser Methoden angegeben, denn für das Licht ist die Bose-Einsteinsche Statistik anzuwenden, während für die Elektronen die Fermische Statistik u. das Paulische Ausschlußprinzip anzuwenden ist. Es wird gezeigt, daß der Ausdruck für die Weglänge durch Berücksichtigung des Paulischen Prinzips grundlegend verändert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 242—44. 14/1.) Leszynski.

F. Bloch, Zur Susceptibilität und Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld. Vf. untersucht das Verh. der Susceptibilität der Metalle für den Fall, daß die Leitungselektronen nicht frei, sondern in einem period. Kraftfeld angenommen werden (vgl. C. 1929. I. 1303). Es wird gezeigt, daß sich die n. Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld auch nach ihrer Größenordnung verstehen läßt, wenn man neben dem Einfluß der Lorentz-Kraft den hier überwiegenden der Spinorientierung mit berücksichtigt. (Ztschr. Physik 53. 216—27. 12/2. Zürich, Physikal. Inst. d. E. T. H.) Le.

Rudolf Peierls, Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte. Es wird gezeigt, daß man aus den Blochsehen Rechnungen (C. 1929. I. 1303; vgl. auch vorst. Ref.) qualitativ richtige Aussagen über die galvanomagnet. Effekte erhalt, insbesondere beide Vorzeichen des Hall-Effekts u. die Größenordnung der Widerstandsanderung. (Ztschr. Physik 53. 255—66. 12/2. Leipzig, Theoret.-physikal. Inst. d. Univ.) Le.

O. Klein, Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac. (Ztschr. Physik 53, 157—65, 12/2, Kopenhagen, Univ.-Inst. f. theoret. Physik.)

LESZYNSKI.

M. Ponte, Die Beugung durch krystalline Pulver. Elektronenanalyse. Es werden Beugungsdiagramme beschrieben, die an krystallinem ZnO-Pulver mit Elektronen von 7,6, 11,17, 13,92 u. 17,25 Kilovolt (entsprechend λ 140,6—93,4 X-E.) erhalten wurden. Es wird auf die Vorteile der Elektronenanalyse zur Best. der Krystallstruktur gegenüber der Röntgenanalyse hingewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 244—46. 14/1.)

F. Reiche, Zur quantenmechanischen Dispersionsformel des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand. Es wird die Identität der von Podolsky (C. 1928. II. 520) für den Grundzustand des atomaren H gegebenen quantenmechan. Dispersionsformel mit der Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformel bewiesen, es wird eine strenge Verifikation des F-Summensatzes für den vorliegenden Fall durchgeführt, u. es werden aus Podolskys Formel die Absorption im Kontinuum u. der Brechungsquotient für sehr hohe Frequenzen abgeleitet. (Ztschr. Physik 53. 168—91. 12/2. Breslau.) Le.

Dan Radulescu, Allgemeine Theorie des Valenzoktetts im "torularen" Atommodell. I. Eingehende Ausführungen über die "Oktettstruktur" der Elektronenschalen im Zusammenhang mit Valenzbetrachtungen: Darstellung der Bohrschen Ausführungen über das herrschende Prinzip der Achterschalen. Aus dem Prinzip des "torulären" Atommodells (Lenard, Stark, J. J. Thomson) soll notwendigerweise die Vorstellung vom "Valenzoktett" folgen. Hieraus lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Stabilität von Verbb., die Polarität der verschiedenen Teile der Moll., die Struktur u. Eigg. der Koordinationsverbb. Dies wird am Beispiel des H-Atoms näher erläutert. Die Valenzelektronen der torulären Atome sind quasi-elast. gebunden, im Innern des Atoms verliert das Coullombsche Gesetz seine Gültigkeit. Es wird ein "Gleichgewichtsgesetz" für das toruläre System aufgestellt, welches höchstmögliche Symmetrie u. minimale Elektronenverschiebungen postuliert. Vf. erläutert diese Prinzipien näher an typ. Verbb. verschiedener Art. (Bulet. Soc. Ştiințe Cluj 4. 263—79. Nov. 1928.)

Dan Rådulescu, Die Theorie des Valenzoktetts im "torulären" Atommodell. II. Die Theorie des Valenzoktetts in der organischen Chemie. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. entwickelt die Ansicht, daß die n. Symbolik der organ. Chemie völlig unzureichend ist, daß hingegen die Einführung von "Oktettformeln" erhebliche Klarheit schaft. Dies wird daran gezeigt, daß sieh die physikal. u. chem. Eigg. der doppelt konjugierten Bindungen hieraus befriedigend ableiten lassen, ebenso die Struktur des Bzl., Naphthalins u. Anthracens, sowie der bestimmende Einfluß von Substituenten. Durch eine Reihe ster. Molekülmodelle wird dies erläutert; Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4. 280—91. Nov. 1928.)

Dan Radulescu, Die Theorie des Valenzelektrons im torularen Atom. III. Allgemeine Beziehungen zwischen dem Absorptionsspektrum und den chemischen Eigenschaften der organischen Substanzen. Theorie der "Gemeinsamkeitsresonatoren." (II. vgl. vorst. Ref.) Entw. einer neuartigen Absorptionstheorie, die außer Bekanntem die Regel einbegreift, daß die Frequenzen der ultravioletten Absorptionsbanden ein Vielfaches der entsprechenden infraroten betragen u. ein System elektr. Ladungen gleichzeitig mehrere Frequenzen besitzt. Weiterhin werden die Zusammenhange zwischen den Valenzelektronen, ihrer Lockerung u. der roten Grenze der Absorptionsbanden diskutiert. Sodann definiert Vf. den Begriff der gekoppelten u. der "Gemeinsamkeitsresonatoren": dieselben treten z. B. bei Einführung von doppelten u. dreifachen Bindungen in gesätt. Kohlenwasserstoffe auf u. sind am Absorptionsspektrum aus der Feinstruktur der Banden erkennbar. So besitzt C2H4 4 gemeinsame, 2 Oktetten der C-Atome angehörende Elektronen; ihre harmon. Gemeinsamkeitsfrequenzen sind um so geringer, je größer die Zahl der zugehörigen Komponenten ist. Diesen Regeln entsprechen analoge Abstufungen der Infrarotfrequenzen der entsprechenden Moll. Dies wird noch an weiteren Beispielen erläutert wie an dem der konjugierten Doppelbindungen, am Spektrum des Bzl., Naphthalins u. Anthracens. Auch werden Parallelen zwischen dem Typ des Absorptionsspektrums u. den chem. Eigg. der Bzl.-Derivate aufgezeigt. (Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4. 292-305. Nov. 1928.) FRANKENBURGER.

Dan Rådulescu, Die Theorie des Valenzelektrons im torularen Atom. IV. Neue Beispiele für den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspektrum und den ehemischen Eigenschaften. (III. vgl. vorst. Ref.) Schilderung von Analogien zwischen der Lage der roten Grenze der Absorptionsbanden u. den ehem. Eige. des betreffenden Chromophors, welche von Jonescu (vgl. C. 1925. I. 2221) u. Vf. festgestellt worden sind. Diese Ergebnisse stehen mit den allgemeinen Ansiehten des Vf. über die opt. Eige.

organ. Moll. im Einklang (vgl. vorst. Ref.). (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 306—11. Nov. 1928.)

Frankenburger.

Dan Rådulescu, Die Theorie des Valenzelektrons im torulären Atom. V. Über eine neue allgemeine Theorie der Halochromie. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. entwickelt auf Grund seiner Theorie der "Gemeinsamkeitsresonatoren" (vgl. Mitteilung III.) Anschauungen über die Konst. der metallorgan. Verbb. von Schlenck, die Triarylmethane u. die sogen. Carboniumsalze. Es wird eine allgemeine Theorie der "wahren" Halochromie-Phānomene u. der Koordinationshalochromie aufgestellt. Für alle diese Fälle wird auf Struktur u. Konst. der Resonatoren geschlossen. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 312—22. Nov. 1928.)

Dan Rådulescu, Die Theorie des Valenzoktetts im "torulären" Atom. VI. Einige Beziehungen zwischen den photochemischen Eigenschaften und der Polarität der Substituenten in der Oktett-Theorie (Bemerkungen zu den Arbeiten von Tanasescu). (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. bezieht sich auf Arbeiten von Tanasescu (C. 1927. I. 75) über die chem. u. photochem. Eigg. gewisser Substanzklassen u. ihrer Struktur, vor allem auf Studien über Nitro-Arylverbb., die bei Bestrahlung in Nitrosoverbb. übergehen; auch der Einfluß von Substituenten verschiedener Polarität auf die photochem. Empfindlichkeit (vgl. Tanasescu, C. 1927. I. 1299) wird diskutiert. Vf. weist nach daß diese Ergebnisse mit der Oktettheorie im besten Einklang stehen. (Bulet. Soc. Ştiinţo Cluj 4. 323—25. Nov. 1928.)

Dan Rådulescu, Die Theorie des Valenzoktetts im "torulären" Atom. VII. Über cine neue allgemeine Theorie der Fluorescenz und der Phosphorescenz. (VI. vgl. vorst. Ref.) Vf. gründet auf seiner Annahme der "Gemeinsamkeitsresonatoren" eine neue Fluorescenztheorie. Nach ihr soll die Fluorescenz auf harmon. Schwingungen dieser Resonatoren allein unter Wegfall der infraroten, d. h. der atomaren Schwingungen beruhen. Die experimentellen Ergebnisse der Fluorescenz- u. Phosphorescenzeffekte stehen mit dieser Ansicht im Einklang. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 326—32. Nov. 1928. Cluj, Univ.)

Gustav Kettmann, Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen. Es wird ein einfaches graph. Verf. zur genauen Best. der Gitterwerte aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen entwickelt, dessen besonderer Vorzug darin besteht, daß man über die spezielle Größe oder aueh nur die Form der immer auftretenden systemat. Fehlereinflüsse keinerlei Kenntnis zu haben braucht. Man ersieht ohne weitere Rechnung die Genauigkeit der Ergebnisse u. kann nötigenfalls die Fehler der Linienlagen sehr einfach nachträglich bestimmen u. näher untersuchen. Bei Stoffen, die nur wenige Interferenzen liefern, läßt sich die Sicherheit der Auswertung durch Benutzung mehrerer strahlungen für die Herst. eines Diagrammes oft erheblich steigern. Das Verf. ist unter anderem hervorragend geeignet zur Auswertung fremder Aufnahmen, bei denen die techn. Angaben oft lückenhaft sind, oder ganz fehlen. (Ztschr. Physik 53. 198—209. 12/2. Physikal.-Techn. Lab. d. Betriebskontrolle Oppau d. I. G. Farbenind. Akt.-Ges.)

Einar Broch, Über die Gitterart einiger monoklinen Verbindungen vom Typus  $MgWO_4$ . Eingehende Unters. des Raumgitters von  $MgWO_4$  führt im Anschluß an die Nigglischen Raumgitterklassifikationen zu folgenden Resultaten: Das Gittersystem ist monoklin, die Gitterfamilie monoklin einfach, die Gitterart vom Typus  $\begin{pmatrix} r_{11} & r_{22} & r_{33} \\ 0 & 0 & r_{12} \end{pmatrix}$ 

Die Verbb.  $ZnWO_4$ ,  $FeWO_4$ ,  $MnWO_4$ ,  $NiWO_4$ ,  $CoWO_3$ ,  $[MnFe]WO_4$  (Wolframit) gehören demselben Typus an. Die Gitterdimensionen von MgWO<sub>4</sub> ergeben sich zu:  $a = 4.67 \text{ Å}, b = 5.66 \text{ Å}, c = 4.92 \text{ Å}, \beta = 89^{\circ} 35', \beta = 90^{\circ} 25'.$ 

a=4,67 Å, b=5,66 Å, c=4,92 Å,  $\beta=89^{\circ}$  35′,  $\beta=90^{\circ}$  25′. Die Elementarzelle enthält 2 Moll. MgWO<sub>4</sub>, indem das spez. Gew. zu 5,66 bestimmt wurde. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 409—21. Dez. 1928. Oslo, Univ., Mineralog. Inst.)

G. Natta, Konstitution der Hydroxyde und Hydrate. III. Über das Strontiumhydroxydoctohydrat. (II. vgl. C. 1929. I. 191.) Vf. untersucht röntgenograph. nach der Laue-Methode, mit rotierendem Krystall u. nach der Pulvermethode in Paraffinöl eingebettete Krystalle des tetragonalen  $Sr(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ . Aus den Messungen der 001-Ebene folgt ein Achsenverhältnis c/a = 0.906; a ergibt sich zu 6,41 Å, c zu 5,807 Å, das Vol. der Elementarzelle mit 1 Mol. zu 238,6·10<sup>-24</sup> ccm, D. 1,85. Die Lage der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen ist: Sr. (000), O in OH ( $^{1}/_{2}$ 00) u. ( $^{0}1/_{2}$ 0), O in den 8]W.-Moll. (u, u, v) (u, -u, v) (-u, u, v) (-u, -u, v) (u, u, -v) (u, u, -v) (u, u, -v). Die Lage der O-Atome des Krystallwassers ist bestimmt

durch die Parameter 0,25 für v u. 0,29—0,30 für v. (Gazz. chim. Ital. 58. 870—82. Dez. 1928. Mailand, R. Politecnico, Lab. f. allg. Chem.) R. K. MÜLLER.

J. Kudar, Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. Die Nernstsche Hypothese von der Möglichkeit spontaner Wiederentstehung radioakt. Kerne kann einfach u. klar im Rahmen der wellenmechan. Beschreibung der radioakt. Erscheinungen (vgl. C. 1929. I. 1415) begründet werden. Der Kern kann ein  $\alpha$ -Teilchen aufnehmen, wenn dieses mit einer dem reellen Teil des Eigenwertes entsprechenden Geschwindigkeit in die Nahe des Kernes kommt. Die Wahrscheinlichkeit für die Bldg. eines radioakt. Kernes bei einem Zusammenstoß ist durch die Zerfallskonstante des entstehenden Kernes gegeben. — Es wird kurz vom wellenmechan. Standpunkt der Zusammenhang zwischen der  $\alpha$ -Strahlenemission beim radioakt. Zerfall u. der  $\gamma$ -Strahlung diskutiert. (Ztschr. Physik 53. 166—67. 12/2. Berlin.)

Marc Bruzau, Über die räumliche Verteilung der  $\gamma$ -Strahlung des Radiums in leichten zerstreuenden Medien. Die Verteilung der primären  $\gamma$ -Strahlen von einer punktförmigen Quelle aus ist im leeren Raum umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung, in einem materiellen Medium aber wird die Intensität noch außerdem verringert, da die durchstrahlten Schichten einen Teil der Wellenenergie zurückhalten. Für Röntgen- u.  $\gamma$ -Strahlen ist kein durchsichtiges Medium bekannt.  $E_0$  sei die prosec von einer monochromat. Strahlenquelle ausgestrahlte Energie, dann ist in der Entfernung R in einem absorbierenden Medium die Intensität der Primärstrahlung:  $I_{\text{Drim}} = \frac{E_0}{E_0} e^{-\mu R}$  ( $\mu$  = Absorptionskoeffizient der Strahlung für das betreffende

 $I_{\text{prim.}} = \frac{E_0}{4 \pi R^2} e^{-\mu R}$  ( $\mu = \text{Absorptionskoeffizient der Strahlung für das betreffende Medium}$ ). Neben der Umwandlung primärer  $\gamma$ -Strahlen in sekundäre  $\gamma$ -Strahlen ent-

steht eine sekundare  $\gamma$ -Diffusionsstrahlung. Die Gesamtintensität der  $\gamma$ -Strahlung in der Entfernung R von der Strahlenquelle ist  $I_{\rm total} = \frac{E_0}{4\,\pi\,R^2}\,e^{-\,\mu\,R}\,+I_{\rm sekundar}.$ 

 $I_{
m sekundar}$  ist eine Funktion von  $E_0$ ,  $\mu$ , R u. der Wellenlange der primaren  $\gamma$ -Strahlung. Das Problem der raumlichen Verteilung der y-Strahlen in zerstreuenden Medien ist nicht nur von theoret. Interesse, sondern auch von großer Wichtigkeit für biolog. u. therapeut. Anwendungen. Die Messungen wurden mit einer kleinen Ionisationskammer ausgeführt; (2-3 ccm Inhalt) sie war von zylindr. Form ebenso lang wie breit, um den Bedingungen der Isotropie möglichst zu genügen. Der sehr schwache Ionisationsstrom (ca. 10<sup>-11</sup> Amp.) wurde mit einem elektrostat. App. gemessen. Die in einer kleinen Kammer gemessene Ionisation ist zum großen Teil von der Elektronenemission der Kammerwande abhangig. Wegen der biolog. Zwecke dieser Arbeit waren Kammerwände wünschenswert, die ahnlich wirken wie lebende Gewebe; leichtes Material war dringend erforderlich, Kohle-Wände waren ideal gewesen, Al erwies sich als hin-reichend genau. Als zerstreuendes Medium wurde W. gewählt. Die wichtigsten Er-gebnisse der Arbeit sind: 1. Eine in direkte Verifikation des Compton-Effekts, die Wellenlänge der sekundären γ-Strahlung des W. ist 3-mal so groß wie die Wellenlänge der Primärstrahlung. 2. Die Relativität der effektiven Wellenlänge einer komplexen Strahlung ist zurückzuführen auf eine Rk. eines oder mehrerer Elemente, die dieser Strahlung unterworfen sind, diese Rk. hangt von der analysierten Strahlung ab u. gleichzeitig von den bei der Analyse verwendeten Elementen. Die effektive Wellenlange der Diffusions-y-Strahlen des W. nimmt zu, wenn man einen Schirm aus Elementen höherer Atomnummer benutzt. 3. Die selektive Wrkg. einer kleinen Ionisationskammer. Die Intensität des Ionisationsstromes ist proportional dem Prod. aus der Intensität der anregenden Strahlung u. dem Absorptionskoeffizienten der Kammerwand. 4. Die Pseudodurchsichtigkeit zerstreuen der Medien. Infolge der selektiven Wrkg. kleiner Kammern kann der Fall eintreten, daß die weiche Diffusions-y-Strahlung einen starkeren Ionisationsstrom erzeugt als die Primarstrahlung, dieser Effekt wächst mit zunehmendem Atomgewicht der Wand u. kann zu paradoxen Schlüssen führen. Die Pseudodurchsichtigkeit ist vielleicht die Ursache eines Fehlers bei den Messungen von MILLIKAN über "durchdringende Strahlen in hochgelegenen Seen" (C. 1927. I. 1122). 5. Messung der y-Strahlene ner gie von 1 g Ra (pro sec.). Diese Messung (in absol. Maß) wurde mit einer mit Druckluft gefüllten Ionisationskammer ausgeführt. Dabei ergab sich E=1,0810' erg/sec. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit früheren calorimetr. Messungen von Ellis u. Wooster (C. 1925. II. 135). (Ann. Physique [10] 11. 5-140. Jan. Paris, Ra-Inst.) WRESCHNER.

L. Bastings, Temperaturkoeffizient der γ-Strahlenabsorption. (Vgl. C. 1927. I. 1414.) Mit Hilfe eines Goldblattelektroskops wurde die Wrkg. der Temp. auf die Absorption der γ-Strahlen untersucht. Die absorbierenden Metalle (Pb, Fe, Al u. Sn, letzteres in festem u. in geschm. Zustand) befanden sieh in einem zylindr. Quarzofen, der durch elektr. Strom bis auf 1050° geheizt werden konnte. Die Tempp. wurden mit einem Thermoelement bestimmt. Die Atomabsorption wächst mit steigender Temp.; eine Theorie für diese Erscheinungen läßt sich vorläufig noch nicht aufstellen. (Philos. Magazine [7] 7. 337-45. Febr. Durham, Univ.) WRESCHNER.

Pierre Auger, Der Einfluß des Ursprungsniveaus der Photoelektronen auf die raumliche Verteilung ihrer Anfangsrichtungen. Unters. der raumlichen Verteilung (vgl. C. 1929. I. 193. 1191) der Photoelektronen aus der K-Schale u. der L-Schale des Xe führen zu folgendem Ergebnis: Die Elektronen der K-Schale verhalten sich so, als wenn sie vor dem Herauslösen aus dem Atom wenig Bewegung gehabt hatten, während die Elektronen der L-Schale schon im Atom Bewegung besitzen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 447—50. 4/2.)

W. Ehrenherg, Uber die Streuwerg von Paulementenker. Er wirde Greichten

W. Ehrenberg, Uber die Streuung von Rontgenstrahlen. Es wird an Graphit gestreute Röntgenstrahlung spektroskopiert, wobei außer der COMPTON-Linie keine verschobenen Linien gefunden werden. Es gelingt also nicht, den von Davis u. MITCHELL (C. 1929. I. 194) beobachteten Effekt zu reproduzieren, obwohl die von diesen beobachteten verschobenen Linien, die etwa die halbe Intensität der unverschobenen Linie hatten, noch hatten erkannt werden müssen, wenn sie nur den zehnten Teil der Intensität der unverschobenen Linie gehabt hätten. Die von DAVIS u. MIT-CHELL angegebene, um 11,3 X-E. verschobene Linie fällt sehr genau mit der Uran- $L\,\beta_1$ -Linie zusammen. Nach Verss. des Vfs. könnte die von Davis u. Mitchell gefundene Linie durch eine Verunreinigung des Graphits mit 0,005 Atomprozent U erklart werden. (Ztschr. Physik 53. 234-36. 12/2. Stuttgart, Röntgenlab. d. T. H.) LE.

H. R. Robinson und C. L. Young, Die Absorption von Rontgenstrahlen. Es wird auf die Bedeutung der magnet. Spektrometrie der sekundaren Kathodenstrahlen für die Erforschung der Röntgenabsorptionsprozesse hingewiesen. Vff. berichten von vorläufigen Unterss., von deren Ergebnissen als Beispiel angeführt wird, daß die beiden K-Elektronen des Zn stärker oder gleich stark Strahlung der Wellenlange 0,56 Å absorbieren als die 8 L-Elektronen des Wolframs. Die Kramersche Theoric, die den Elektronen in Bahnen höherer Quantenzahlen geringere Gewichte zuteilt, vermag die Ergebnisse wiederzugeben, nicht dagegen die Theorie von DE BROGLIE, die wiederum die direkten Absorptionsmessungen besser wiedergibt. (Nature 123. 203-04. 9/2. Cardiff, Univ. Coll.)

Sigge Björck, Eine neuentdeckte Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen in der charakteristischen Röntgenstrahlung. An Hand der vorliegenden Daten wird die Gültigkeit der folgenden empir. Beziehungen nachgewiesen: Für die Grenzfrequenzen  $L_{\rm III}$ ,  $M_{\rm III}$  etc. der Elemente Mn bis J gelten:  $M_{\rm III} = (L_{\rm III} \sqrt{M_{\rm V}})/11,05$ .  $M_{\rm II} =$  $(L_{\rm II} \sqrt[7]{M_{
m IV}})/11,07$ . Für die Elemente Sr bis Cd gelten:  $N_{
m V} = (M_{
m V} \sqrt[7]{N_{
m VII}})/11,91$ .

 $N_{\rm IV} = (M_{\rm IV} \sqrt[5]{N_{\rm VI}})/11,95.$   $N_{\rm HI} = (M_{\rm HI} \sqrt[5]{N_{\rm V}})/8,27.$   $N_{\rm HI} = (M_{\rm HI} \sqrt[5]{N_{\rm IV}})/8,29.$   $N_{\rm I} =$  $(M_1)^{5}/\overline{N_{11}})/8,73$ . Eine theoret. Erklärung der Beziehungen wird nicht gegeben.

(Ztschr. Physik 53. 228-33. 12/2. Upsala.) LESZYNSKI.

M. Minnaert und B. van Assenbergh, Intensitätsmessungen an Fraunhoferschen Linien. (Vgl. C. 1928. I. 1260.) An 57 Frauenhoferschen Linien des Sonnenspektrums zwischen 4400 u. 4550 wird bestimmt, welche totale Energie in der Linie verschwunden ist. Die Rowland-Skala wird in diesem Gebiete geeicht. Durch Kombination mit den Ergebnissen von Russell, Adams u. Moore (C. 1928. II. 1859) wird gefunden, daß die absorbierte Energie annahernd proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl der absorbierenden Atome ist. (Ztschr. Physik 53. 248—54. 12/2. Utrecht, Heliophysik. Abt. d. Physikal. Inst. d. Univ.)

Leon Bloch und Eugene Bloch, Die Bogen- und Funkenspektren der Halogene. Vff. weisen unter Bezugnahme auf eine Bemerkung von LAPORTE (C. 1928. II. 621) darauf hin, daß entgegen dessen Annahme die Bogen- u. Funkenlinien des Chlors gemäß NELTHORPE (Astrophysical Journ. 41 [1915]. 16) entsprechend ihrem Auftreten in der kondensierten Entladung gut zu unterscheiden sind. Vff. haben in letzter Zeit

eine systemat. Trennung der Bogen- u. Funkenlinien vorgenommen u. dabei auch die Brom- u. Jodspektren analysiert (vgl. C. 1928. II. 1183). (Nature 122. 171. 4/8. 1928. Paris.)

FRANKENBURGER.

E. L. Kinsey, Notiz über die Erregung der D-Linie durch die grüne Natriumbande und die Dissoziationsspannung von Natriumdampf. Hinweis auf die bisherigen Unterss. über opt. Dissoziation von Moll. (H<sub>2</sub>, NaJ, J<sub>2</sub>) in n. u. angeregte Atome u. daran geknupfte Berechnungen der Dissoziationsenergien. Im Anschluß an Befunde von WOOD (C. 1928. II. 325) u. des Vfs. (C. 1928. II. 1184) über die Anregung der D-Linie des Na durch Einstrahlung der blaugrünen Emissionsbanden des Na2-Moleküls verfolgt Vf. diesen Effekt in quantitativer Beziehung. Das Fluorescenz-Na befindet sich in einem, in einem größeren Stahlrohr befindlichen Stahlöfehen, die erregende Strahlung stammt von einem Bogen zwischen Kohlen, die mit Salzen der seltenen Erden impragniert sind. Beobachtung der Fluorescenz mit einem rechtwinklig brechenden Prisma. Die D-Linien treten bei Anregung mit blaugrünen Spektralgebieten, welche die D-Linien nicht enthalten, in Fluorescenz mit beträchtlicher Intensität auf; letztere hangt wesentlich von der Wellenlänge der erregenden Strahlung u. der Temp. des Na-Ofens ab. Anwesenheit von Fremdgas ist nicht nötig. Die D-Linien treten etwas unter 400° auf, erreichen ein scharfes Maximum bei etwa 410° u. verschwinden wieder bei 450°. Das Maximum beruht vermutlich auf der gleichzeitigen Wrkg. erhöhter Emissionsintensität u. erhöhter atomarer Absorption. Die erregende Strahlung zeigt cine langwellige Grenze bei 5240 Å, maximale Wrkg. bei 4856 Å u. kurzwellige Grenze bei 4470 Å bezüglich der Anregung der D-Linie; bei 4930 Å wird die blaugrüne Fluorescenz maximal angeregt, bei 4485 Å liegt die kurzwellige Grenze der die Blaugrünfluorescenz erregenden Strahlung. Dies widerspricht einer Deutung, die derjenigen der opt. Dissoziation von J<sub>2</sub>-Dampf analog ist; in diesem Falle dürfte nämlich im kurzwelligen Gebiet jenseits der langwelligen Grenze der die D-Linien erregenden Strahlung keine Bandenfluorescenz auftreten. Der spektrale Befund laßt vielmehr darauf schließen, daß die Atome durch Stoße zweiter Art von den angeregten Moll. in den 2 P-Zustand gehoben werden, d. h. die angeregten Atome sind nicht die Dissoziationsprodd. der opt. erregten Moll. Berechnungen ergeben, daß die Dissoziationsenergie des Na<sub>2</sub>-Mol. zwischen etwa 0,84 u. 0,97 Volt liegt; sie ist wahrscheinlich =  $0.85 \pm 0.02$  V. Die zum Zerfall des Mol. in ein n. u. ein angeregtes (2,1 V) Atom notige Energie würde 2,1+0.85=2.95 Volt betragen, wahrend die h v-Werte der erregenden Blaugrünstrahlung nur 2,36-2,76 Volt betragen; eine einfache opt. Dissoziation ist also auch aus energet. Gründen unmöglich. Dissoziation mittels Stößen zweiter Art durch die angeregten Moll. ist jedoch sehr wahrscheinlich. Vf. schließt hieraus, daß die Berechnungen der Dissoziationswarmen aus Verss., welche Anregung von Atomlinienfluorescenz in Gemischen von Moll. u. Atomen durch eine, nur die Moll. anregende Strahlung crweisen, nicht eindeutig sind. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 37—41. Jan. California Univ., Los Angeles.) FRANKENBURGER.

J. C. Ghosh und T. L. Kasturi Rangacharya, Ultraviolett-Extinktionskoeffizienten

on Gemischen des Quecksilberchlorids mit organischen Säuren als experimenteller Beweis für die Bildung von unstabilen Zwischenprodukten. III. (II. vgl. C. 1928. II. 326.) Es ist bekannt, daß fast alle organ. Säuren in Ggw. von HgCl<sub>2</sub> photochem. Zers. crleiden. Der allgemeine Mechanismus dieser Zers. ist noch nicht aufgeklärt, u. Vff. suchen festzustellen, ob die Annahme, daß vor der Zers. Zwischenprodd. auftreten, durch Messungen der Extinktionskoeffizienten der lichtempfindlichen Gemische gestützt wird. Versuchs- u. Rechenmethode sind dieselben wie früher. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen zusammengestellt u. werden analog den früher mit Uranylnitrat u. mit FeCl<sub>3</sub> erhaltenen auch in quantitativer Hinsicht erklärt durch die Annahme 1. eines Rk.-Gleichgewichtes zwischen HgCl<sub>2</sub> u. der betreffenden organ. Säure einerseits u. einer lockeren Verb. aus je einem Mol. HgCl<sub>2</sub> u. Säure andererseits, 2. eines bestimmten Wertes der Mol.-Extinktionskoeffizienten dieser Verb. für jede Wellenlänge. Die für diese Zwischenverb. berechneten Dissoziationskonstanten lassen gewisse konstitutive Regelmäßigkeiten erkennen. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 569—78. 31/10. 1928. Univ. of Dacca.)

C. V. Raman und K. S. Krishnan, Polarisierung zerstreuter Lichtquanten. Prüfung der Frage, ob das im Ramaneffekt zerstreute, in seiner Frequenz verminderte Licht analog zerstreuter Röntgenstrahlung besonders hohe Polarisierung aufweist. Das Licht eines Hg-Bogens wird in Fll. abgebeugt: an Bzl. zerstreutes Licht zeigt, daß die neu auftretenden Ramanlinien z. T. einen bedeutend höheren Polarisationsgrad

besitzen als die Linien des ursprünglichen Hg-Spektrums; der Grad der Polarisierung ist für die verschiedenen Linien des Streulichtes verschieden. Das gleiche gilt für an Amylalkohol gestreutes Hg-Licht u. zwar sowohl für dessen neu auftretenden Linien, als auch die sich ausbildende kontinuierliche Strahlung. Der theoret. Grund für diesen Effekt scheint auf der Änderung der opt. Anisotropie der Moll. zu beruhen, deren Deformation das Auftreten der "andersfarbigen" Streustrahlung verursacht. (Nature 122. 169. 4/8. 1928. Calcutta.)

F. Rasetti, Ramaneffekt in Gasen. Vorläufiger Bericht über Unterss. des Ramaneffekts an gasförmigem CO u.  $CO_2$ . Bei CO werden zwei Ramanlinien gefunden, die der Absorptionsbande bei 4,66  $\mu$  entsprechen. Bei  $CO_2$  werden 4 Ramanlinien beobachtet, die den aus Absorptionsmessungen nicht bekannten Übergängen 1284 bzw. 1392 ( $\pm 10$ ) cm<sup>-1</sup> entsprechen; man findet aber die hiermit gut übereinstimmenden Werte 1279 bzw. 1381, wenn man die Differenz zwischen den beiden Komponenten der bekannten Bande bei 2,7  $\mu$  u. der ebenfalls bekannten Bande bei 4,25 bildet. (Nature 123. 205. 9/2. Pasadena, California Inst. of Techn.)

Joseph W. Ellis, Ein scheinbar anomaler Ramaneffekt in Wasser. Es wird eine Erklärung für die scheinbare Anomalie der von Carrelli, Pringsheim u. Rosen (C. 1929. I. 609) beobachteten, der Frequenz 2,9  $\mu$  entsprechenden Ramanlinie gegeben. Vf. hat zur Deutung des Ultrarotspektrums angenommen, daß die Bande bei 3  $\mu$  von komplexem Charakter ist, u. sich aus einer Oberschwingung bei 6,1  $\mu$  u. einer Grundschwingung zusammensetzt, die Vf. bereits früher (C. 1927. II. 215) bei 2,9  $\mu$  angenommen hat. Die ungewöhnliche Breite der Ramanlinie entspricht ebenfalls der Breite der Ultrarotbanden. (Nature 123. 205—06. 9/2. Los Angeles, Univ. of California.)

Jean Cabannes, Die Sekundärstrahlungen im durch Quarz gestreuten Licht. Es wird von Unterss. des Polarisationszustandes der von Quarz gestreuten Ramanlinien in Abhängigkeit von der Orientierung des Quarzes berichtet, aus denen auf Kohärenz der Ramanstrahlung geschlossen wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 249—50. 14/1.)

W. L. Lemcke, Die Luminescenzerregung durch Schütteln von Quecksilber in Glas und in Röhren und Gefäßen aus durchsichtigem geschmolzenem Quarz. Hinweis u. histor. Überblick über die bisherigen Verss. der Luminescenzphänomene, die beim Schütteln von Hg in evakuierten Glasgefäßen infolge der Reibungselektrisierung u. dadurch erregten GEISSLER-Entladungen auftreten. Modifizierung der Luminescenzfarben durch Zugabe verdünnter Edelgase (Neon) u. fluorescierender Substanzen wie Willemit, ZnS usw. Einfluß der Röhrenform (Einschnürungen) auf Art u. Intensität der Leuchteffekte, Doppelröhren mit kombinierter Ne-Innenröhre u. Hg-Λußenmantel optimale Resultate mit Ne von 10—15 mm. Verss. des Vfs. mit rotierenden, mit Hg gefüllten Glaskolben u. Röhren; optimale Drehgeschwindigkeiten für Hg-Ne (von 10—15 mm) gefüllte Birnen ist 700—800 Touren/Minute, für flachgedrückte Sphäroide 400—500-Touren. Verss. mit verschiedenen einfachen u. Doppelgefäßen aus verschiedenen Glassorten. Unters. der Ultraviolettemission an Gefäßen aus geschmolzenem Quarz. (Science 69. 75—78. 18/1. Franklin, Pa.)

L. Mallet, Über die ultraviolette Strahlung von Körpern, die y-Strahlen ausgesetzt sind. In einem Quarzspektrographen wird das Licht untersucht, das Fll. unter der Einw. von y-Strahlen aussenden (vgl. C. 1928. II. 1420). Das Luminescenzlicht von Wasser konnte bis 2500 Å beobachtet werden, doch ist es wahrscheinlich, daß es bei verbesserter Anordnung bis zur Absorptionsgrenze des W. oder Quarzes beobachtet werden kann. Das Luminescenzlicht von Schwefelkohlenstoff bricht bei 3950 Å plötzlich ab, übereinstimmend mit dem Beginn der Absorption des CS<sub>2</sub>. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 445—47. 4/2.)

Warren P. Baxter und Roscoe G. Dickinson, Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Stickstoffpentoxyd. Für die photochem. Zers. von  $N_2O_5$  ist die Anwesenheit von etwas  $NO_2$  notwendig; Norrish (C. 1927. II. 384) hat dementsprechend folgenden Mechanismus angenommen: Durch das Licht zerfällt zunächst  $NO_2$  in NO + O u. sekundär tritt als Dunkelrk. ein:  $NO + N_2O_5 = 3 NO_5$ . Da  $NO + N_2O_5$  momentan reagieren, ist diese Annahme diskutierbar: Da nach DICKINSON u. BAXTER (C. 1928. I. 2783) die Zers. von  $NO_2$  durch Licht der Wellenlange 4350 kaum, durch solches von 4050 u. 3660 Å schr viel stärker zersetzt wird, war eine Prüfung der Hypothese von Norrish dadurch möglich, daß man die photochem. Zers. von  $N_2O_5$  unter dem Einfluß von monochromat. Licht untersucht. Man

fand, daß 4350 Å unwirksam, 4050 u. 3660 Å dagegen wirksam waren, ganz wie es die Annahme von Norrish verlangt; naheres über die Beziehungen zwischen den verschiedenen Rk.-Geschwindigkeiten im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 109—16. Jan. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

Willis Conway Pierce, A. Leviton und W. Albert Noyes jr., Photochemische Untersuchungen. VIII. Die photochemische Zersetzung von Malonsäure bei Gegenwart und Abwesenheit von Uranylsulfat. (VII. vgl. C. 1928. II. 2439.) Vff. untersuchen die photochem. Zers. von Malonsäure u. vergleichen sie mit dem entsprechenden Verh. von Oxalsäure. Als Zers.-Prodd. werden nur CO<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>·COOH gefunden. Die Zers.-Geschwindigkeit bei Strahlung einer Hg-Bogenlampe steigt mit der zugesetzten Menge UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. erreicht einen konstanten Wert; scheinbar fallen die Geschwindigkeiten eine Kleinigkeit, wenn die Konz. an UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 0,005 Mol. wird. Die Quantenausbeute der katalysierten Rk. (~0,25) ist kleiner als die der unkatalysierten (0,73). Bei konstanter UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. fällt die Geschwindigkeit der photochem. Zers. von Malonsäure mit der Konz., u. zwar etwa mit der 3. Wurzel. Für die Bldg. eines Komplexes zwischen UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Malonsäure besteht kein Anzeichen, vielleicht abgesehen davon, daß nach Fay (Journ. Amer. chem. Soc. 18 [1896]. 269) Uranylmalonat im Überschuß von Malonsäure l. ist. Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bringt keine nennenswerte Änderung der Zers., der Dissoziationsgrad der Malonsäure hat also keinen erheblichen Einfluß. Eine ausgeprägte Wrkg. der Wellenlänge auf die Quantenausbeute ist nicht zu erkennen. Vff. diskutieren die verschiedenen Möglichkeiten für den Rk.-Mechanismus, ohne eine Entscheidung treffen zu können. Scheinbar verläuft die Zers. von Malonsäure bei Ggw. von UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anders als die von Oxalsäure, weil sich bei dieser wahrscheinlich ein Komplex bildet, bei jener nicht. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 80 bis 89. Jan. Chicago [III.], Univ.)

A. Bachem und R. P. Mac Fate, Zur Frage der Cholesterinveranderung nach Rontgenbestrahlung in vitro. Legg. von Cholesterin in CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, Bzn., Bzl., Toluol, A., Aceton, Butyläther, CS<sub>2</sub> werden mit 8000 deutschen R.-Einheiten bestrahlt. Zertärnen und CHCl<sub>3</sub> von CHCl<sub>4</sub> von CHCl<sub>4</sub> von CHCl<sub>4</sub> delein

A. Bachem und R. P. Mac Fate, Zur Frage der Cholesterinveranderung nach Röntgenbestrahlung in vitro. Lsgg. von Cholesterin in CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, Bzn., Bzl., Toluol, A., Aceton, Butyläther, CS<sub>2</sub> werden mit 8000 deutschen R.-Einheiten bestrahlt. Zerstörung von Cholesterin trat nur in CHCl<sub>3</sub> u. CCl<sub>4</sub> auf. Wird CHCl<sub>3</sub> u. CCl<sub>4</sub> allein bestrahlt, so findet sich eine deutliche Zunahme des Sauregeh. in der Oxydationskraft, freies Cl wurde nicht nachgewiesen. Zusatz von gasformigem Cl, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, HClO, in geringem Maße auch COCl<sub>2</sub>, bewirken Zerstörung von Cholesterin. (Strahlentherapie 25. 476—78. 1927. Chicago, Res. Labor. of the Coll. of Med., Univ. of Illinois. Sep.)

[russ.] A. Joffe, Krystallphysik. Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1929. (192 S.) Rbl. 4.— [russ.] N. Ssemenow, Elektronenerscheinungen. Unter der Red. von A. Joffe. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1928. (320 S.) Rbl. 6.25.

#### A, Elektrochemie. Thermochemie.

Max Steenbeck, Zur Entstehung des normalen Kathodenfalls. Es wird eine anschauliche Begründung des Extrempostulats von Compton u. Morse (C. 1928. I. 155) gegeben. Danach erfolgt die Umbildung der Townsend-Entladung in die n. Glimmentladung durch Kondensation der Entladung um eine Stelle besonders hoher Raumladungsdichte. Die Stromdichte steigt an bis zur Einstellung der für die Ionisation günstigsten Potentialverteilung. Der Umschlag der Townsend- in die Glimmentladung zeigt weitgehende Analogien mit der Weiterbildung der Glimm- zur Bogenentladung. (Ztschr. Physik 53. 192—97. 12/2. Berlin-Siemensstadt, Wiss. Abt. d. Siemens-Schuckert-Werke.)

W. Uyterhoeven, Positive Ionenströme in der positiven Säule der Glimmentladung in Edelgasen. Anwendung der von Langmuir für den Hg-Bogen ausgebauten Sondenmethode zum Studium der Verhältnisse in der positiven Säule bei Glimmentladungen in Edelgasen. Es werden Entladungen in Ne, Ar u. He mit ebenen Schutzringkollektoren (Ni, Mg, C) untersucht. Abstand Kollektor—Röhrenwand ~1 cm, gute Isolierung, Durchmesser der Entladungsröhren 6 cm, Glühkathode; Drucke gewöhnlich für Ne 0,02 mm, Ar 0,01 mm, He 0,04 u. 0,1 mm. Liegt das Potential der Sammelelektrode erheblich unter dem des umgebenden Gases, so werden die positiven Ionen gesammelt u. registriert. Entgegen dem Befund am Hg-Bogen lassen sich keine Sättigungswerte der positiven Ionenströme erreichen. Die Elektronenströme zeigen einen logarithm. Anstieg mit linear abnehmendem Negativpotential des Kollektors, was für Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen spricht. Die "Elektronentempp." sind

sehr hoch, am höchsten in der He- (~70000° K), am niedrigsten in der Ar-Entladung (~30000° K). Sie wachsen mit abnehmendem Druck u. sinkender Stromdichte. Beobachtung u. Berechnung der Dicke des um den Kollektor entstehenden Dunkelraums (= positive Raumladung) führen zu Diskrepanzen; Vf. erörtert die zur Behebung dieser Abweichung gegebenen Möglichkeiten (Sekundäre Elektronenemission der Kollektorplatte, Ionisierung im abgeschirmten Dunkelraum). Die mutmaßlichen Gründe für derartige Effekte werden diskutiert; eine definitive Entscheidung, welcher Effekt dem experimentellen Befund zugrundeliegt, ist nicht möglich. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 32—37. Jan. Princeton Univ.) FRANKENBURGER.

Ralph F. Nielsen und Herman A. Liebhafsky, Notiz über die Bestimmung der Aktivität einer Substanz aus der einer anderen durch eine Kette mit einer Flüssigkeitsverbindung. Vff. diskutieren kurz die bei der Ableitung der Formel von Lewis u. Sargent für Flüssigkeitspotentiale (vgl. auch Mac Innes u. Yeh, C. 1922. III. 112) gemachten Voraussetzungen u. kommen zu dem Schluß, daß man aus den Messungen von Schuhmann (C. 1924. I. 1637) nur schließen darf, daß die Aktivität von H<sup>+</sup> in HCl- u. HClO<sub>4</sub>-Lsgg. dieselbe ist, nicht aber, daß die von Cl<sup>-</sup> u. ClO<sub>4</sub>- in HCl bzw. HClO<sub>4</sub> gleicher Molalität gleich sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 223—24. Jan. Nebraska [Univ.].)

Worth H. Rodebush und J. Merriam Peterson, Die Elektrolyse metallorganischer Verbindungen. Bei Verss. zur Elektrolyse von Athyl-MgBr in A.-Lsg. unter Benutzung von Pt-Elektroden fanden die Vff., daß die Lsg. gute Leitfähigkeit besaß, u. daß sich auf der Pt-Kathode ein wundervoller krystalliner Nd. von metall. Mg schnell bildete, der fest haftete. In der Lsg. wurden Prodd. aufgefunden, die den von GADDUM u. FRENCH (C. 1927. II. 413) ähnlich waren, von denen aber nicht gesagt werden konnte, ob sie durch direkte Elektrolyse oder durch eine sek. Rk. des an der Anode gebildeten Broms mit dem GRIGNARD-Reagens entstanden sind. Um von dieser Wrkg. des Halogens freizukommen, wurde Zn-Diäthyl an Stelle des GRIGNARD-Reagens benutzt, das zwar im reinen Zustande keine nennenswerte Leitfähigkeit, in A.-Lsg. aber die spezif. Leitfähigkeit 10-4 besitzt. Mit 110 Volt wurden merkliche Mengen metall. Zn auf der Kathode niedergeschlagen. Die Prodd. der Anode, die in der Lsg. enthalten waren, konnten nicht genügend identifiziert werden, es besteht aber kein Zweifel, daß das Athylradikal an der Anode in Freiheit gesetzt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 638—39. Fehr. Urbana [Ill.], Univ.)

W. J. Müller, Über die experimentellen Grundlagen der Passivitätstheorie. Zu den Auseinandersetzungen betreffend der Auffassung von STRAUSS u. HINNÜBER (C. 1928. II. 1982) über period. Vorgänge an der Anode wird darauf hingewiesen, daß der auf Grund einer Arbeit des Vfs. (vgl. C. 1928. II. 1982) geänderte Standpunkt von HINNÜBER ebenfalls verfehlt sei, da gelöster O<sub>2</sub> nur das kathod. u. nie das anod. Verh. im Reststromgebiet beeinflussen kann. Die bisherigen experimentellen Grundlagen sollen es vielmehr eindeutig erwiesen haben, daß die anod. Passivierung primar immer der Bldg. einer Oberflächenschicht u. sekundar, bei Metallen, welche chem. Passivität zeigen, nur einer Änderung des Metalls bei hohen, effektiv passivierenden Stromdichten zuzuschreiben ist. (Ztschr. Elektrochem. 35. 93—94. Febr.) Handel.

J. Hinnüher, Uber die experimentellen Grundlagen der Passivitätstheorie. Zur voraufgehenden Arbeit von W. J. Müller. (Vgl. vorst. Ref.) Auf die vorst. referierte Arbeit wird entgegnet, daß die Ausführungen von W. J. Müller für die vorliegenden Fälle der Passivierung des Chroms bzw. chromreichen Stahls nicht maßgebend sind u. gegen die Annahme der Passivierung durch gelösten O. keinen Beweis enthalten. (Ztschr. Elektrochem. 35. 95. Febr. Essen.)

P. I. Wold, Hall-Effekt in einem metallischen Einkrystall. Bei der Unters. des Halleffekts in Einkrystallen von Siliconstahl (C. 1928. II. 2534) ließ sich keine Änderung des Effekts bei Variierung der krystallin. Orientierung auffinden; dieses Verh. ist auch bei Metallen mit kub. Raumgitter zu erwarten. Neuere Messungen an einem großen Zn-Krystall vom dichtgepackten hexagonalen System zeigen, daß der Halleffekt in dem einkrystallinen Teil den im polykrystallinen um etwa 50% übersteigt. (Science 69. 72. 18/1.)

A. R. Carr und D. W. Murphy, Dampfdrucke von verwandten Verbindungen. Die Anwendung der Dühringschen Regel. Nach Dühring gilt  $(T_1 - T_2)(\theta_1 - \theta_2) = K$ , wobei  $T_1$  u.  $T_2$  die Kpp. eines Stoffes bei den Drucken  $p_1$  u.  $p_2$ ,  $\theta_1$  u.  $\theta_2$  die eines verwandten Stoffes bei den gleichen Drucken bedeuten. Trägt man die T-Werte gegen  $\theta$  auf, so erhält man gerade Linien. Vff. zeigen, daß sich diese Geraden bei verwandten

Stoffen vielfach in einem Punkte schneiden oder aber, daß sie parallel gehen. Schnittpunkte finden sich: bei den normalen KW-stoffen (gegen Hexan) — die Isomeren haben andere Schnittpunkte —, den Alkoholen (gegen W.), einigen substituierten Anilinen (gegen Hexan), Estern (gegen W.), Halogenderivv. von Benzol (gegen Hexan), Äthern (gegen W.). Parallele finden sich bei Säuren (gegen W.). Vff. weisen auf die Bedeutung dieses Ergebnisses zur genauen Berechnung des Kp. unter einem beliebigen Druck hin. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 116—21. Jan. Detroit, College of the City.)

Kiyohiko Yumoto, Entzündung von Wasserstoff-Luftgemisch durch Funken. Ref. über Verss. zur Feststellung des Einflusses, den die Art der Erzeugung des elektr. Funkens auf die Entflammbarkeit eines Gemisches von 5,5% H<sub>2</sub> u. 94,5% Luft ausübt. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 20—21. Febr.) STAMM.

#### As. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Subodh Gobinda Chaudhury und Nirmala Pada Chatterjee, Die Wirkung von Nichtelektrolyten auf die Koagulation von Kolloiden. III. Kupferferrocyanidsol. (II. vgl. C. 1929. I. 1086.) Bei Kupferferrocyanidsol wird untersucht, welchen Einfluß ein Zusatz von Methanol, Äthanol, Harnstoff, Rohrzucker, Gelatine u. schließlich Essigsäure (sämtlich in verschiedenen Konzz.) auf die Koagulationswerte von HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Citronensäure, KCl, BaCl<sub>2</sub> u. AlCl<sub>3</sub> ausübt. Im Zusammenhang damit wird der Einfluß von Harnstoff- u. Rohrzuckerzusätzen auf das kataphoret. Verh. des genannten Soles studiert. Es erscheint ungerechtfertigt, Beobachtungen über Koagulation mit Elektrolytgemischen oder bei Ggw. von Nichtelektrolyten nur auf Grund von Änderung der adsorbierten Mengen des flockenden Ions zu diskutieren; vielmehr sind auch zu berücksiehtigen elektr. Kräfte, die Kollisionen entgegenwirken, die elektr. Adsorbierbarkeit usw., vor allem aber auch die durch den Zusatz von Nichtelektrolyt verursachte Änderung des krit. Potentials des Sols. (Journ. physical Chem. 33. 244 bis 249. Febr. Calcutta, Univ. Coll. of Science.)

Ann E. Davies, Die Kinetik der Koagulation von Goldsolen. Untersuchung über den "thermischen Alterungseffekt" bei höheren Temperaturen. Die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit, die ein Goldsol infolge von Erhitzen (auf 80°) zeigt, der "therm. Alterungseffekt", wird untersucht. Der Effekt setzt sich zusammen aus einer Primarwrkg. (die darin besteht, daß der Smoluchowskische Koeffizient β mit wachsender Alterungszeit einem Minimum zustrebt; letzteres wird bei solchen Solproben erreicht, die etwa 3 Stdn. lang auf 80° gehalten worden sind) u. einer Sekundarwrkg. (Wiederansteigen von  $\beta$  bei längerem Erhitzen des Soles). Für den Primareffekt werden mehrere Erklarungsmöglichkeiten diskutiert; doch kann eine sichere Theorie noch nicht gegeben werden. Der Sekundareffekt dürfte auf Verdampfung zurückzuführen sein. Die Primarwrkg. ist irreversibel. Man kann daher Goldsole durch geeignetes Erhitzen in einen Gleichgewichtszustand bringen, der mit dem Minimum von  $\beta$  (vgl. oben) erreicht wird. Dies ist notwendig für Messungen an solchen Solen, auch wenn sie bei Zimmertemp, ausgeführt werden, wenn man zu vergleichbaren Resultaten kommen will. Bei Verss. zur Best. des wahren Temp.-Effekts für die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation wird gefunden, daß das Verhältnis  $\beta_{80}/\beta_{25}$  für verschiedene Sole zwischen 1,5 u. 3,3 liegt; es kann also nicht die Viscositätsänderung allein für den Temp. Effekt maßgebend sein; denn dann wurde der Wert  $\beta_{80}/\beta_{25}$  für alle Sole 2,9 sein. (Journ. physical Chem. 33. 274—84. Febr. Liverpool, Univ., Muspratt Labor. f. physikal u. Elektrochem.) STAMM.

Robert Gibrat, Über die Änderung der Capillarkonstante smektischer Körper mit der Richtung. Die Gausssche Theorie der Capillarität wird auf smekt. Tropfen ausgedehnt, auf diese Weise gelangt Vf. zu einer Formel für die Capillarkonstante. Wegen der Kleinheit der zu messenden Werte ist eine quantitative Verifikation dieser Theorie sehr fraglich. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 183—85. 7/1.)

WRESCHNER.

K. W. Hunten und O. Maass, Untersuchung über die Konstanten der Oberflächenspannung in einer homologen Reihe vom Standpunkt der Oberflächenorientierung. Nach der Steighöhenmethode werden die Oberflächenspannungen von Propionsaure, Buttersaure, Capronsaure, Caprylsaure, Laurinsaure, Myristinsaure, Palmitinsaure, Margarinsaure, Stearinsaure u. Dieetyl bestimmt in einem Bereich vom F. bis etwa 100° oberhalb des F.; Genauigkeit ~ ½00°. Zur Kontrolle, ob wirklich der Kontaktwinkel mit dem Glas 0 ist, wurde die Methode von RICHARDS u. CARVER (C. 1921. III. 1451) angewendet; es ergab sich, daß dies der Fall ist u. die Capillar-Steighöhenmethode

anwendbar ist. Entsprechende Dichtebestst, waren auf  $^{1}/_{2000}$  genau. Die sehr sorgfältige Reinigung der Säuren wird z. T. ausführlich beschrieben. Die totale Oberflächenenergie fällt zunächst von der Ameisensaure (68,3) bis zur Buttersäure (54,6), um von hier bis zur Stearinsäure konstant zu bleiben. Auch bei den n. KW-stoffen wird bei den höheren Gliedern ein konstanter Wert angestrebt; der Grenzwert ist aber hier niedriger u. wird erst später erreicht. Das genannte Verh. der Fettsäuren läßt sich auch so angeben, daß die RAMSAY-SHIELDS-Konstante mit steigendem Mol.-Gew. steigt; es läßt sich dies durch die empir. Formel  $K_e = N^{t_0}(2,12/3,95)$  ausdrücken; dabei ist N die Zahl der C-Atome. — Bei den höheren Paraffinen nimmt diese Konstante abnorm hohe Werte an. Es wird dieses Verh. darauf zurückgeführt, daß eine — wegen der Wärmebewegung — teilweise Orientierung der Moleküle an der Oberfläche stattfindet, so daß mehr untergebracht werden können, als dem Mol.-Vol. entspricht. Wegen der polaren COOH-Gruppe ist dieser Effekt bei den Säuren größer als bei den KW-stoffen. — Auch die nach Sügden berechneten Parachor-Werte zeigen eine Abweichung von dem normalen Verh., das sicher auf die gleiche Ursache zurückgeht. — Bestst. der Viscositäten von Palmitin-, Margarin- u. Stearinsäure zeigten, daß die letzteren nahezu gleich viscos sind, die erstere jedoch um  $10^0/_0$  weniger. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 153—65. Jan. Montreal [Canada], Univ.)

R. O. Herzog und D. Krüger, Diffusionsversuche mit Nitrocellulose. Nitrocellulosen, dargestellt aus Cellulose verschiedener Herkunft durch Behandeln mit Mischsäure bekannter Zus. unter bestimmten Bedingungen, werden in geeigneten Lösungsmm. (hauptsächlich Aceton u. Methyläthylketon) meist unter Erwärmen gelöst. Die Diffusionskoeffizienten der Lsgg. werden in dem App. von Oeholm (Ztschr. physikal. Chem. 50 [1904]. 309) bestimmt u. auf W. von 20° als dispergierendes Medium berechnet; die für die natürlichen Fasern erhaltenen Werte liegen zwischen 0,015 u. 0,021. Die Koeffizienten sind unabhängig von der Dauer der Nitrierung u. des Erwärmens der Nitrocellulose mit dem Lösungsm. Nur in wenigen Verss. unter Hunderten war der Diffusionskoeffizient innerhalb des Einzelvers. konstant für die vier verschiedenen Schichten in einem Diffusionszylinder; bei der weitaus größten Zahl von Bestst. trat eine Abweichung vom Fickschen Diffusionsgesetz auf, woraus zu schließen ist, daß die Gültigkeitsbedingungen des genannten Gesetzes (Homodispersität der Lsg., Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konz.) im vorliegenden Falle nicht erfüllt sind; außer der Heterodispersität kommt zur Erklärung der Erscheinung auch eine Aufspaltung der größeren in kleinere Teilchen in Betracht. Die Teilchengroßen, die sich aus den Diffusionskoeffizienten der angewandten Nitrocellulosen berechnen lassen, liegen in großer Nähe der Werte, die man aus den röntgenometr. Daten für natürliche Cellulose u. für nitrierte Fasern erhält, d. h. die Kolloidteilchen in der Nitrocelluloselsg. entsprechen den Cellulosekrystalliten in der Faser. (Journ. physical Chem. 33. 179-89. Febr. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchem.)

Harry B. Weiser und G. E. Cunningham, Adsorption von Ionen und der physikalische Charakter von Niederschlägen. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände für den Vorgang der Nd.-Bldg. (von Weimarn) wird diskutiert. Vf. kommt zu der Ansicht, daß dies Gesetz häufig unanwendbar u. von geringem prakt. Wert sei. Zu den Faktoren, die außer der prozentualen Übersättigung einen Einfluß auf den physikal. Charakter der Ndd. ausüben, gehören die spezif. Tendenz der Teilchen zur Lösungsm.-Adsorption, die Gestalt der Teilchen u. die Ionenadsorption. Die spezif. Wrkg. der Ionenadsorption läßt sich an Odensehem Schwefelsol gut studieren, da sich der physikal. Charakter des durch Elektrolytzusatz gefällten Schwefels mehr oder weniger kontinuierlich von gelatinös u. reversibel bis plast. u. völlig irreversibel verändern läßt. Nimmt man die Neutralisation dieses Soles bis unter den krit. Wert mit einem hoch hydratisierten, schwach adsorbierten Ion (Li, Na) vor, so erhält man einen gelatinösen Nd., welcher aus individuellen Micellen besteht, die durch eine adsorbierte W.-Schicht getrennt sind; ein solcher Nd. läßt sich durch Auswaschen des neutralisierenden Ions leicht wieder repeptisieren. Bei Neutralisation mit einem schwach hydratisierten, stark adsorbierten Ion entsteht ein plast., nicht repeptisierbarer Nd. Ultramkr. lassen sich die Änderungen (Schrumpfung) verfolgen, die ein gelatinöses Schwefelklümpehen erleidet, wenn die daran adsorbierte, stark hydratisierte Kationenart ersetzt wird. Allgemein läßt sich folgendes sagen: Ein reversibler Nd. entsteht bei der

XI. 1.

Neutralisation irgendeines Soles unter Bedingungen, die das Vereinigen der Teilehen erschweren (Bldg. einer Zwischenschicht von adsorbiertem Lösungsm.; Verhinderung von Zusammenstößen zwischen den neutralisierten Partikeln), wobei die Adsorption des neutralisierenden Ions hinreichend schwach sein muß, um eine Entfernung des letzteren durch Auswaschen zu ermöglichen. (Journ. physical Chem. 33. 301—16. Febr. Houston, Texas, The Rice Inst.)

D. N. Chakravarti und N. R. Dhar, Adsorption von Ionen durch Aluminium-

D. N. Chakravarti und N. R. Dhar, Adsorption von Ionen durch Aluminium-hydroxyd- und Vanadinpentoxydsol. Die Adsorptionen von Bromat-, Chlorid-, Jodat-, Diehromat-, Ferroeyanid- u. Oxalation durch k. bereitetes Al-Hydroxydsol werden gemessen, desgleichen die Adsorptionen von K-, Ba-, Al- u. Th-Ion durch dialysiertes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Sol. In beiden Fällen werden einvertige Ionen starker adsorbiert als zwei- u. dreiwertige. Dies Resultat ist nach der von den Vff. abgeleiteten Adsorptionsgleichung (vgl. C. 1928. I. 891) zu erwarten. (Journ. Indian ehem. Soc. 5. 539—43. 31/10. 1928. Allahabad. Univ., Nagour, Victoria College of Science.)

Allahabad, Univ., Nagpur, Victoria College of Science.)

M. R. Mehrotra und N. R. Dhar, Adsorptionsstudien. XXII. Die Adsorption von Alkali und von Cuprisalzen bei der Fällung von Cuprihydroxyd. (XXI. vgl. C. 1928. I. 891.) Bei der Fällung von Cuprisalzlsgg. mit Alkali (zum Zwecke der quantitativen Best.) erhält man gewöhnlich trotz guten Auswaschens zu hohe Werte. Vff. studieren die Ursachen dieser Erscheinung am Beispiel der Fällung von CuCl. bzw. CuSO4 mit NaOH bzw. KOH. Zunächst wird festgestellt, daß NaOH u. KOH in beträchtlicher Menge an Cu-Hydroxyd adsorbiert werden, u. zwar besser an dem aus CuCl. als an dem aus CuSO4 gefällten. Dabei ist die Adsorption höher für NaOH als für KOH (in Aquivalenten gerechnet). Sie erreicht in allen Fällen bald einen Grenzwert. Ferner werden aber auch CuSO4 (beide Ionen in äquivalenter Menge) u. CuCl. von Cu-Hydroxyd adsorbiert; dementsprechend ist es möglich, mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Alkali alles Cu aus Cu-Salzlsgg. zu fällen. Die Adsorption von CuSO4 an Cu-Hydroxyd wird quantitativ verfolgt. Bei der gravimetr. Cu-Best. arbeitet man am besten mit einem geringen Überschuß von Alkali. (Journ. physical Chem. 33. 216—25. Febr. Allahabad [Indien], Univ.)

## B. Anorganische Chemie.

James K. Hunt, Die Bildung von Ozon in der elektrischen Entladung bei Drucken unterhalb drei Millimetern. Bei den bisherigen Unterss. über die Bldg. von  $O_3$  in der elektr. Entladung waren meist Drucke von 1 at verwendet, so daß die Verteilung der Ionisation ungleichförmig war. Bei den verwendeten Drucken waren die Bedingungen etwas gleichförmiger. Die apparative Einrichtung wird beschrieben. Um Katalysatoreffekte zu vermeiden, waren die Elektroden klein; die Titration mit  $n_{1000}$  Thiosulfatsleg. war auf 0,1 ccm genau. Eine Gleichgewichtskonz. an  $O_3$  wurde in weniger als 1 Min. erreicht; die Ausbeute stieg mit dem Druck, aber weniger stark als dieser an. Vergrößerung der Kathodenfläche erhöhte die Ausbeute; das Elektrodenmaterial war ohne Einfluß; nur Al zeichnete sich durch stark gesteigerte Ausbeuten aus. Maximal wurden 26 g  $O_3$ /Kilowatt-Stde. erzielt; wegen der Zers. von  $O_3$  durch die Entladung sind alle Ausbeuten zu niedrig. Die gebildeten Ionenpaare u.  $O_3$ -Moleküle sind, wie eine Rechnung auf der Grundlage der Ionisationspotentiale des  $O_3$  zeigt, von derselben Größenordnung. Als Rk.-Mechanismus wird Zusammenstoß von einatomigen O-Ionen mit neutralen Molekülen angenommen, etwa gemäß:  $O_2 = O^+ + O^-$  (durch die Entladung).  $O^+ + O_2 = O_3^+$ ;  $O^- + O_2 = O_3^-$ ;  $O_3^+ + O_3^- = 2$   $O_3$  bzw.  $O_3^- + O^+ = 2$   $O_2$  bzw.  $O_3^- + O^+ = 2$   $O_2$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 30—38. Jan. Madison [Wisc.], Univ.)

Erik Hägglund, Über den Einfluß von Zuckerarten auf die Stabilität von Bisulfitlösungen. Ggw. von Glucose beschleunigt die Rk.  $3H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + S + H_2O$ . Wurden  $NaHSO_3$ -Lsgg. mit  $2^0/_0$  Glucose in Druekgefäßen in 6 Stdn. auf  $135^0$  erhitzt u. dann auf dieser Temp. gehalten, so fiel 4-5 Stdn. nach Erreichung der Maximaltemp. der  $SO_2$ -Geh. plötzlich unter gleichzeitigem Anstieg des  $H_2SO_4$ -Geh. u. des Geh. an "lose gebundener  $SO_2$ " (der aber später zurückgeht); in diesem Stadium fanden sich in der Lsg. auch erhebliche Mengen  $H_2S_2O_4$  u. evtl. auch Polythionsäuren. In  $NaHSO_3$ -Lsg. ohne Zuckerzusatz ist unter gleichen Bedingungen die Abnahme der  $HSO_3$ -Konz. u. die Zunahme der  $SO_4$ "-Konz. viel geringer. Das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lsg. beträgt nach 18-std. Erhitzen nur noch ungefähr die Hälfte des ursprünglichen. Erhöhung der Sulfit- oder der Glucosekonz. begünstigt den Zerfall.

117

Mannose, Xylose, Arabinose geben einen ähnlichen katalyt. Effekt wie Glucose, Fructose ist weniger wirksam. — Wahrscheinlich beruht die Beschleunigung der Sulfitzers. durch Zucker auf deren reaktionsfähiger Carbonylgruppe, u. die katalyt. Wrkg. erstreckt sich im wesentlichen auf die erleichterte Bldg. von solchen Zwischenpredd. des Sulfitumsatzes, insbesondere S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"-Ionen, die die Zers. vermitteln u. beschleunigen. Dafür ist Red. eines Teiles unter Oxydation eines anderen Teiles der H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> erforderlich, etwa nach dem Schema: 4 HSO<sub>3</sub>' —> 2 SO<sub>4</sub>" + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" + 2 H' + H<sub>2</sub>O (vgl. FOERSTER, LANGE, DROSSBACH u. SEIDEL, C. 1923. III. 345); diese Rk. wird vielleicht durch Bldg. von Bisulfitverbb. der Zucker erleichtert. Vf vermutet, daß die Zuckercarbonyle H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> unter den Versuchsbedingungen unter Bldg. von Aldonsäuren reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 84—90. 9/1. Åbo, Akad.)

KRÜGER.

G. Canneri, Heterotrisalze. V. Über die Existenz von Heterotriboraten und ihre

G. Canneri, Heterotrisalze. V. Über die Existenz von Heterotriboraten und ihre Isomorphie mit den anderen Heterotrireihen. (IV. vgl. C. 1927. I. 1423.) Durch wiederholte Einw. eines starken Überschusses an Borsäure auf ein Gemisch von Alkaliwolframat u. -vanadat in der Hitze u. Trennung der bei Abkühlung erhaltenen Prodd. werden aus den Endlaugen große quadrat. u. octaedr. braune Krystalle von Borwolframvanadaten erhalten, jedoch nur als Mischkrystalle mit den entsprechenden P- u. Si-Trisalzen in Ggw. kleiner Mengen von Phosphaten u. SiO<sub>2</sub>, wie sie in nicht vollständig gereinigter Borsäure vorhanden sind, nicht aber mit reiner Borsäure. B vermag also für sich nicht die Gruppen W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gleichzeitig zu koordinieren. (Gazz. chim. Ital. 58. 840—44. Dez. 1928. Florenz, Univ., Lab. f. anorg. Chem.)

G. Borelius, Über die Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen. Die Besprechung der beständigen Verbb. von H<sub>2</sub> mit Metallen, die eigentlichen Hydride, wird ausgeschlossen. Nur die richtigen Lsgg. von H<sub>2</sub> in Metallen werden behandelt, sowie diejenigen Hydride rein metall. Natur, die durch direkte H<sub>2</sub>-Aufnahme gebildet werden u. nur unter bestimmten äußeren H<sub>2</sub>-Drucken beständig sind. Die Arbeit ist eine kurze Übersicht über den heutigen Stand dieser Frage. (Metall-Wirtschaft 8 105-08 1/2. Stockholm, Techn. Hochschule.)

105—08. 1/2. Stockholm, Techn. Hochschule.)

L. B. Miller und J. C. Witt, Löslichkeit von Calciumhydroxyd. Die Löslichkeit von Ca(OH)<sub>2</sub> in W. wird bei 30° gemessen. Die Werte liegen zwischen 1,194 u. 1,202 g CaO auf 1000 ccm. Um festzustellen, wann Gleichgewicht zwischen der festen u. der fl. Phase herrscht, werden Leitfähigkeitsmessungen während des Lösungsvorganges angestellt. Dabei zeigen sich gewisse Unterschiede zwischen frisch gelöschtem CaO u. 24 Stdn. altem Hydroxyd. Im letzteren Falle steigt die Leitfähigkeit zunächst rasch, dann langsamer, um schließlich einen konstanten Wert zu erreichen. Wird dagegen das CaO erst unmittelbar vor dem Lösevers. hydratisiert, so steigt die Leitfähigkeit beim Lösen schnell bis zu einem Maximum u. fällt dann wieder ab, um den gleichen konstanten Wert wie das ältere Hydroxyd anzunehmen. (Journ. physical Chem. 33. 285—89. Febr. Chicago, Illinois.)

W. R. C. Curjel, Eine neue Alaunart. Aus äquimolekularen Lsgg. von  $K_2BeF_4$  u.  $Al_2(SO_4)_3$  werden Alaunkrystalle der Zus.  $K_2BeF_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 \text{ H}_2O$  erhalten, wodurch die nach den krystallograph. Daten zu erwartende Isomorphie von  $K_2BeF_4$  u.  $K_2SO_4$  bewiesen ist. Ein entsprechender Alaun wird mit  $K_2ZnCl_4$  erhalten.  $Rb_2BeF_4$  bildet mit dem K-Salz isomorphe Krystalle; die krystallograph. u. opt. Eigg. der Mischkrystalle werden beschrieben. (Nature 123. 206. 9/2. Woodbridge, Suffolk.) Le.

H. Armin Pagel und Paul H. M.-P. Brinton, Studien über die höheren Oxyde einiger Elemente der seltenen Erden. Vff. untersuchen 1. die Oxydation von Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu PrO<sub>2</sub> u. 2. die Fähigkeit einiger anderen seltenen Erden, höhere Oxyde zu bilden. Die Einw. von Luft bzw. O<sub>2</sub> erfolgte entweder bei Atmosphärendruck oder bei höheren Drucken (bis 405 Pfund/Quadratzoll); ein hierfür geeigneter Spezialofen wird beschrieben. Die Waage war so umgebaut, daß es möglich war, auch stark hygroskop. bzw. CO<sub>2</sub>-anziehende Substanzen sehr genau zu wägen; näheres im Original. — Die Zus. des durch Glühen in Luft gewonnenen Oxydes ändert sich mit den Erhitzungsu. Abkühlungsbedingungen; wenn man aber diese konstant hält, ist auch die Zus. des erhaltenen Oxyds innerhalb enger Grenzen konstant. Sauerstoff unter Druck führt bei 215 Pfund/Zoll² bei je 5¹/4-std. Erhitzen zu einer maximalen O<sub>2</sub>-Aufnahme bei ~400° (entsprechend 98,7°/₀ PrO<sub>2</sub>); oberhalb 405° sank der Geh. ziemlich stark; offenbar ist der Dissoziationsdruck des PrO<sub>2</sub> bei 405° gleich dem vorgelegten O<sub>2</sub>-Druck. Durch 11,5-std. Erhitzen bei dem genannten Druck erhielt man ein PrO<sub>2</sub> mit 99,2°/₀ Gch.; ein 100°/₀ig. Prāparat konnto nicht erhalten werden, trotzdem die Drucke noch

gesteigert wurden. — Der Einfluß einer Beimengung von wenig  $CeO_2$  ( $2^0/_0$ ) auf die Oxydationsgeschwindigkeit von  $Pr_2O_3$  ist bei gewöhnlichem Druck sehr gering; dagegen führt er bei höheren  $O_2$ -Drucken zu einer starken Beschleunigung der  $O_2$ -Aufnahmen. — La, Nd, Sm, Gd, Er u. Yb ergeben auch mit Sauerstoff unter Druck keine höheren Oxyde. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 42—54. Jan. Minneapolis [Minnesota], Univ.)

N. R. Dhar, Zustand von Jodsäure, Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure, sowie ihren Salzen in wüsseriger Lösung. Aus den Unterss. verschiedener Forscher über die elektr. Leitfähigkeit, die Gefrierpunktserniedrigung u. die Siedepunktserhöhung wss. Lsgg. von Jodsäure geht hervor, daß letztere teilweise polymerisiert ist zu H<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Daß außer bei der freien Säure auch in den Lsgg. von Alkalijodaten eine mindestens teilweise Polymerisation des Anions zu J<sub>2</sub>O<sub>6</sub>" vorliegen muß, zeigen Flockungsverss. von Weiser u. Middleton (C. 1920. I. 866), sowie von Weitz u. Stamm (C. 1928. II. 121) mit Fe(OH)<sub>3</sub>-Solen. In analoger Weise ist aus den Forschungen verschiedener Autoren zu schließen, daß Fluorwasserstoff u. Fluoride in wss. Lsg. assoziiert sind.

Chromsāure, deren zweite Dissoziationskonstante sehr klein (etwa 5·10<sup>-8</sup>) ist, wie unter anderem eigene Messungen des Vfs. zeigen, existiert in wss. Lsg. hauptsächlich als H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, H', HCrO<sub>4</sub>' u. CrO<sub>4</sub>'', u. kaum als H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (H' u. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>''), insbesondere bei Ggw. von Alkali. Letzteres findet eine Parallele in der Tatsache, daß Sole von Kieselsäure, Vanadinsäure, Molybdān- u. Wolframsäure durch kleine Alkalimengen depolymerisiert werden. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> geht in wss. Lsg. teilweise in KHCrO<sub>4</sub> über (Leitfähigkeit, Koagulationswerte). (Journ. Indian chem. Soc. 5. 585—92. 31/10. 1928. Univ. of Allahabad, Chem. Lab.)

G. Malquori, Die Systeme KCl-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O und AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O zwischen 0 und 60°. (Vgl. C. 1928. I. 21.) Die Isothermen bei 0°, 25°, 35° u. 60° des Systems KCl-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, die 0°-Isotherme des Systems AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O u. die 2 Zweige der 40°- u. 60°-Isotherme mit AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper werden tabellar. u. graph. dargestellt. Als feste Phasen treten im ersteren System auf: KCl, Mischkrystalle von KCl u. FeCl<sub>3</sub>, 2 KCl·FeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O u. Fe<sub>2</sub>Cl<sub>0</sub>·5 H<sub>2</sub>O u. zwar liegt auf der Verb.-Linie der gesätt. Lsgg. von KCl u. von KCl + FeCl<sub>3</sub>·2 KCl·H<sub>2</sub>O immer reines KCl bei 25, 35 u. 60° als Bodenkörper vor, während Mischkrystalle (mit geringem Fe-Geh.) bei 0° auftreten. Im System AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sind bei 0° AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O u. FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper vorhanden. (Gazz. chim. Ital. 58. 891—98. Dez. 1928. Rom, Univ., Chem. Inst.)

William G. Moran, Zwei einfache Methoden zur Reinigung von Radiumemanation. Die Emanation, die von einer wss. Ra-Salzlsg. abgepumpt wird, enthält stets eine verhältnismaßig große Menge von H u. O; kommt die Emanation in Berührung mit Hahnfett, so wird auch etwas CO<sub>2</sub> gebildet. O kann leicht durch Verbrennung mit H entfernt werden, CO2 wird von KOH aufgenommen; dann bleibt stets noch ein Überschuß von H zurück, dessen Entfernung die Hauptschwierigkeit beim Reinigen der Emanation bildet. Es wird ein App. zur Reinigung von RaEm beschrieben, der einfacher ist als die bisherigen Apparate. Es wird keine fl. Luft bei der Reinigung verwendet, auch die P2O5-Rohre zur Entfernung des W.-Dampfes sind fortgelassen. Die Em wird aus der Lsg. in eine einfache Reinigungsröhre gepumpt u. von dort direkt in die dünnwandige Capillare gedrückt. Der größte Teil des W.-Dampfes kondensiert sich an den Glaswänden vor Eintritt in die Capillare, die gereinigte Em. enthält höchstens 100/0 W.-Dampf. Zwei verschiedene Reinigungsröhren können in den App. eingesetzt werden. In der einen Röhre befindet sich eine Heizspirale aus verkupfertem Pt-Draht, diese verbrennt den O mit einem Teil des H u. oxydiert den überschüssigen H. Bei der 2. Methode wird O u. H durch einen Funken vereinigt, der überschüssige H geht durch ein elektr. geheiztes Pd-Röhrchen nach außen. Bei beiden Methoden wird festes KOH verwendet, um CO2 zu entfernen. Der in allen Teilen genau abgebildete App. ist seit 2 Jahren im Victoria Hospital, Halifax in Gebrauch mit 200 mg Ra. Die Konz. der damit erhaltenen Em betragt 75-125 Millieuries pro emm bei einem Druck von 25 cm Hg. (Philos. Magazine [7] 7. 399-404. Febr. Halifax, Dalhousie WRESCHNER.

K. L. Malhotra, Die Löslichkeit von Mercuribromid in Athyl- und Methylalkohol. Die Löslichkeit von HgBr<sub>2</sub> in 99,78°/oig. A. für Tempp. von 0,0—79,25°, ferner in 87,73°/oig. A. zwischen 32,90 u. 68,97°, schließlich in 99,88°/oig. Methanol zwischen 22,10 u. 49,80° wird bestimmt. — Aus einer gesätt. Lsg. von HgBr<sub>2</sub> in Methanol fallen nach mehrstd. Stehen nadelförmige Krystalle aus, deren Hg-Gehalt die Zus. HgBr<sub>2</sub>.

CH<sub>3</sub>OH vermuten laßt. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 545—47. 31/10. 1928. Lahore, Government College, Dep. of Chem.)

STAMM.

Priyadaranjan Ray und Jyotirmoy Dasgupta, Verbindungen des Hexamethylentetramins mit gewissen Salzen von Silber und anderen Metallen, und der Einfluß des Anionvolumens auf die Assoziationskapazität des positiven Zentralatoms. Die Arbeit schließt sich im Gedankengang an die zahlreichen Unterss. von EPHRAIM über den Einfluß des Anionvolumens auf die Assoziationskapazität von Kationen an. Folgende Hexamethylentetraminsilberverbb. werden dargestellt (B = Hexamethylentetramin): 3 AgCN, B; 2 AgCNO, B; 2 AgCNS, B; AgClO<sub>4</sub>, B; Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, B; 4 Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 5 B, 4 H<sub>2</sub>O; Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2 B, 2 H<sub>2</sub>O; Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 2 B, H<sub>2</sub>O; 2 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 B, 6 H<sub>2</sub>O; 4 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 B, 13 H<sub>2</sub>O; Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 B, 12 H<sub>2</sub>O. Von anderen Autoren bereits früher dargestellt Sind folgende Verbb.: AgF, B, 3 H<sub>2</sub>O; 4 AgCl, B; 3 AgBr, B; 2 AgJ, B; AgClO<sub>3</sub>, B, H<sub>2</sub>O; Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, B (VANINO u. SACHS, Arch. Pharmac. og Chem. **251** [1913]. 290); ferner 4 AgBr, B (SCHWARTZ, Chem.-Ztg. **14**. 787); AgNO<sub>3</sub>, B (DELEPINE, Compt. rend. Acad. Sciences **119** [1894]. 1211); 3 AgNO<sub>3</sub>, 2 B (PRATESI, Gazz. chim. Ital. **13** [1884]. 437). Die von EPHRAIM bei den entsprechenden Ammoniakaten beobachtete Gesetzmaßigkeit, daß namlich mit steigendem Anionvolum die Assoziationskapazität des Kations zunimmt, gilt auch für die Hexamethylentetraminsilberverbb. In beiden Reihen nimmt das Fluorid eine anomale Stelle ein. Vff. stellen weiterhin die Verbb. 3 CuCN, 2 B u. 3 Cd(CN)2, B dar. Die Cd-Verb. enthält wie die entsprechende Ag-Verb. ein B; dies hangt wohl damit zusammen, daß Ag-Ion u. Cd-Ion fast das gleiche Volum haben. Alle diese Substanzen sind l. in wss. Ammoniak, werden beim Erhitzen mit Mineralsauren unter Entw. von Formaldehyd zers. u. geben beim Behandeln mit Alkali Metalloxyd. Ag-Sulfit, -Benzoat u. -Salicylat geben gut krystallisierende Verbb. mit Hexamethylentetramin, doch ließ sich deren Zus. nicht feststellen. Ag-Tellurat, -Borat, -Jodat, -Phosphat, -Arsenit u. -Arsenat verbinden sich nicht mit Hexamethylentetramin. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 519-25. 31/10. 1928. Calcutta, Univ. College of Science and Technol.)

V. W. Meloche und Willard Woodstock, Bereitung und Untersuchung von zwei Ammoniummolybdotelluraten. Vff. stellen die genannten Verbb. dar, um zu ermitteln, ob sich kleine Beträge von Te ebenso bestimmen lassen wie kleine Beträge von P. Aus einer wss. Isg., die äquimol. Mengen von TeO<sub>3</sub> u. MoO<sub>3</sub> u. so viel NH<sub>3</sub> enthielt, daß 3 der H der H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> abgesatt. werden konnten, krystallisierte nach Einengen u. Kühlen weißes 3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·2 TeO<sub>3</sub>·6 MoO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O. War TeO<sub>3</sub> zu MoO<sub>3</sub> 1:4 u. NH<sub>3</sub> im Überschuß vorhanden, erhielt man das ebenfalls weiße 3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·TeO<sub>3</sub>·6 MoO<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O. Beide Verbb. werden analysiert u. ihre Eigg. kurz beschrieben. Die eingangs erwähnte Best. von Te ist nicht möglich, da man mit SnCl<sub>2</sub> nicht nur das Mo des Komplexes reduziert, sondern auch das überschüssige Ammon-Molybdat u. die Tellursäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 171—74. Jan. Madison [Wisc.], Univ.)

Prafulla Chandra Rây und Kshitish Chandra Bose-Rây, Komplexverbindungen des Goldes mit Mercaptanradikalen. II. Restaffinitäten der Goldchloridchlorwasserstoffsäure. (I. vgl. C. 1925. I. 488.) Mit 1,4-Dithian bzw. Triāthylentetrasulfid u. HAuCl<sub>4</sub> werden folgende Komplexverbb. dargestellt: 2 AuCl, HCl, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>; AuCl, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>; 2 (H)AuCl<sub>4</sub>, 3 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O; AuCl((C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>. Darstellungsmethoden u. Analysendaten werden mitgeteilt. Bei Einw. von NH<sub>3</sub>, Pyridin oder Benzylamin auf diese Verbb. werden die S-haltigen Radikale ganz oder teilweise verdrängt u. ersetzt. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 527—33. 31/10. 1928. Calcutta, Univ. College of Sc. and Techn.)

M. Daubois, Cours de chimie: metalloïdes. Paris: Ecole du Genie civil 1928. (236 S.) 40.

### D. Organische Chemie.

G. J. Oestling, Zur Erinnerung an den 100. Jahrestag der Wöhlerschen Harnstoffsynthese. Ein Vortrag. (Finska Kemistsamfundets Medd. 37. 83—87. 1928.) W. W. Gregg Dougherty, Einige Beobachtungen über die katalytische Aktivität des Aluminiumchlorids. AlCl<sub>3</sub> bildet mit den verschiedensten Typen organ. Moll. Additionsprodd. u. fast bei jedem Erklärungsvers. des Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. ist die katalyt. Aktivität des AlCl<sub>3</sub> mit der Bldg. solcher Komplexe in Verb. gebracht worden. Legt man nun aber die Anschauungen der Elektronentheorie der Valenz zugrunde, so kann man zeigen, daß bei Addition von B2l. durch AlCl<sub>3</sub> u. darauf-

folgender Polarisation oder Dissoziation als wahrscheinliches Ergebnis polarisierte Moll. oder Ionen vom Typus  $(C_6H_5AlCl_3)^-$ —H+ entstehen. Mit Alkylhaliden würde sich Ähnliches ergeben:

oder R<sup>+</sup> u. (xAlCl<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. Das einfachste Beispiel einer FRIEDEL-CRAFTSschen Rk., bei dem die Wrkg. wirklich katalyt. ist, d. h. bei dem das AlCl<sub>3</sub> nicht aus dem System in Form inerter Additionsprodd. mit fortlaufender Rk. herausgenommen wird, ware folgendes Schema:

 $\begin{array}{c} C_6H_6 + AlCl_3 \Rightarrow C_8H_6AlCl_3 \Rightarrow (C_6H_5AlCl_3)^- - H^+ \\ RX + AlCl_3 \Rightarrow RXAlCl_3 \Rightarrow R^+ - (XAlCl_3)^- \\ (C_6H_5AlCl_3)^- - H^+ + R^+ - (XAlCl_3)^- \Rightarrow (C_6H_5AlCl_3)^- - R^+ + H^+ - (XAlCl_3)^- \\ (C_6H_5AlCl_3)^- - R^+ \Rightarrow C_8H_5RAlCl_3 \Rightarrow C_6H_5R + AlCl_3 \\ H^+ - (XAlCl_3)^- \Rightarrow HX \cdot AlCl_3 \Rightarrow HX + AlCl_3. \end{array}$ 

Verschiebung in einer oder der anderen Richtung wird eintreten, wenn ein Ionenpaar eine unl. oder sehr fluchtige Verb. bildet. In obigem Beispiel wird infolge der Flüchtigkeit des HCl nahezu vollständige Rk. eintreten. Die Rk. würde reversibel sein, u. es ist bekannt, daß man Alkylbenzole mit AlCl<sub>3</sub> u. einem HCl-Strom entalkylieren kann. In Wirklichkeit liegen aber die Verhältnisse nicht so einfach, als die Gleichungen angeben. Dies beruht auf der Tatsache, daß C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>R auch AlCl<sub>3</sub> addieren kann. Das Ergebnis ist ein Gemisch verschiedener polyalkylierter Benzole neben der Monoalkylverb. Wird in obigen Gleichungen Bzl. durch ein Alkylhalid ersetzt, so ergibt sich folgendes:

 $\begin{array}{c} \mathrm{RX} + \mathrm{AlCl}_3 \rightleftharpoons \mathrm{RX} \cdot \mathrm{AlCl}_3 \rightleftharpoons \mathrm{R}^+ - (\mathrm{XAlCl}_3)^- \\ \mathrm{R}_1 \mathrm{X}_1 + \mathrm{AlCl}_3 \rightleftharpoons \mathrm{R}_1 \mathrm{X}_1 \cdot \mathrm{AlCl}_3 \rightleftharpoons \mathrm{R}_1^+ - (\mathrm{X}_1 \mathrm{AlCl}_3)^- \\ \mathrm{R}^+ - (\mathrm{XAlCl}_3)^- + \mathrm{R}_1^+ - (\mathrm{X}_1 \mathrm{AlCl}_3)^- \rightleftharpoons \mathrm{R}^+ - (\mathrm{X}_1 \mathrm{AlCl}_3)^- + \mathrm{R}_1^+ - (\mathrm{XAlCl}_3)^- \\ \mathrm{R}^+ - (\mathrm{X}_1 \mathrm{AlCl}_3)^- \rightleftharpoons \mathrm{RX}_1 + \mathrm{AlCl}_3 \ \mathrm{u.} \ \mathrm{R}_1^+ - (\mathrm{XAlCl}_3)^- \rightleftharpoons \mathrm{R}_1 \mathrm{X} + \mathrm{AlCl}_3 \ . \end{array}$ 

Ist eines der neuen Alkylhalide  $R_1X$  oder  $RX_1$ , im Vergleich mit RX u.  $R_1X_1$  flüchtiger, so tritt die Rk.:  $RX + R_1X_1 \longrightarrow R_1X + RX_1$  auf. Anderenfalls, wenn alle Alkylhalide gleiche Flüchtigkeit besitzen, schreitet die Rk. bis zu einem Gleichgewichtspunkt fort. WALKER (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 1082) beobachtete, daß bei Zusatz einer kleinen Menge AlCl $_3$  zu einem Gemisch von  $C_2H_5J$  u. Chlf. eine kräftige Rk. einsetzt; die Prodd. sind  $C_2H_5Cl$  u. Jodoform. Ähnlich gibt  $CH_3J$  u. Ccl $_4$  die Verbb. CH $_3Cl$  u. CJ $_4$ . Vf. fand, daß bei Zusatz von AlCl $_3$  zu einem Gemisch von Methyljodid u. Athylbromid u. kurzem vorsichtigem Erwärmen Methylbromid entwickelt wird u. Athylbromid u. kurzem vorsichtigem Erwärmen Methylbromid entwickelt wird u. Athylbromid u. falCl $_3$  wurde Äthylbromid mit  $70^0/_0$  Ausbeute entwickelt. Die Rk. Gemische färbten sich stark, sobald AlCl $_3$  zugefügt wurde, etwas freies Jod trat auf u. Teerprodd. wurden gebildet. Alkylchloride u. -bromide reagieren ohne nennenswerte Bldg. komplexer Nebenprodd. u. Teerprodd. 1 Mol. Äthylbromid u. 1 Mol. Chlf. geben in Ggw. von etwas AlCl $_3$  (45—50°) Athylchlorid-Entw. Es wird etwas Halogenwasserstoff gebildet, dessen Menge durch Temp.-Steigerung anwächst. Nach 36-std. Stehen des Rk.-Gemisches bei Raumtemp., Zusatz von  $H_2O$  u. verd. HCl, Waschen mit NaOH u. Trocknen über CaCl $_2$  wurden beim Fraktionieren Äthylchlorid, eine Äthylbromid-u. Chlf.-Fraktion, sowie eine kleine Menge einer Fraktion vom Kp. 120—122° u. eine ziemlich große Fraktion vom Kp. 88—93° erhalten. Letztere zeigte die Eigg. des Dichlorbrommethan Die hochsiedende Fraktion war wahrscheinlich ein Gemisch von Dibromchlormethan u. Bromoform. Beim Mischen äquimol. Mengen von Äthylenbromid u. Athylenchlorid+1000 en mittlere Fraktion (Kp. 106—109°) enthielt Athylenchloridbromid. Wurde letztere Verb. mit AlCl $_3$  gemischt, so wurden unter den gleichen Bedingungen wie vorher wieder die gleichen Fraktionen erhalten, so daß die Rk. rev

Merle Randall und Frank W. Gerard, Synthese von Methan aus Kohlendioxyd und Wasserstoff. Vff. bestimmten das Rk.-Gleichgewicht der CH<sub>4</sub>-Bldg. aus CO<sub>2</sub>

u. H nach der Gleichung  $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2$  unter Mitwrkg. eines Ni- u. eines Ni-Ceroxyd-Katalysators, indem sie im besonderen App. die Rk. nach beiden Richtungen verlaufen ließen. Die aus ihren Ergebnissen abgeleitete freie Energie des  $CH_1$  zeigte sich in Übereinstimmung mit dem aus der direkten Synthese aus Graphit u. H im gleichen Temp.-Intervall sich berechnenden Werte. Weiter werden die Ursachen der C-Abscheidung auf den Katalysatoren erörtert. (Ind. engin. Chem. 20. 1335—40. Dez. 1928. Berkeley, Calif., Univ. of California.) BÖRNSTEIN.

E. Briner und P. Schnorf, Üntersuchungen über die Ozonisierung der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe. I. Ozonisierung des Äthylens. Die Einw. von Ozon auf Äthylen bei Abwesenheit u. Ggw. von W. oder Wasserdampf wird systemat. untersucht. Als stabile Endprodd. der Ozonisation treten Ameisensäure u. Formaldehyd auf; sie entstehen durch Zers. der aus 1 Mol. Ozon u. 1 Mol. Äthylen sich bildenden Ozonids. Bei Ggw. von W. wandelt sich das Ozonid teilweise in das Bisoxymethylperoxyd, HO·CH<sub>2</sub>·O·O·CH<sub>2</sub>·OH (WIELAND u. WINGLER, C. 1923. III. 826) um, das auch aus den Ozonisierungsprodd. isoliert werden konnte. Das Auftreten dieses Körpers erklärt die Bldg. von Wasserstoff u. von überschüssiger Ameisensäure bei der Hydrolyse des Ozonisierungsprod. Die von Äthylen in Form von 1 Mol. Ozon aufgenommenen 3 Atome O finden sich in der Ameisensäure u. im Formaldehyd wieder; bei Ggw. von W. wird diesem ein viertes O-Atom entnommen u. zur Bldg. von Ameisensäure verbraucht. Unter den günstigsten Bedingungen u. in Ggw. von Wasserdampf betragen die Ausbeuten 90% des Ozons u. 75% des Athylens. Die Zers. der Ozonisationsprodd. läßt sich so leiten, daß die Bldg. von Säure zugunsten der Bldg. von Aldehyd zurückgedrängt wird. — Angaben von Harries u. Koetschau (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 3306) über die hohe Explosivität des Äthylenozonids ließen sich in keiner Weise bestätigen. Auch bei Initialzündung war höchstens schwache Verpuffung zu erreichen. Weitere experimentelle Einzelheiten siehe im Original. (Helv. chim. Acta 12. 154—81. 1/2.)

E. Briner und P. Schnorf, Untersuchungen über die Ozonisierung der ungesättigten gasformigen Kohlenwasserstoffe. II. Ozonisierung des Propylens und eines Crackgases. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Ozonisierung des Propylens verlauft analog der des Athylens unter Bldg. von Formaldehyd, Ameisensäure, Acetaldehyd u. Essigsäure. Auch hier nimmtW. an der Rk. teil, doch ist die H<sub>2</sub>-Entw. weniger ausgeprägt als beim Äthylenozonid, weil die Zers. des intermediär auftretenden Acetaldehydperoxyds kein H<sub>2</sub> liefert. Aus diesem Grund ist auch der Prozentsatz an Aldehyden im Rk.-Prod. höher als beim Athylen. — Das verwendete Crackgas (aus Masut) enthielt 15% åthylen, 12% Propylen u. 8% bei Athylen u. höhere KW-stoffe. Die Ozonisierung verläuft analog wie bei Athylen u. Propylen. Die Ausbeuten betrugen bei KW-stoff-Überschuß 79% des Ozons u. 59% der KW-stoffe, bei Ozonüberschuß 55% des Ozons u. 68% der KW-stoffe. (Helv. chim. Acta 12. 181—86. 1/2. Genf, Univ.)

stoffe. (Helv. chim. Acta 12. 181—86. 1/2. Genf, Univ.)

Harold Hibbert, Edward O. Houghton und K. Austin Taylor, Reaktionen zur Erforschung der Kohlehydrate und Polysaccharide. XXI. Vergleich der Neigung gesättigter und ungesättigter Aldehyde zur cyclischen Acetalbildung. (XX. vgl. C. 1929. I. 1322.)

Vff. berichten über die Kondensation von Athylenglykol mit Zintaldehyd, α-Chlorzintaldehyd, β-Phenyl-α,β-dichlorpropionaldehyd, Dichlorbutyraldehyd, α-Methyl-β-āthyl-acrolein, Crotonaldehyd u. α-Chlorcrotonaldehyd bei Ggw. von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Phosphorsäure als Katalysator. Der ungesätt. Zimtaldehyd, Crotonaldehyd u. α-Methyl-β-āthyl-acrolein zeigen prakt. keine Neigung zur Bldg. cycl. Acetale unter den gewählten Vers.-Bedingungen; die Ausbeuten sind zu vernachlässigen. Die ungesätt. chlorierten Aldehyde, die Chlor am α-C-Atom enthalten, zeigen dazu größere Neigung; Ausbeute 22°/<sub>0</sub>. Die gesätt. Aldehyde, z. B. Phenyldichlorpropionaldehyd u. Dichlorbutyraldehyd bilden leicht cycl. Acetale mit 37 u. 50°/<sub>0</sub> Ausbeute.

Versuche. Cinnamylidenāthylenglykol. Aus 33 g Zimtaldehyd, 31 g Athylenglykol u. 3 Tropfen  $40^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $\rm H_2SO_4$  bei  $100^{\circ}$ . Die Verb. konnte von den großen Mengen unverändertem Aldehyd nicht abgetrennt werden. Ausbeute gering. —  $\beta$ -Phenyl- $\alpha,\beta$ -dichlorpropylidenāthylenglykol,  $\rm C_{11}H_{12}O_2Cl_2$ . Aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Moll. Äthylenglykol bei  $70^{\circ}$  ohne Katalysator. Kp.s  $164-166^{\circ}$ . Ausbeute  $37^{\circ}/_{\circ}$ . —  $\alpha$ -Chlorcinnamylidenāthylenglykol,  $\rm C_{11}H_{11}O_2Cl$ . Aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Moll. Äthylenglykol + 3 Tropfen  $40^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $\rm H_2SO_4$  bei  $130^{\circ}$ . F.  $69-70^{\circ}$  aus Bzl., Ausbeute  $22^{\circ}/_{\circ}$ . —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -āthylacrylidenāthylenglykol,  $\rm C_8H_{14}O_2$ . Aus 20 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -āthylacrolein u. 25 g Äthylenglykol + 3 Tropfen  $40^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $\rm H_2SO_4$ . Kp. $_{12}$   $170-174^{\circ}$ . Die Verb. ist nicht rein. — Crotylidenāthylenglykol. Aus 2 Moll. Crotonaldehyd u. 3 Moll. Äthylenglykol + 2 cem

 $20^{\circ}/_{\circ}$ ig. Phosphorsäure wurde nur eine zu vernachlässigende Menge des Kondensationsprod. erhalten. — Dichlorbutylidenathylenglykol,  $C_{6}H_{10}O_{2}Cl_{2}$ . Aus 1 Mol. Aldehyd u. 1,5 Mol. Glykol beim Erhitzen auf dem Wasserbad ohne Katalysator. Ausbeute  $50,3^{\circ}/_{\circ}$ . Kp. $_{13-15}$ 100—105°. —  $\alpha$ -Chlorcrotylidenathylenglykol,  $C_{6}H_{9}O_{2}Cl$ . Aus  $^{2}/_{3}$  Mol. Chlorcrotonaldehyd u. 1 Mol. Glykol + 1 ccm  $20^{\circ}/_{\circ}$ ig. Phosphorsaure. Es trat beträchtliche Polymerisation ein. Ausbeute  $22^{\circ}/_{\circ}$ , Kp. $_{14}$ 76—80°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 611—14. Febr. Montreal, Canada, Univ.)

Harold Hibbert und Myron S. Whelen, Reaktionen zur Erforschung der Kohlehydrate und Polysaccharide. XXII. Die isomeren Cinnamylidenglycerine. (XXI. vgl. vorst. Ref.) Über die Eigg. der cycl. Acetale u. die Natur der cycl. Acetalbidg. haben die Vff. schon öfters berichtet (bezüglich der Beziehung zu den Kohlehydraten u. Polysacchariden). In dieser Richtung sind die engen Beziehungen zwischen Cellulose, betrachtet als Anhydroglucose (I), u. 1,2-Dioxypropylidenglycerin (II) besonders interessant. Aus diesem Grunde erschien die Synthese solcher Derivv. wie II erwünscht, um festzustellen, inwieweit eine solche Struktur zur Polymerisation oder Assoziation befähigt. Die einfachste Art der Synthese solcher Prodd. erschien die Darst. cycl. Acetale aus ungesätt. Aldehyden (Acrolein, Croton-, Zimtaldehyd) u. Glycerin. Dann konnte die Identifizierung der 2 strukturisomeren Acetale III u. IV folgen durch Umwandlung z. B. von III in die entsprechende Oxyverb. II. Acrolein u. Zimtaldehyd kondensieren sich leicht mit Glycerin, ersteres ohne Katalysator. Vff. beschreiben die Isolierung, Identifizierung u. die Eigg. von 2 strukturisomeren Cinnamylidenglycerinen V u. VI.

Versuehe. Isomere Cinnamylidenglycerine. Darst. aus 1 Mol. (132 g) Zimtaldehyd, 92 g Glycerin u. 5 Tropfen  $40^{0}/_{0}$ ig.  $\rm H_{2}SO_{4}$  bei 20 mm Druck. Aus Bzl. krystallisierten lange asbestähnliche Nadeln vom F. 121° aus. Es verblieb ein Öl, das bei der Dest. unter vermindertem Druck nur unveränderten Zimtaldehyd u. eine kleine Menge Öl vom Kp.6 200—225° ergab, das sich beim Abkühlen verfestigte u. als 1,1'-Cinnamylidenglycerin erkannt wurde, welches beim Krystallisieren nicht ausgefallen war. Die Mutterlauge verblieb als gummiartige M. u. bestand aus 1,2-Cinnamylidenglycerin. Die Identifizierung dieser Isomeren wurde durch die Methylierungshydrolyse nach Irvine vorgenommen. Methylierung mit Ag-Oxyd u. Methyljodid gab die entsprechenden Methyläther, die bei der Hydrolyse die Glycerinmethyläther lieferten. — 1,1'-Cinnamylidenglycerin- $\beta$ -methyläther, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Aus VI (F. 121°). Weiße Blättehen aus Lg., F. 79—80°. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. HCl Zimtaldehyd u. Glycerin- $\beta$ -methyläther, Kp. 13 123°; np 17 = 1,4497. — 1,2-Cinnamylidenglycerin- $\alpha$ -methyläther, Kp. 164—166°; np 2° = 1,5455. Liefert bei der Hydrolyse Glycerin- $\alpha$ -methyläther, Kp. 13 110°; np 17 = 1,4435. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 620—25. Febt. Montreal, Canada, Univ.)

Wallace H. Carothers und Donald D. Coffman, Die thermische Zersetzung des Natriumāthyls. Vff. stellten fest, daß Hg-Āthyl mit einem Überschuß an Na im Vakuum unter Bldg. von Na-Āthyl vollstāndig reagiert. Die therm. Zers. letzterer Verb. (in Ggw. von Na u. Hg) begann sehr langsam bei Zimmertemp. u. wurde bei 100° sehr rasch. Das bei der therm. Zers. gebildete Gas besteht bei Tempp. in der Nähe von 90 bis 100° aus Āthylen u. Āthan, im Verhāltnis von etwa 85:15. Im Rückstand wurde Na-Hydrid festgestellt, so daß die Hauptrk. folgendermaßen verläuft:

 $NaC_2H_5 \longrightarrow NaH + C_2H_4$ .

Das Gas, welches bei der spontanen Zers. des Na-Äthyls bei Zimmertemp. gebildet wird, enthält mehr Äthan als Äthylen. Hierfür wird folgende Rk. angenommen:

 $2 \operatorname{NaC_2H_5} \longrightarrow \operatorname{Na_2C_2H_4} + \operatorname{C_2H_6}$ .

Für die Existenz dieses Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> geben die analyt. erhaltenen Daten gewisse Anhaltspunkte. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 588—93. Febr. Wilmington [Delaware].) KIND. C. R. Noller, Die Darstellung von Zinkalkylen und ihr Gebrauch bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen. Wird ein prim. Alkyl-Mg-Halid mit einem tert. Alkylhalid zusammengebracht, so verläuft die Rk. langsam u. unvollständig: die Ausbeuten sind

von Kohlenwasserstoffen. Wird ein prim. Alkyl-Mg-Halid mit einem tert. Alkylhalid zusammengebracht, so verläuft die Rk. langsam u. unvollständig; die Ausbeuten sind gering. Hat der gebildete KW-stoff einen hohen Dampfdruck, so ist er schwierig vom A. zu trennen. Dieselben Schwierigkeiten treten auf, wenn ein tert. Alkyl-Mg-Halid mit einer Verb. wie Diathylsulfat behandelt wird, u. außerdem sind die Ausbeuten an Grignardreagens gering. Verss. zur Darst, von KW-stoffen R4C mittels der WURTZ-Rk. aus einem Gemisch von tert. u. prim. Haliden verliefen ergebnislos. So wurde auf die Darst. aus Zn-Alkylen zurückgegriffen. Die Entflammbarkeit dieser Zn-Verbb. wurde durch Lösen z. B. in Äthylacetat ausgeschaltet, was auch andere Vorteile bot. Die besten Ausbeuten an Zn-Alkylen wurden mit Zn-Cu nach GLADSTONE u. TRIBE (Journ. chem. Soc., London 26 [1873]. 961) u. LACHMANN (Amer. chem. Journ. 24 [1900]. 31) erhalten. Gleich gute Ergebnisse lieferten feine Spane einer Legierung von Zn mit 5-8% Cu, die leichter in großen Mengen im Laboratorium herstellbar ist. Da die Rk. mit Alkyljodiden sehr stürm. verläuft, wurden aquimol. Gemische von Alkyljodid u. -bromid benutzt. Die Rk. tritt leicht ein, verläuft glatt u. wenn das Prod. im Vakuum dest. wird, sind die Ausbeuten genau so gut wie mit Jodid allein. Eine kleinere Menge an Jodid ist bei der Darst. höherer Zn-Alkyle erforderlich, so beim Zn-Dibutyl, wo man ein Gemisch von 1 Mol. Butyljodid auf 3 Moll. Butylbromid benutzen kann. Wenn Zn-Athyl bei Benutzung eines Gemisches von Athyljodid u. Athylbromid hergestellt wird, ergibt Dest. unter gewöhnlichem Druck eine Ausbeute von 68%, bei Vakuumdest, eine solche von 89%. Gewöhnliche Dest, liefert bei Zn-Dipropyl 39%, Vakuumdest. 86% Ausbeute. Es scheint, daß die Rk. bei Gemischen von Haliden folgendermaßen verläuft:

 $Zn + RJ \longrightarrow ZnJR$  $ZnJR + RBr \longrightarrow RJ + ZnBrR$ .

Dies würde besagen, daß geringe Mengen Jodid ausreichen, um die Rk. in Gang zu bringen. Dem steht aber gegenüber, daß eine beträchtliche Konz. an Jodid notwendig ist. Hergestellt konnten werden: Diathyl-, Di-n-propyl-, Di-n-butyl- u. Diisoamyl-Zn. Sek. Halide, wie Isopropyl- u. Isobutylhalide gaben hauptsachlich gasförmige Prodd., vermutlich die gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, u. nur geringe Mengen Zinkalkyl. Cyclohexylbromid reagiert mit Zn-Cu beim Kp. unter Bldg. eines Gemisches von Cyclohexen u. Dicyclohexyl, Diathylsulfat reagiert nicht mit Zn-Cu. An Alkylhaliden, die mit Zn-Alkylen reagieren, fand der Vf. nur die tert. Alkylhalide; prim. u. sek. Halide u. solche Verbb., wie Diathylsulfat u. Allylbromid konnten nicht zur Rk. gebracht werden. Es ergab sich, daß die Ausbeuten in Ggw. eines inerten Losungsm. verbessert werden konnten, sofern sein Kp. eine leichte Trennung durch Dest. ermöglichte. Ohne Lösungsm. war die Ausbeute an Trimethylathylmethan 180/0, bei Ggw. von Xylol 450/0. Um möglichst halogenfreie Prodd. zu erhalten, wurde die Lsg. des Alkylhalids in einen leichten Überschuß von Zn-Alkyl im Lösungsm. gegeben. Die Temp. wurde so niedrig als möglich gewählt. Wichtig ist, daß nur eine kleine Menge Halid zuerst zugefügt u. die Mischung erwarmt wird, bis die Rk. in Gang kommt. Bei dieser Temp. wird dann das Gemisch während der Rk. gehalten. Die Ausbeuten sind zwar niedrig (25-51%), das Verf. gibt aber höhere Ausbeuten u. reinere Prodd., als die bisher bekannten

Versuche. Die Zinkalkyle wurden aus 2 Moll. Zn-Cu-Legierung mit 5—8% Cu, 0,5 Mol. Alkyljodid u. 0,5 Mol. Alkylbromid durch Kochen am Rückflußkühler hergestellt. Ist die Rk. in Gang gekommen, so wird die Erwärmung unterbrochen u. event. gekühlt. — Diäthylzink. Kp. 112—117°; Ausbeute 87—89%. — Di-n-propylzink. Kp., 39—40°; Ausbeute 85—89%. — Di-n-butylzink. Kp., 81—82°; Ausbeute 78—79%. — Diisoamylzink. Kp., 100—103°. Ausbeute 50—55%. — Trimethyläthylmethan. Aus Diäthyl-Zn u. tert. Butylchlorid in Xylol. Kp. 49,5—50,5°; D.2°4,0,6512; np²° = 1,3675. Ausbeute 45%. — Trimethyl-n-propylmethan. Aus Di-n-propyl-Zn u. tert. Butylchlorid in Xylol. Kp. 80—81°; D.2°4,0,6778; np²° = 1,3828. Ausbeute 40%. — Trimethyl-n-butylmethan. Aus Di-n-butyl-Zn u. tert. Butylchlorid in Tetralin. Kp. 106—107°; D.2°4,0,6967; np²° = 1,3931. Ausbeute 36%. — Trimethylisoamyl-

methan. Aus Diisoamyl-Zn u. tert. Butylchlorid in Tetralin. Kp. 121—123°; D.2° 40,7091;  $n_D^{20}=1,3997$ . Ausbeute  $25^0/_0$ . — Dimethyldiathylmethan. Aus Diathyl-Zn u. tert. Amylchlorid in Xylol. Kp. 86—86,5°; D.2° 40,6952;  $n_D^{20}=1,3908$ ; Ausbeute  $51^0/_0$ . — Dimethyläthyl-n-propylmethan. Aus Di-n-propyl-Zn u. tert. Amylchlorid in Tetralin. Kp. 111—112°; D.2° 40,7116;  $n_D^{20}=1,3998$ . Ausbeute  $24^0/_0$ . — Dimethyläthyl-n-butylmethan. Aus Di-n-butyl-Zn u. tert. Amylchlorid in Tetralin. Kp. 137 bis 138°; D.2° 40,7304;  $n_D^{20}=1,4095$ . Ausbeute  $29^0/_0$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 594 bis 599. Febr. Evanston [Ill.], Univ.)

bis 599. Febr. Evanston [Ill.], Univ.)

George H. Coleman und Charles B. Yager, Die Bildung primärer Amine aus Grignardreagenzien und Monochloramin. II. (I. vgl. C. 1928. I. 2807.) NH<sub>3</sub> u. prim. Amine werden aus Monochloramin u. Grignardreagenzien folgendermaßen gebildet:

 $\begin{array}{l} RMgX + NH_2Cl = RNH_2 + MgXCl \\ RMgX + NH_2Cl = RCl + MgXNH_2 \end{array}$ 

Diese Rk. wurde nun auf Amine mit der Aminogruppe an sek. u. tert. C-Atomen angewendet. Der Verlauf der Rk. u. die Ausbeuten sind oft dieselben wie mit prim. Aminen. Wiederum wurde der Wechsel in den Ausbeuten mit Chloriden, Bromiden u. Jodiden erhalten, so beim Isopropylmagnesiumchlorid 65,5% RNH<sub>2</sub> u. 29,5% NH<sub>3</sub>, beim Bromid 37,2% RNH<sub>2</sub> u. 54,7% NH<sub>3</sub> u. beim Jodid 9% RNH<sub>2</sub> u. 79,0% NH<sub>3</sub>. Gearbeitet wurde weiterhin mit sek. Butyl-, sek. Amyl-, tert. Butyl- u. tert. Amyl-MgCl, -MgBr- u. MgJ. Benzoyl-tert.-amylamin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON hatte F. 93—94% aus Lg. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 567—69. Febr. Jowality, Univ.)

KINDSCHER.

W. H. Lycan und Roger Adams, Aliphatische ω-Oxysäuren. Synthese der Sabinin-

W. H. Lycan und Roger Adams, Aliphatische  $\omega$ -Oxysäuren. Synthese der Sabininsäure. (Vgl. C. 1928. H. 538.) Die  $\omega$ -Aldehydesäuren sind geeignete Zwischenprodd. für die Darst. der Ester von  $\omega$ -Oxysäuren, da die Aldehydester quantitativ mittels  $H_2$  + Pt zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden können. Durch Ver-

seifung entstehen die ω-Oxysauren.

 $\begin{array}{c} \operatorname{CH_3(CH_2)_7CH} = \operatorname{CH}(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3} \\ \operatorname{CH_2} = \operatorname{CH}(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3} \\ \operatorname{CH_2} = \operatorname{CH}(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3} \\ \operatorname{CH_2} = \operatorname{CH}(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3} \\ \operatorname{CH_3(\operatorname{CH_2})_7\operatorname{CH}} = \operatorname{CH}(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3} \\ \operatorname{CH_3(\operatorname{CH_2})_7\operatorname{CH}} = \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3}} \\ \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_7\operatorname{CH}} = \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_1\operatorname{CO_2CH_3}} \\ \end{array} \right) \xrightarrow{O_3} \subset \operatorname{CHO}(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3} \xrightarrow{2\operatorname{H}} \subset \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \longrightarrow \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \subset \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \subset \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \longrightarrow \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \subset \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CO_2CH_3}} \subset \operatorname{CH_2(\operatorname{CH_2})_2\operatorname{CH_$ 

Von solchen  $\omega$ -Oxysäuren kommen die Sabininsäure u. Juniperinsäure in der Natur vor u. sind von BOUGAULD als 12-Oxydodecansäure bzw. 16-Oxyhexadecansäure erkannt worden. Er nahm an, daß diese Säuren in der Pflanze in Form Polymerer (I oder II) enthalten sein könnten.

I HO[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>]<sub>y</sub>COOH oder II  $\begin{bmatrix} CH_2(CH_2)_x - COO - (CH_2)_x - CO \\ I & I \end{bmatrix}_y$ 

Als die Vff. 9-Oxynonansaure erhitzten, erhielten sie ein gut krystallisierendes Polymere, das dimol. war. Bisher wurde aber nicht bestimmt, ob das Mol. ein einfaches dimol. Lacton, ein Polymeres eines derartigen Lactons oder eine offene Verb. mit sehr langer Kette ist, in der die freien Hydroxyl- u. Carboxylgruppen prakt. keinen Einfluß auf

die Analyse haben.

Versuche. Das Verf. zur Darst. der ω-Aldehydosauremethylester wurde bereits früher beschrieben. Nach der Ozonisierung der Methylester der 11,12-Dodecensaure u. der 12,13-Tridecensaure u. der Dest. der Aldehydoester konnten aus dem Dest.-Rückstand folgende Verbb. isoliert werden: Decan-1,10-dicarbonsauremonomethylester, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, vom F. 51,5—52° aus Lg., der bei der Hydrolyse die Decan-1,10-dicarbonsaure vom F. 126,5—127° lieferte u. Nonan-1,9-dicarbonsaure vom F. 109—110°. — 11-Aldehydoundecansäuremethylestersemicarbazon, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 90—92° aus Äthylacetat. — ω-Oxysauremethylester wurden durch Red. der ω-Aldehydosauremethylester nach CAROTHERS u. ADAMS (C. 1923. III. 1139) gewonnen, wobei 0,2 Mol. Aldehydester in 100 ccm 95°/oig. A., '0,2 g Pt-Oxydkatalysator u. 2 ccm frisch bereitete 0,1 Mol. Ferrosulfatlsg. mit H<sub>2</sub> bei ca. 2,5—3 at Druck geschüttelt wurden. Die erhaltenen Ester wurden dann hydrolysiert. — ω-Oxyoctan-α-carbonsāure. Aus Ölsäuremethylester, F. 53—54° korr. Liefert beim Erhitzen bei 3 mm Druck auf 220—230° ein Polymeres (C<sub>3</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)x vom F. 64—66° aus Bzl. + Lg. Methylester, Kp.<sub>3</sub> 137—139°; n<sub>D</sub> = 1,4438, D.2° O,9588. Phenylurethan des Methylester. F. 53—54° korr. — ω-Oxynonan-α-carbonsäure. Aus Undecensauremethylesters. F. 75—76° korr. Methylester, Kp.<sub>3</sub> 145—147°, n<sub>D</sub> = 1,4471, D.2° O,9618. Phenylurethan des Methylesters, F. 54—55°. — ω-Oxydecan-α-carbonsāure. Aus Dodecensauremethylester. F. 65,5—66° korr. Methylester, Kp.<sub>3</sub> 156

bis 159°, n<sub>D</sub> = 1,4493, D.<sup>20</sup> 0,9542. Phenylurethan des Methylesters. F. 64,5—65,5°. — ω-Oxyundecan-α-carbonsäure. Aus Tridecensäuremethylester. F. 83—84° korr. Methylester, Kp.<sub>3</sub> 164—166°, F. 34—35°. Phenylurethan des Methylesters, F. 64—65°. — ω-Oxydodecancarbonsäure. Aus Erucasäuremethylester. F. 77—78°. Methylester, F. 40,5 bis 41,5°, Kp.<sub>3</sub> 170—173°. Phenylurethan des Methylesters, F. 73,5—74° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 625—29. Febr. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER. Reynold C. Fuson und Raymond L. Bradley, Die Spaltung von Diäthyl-α,α'-dibromadipinat durch sekundäre Amine. Wird α,α'-Dibromadipinsäurediäthylester mit

gewissen sek. Aminen behandelt, so spaltet er sich unter Bldg, von Brenzweinsäureäthylester u. eines Aminocsters, der von v. Braun, Leistner u. Münch (C. 1926. II. 2589) als α-Dialkylaminopropionsäurcäthylester angesprochen wurde:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 \check{C}HBrCO_2C_2H_5 & & & CH_3-CO-CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2CHBrCO_2C_2H_5 & & & & CH_3-CH-CO_2C_2H_5 \\ & & & & & NR_3 \end{array}$$

So wirken nach diesen Autoren Diathylamin, Di-n-propylamin, Kopellidin u. Diisoamylamin, wahrend nach v. Braun, Joster u. Wagner (C. 1928. II. 1075) Dimethylamin u. Piperidin keine Spaltung, sondern Tetraalkyldiaminoadipinsäureester geben.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHBrCO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \dot{\text{CH}}_2\text{CHBrCO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + 2\text{R}_2\text{NH} = \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \dot{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \dot{\text{CH}}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + 2\text{HBr} \\ \dot{\text{NR}}_2 \end{array}$$

 $CH_2 - CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3COCO_2C_2H_5 + R_2NH$ 

Dieser Mechanismus entspricht den Ergebnissen von v. Braun, Leistner u. Münch bis auf die Bldg. des  $\beta$ -Âlkylaminopropionsäurcesters an Stelle eines  $\alpha$ -Esters. Diese Theorie bewahrheitete sich dadurch, daß bei der Rk. von α,α-Dibromadipinsäureäthylcster u. Diāthylamin  $\beta$ -Diāthylaminopropionsāureāthylester gebildet wird, u. mit Din-propylamin  $\beta$ -Di-n-propylaminopropionsaureāthylester entsteht. Die Stellung der Aminogruppe wurde durch F.-Best. von Gemischen der Methyljodide des Aminoesters u. einer authent. Probe sichergestellt. Der Umfang der Spaltung betrug im Falle des Di-n-propylamins  $85^{\circ}/_{\circ}$ . Im Gegensatz zu v. Braun konnte auch festgestellt werden, daß Piperidin eine Spaltung des Meso- $\alpha,\alpha'$ -dibromadipinsäurediäthylesters in  $\beta$ -Piperi-

dinopropionsäureäthylester (75%) bewirkt. Versuche. Meso-α,α'-dibromadipinsäurediäthylester (I) (0,1 Mol.) gibt beim Erhitzen mit Di-n-propylamin (0,6 Mol.) eine kleine Menge Brenzweinsäureathylester u.  $85^{\circ}/_{\circ}$   $\beta$ -Dr-n-propylaminopropionsäureathylester vom Kp. 112—114°. Letztere Verb. wurde auch aus Di-n-propylamin u.  $\beta$ -Chlorpropionsäureathylester dargestellt; ihr Methyljodid hatte F. 76°. Mit Piperidin gibt I kleine Mengen Brenzweinsaureathylester u. 75% β-Piperidinopropionsäureäthylester (II) vom Kp.22 114—1160 u. dem Methyljodid, F. 100-102°. Außerdem wurde α,α'-Dipiperidinoadipinsäurediäthylester vom 700 gebildet. II wurde auch aus Piperidin u. β-Chlorpropionsaureathylester er-hulten. (Journ. Amer. chem. Soc. 51, 599—602. Febr. Urbana [Ill.], Univ.) KIND. Muhammad Qudrat-I-Khuda. Studien über Keto-Lactoltautomerie. I. Ring-

Muhammad Qudrat-I-Khuda, Studien über Keto-Lactoltautomerie. I. Ring-kettentautomerie bei der  $\alpha$ -Carboxy- $\gamma$ -acetyl- $\beta$ , $\beta$ -dimethylbuttersdure und eine Synthese der  $\gamma$ -Acetyl- $\beta$ , $\beta$ -dimethylbuttersäure. Ketolactoltautomerie ist bisher z. B. bei  $\gamma$ -Keto- $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -trimethylglutarsäure, einer  $\gamma$ -Ketonsäure, u. einigen Homologen beschrieben. Es wird gezeigt, daß auch einige  $\delta$ -Ketonsäuren diese Tautomerie aufweisen können. Die Rkk. der  $\alpha$ -Carboxy- $\gamma$ -acetyl- $\beta$ ,  $\beta$ -dimethylbuttersäure,  $\operatorname{CH}_3 \cdot \operatorname{CO} \cdot \operatorname{CH}_2 \cdot \operatorname{C}(\operatorname{CH}_3)_2 \cdot \operatorname{CH}(\operatorname{CO}_2H)_2$  (I) lassen sieh nur unter der Annahme erklären, daß sie unter gewissen Bedingungen auch in der Lactolform II existiert. I entsteht durch alkal. Hydrolyse des Kondensationsprod. von Mesityloxyd u. Cyanacetamid. Wird in Ggw. von wenig NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> kondensiert, so entsteht das Piperidinderiv. III. Dieses gibt bei Behandlung mit verd.

NaOH kein  $\mathrm{NH}_3$  ab u. gibt durch Einw. von  $\mathrm{POCl}_3$  das Tetrahydropyridinderiv. IV. Die Konst. von III u. IV ergibt sich durch Synthese von III durch Einw. von  $\mathrm{NH}_3$  auf  $\mathrm{CH}_3\cdot\mathrm{CO}\cdot\mathrm{CH}_2\cdot\mathrm{C}(\mathrm{CH}_3)_2\cdot\mathrm{CH}(\mathrm{CN})\cdot\mathrm{CO}_2\cdot\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$  u. Behandlung des Rk.-Prod. mit alkoh. Na $\cdot\mathrm{O}\cdot\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$ . Hydrolyse von III mit konz. wss. KOH gibt als einziges Prod. die Saure I, deren Athylester durch Einw. von alkoh. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in 1,1-Dimethylcyclohexandion-(3,5)-carbonsaure-(2)-athylester übergeht. Oxydation von I mit NaOBr gibt  $\alpha$ -Carboxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethylglutarsaure. Hydrolyse von III mit konz. HCl liefert als Hauptprod. das Dilacton V von Vorländer u. Gärtner (Liebigs Ann. 304 [1898]. 16), das auch aus I durch Erhitzen mit konz. HCl oder durch Einw. wasserabspaltender Mittel entsteht. Erhitzen von I auf 130—140° liefert ein Gemisch von  $\mathrm{CH}_3\cdot\mathrm{CO}\cdot\mathrm{CH}_2\cdot\mathrm{C}(\mathrm{CH}_3)_2\cdot\mathrm{CH}_2\cdot\mathrm{CO}_2\mathrm{H}$  (VI) u. V; aus dem Mengenverhältnis dieser Verbb. geht hervor, daß die Carboxyacetyldimethylbuttersaure aus I u. II etwa im Verhältnis 3:1 zusammengesetzt ist.

Versuche. G-Oxy-2-keto-3-cyan-4,4,6-trimethylpiperidin, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III). Aus Cyanacetamid u. Mesityloxyd mit alkoh. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Krystalle aus A., F. 272° unter Verkohlung. Etwas l. in W., l. in h. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — 2-Keto-3-cyan-4,4,6-trimethyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (IV). Aus III u. POCl<sub>3</sub>. Nadeln aus Essigsüre, F. 253°. Sll. in A., zl. in verd. Mineralsäuren, unl. in Ä., Chlf., Bzl. — α-Cyan-γ-acetyl-β,β-dimethylbuttersäureāthylester, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Aus Mesityloxyd u. Cyanessigester mit alkoh. Natriumāthylat, Kp.<sub>16</sub> 160°, D. 203, 4,03705, np. 203 = 1,44652. Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, F. 166,5° (aus verd. Methanol). — Der Ester gibt mit NH<sub>3</sub> (D. 0,880) δ-Oxy-δ-Amino-α-cyan-β,β-dimethylcapronamid, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Krystalle mit 3 H<sub>2</sub>O aus W., F. 87° (Zers.). L. in W. u. A., swl. in Chlf., Aceton, unl. in Ä., Bzl. Beim Kochen mit W. wird NH<sub>3</sub> abgegeben. Beim Erhitzen mit konz. HCl entsteht das Dilacton, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (V), prismat. Nadeln aus verd. A., zwl. in k., ll. in h. A., wl. in A., h. Bzl. Gibt bei 200° langsam CO<sub>2</sub> ab u. geht in das ungesätt. Lacton VII über. Entsteht auch durch Einw. von konz. HCl auf IV oder auf α-Cyan-γ-acetyl-β,β-dimethylbuttersäure ester. — α-Carboxy-γ-acetyl-β,β-dimethylbuttersäure, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (I). Aus III durch Erhitzen mit wss. KOH. Prismen aus Chlf.-PAe., F. 95°. Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Semicarbazon. Prismen aus W., F. 177°. Athylester, Kp.<sub>12</sub> 153°, D. 2°24°, 1,03921; np. 2°22° = 1,4413. Āthylestersemicarbazon, F. 76°. — α-Carboxy-β,β-dimethylbuttersäure. Aus I u. NaOBr-Lsg., F. 173° (Zers.). — γ-Acetyl-β,β-dimethylbuttersäure (VI). Neben V aus I bei 130—140°. Zāhe Fl. Kp.<sub>15</sub> 162°, D. 18.5 dimethylbuttersäure (VI). Neben V aus I bei 130—140°. Zāhe Fl. Kp.<sub>15</sub> 162°, D. 18.5 dimethylbuttersäure (VI). Neben V aus I bei 130—140°. — β,β-Dimethylglutarsäuremonoäthylester. Aus Dimethylglutarsäureanhydrid u. absol. A. auf dem Wasserbad. Kp.<sub>16</sub> 164°, D. 18.1 d. 1,05574, np. 18.1 = 1,4403. AgC<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>. Gibt mit SOCl<sub>2</sub> ein Chl

H. W. Coles, L. D. Goodhue und R. M. Hixon, Die Struktur der  $\beta$ -Glucochloralose. Die Abwesenheit reduzierender Eigg., das Fehlen einer Kondensation mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin u. die Widerstandsfähigkeit gegen Hydrogenisation zeigen an, daß in der  $\beta$ -Glucochloralose die Aldehydgruppen der Glucose u. des Chloral verändert sein müssen. Die Bldg. von Tetraderivv. u. die Tatsache, daß die Kohlehydratkette mit HNO $_3$  ohne Sprengung der Glucose-Chloralbindung oxydiert werden kann, führte zur Aufstellung der Formeln I, II u. III. Andererseits wurden die Chloralkondensationsprodd. mit Glycerin u. mit  $\alpha$ -Oxysauren als Acetalbindungen angesehen. Ähnliche Strukturen wurden in Dichloralglucose angenommen. Bei der Red. der  $\beta$ -Gluco-

chloralose mit Al-Amalgam entsteht Dichloro- $\beta$ -glucochloralose (Glucosedichloracetaldehyd), die beim Kochen mit verd. HCl hydrolysiert wird. Es erscheint nun unwahrscheinlich, daß die Entfernung eines Chloratoms die Bindung in Formel I, II u. III so labil macht, als diese Rk., die zum Dichloracetaldehyd u. zur Glucose führt, anzeigt. Die Umwandlung der  $\beta$ -Glucochloralose in 2 verschiedene Dichloralglucosen, die mit den in der Literatur beschriebenen ident. sind, würde nur mit der Acetalstruktur harmonieren. Es gibt keine logische Erklärung für die Kondensation des Chloral mit  $\beta$ -Glucochloralose nach Formel I, II oder III mit 4 freien Oxygruppen, die eine Dichloralglucose mit einer freien Oxygruppe entstehen läßt. Hiermit stimmt nur eine Acetalformel mit einer keto-enol-Isomerisation, ähnlich Formel IV u. V, überein, die die Bldg. von Tetraderivv. erklärt. Die Formel IV zeigt die 1,2-Monochloralglucose. Vff. kondensierten Chloral mit 3,5,6-Trimethylglucose, die aus der entsprechenden Monoacetonglucose erhalten wurde. Diese Verb. ist nicht ident. mit der Trimethyl- $\beta$ -glucochloralose, die durch direkte Methylierung der  $\beta$ -Glucochloralose gewonnen wird. Die beiden isomeren Trimethylchloralglucosen sind sehr ähnlich in der Löslichkeit. Die 3,5,6-Trimethylmonochloralglucose gibt keine Rk. auf akt. H nach Zerewittinoff. Die Trimethyl- $\beta$ -glucochloralose gibt nicht allein diesen Test, sondern bildet ein Monoacetylderiv.

Versuche. β-Glucochloralose. 300 g Chloralhydrat u. 400 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden auf 12—15° gekühlt u. dann werden 200 g Glucose hineingerührt. Nach 10 bis 12 Stdn. wird die rötliche viscose M. in 4 l W. gegeben. Der weiße Nd. der Dichloralglucosen setzt sich ab. Die Mutterlauge wird abdekantiert, zum Kochen gebracht u. dann abgekühlt, wobei sich die β-Glucochloralose ausscheidet. Ausbeute 60 g. Daneben findet sich noch Dichloralglucose, F. 225° u. eine andere vom F. 135°. — Dichloralglucosen. Werden 20 g β-Glucochloralose mit 100 g Chloralhydrat u. 100 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, so scheiden sich nach Fallen mit H<sub>2</sub>O die Dichloralglucosen aus, die mit Aceton von der unveranderten Verb. getrennt werden. Eine derselben ist in Bzl. unl. (F. 268°) u. verbleibt als Rückstand. Liefert ein Monoacetat vom F. 138°. Die andere in Bzl. l. Verb. hat F. 225° u. liefert ein Monoacetat vom F. 126°. — Trimethyl-β-glucochloralose, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>. Darst. aus β-Glucochloralose u. Dimethylsulfat (60°). F. 109—110°. — Trimethylmonodechloro-β-glucochloralose (Trimethylglucosedichloracetaldehyd), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus vorst. Verb. in A. (+ HCl) u. Al-Amalgam, F. 68°. Saure Hydrolyse liefert Dichloracetaldehyd. — Trimethylbidechloro-β-glucochloralose (Trimethylglucosemonochloracetaldehyd). Durch Red. der Trimethyl-β-glucochloralose mit Na-Amalgam. Die Prodd. waren nicht krystallin. Bei der Vakuumdest. wurde bei Kp. 155—160° ein Sirup erhalten, der teilweise krystallisierte. — Monoacetonglucose. Darst. durch partielle Hydrolyse von Diacetonglucose in wss. Isg. oder in Äthylacetat (+ HNO<sub>3</sub>) beim Kochen. — 3,5,6-Trimethylmonochloralglucose, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>. Aus 3,5,6-Trimethylglucose (aus vorst. Verb.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Chloralhydrat. F. 120° aus PAe. [α]p<sup>35</sup> = —29,01°. Reagiert nicht mit Methyl-MgJ. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 519—24. Febr. Ames [Iowa], State Coll.)

C. Trogus, Beziehung zwischen Quellung, Salzbildung und Feinbau bei der Cellulosefaser. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 55—60. 27/1. — C. 1929. I. 1438.)

Lothar Birckenbach und Karl Huttner, Über Pseudohalogene. III. Über das Pseudohalogen Tricyanmethyl und das Mischhalogen Bromtricyanmethyl. (II. vgl. C. 1926. I. 1798.) Die elektrolyt. Dissoziation von Cyanoform (richtiger: Tricyanmethyl-wasserstoff) ist in wss. Lsg. so stark wie die von Halogenwasserstoffsäuren. Der Pseudohalogencharakter des Restes C(CN)<sub>3</sub>, der durch die zur Ausbildung von drei Achter- u. e i n e r S i e b e n e r s c h a l e ausreichende Zahl von Valenzelektronen bedingt ist, äußert sich auch in dem Verh. des von den Vff. eingehend untersuchten "Mischhalogen" (CN)3CBr (I), das den Namen Bromtricyanmethyl enthält, weil es das Bestreben hat, in (CN)<sub>3</sub>C' u. Br' überzugehen u. darin von den Vff. eine Analogie zum Verh. der Triarylmethyldimeren gesehen wird. Wie im Chlorjod das Jod ist in I das Brom der elektropositivere Anteil; so betragt die Zersetzungsspannung in 1/10-n. (CN)3CK-Lsg. 2,08, in  $^{1}$ /<sub>10</sub>-n. KBr-Lsg. 1,680. Auffallend ist, daß in Nitrobenzol kein Leitfahig-keitseffekt wie für die gemischten Halogene sonst festgestellt werden konnte. — I entsteht nach Ag·C(CN)<sub>3</sub> + Br<sub>2</sub> = AgBr + Br·C(CN)<sub>3</sub>; es handelt sich bei dieser Rk. nicht um ein Gleichgewicht. Die farblosen, dumpf u. stechend riechenden, feuchtigkeitsempfindlichen rhomb. Krystalle sind sehr l.; sie farben sich bei 68° rotgelb u. schmelzen bei 72° rot. Aus alkoh. NH4J u. wss. KJ wird Jod, aus wss. KBr (nicht aber ath. Suspension von AgBr) wird Brom in Freiheit gesetzt. Wahrend aus KJ Jod quantitativ u. schnell abgeschieden wird, erfolgt mit wss. KBr zuerst Hydrolyse von I zu BrOH u. (CN)<sub>3</sub>CH. — Wss. SO<sub>2</sub> reduziert zu HBr u. (CN)<sub>3</sub>CH; ersteres läßt sich mit AgNO<sub>3</sub> fehlerfrei potentiometr. titrieren. — KCN gibt Bromcyan u. (CN)<sub>3</sub>CK (analog der Rk. von ClJ). Aus AgJ macht I in Bzl. oder Ä. Jod frei; es entsteht sicher ein kompliziertes Gleichgewicht, denn:  $BrC(CN)_3 + J_2 \Rightarrow JC(CN)_3 + JBr$ . — Silberselenocyanid gibt mit I (CN)<sub>3</sub>CAg u. Bromselenocyan bzw. Brom u. freies Selenocyan. Äthylen addiert 1 Mol. I unter Bldg. eines roten, in Lauge leicht, in organ. Solventien schwer l. Polymeren.

Versuche. Tricyanmethylsilber, AgC<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Aus Malonitril, 2 Mol. alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa u. Bromeyan u. Umsetzung mit AgNO<sub>3</sub>, wobei zuerst AgBr ausfallt. — Bromtricyanmethyl, C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br. Aus dem vorigen u. Brom in absol. Äther bei — 10°. Reinigung durch Sublimation, wobei 25°/<sub>0</sub> infolge Bldg. eines roten Polymeren verloren gehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 153—63. 9/1. Clausthal, Chem. Inst. d. Bergakademie.) BERGMANN.

Carl A. Kerr, Die Synthese von Cyclobutansäuren. I. Norpinsäure. Während cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure, Methylcyclobutan u. 1,2-Dimethylcyclobutan-3,4-dicarbonsäure aus Verbb. mit offener Kette synthetisiert werden konnten, waren alle Verss. zum Cyclobutanringschluß bei Kohlenstoffketten, die die gem.-Dimethylgruppe als Substituenten haben, erfolglos. Vf. fand, daß α,α'-Dicyan-β,β-dimethylglutarimid (1) als Na-Deriv. mit Methylenjodid unter Bldg. von 70°/0 des dicycl. Imids II reagiert. II liefert bei der Hydrolyse Glutarsäure. Bei der Hydrolyse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 80—140° ergibt II wechselnde Mengen von Glutarsäure u. Phoron, welches durch Acetonbldg. bei der Sprengung des Rings entsteht. Behandlung von II mit 100°/0 Phosphorsäure oder salpetriger Säure ergab keine stickstoffreien Prodd. Verd. Alkali hingegen liefert ca. gleiche Mengen III u. IV beim Kochen mit dem Imid. III u. IV werden zu V durch konz. Alkali hydrolysiert. In IV wird eine der Carbamylgruppen durch Zusatz von 1 Mol. H<sub>2</sub>O zum entsprechenden NH<sub>4</sub>-Salz (VI) umgewandelt, das beim Ansäuern seiner Lsg. eine W.-unl., stickstoffhaltige Säure vom F. 236° liefert, die beim Kochen mit konz. Alkali 2,2-Dimethylcyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure gibt u. wahrscheinlich 1-Carbamyl-2,2-dimethylcyclobutan-1,3,3-tricarbonsäure ist. Wird V auf 200—205° erhitzt, bis keine CO<sub>2</sub> mehr entweicht, so verbleibt ein Öl, das sich verfestigt. Dies ist trans-Norpinsäure.

COOH COONH<sub>4</sub>  $(CH_3)_2C$   $CH_2$  VI COOH COOH COOH  $CH_3)_2C$   $CH_4$   $CH_3)_2C$   $CH_4$   $CH_3)_2C$   $CH_5$   $CH_7$  COOH COOH

Vers u c h c. α,α'-Dibrom-α,β,β-trimethylglutarsäureüthylester. Darst. nach Pandya u. Thorpe (Journ. chem. Soc., London 123. 2852; C. 1924. I. 475). Verss. zur Kondensation dieser Verb. mit Methylenjodid lieferten ein Gemisch ungesätt. Ester. — β,β-Dimethylpropan-α,α,α',α'-tetracarbonsäureester konnte nicht mit der von Kötz (Journ. prakt. Chem. [2] 75 [1907]. 498) angegebenen Ausbeute erhalten werden. Bei Verss. zur Kondensation der Di-Na-Verb. dieses Esters mit Methylenjodid wurde ein Gemisch von Malonsäureester, Isopropylidenmalonsäureester u. etwas nicht destilliertem Rückstand erhalten. — β,β-Dimethyl-α,α'-dicyanglutarimid. Darst. nach Kon u. Thorpe (Journ. chem. Soc., London 119 [1919]. 818). Ausbeute 60%. 20 g dieser Verb. liefern in 100 cem Methylalkohol + 7,2 g Na mit 45 g Methylenjodid Dicyannorpinimid, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, in rhomb. Blättchen vom F. 305—306% unter Zers. 3,6 g dieser Verb. ergaben beim Erhitzen mit 5,4 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1 cem H<sub>2</sub>O Glutarsäure (F. 98—99%). — Symm. Dicyannorpinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Dicyannorpinimid gibt beim Behandeln mit verd. Alkali symm. Dicyannorpinsäure vom F. 225—226% unter Zers. (Dimethylester, F. 139—140%) u. symm. Dicyannorpinsäure vom F. 190% unter Zers. Letztere Verb. liefert bei Einw. von W. ein NH<sub>4</sub>-Salz, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, das beim Ansäuern seiner Lsg. 1-Carbamyl-2,2-dimethylcyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure u. bei weiterer Hydrolyse 2,2-Dimethylcyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure beim Erhitzen mit NaOH, F. 200%. Tetramethylester, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Kp.<sub>25</sub> 100%. Die Saure kann auch aus symm. Dicyannorpinsäure beim Erhitzen mit Alkali erhalten werden. — trans-Norpinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorst. Saure beim Erhitzen auf 200—205%. Sintert bei 138%, F. 146%. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 614—19. Febr. Ann Arbor [Michigan], Univ.) Kind.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorst. Säure beim Erhitzen auf 200—205°. Sintert bei 138°, F. 146°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 614—19. Febr. Ann Arbor [Michigan], Univ.) KIND. Barrett C. Fisher und George W. Raiziss, Derivate der Mono- und Diamino-oxyphenylarsonsäuren. Die direkte Bromierung der 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure gelang wegen der leichten Oxydierbarkeit der Aminosäure nicht. Vff. nehmen an, daß bei der Bromierung der 3-Nitro-4-oxyphenylarsonsäure, wie bei der Mercurierung, das Halogen in die 5-Stellung im Bzl.-Ring tritt. 5-Brom-3-amino-4-oxyphenylarsonsäure ist, wie ihre N-Acyl- u. Diacylderivv. nicht mehr trypanocid oder spirochäticid wirksam als die 3-Amino-4-oxyphenylarsonsäure oder ihre Acetylderivv. Die wenigst tox. der beschriebenen Verbb. ist 3,5-Diacetylamino-4-oxyphenylarsonsäure. Ihre Maximaldose für weiße Ratten bei intravenöser Injektion ist 1,4 g per kg Körper-

gewicht; für Kaninchen 0,6 g per kg.

Versuche. 3-Acetylamino-4-oxyphenylarsonsäure. Hergestellt wurde das Li-, Cu-, Bu- u. Sr-Salz. — 5-Brom-3-nitro-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>NBrAs. Darst. aus 3-Nitro-4-oxyphenylarsonsäure. Gelbe Blättehen, Zers.-Punkt ca. 280°. — 5-Brom-3-amino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NBrAs. Darst. durch Red. vorst. Verb. min Na-Hydrosulfit. Farblose Prismen. — 5-Brom-3-acetylamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NBrAs. Darst. aus vorst. Verb. Farblose Prismen. Zers.-Punkt 267—270°. — 3,5-Diamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>As·\frac{1}{2}\text{H}\_2\text{O}. Darst. durch Red. von 3,5-Dinitro-4-oxyphenylarsonsäure mit Na-Hydrosulfit. — 3,5-Diformylamino-4-oxy-phenylarsonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Aus vorst. Verb. u. Ameisensäure. Farblose Nadeln. Zers.-Punkt ca. 200°. Na-Salz. — 3,5-Diaeetylamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Farblose Nadeln, schwärzt sich bei 235—240°. — 3,5-Dipropionylamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Farblose Nadeln, F. 197—198°. — 3,5-Dibutyrylamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Farblose Nadeln aus h. W., F. 177°. — 3,5-Dichloracetylamino-4-oxyphenylarsonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Farblose Nadeln, F. 210 bis 211° unter Zers. Na-Salz. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 527—32. Febr. Philadelphia [Penn.].)

E. Raymond Riegel, Howard W. Post und E. Emmet Reid, Die Nitrierung substituierter Aniline. Vff. untersuchten den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Stabilität des Anilins. Bestimmte substituierte Aniline geben gute Ausbeuten an Nitranilinen, während andere durch das gleiche Nitrierungsgemisch vollkommen zerstört werden. Als Substituenten wurden Oxy-, Carboxyl- u. Sulfonsäuregruppen,

sowie in einem Falle die Nitrogruppe gewählt. Die Nitrierung erfolgte in der Weise, daß das Amin in 13—18 Teilen konz.  $H_2SO_4$  (1,84) gel. u. unter 5° das Nitriergemisch aus rauchender  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  tropfenweise zugefügt wurde. Das Säuregemisch wurde in 100/0 ig. Überschuß, bezogen auf die für eine Mononitroverb. erforderliche Menge, zugesetzt. Anilın gab hierbei ein Nitrierungsprod., das wahrscheinlich aus einem Gemisch von Dinitroderivv. bestand. Die Ggw. der Oxygruppe in o-Stellung zur Aminogruppe macht die Verb. scheinbar gegen Oxydation sehr empfindlich, während dieselbe Gruppe in p-Stellung ein Mol. gibt, das mit guter Ausbeute nitriert werden kann. Dieser Einfluß der Oxygruppe in o-Stellung kann durch Einführung der Sulfonsäuregruppe ausgeschaltet werden, doch ist die Sulfonsäuregruppe im einen Falle ein besseres Schutzmittel in p-Stellung, im anderen Falle in m-Stellung zur Aminogruppe. o-Aminophenol u. seine Derivv. sind in Ggw. starker Oxydationsmittel, wie rauchender HNO<sub>3</sub> unbeständig. p-Aminophenol gibt gute Ausbeuten an Nitroaminophenolsulfonsäure unter gleichen Bedingungen. Es dirigiert die Sulfonsäure- u. die Nitrogruppe zur o-Stellung zum Hydroxyl, so daß die Oxygruppe der bestimmende Faktor ist. Die Aminogruppe neigt in diesem Falle zur Annahme eines elektropositiven Charakters. 2 elektronegative Gruppen in p-Stellung zueinander scheinen das resultierende Mol. gegen Oxydation widerstandsfähiger zu machen. — I-Amino-6-oxy-4-benzolsulfonsäure. Darst. aus o-Aminophenol, das in das Acetylderiv. übergeführt wurde. Durch Dest. bei 200° in Ggw. von  $P_2O_5$  wurde Äthenyl-o-aminophenol erhalten, das mit rauchender  $H_2SO_4$  sulfoniert u. dann hydrolysiert wurde. Blauschwarze Nadeln, F. 205—210°

unter Zers. 1-Amino-6-oxy-3-benzoesaure. Durch Kuppeln von p-Oxybenzoesaure mit Benzoldiazoniumchlorid u. Red. mit Sn + HCl oder durch Nitrieren der p-Oxybenzoesäure u. Red. des Prod. F. 226°. — 1-Amino-3-methyl-6-oxybenzol. Darst. aus p-Kresol u. Benzoldiazoniumchlorid u. Red. des Prod. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl, F. 129°. — 1-Amino-3-nitro-6-phenol. Durch Red. von Dinitrophenol, F. 136°. — 1-Amino-4-phenol-2-sulfonsäure. Durch Behandeln von Phenol mit HNO2 u. dann mit NaHSO3, F. 2700. (Journ.

Amer. chem. Soc. 51. 505-08. Febr. Baltimore [Maryland], Univ.) KINDSCHER. G. Bargellini, Über die Konstitution einiger Dichlorphenetidine. Der Inhalt der Arbeit ist bereits zum größten Teil referiert nach Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 399-404 u. Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 505-11 (C. 1929. I. 1441. 1442.) Nachzutragen ist folgendes: Das Dichlorphenetidin, das REVERDIN u. DURING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 154) durch Verseifen des Rk.-Prod. aus naszierendem Chlor auf Phenacetin in Eg. erhielten, wird vom Vf. als 2,5-Dichlor-phenetidin (I) erkannt. Während das erste Chloratom im Phenacetin in o-Stellung zur ·OC2H5-Gruppe eintritt, tritt das zweite Chloratom in o-Stellung zur ·NH·CO·CH3-

andert sich die Verb., indem sie erst rot, dann sehwarz wird. Noch sehneller verandert sich ihre alkal. Lsg. an der Luft. - 2,5-Dichlorchinon (als Konst.-Beweis), durch Oxydation der vorigen Verb. mit K-Bichromat, F. 1610 (vgl. LEVY, SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 210 [1881]. 136. 150). — 4- Athoxy-2,5-dichlor-2',4'-dinitrodiphenylamin, C14H11.

 $O_5N_3Cl_2$ , aus I durch Erhitzen mit 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol in Ggw. von Na-Acetat u. A. Aus A. rote Krystalle, F.  $136-138^{\circ}$ . — 4-Athoxy-2,5-dichlor-N-piperonyliden-anilin,  $C_{16}H_{13}O_3NCl_2$ , aus I durch Erhitzen mit Piperonal (in A.) am Rückflußkühler. Aus h. A. gelblichweiße Nädelchen, F.  $148^{\circ}$ . (Gazz. chim. Ital. 59. 16-32. Jan. Rom, Univ.)

Reuben B. Sandin, Die Mercurierung des Resorcins und einiger Alkylresorcine. Da angenommen wurde, daß mercurierte Allylresorcine gut baktericid wirkende Verbb. sein würden, u. um den Einfluß der Größe der Seitenkette in diesen Verbb. zu studieren, stellte der Vf. einige Hg-Derivv. des Athyl- u. Hexylresorcins her. Letztere Verb. wurde ihres hohen Phenolkoeffizienten wegen gewählt. Auch wurde ein trimercuriertes Deriv. des Resorcins dargestellt. Verss. zur Ermittlung der Stellung der Hg-Gruppen wurden zwar nicht vorgenommen, es ist aber fast sieher, daß die Hg-Gruppen in o- u. p-Stellung, d. h. in 2- u. 6-Stellung, zu den Phenolgruppen in den dimercurierten Verbb. stehen. 1 Mol. Äthyl- u. Hexylresorcin reagiert leicht mit 2 Moll. Hg-Acetat in h. A. unter Bldg. prakt. quantitativer Ausbeuten dimercurierter Derivv. Aus der Analyse wurde geschlossen, daß eine Hg-Gruppe als Acetoxymercurigruppe, die andere als Anhydridgruppe vorliegt. Die dimercurierten Alkylresorcine sind unl. in organ. Lösungsmm. u. können daher nicht durch Krystallisation gereinigt werden. Wird aber mit reinem Ausgangsmaterial gearbeitet, so fallen sie gewöhnlich rein aus. Die monomercurierten Alkylresorcine wurden durch Hinzufügen von 1 Mol. von trockenem Hg-Acetat zu 2 Moll. des Alkylresorcins in wenig h. Eg. dargestellt. Diese Verbb. sind nach der Analyse Monoacetoxymercurialkylresorcine. Sie sind, wie die Monochlomercuriverbb. aus Lösungsmm. sehwer rein zu erhalten, wegen ihrer Neigung als gelbe, unl., feste Körper auszufallen. Letzteres ist wahrscheinlich durch die Bldg. von anhydromonomercurierten Verbb. bedingt. Wird 1 Mol. Resorcin zu einer h. Lsg. von 3 Moll. Hg-Acetat in A. gegeben, so bildet sich ein trimercuriertes Deriv.

Versuche. Anhydromercuriacetoxymercuriäthylresorcin. Aus Äthylresorcin (0,01 Mol.) in 10 ccm A. u. einer kochenden Lsg. von Ag-Acetat (0,02 Mol.) in 50ccm A. u. 5 ccm Eg. wurde die Verb.  $C_{10}H_{10}O_4Hg_2$  gebildet, die in NaOH l. ist u. keinen F. hat. Schwärzt sich im Licht. Liefert mit HCl das Dichlordimercuriäthylresorcin,  $C_8H_8O_2$ ·  $Cl_2Hg_2$ , vom Zers.-Punkt 207—209°, mit  $CO_2$  in NaOH Anhydromercurihydroxymercuriäthylresorcin,  $C_8H_8O_3$ ·  $H_8O_3$ 

Tenney L. Davis und Julian W. Hill, Die Oxydation des Tribromresorcins. Vff. gelang es, Tribromresorcein in Bzl.-Lsg. durch Schütteln mit wss. Chromsaure zu oxydieren u. 3 Prodd. zu isolieren. Durch fraktionierte Krystallisation aus wasserfreiem Bzl. u. mechan. Trennung der Krystalle gab das rohe Oxydationsprod. Tribromresochinon, eine Verb., welche die Vff. "Rhodo-(brom)-resochinon" nennen u. der sie die Formeln I.—IV zuschreiben, von denen sie aber I.—III für wahrscheinlicher halten, u. Tetrabromresochinon. Den Rk.-Mechanismus erklaren die Vff. so, daß Tribromresorcin bei der Oxydation mit Chromsaure zunachst eine Oxydation einer Oxygruppe

u. die Entfernung eines Bromatoms aus dem Kern erleidet. Das entstandene Zwischenprod. schließt sich zu dem bisher unbekannten 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrabromdiphenochinon zusammen. Die isolierten Prodd, sind Bromderivy, dieser Verb.: Rhodo-(brom)resochinon wird durch Substitution eines H-Atoms durch Brom, Tribromresochinon durch Ersatz von 2 u. Tetrabromresochinon durch weitere Addition von 2 Bromatomen gebildet.

Tribromresorcin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>. Durch Bromieren von Resorcin in Versuche. Ve I's de I'e. 17ttomtesotchi, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Di<sub>3</sub>. Dutch Tomtester von Restern in Chlf. Weiße Nadeln, F. 111°. — Rhodo-(brom)-resochinon, C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>5</sub>. Durch Oxydation vorst. Verb. Mol.-Gew. 616, 620. Liefert mit Bzl., Ä. u. CS<sub>2</sub> Mol.-Verbb. Gibt bei der Red. in verd. A. mit SO<sub>2</sub> Tetrabromtetrahydrodiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, in weißen Nadeln vom F. 277—278° unter Zers. u. dem Tetracetat, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>, vom F. 194,5° aus A. Beim Bromieren in Eg. entsteht Tribromresochinon, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>, vom F. 210° unter Zers. — Tetrabromresochinon gab beim Kochen mit Eg. Tribromresochinon, u. sowohl Rhodo-(brom)-resochinon als auch Tribromresochinon lieferten mit Brom Tetrabromresochinon. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 493-504. Febr. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Richard H. F. Manske und Treat B. Johnson, Die Synthese des Ephedrins und strukturell ahnlicher Verbindungen. I. Eine neue Synthese des Ephedrins. Es wurde beobachtet, daß eine Lsg. von 1-Phenyl-1,2-propandion, CoH5COCOCH3 in PAc. mit getrocknetem, gasförmigem Methylamin unter Bldg. einer farblosen, krystallinen Verb. (unter Austritt von H2O) exotherm reagiert. Diese Verb. ist unbeständig u. zers. sich allmählich zu einem undefinierten Gemisch. Behandlung mit Sauren regeneriert die beiden Komponenten, u. die Titration zeigt, daß nahezu 1 Mol. Amin mit 1 Mol. Diketon verbunden ist. Es kommen für diese Verb. die Formeln I u. II in Betracht, von denen I aus rein theoret. Gründen ausscheidet.

II  $C_2H_5COC = (NCH_3)CH_3$  $I C_{c}H_{c}C = (NCH_{3})COCH_{3}$ 

III Č<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CH(NCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>

Daß Formel II richtig ist, geht daraus hervor, daß es bei der katalyt. Red. Ephedrin (III) liefert. Interessant ist, daß nur sehr geringe Mengen des Pseudoephedrin das Haupt-

prod. d,l-Ephedrin begleiten.

Versuche. d,l-Ephedrin. Ein Gemisch von 50 ccm absol. A., 7,4 g Methylphenyldiketon u. eine alkoh. Lsg. von 1,6 g Methylamin wurden mit H<sub>2</sub> in Ggw. von 0,1 g Pt-Oxyd katalyt. rcd. Nach Entfernung des Katalysators u. des Überschusses an Methylamin wurde die angesäuerte Lsg. zur Trockne verdampft u. das Pseudoephedrinhydrochlorid mit h. Chlf. extrahert. d,l-Ephedrin wurde aus dem Hydrochlorid (F. 1890) aus A. + Aceton) mit F. 75° aus Chlf. + PAe. erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 580-82. Febr. New Haven [Connect.], Univ.) KINDSCHER.

E. Raymond Riegel und Kenneth W. Buchwald, Ultraviolettabsorption der p-Aminobenzoesaureester in wässeriger Lösung. Vff. studierten die Absorptionskurven der p-Aminobenzoesäure, ihres Methyl-, Athyl-, n-Propyl- u. n-Butylesters, des Butyns, Procains u. Tutokains, sowie der Dimethyl-p-aminobenzoesaure, des Anilins u. zweier ihrer Salze, der Benzoesaure, p-Oxybenzoesaure, des Guanidins, Nitroguanidins u. Aminonitroguanidins. Alle Verbb. wurden in wss. Lsg. untersucht, u. außerdem wurde eine wss. Lsg. von Bzl. in W. hergestellt u. ihre Absorption gemessen. Unter Ultraviolett ist das Bereich zwischen dem Sichtbaren u. 2100 Å zu verstehen. Die Methode war die gleiche, wie sie von RIEGEL u. REINHARD (C. 1926. II. 537) beschrieben wurde. Die selektive Absorption der p-Aminobenzoesaureverbb. liegt zwischen 9700 u. 15900,

im Mittel bei 14100, während diejenige des Bzl. in wss. Lsg. weniger als 100 ist. Daher kann die betrachtliche Absorption der p-Aminobenzoesaureverbb. nicht durch den Bzl.-Ring, sondern vielmehr durch einen hemiehinoiden Zustand verursacht sein. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 484—92. Febr. Buffalo [N. Y.], Univ.) KINDSCHER. Marston Taylor Bogert und Frank Rose Elder, Die Synthese von 6-Oxypiperonylsäure und verwandter Verbindungen. Vff. stellten folgende Verbb. her:

Es ist bemerkenswert, daß 6-Oxypiperonylsauremethylester im Gegensatz zum Methylsalicylat nur einen sehr schwachen angenehmen Geruch besitzt, ohne jeden Wintergründlicharakter. Ähnlich ist der Methylester der 6-Aminopiperonylsaure eine

farblose, nahezu geruchlose Verb.

Versuche. 6-Nitropiperonal. Darst. aus Piperonal durch Nitrieren. Blaßgelbe Nadeln aus Athylacetat + A., F. 97—98° korr. Daneben entsteht 4-Nitro-1,2-methylen-dioxybenzol. — 6-Nitropiperonylidendiurethan, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Aus vorst. Verb. u. Athylurethan, F. 207—208° korr. unter Zers. — 6-Nitropiperonaloxim. Gelbe Krystalle aus A., F. 201-203° korr. - 6-Aminopiperonaloxim. Darst. durch Red. vorst. Verb. mit alkohol. NH<sub>4</sub>-Sulfid. Nahezu farblose Nadeln aus A., F. 182—183° korr. — 6-Acetalkohol. NH<sub>4</sub>-Suind. Nahezu tarbiose Nadeln aus A., F. 182–183° korr. — 6-Acetaminopiperonylnitril,  $C_{10}H_8O_3N_2$ . Darst. aus vorst. Verb. u. Essigsaureanhydrid (+ Na-Acetat). F. 215—216° korr. — 6-Diacetaminopiperonylnitril,  $C_{12}H_{10}O_4N_2$ . Blattchen aus A., F. 146—147°. — 6-Nitropiperonyliden-p-toluidin. Darst. nach RILLIET u. Kreitmann (Compt. rend. Acad. Sciences 157 [1913]. 782). Gelbe Nadeln, F. 121 bis 122°. — 6-Aminopiperonyliden-p-toluidin,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ . Durch Red. vorst. Verb. mit alkoh. NH<sub>3</sub>-Sulfid. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 137—138°. — 6-Aminopiperonal. Darst. durch Hydrolyse vorst, Verb. mit alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus H<sub>2</sub>O, F. 107 bis 108° korr. Die Verb. konn auch aus Nitropiperonal durch Red. mit Ferrosulfat u. bis 108° korr. Die Verb. kann auch aus Nitropiperonal durch Red. mit Ferrosulfat u. Ammoniak erhalten werden. Acetylderiv., F. 161-162° korr. - 6-Acetylaminopiperonylsaure, C10H2O2N. Durch Oxydation vorst. Verb. mit KMnO, in Ggw. von MgSO4. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 124—125° korr. — Piperonylsaure. Darst. durch Oxydation von Piperonal mit KMnO<sub>4</sub>. — 6-Aminopiperonylsauremethylester. Aus vorst. Verb. durch Nitrieren u. Red. des Nitroesters. Acetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Farblose Nadeln, F. 183—184° korr. — 6-Oxypiperonylsauremethylester, CoHsOs. Durch Diazotieren vorst. Verb. F. 99-100° korr. Liefert bei der Hydrolyse die freie Saure.

C8H6O5 in farblosen Nadeln aus verd. A., F. 211-2120 korr. Acetylderiv. des Methylesters, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Nahezu farblosc Nadeln, F. 97—980 korr. — 6-Acetoxypiperonylsäure.

 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>. Nahezu farblose Nadeln, F. 155,5—156,5° korr. (Journ. Amer. chem. Soc.
 51. 532—39. Febr. New York, Univ.)
 KINDSCHER.
 H. W. Foote und J. K. Dixon, Dampfdrucke in den Systemen aus Phthalsāurediäthylester und Athylalkohol bzw. Methylalkohol. Zur Ermittlung von Mischungen mit definiertem Alkohol- bzw. Methanoldampfdruck werden die Dampfdrucke in den Systemen aus Phthalsaurediäthylester (Dampfdruck p bei 25° <0,2 mm) u. Athylalkohol  $(p_{25}: 58,8 \text{ mm})$  bzw. Methanol  $(p_{25}: 126,1\pm0,3 \text{ mm})$  nach einer stat. Methode bestimmt. Vgl. die Tabellen im Original. Die Dampfdruckkurven weichen stark von denen idealer Gemische ab, die Abweichungen sind, auf Mol-% umgerechnet, bei beiden Alkoholen fast ident. Die Gemische eignen sich sehr gut zur Einstellung definierter Alkoholpartialdrucke; innerhalb gewisser Grenzen ist der Einfluß der Konz. auf den Dampfdruck verhältnismäßig gering. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 17. 146—52. Febr. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

OSTERTAG.
R. H. Kienle und A. G. Hovey, Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen

und mehrbasischen Sauren. I. Glycerin-Phthalsäureanhydrid. Vff. fanden, daß die Rk. zwischen Glycerin u. Phthalsaureanhydrid unter Esterifizierung fortschreitet u. W. das einzige Prod. war. Es konnte kein Aldehyd als Zwischenprod. bis nahe der Gelatinierung aufgefunden werden. Die Rk. verläuft bei Beginn sehr rasch unter Hitzeentw. u. ist offensichtlich innerhalb einer Minute zur Hälfte beendet. Mit fortschreitender Rk. unter isothermen Bedingungen fallt die freie Saure ab, die Verseifungszahl bleibt ziemlich konstant, u. der Prozentsatz der Esterifizierung wächst. Die Änderung an verschiedenen Eigg. — Tropfpunkt, Viscosität, Dichte, Refraktionsindex u. Farbe — verläuft kontinuierlich, so daß es ziemlich zweifelhaft ist, ob die Rk. stufenweise verläuft (Mono-, Di- u. Triglycerid). Es ist wahrscheinlicher, daß ein heterogener Komplex von Estern entsteht u. schließlich die Bldg. noch komplexerer Strukturen eintritt. Ansteigen der Temp. befördert die Rk.-Geschwindigkeit wie bei einfacheren Estern. Ungeachtet der Temp., bei der die Rk. stattfindet, scheint es nicht moglich, die Rk. zu Ende zu führen, da Gelatinierung unvariabel bei 75-790/0 Esterifizierung eintritt. Ahnliche harzige Prodd. entstehen, wenn andere mehrwertige Alkohole an Stelle des Glycerins treten oder wenn andere mehrbas. Sauren das Phthalsaurcanhydrid ersetzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 509-19. Febr. Schenectady [N. Y.].) KINDSCHER.

Frank C. Whitmore und Paul J. Culhane, Der Ersatz der Carboxygruppe durch Quecksilber in gewissen 3-substituierten Phthalsäuren. Vorl. Mitt. Es ist bekannt, daß die Behandlung von Phthalsäure mit Hg-Acetat eine o-mercurierte Benzoesaure gibt. Vff. untersuchten nun den Mechanismus der Mercurierung u. den Einfluß von Substituenten auf die Rk. Die erste Stufe der Rk. ist die Bldg. eines unl. Hg-Salzes. Das Hg-Phthalat mag dann CO2 unter Ersatz des Carboxyls durch Hg verlieren. Eine andere Erklarung ware, daß das Hg-Salz unter dem Einfluß der Warme den Bzl.-Ring in o-Stellung zu einem der Carboxyle, mercuriert. Das Prod. ware dann 3-mercurierte Phthalsaure, die durch Verlust von CO, die o-mercurierte Rengossaure liefern könster. Phthalsaure, die durch Verlust von CO2 die o-mercurierte Benzoesaure liefern könntes Daher wurden 3-substituierte Phthalsauren studiert. Die Mercurierung von 3-Nitrophthalsaure gab eine nahezu quantitative Ausbeute an Hg-Verb., die mit HCl unter Bldg. von m-Nitrobenzoesäure u. mit Brom unter Bldg. von 2-Brom-3-nitrobenzoestare reagiert. Dies zeigt auf einen wirklichen Ersatz der Carboxylgruppe durch Hg un In diesem Falle war der Ersatz auf die 2-Carboxylgruppe beschrankt. Wenn die Mercyrierung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung vorausginge, würden die Prodd. entweder m-Nitrobenzoe saure u. 2-Brom-5-nitrobenzoesaure oder o-Nitrobenzoesaure u. 2-Nitro-5-brombenzoesaure gewesen sein. Der Verlauf der Rk. ist daher:

+ COOH COOHCOOH NO,

Ähnliche Ergebnisse wurden mit 3-Bromphthalsäure u. 3-Chlorphthalsaure erhalten. Die erhaltenen Hg-Verbb. gaben bei der Einw. von HCl 3-Halogenbenzoesauren. 3-Jodphthalsaure reagiert mit Hg-Acetat unter Bldg. von HgJ2 u. einer komplexen organ. Hg-Verb., aus der keine substituierte Benzoesaure gewonnen wurde.

Versuche. Anhydro-2-hydroxymercuri-3-nitrobenzoesāure, C,H3O4NHg. Aus Na-3-Nitrophthalat u. Hg-Acetat (170°). Liefert mit HCl m-Nitrobenzoesäure vom F. 141 bis 143°, mit Brom u. KBr in W. 2-Brom-3-nitrobenzoesäure vom F. 186—188°, mit Chlor 2-Chlor-3-nitrobenzoesāure vom F. 180—182°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 602—05. Febr. Evanston [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Marston Taylor Bogert und Bernard B. Coyne, Weitere Untersuchungen der Syringasäure und ihrer Derivate. (Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 798.) Die Nitrierung von Polyoxybenzoesäuren ist insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als diese Verbb. zur vollständigen Zers. neigen oder die Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß die Carboxylgruppe durch Esterifizierung u. die Oxygruppen durch Atherifizierung oder Esterifizierung geschützt wurden. Wird Nitrosyringasäure mit Sn + HCl gekocht, so entsteht Aminopyrogalloldimethyläther; die Aminosyringasäure kann aber bei Austrigen der Red. bei 40—45° unter geeigneten Bedingungen erhalten werden. Acetylsyringasäure kann leicht in Essigsäureanhydrid nitriert werden; es bildet sich Nitrosyringasäure ohne CO<sub>2</sub>-Verlust.

Versuche. Trimethylgallussäure. Darst. aus Gallussäure nach Graebe u. Martz (Liebigs Ann. 340 [1905]. 219). F. 168° korr. — Syringasäure. Darst. aus vorst. Verb. nach Bogert u. Ehrlich (Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 798). Sintert bei 204°, F. 206,5° korr. Methylester. F. 107° korr. — Acetylsyringasäure. Darst. durch Acetylierung vorst. Verb. mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat. F. 190,5°,

korr. aus W. Beim Losen der Verb. in absol. Methylalkohol u. Sättigen mit HCl wird Syringasauremethylester gebildet. Methylester. Darst. durch Acetylieren des Syringasaureesters. F. 131,5° korr. — Nitrosyringasäure, C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N. Darst. aus Nitroacetylsyringasäure. Farblose Krystalle, sintert bei 213° korr., F. 218° korr. unter Zers. Hydrat, blaßgelbe Nadeln. Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N. Bldg. aus Nitroacetylsyringasauremethylester oder aus der entsprechenden Säure. Farblose Nadeln F. 210° korr. — Nitroacetylsyringasäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N. Darst. aus Acetylsyringasäure. Farblose Blättehen, F. 190° korr. unter Zers. Methylester. Darst. durch Nitrieren von Acetylsyringasäuremethylester oder Acetylieren des Nitrosyringasäureesters. Farblose Nadeln aus A., F. 107,5° korr. — Aminosyringasäure, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Darst. durch Red. von Nitrosyringasäure mit Sn + HCl. Farblose Nadeln aus W., F. 169° korr. unter Zers. Hydrochlorid. Farblose Nadeln, F. 185° korr. unter Zers. Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>NCl. F. 217° korr. unter Zers. Liefert beim Diazotieren u. Behandeln mit CuO Methylsyringat. — Acetanthranil der Acetylsyringasäure, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)C<sub>6</sub>HN(COCH<sub>3</sub>)CO. Aus vorst. Verb. in Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat). Farblose Nadeln, F. 169° korr. — Acetaminoacetylsyringasäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N. Darst. aus vorst. Verb. F. 193° korr. Methylester, F. 154° korr. — 3-Amino-2,6-dimethylpyrogallolhydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl. Aus Nitrosyringasäure in HCl beim Behandeln mit Sn. Farblose Krystalle, F. 198° korr. unter Zers. Benzoylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Farblose Schuppen aus A., F. 158,3° korr. — Methylenaminosyringasäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Aus der Aminosäure u. Formaldehyd. F. 195° korr. unter Zers. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 569—76. Febr. New York.) k Kindscher.

E. Puxeddu, Über Aminoderivate der Oxybenzoesäuren. Vf. hat in früheren Veröffentlichungen (Gazz. chim. Ital. 36 [1906]. II. 87. 305. 37 [1907]. I. 68) eine Methode zur Darst. von Aminoderivv. der Oxybenzoesäuren angegeben. In der vorliegenden Arbeit werden einige Modifikationen dieser Darst. Methoden sowie der Reinigung der Prodd. gegeben, einige Derivv. der Oxyaminosäuren hergestellt u. eine neue Gewinnung der Gentisinsäure beschrieben. Diese Saure entsteht sowohl aus der Diazowinnung der Gentisinsäure beschrieben. Diese Saure entsteht sowohl aus der Diazowinder Goldberg (Journ. prakt. Chem. 19 [1879]. 359) sie erhielt, wie auch aus der Diazo-m-oxybenzoesäure. Letztere Säure hat Limpricht (Liebigs Ann. 263 [1891]. 234) erhalten, jedoch ohne eine genaue Beschreibung zu geben. Versuche. 5-Aminosalicylsäure (I), aus Benzolazosalicylsäure durch Red.

Versuche. 5-Aminosalicylsäure (1), aus Benzolazosalicylsäure durch Red. mit Phenylhydrazin, nach der etwas modifizierten früher angegebenen Methode (1. c.).

СООН

Aus W. eine leicht blaulichrote Substanz, die sich bei 239° braunt u. bei 259° unter Zers. schmilzt. Unter dem Mikroskop lange nadelformige Krystalle. Das Acetylderiv. der Benzolazosalicylsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A. orangegelbe Krystalle, F. 145°, reagiert ebenfalls leicht mit Phenylhydrazin u. gibt Aminosalicylsäure. Letztere Verb. wird auch aus o-Toluolazosalicylsäure erhalten,

die leichter aus Bzl. krystallisiert u. ebenso leicht durch Phenylhydrazin reduziert wird. o-Toluolazosalicylsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus diazotiertem o-Toluidin durch Kuppeln mit Salicylsäure in alkal. Lsg., F. 186°. Die Überführung der 5-Aminosalicylsäure in Gentisinsäure verläuft wie folgt: Die Aminosalicylsäure wird nach GOLDBERG (l. c.) diazotiert u. ergibt winzige Nadeln, die bei 162° explodieren u. bläulichgrau gefärbt sind. Durch Erhitzen der erhaltenen Diazoniumverb. in schwefelsaurer Lsg. zum Sieden geht sie in Gentisinsäure, Nadeln, F. 199°, über. Wird die Zers. der Diazoniumverb. in Ggw. von Kupfersulfat vorgenommen, so entstehen kleine Nadeln, F. 173°. Vielleicht handelt es sich um ein Gemisch von Hydrochinon u. Gentisinsäure. Diacetylderiv. der 5-Aminosalicylsäure aus I mit Acetanhydrid u. geschmolzenem Nadetat durch einstd. Kochen. Fällt ölig aus u. erstarrt zu einem gelblich weißen Pulver. Aus Chlf. prismat. Nadeln, F. 184°. — 6-Amino-3-oxybenzoesäure, aus 6-Benzolazo-3-oxybenzoesäure (vgl. Gazz. chim. Ital. 36 [1906]. 305) durch Red. mit Phenylhydrazin. Aus h. W. nadelförmige Krystalle, die sich bei 235° bräunen u. bei 252° unter Zers. schmelzen. — Diazo-m-oxybenzoesäure (2-Carboxy-4-oxy-benzoldiazoniumhydroxyd), nach LIMPRICHT (l. c.) durch Diazotieren der 6-Amino-3-oxybenzoesäure mit NaNO<sub>2</sub>. Winzige grauweiße Nädelchen, die auch in kleinen Mengen bei 163° explodieren. Auch diese Verb. geht wie Diazosalicylsäure in Gentisinsäure über. (Gazz. chim. Ital. 59. 10—15. Jan. Cagliari, Univ.)

H. Staudinger, Über die Konstitution der hochmolekularen Stoffe. Kurze Zusammenfassung der Ansichten des Vf. über den Bau der hochmol. Verbb. u. Dar-

legung des Unterschieds gegenüber den Auffassungen von K. H. MEYER (vgl. C. 1929. I. 1094. 1095). (Naturwiss. 17. 141—44. 1/3. Freiburg i. Br.) Behrle.

H. Staudinger und R. Signer, Über hochpolymere Verbindungen. XI. Mitt. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Ott "Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen". (X. Mitt. C. 1927. II. 2662.) OTT (C. 1928. I. 2776) hat auf Grund röntgenograph. Unterss. an polymeren Formaldehydpraparaten (u. Polyoxymethylendiacetaten) die Ansicht aufgestellt, daß die Substanzen aus kleinen Molekeln aufgebaut seien. Die Molekeln der Hochpolymeren seien vierfach polymerer Formaldehyd CH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>O-CHO. Aus Analogiebetrachtungen schließen Vff. auf die Unrichtigkeit der OTTschen Annahmen u. sehen deren prinzipiellen Fehler in dem Axiom, daß in der Elementarzelle auch bei Hochpolymeren mindestens eine Molekel enthalten sein müsse. In Wahrheit kann die Molekel sich durch mehrere Elementarzellen hindurchziehen. Bei Hochpolymeren sind die Molekeln nicht alle gleich lang, sie können sich aber infolge der Gleichartigkeit ihres Baus parallel zu einem Gitter zusammenlagern. (Bei "krystallisierten" Stoffen sind hingegen die Molekeln unter sich gleich.) (Helv. chim. Acta 11. 1047—51. 1/12. 1928.)

H. Staudinger und F. Breusch, Über hochpolymere Verbindungen. XVI. Mitt. Über die Polymerisation des α-Methylstyrols. (XV. Mitt. C. 1929. I. 1334.) Im Anschluß et in der Elementarischen des α-Methylstyrols. (XV. Mitt. C. 1929. I. 1334.) Im Anschluß

H. Staudinger und F. Breusch, Uber hochpolymere Verbindungen. XVI. Mitt. Über die Polymerisation des α-Methylstyrols. (XV. Mitt. C. 1929. I. 1334.) Im Anschluß an die Unters. des Styrols, das in der Kālte ein Eukolloid (Mol.-Gew. 100000), in der Hitze oder mit Katalysatoren ein untrennbares Gemisch hemikolloider (1000—10000) Polystyrole gibt, wird α-Methylstyrol untersucht, das weder beim langen Stehen, noch beim Belichten u. auch mit Katalysatoren langsamer als Styrol sich verändert. Bei hohem Erhitzen oder mit Floridaerde oder TiCl<sub>4</sub> oder BiCl<sub>3</sub> polymerisiert sich α-Methylstyrol zu gesätt. Polymeren u. zu dem ungesätt. (einheitlichen?) Dimeren von Klages (C. 1902. II. 584), das vielleicht Formel I hat. Mit SnCl<sub>4</sub> entstehen gesätt. Prodd., das Dimere von Tiffeneau (C. 1907. I. 1200), vielleicht II, sowie höhere Polymere. Diese erhalten, da sie völlig gesätt. sind, die allgemeine Formel III, wo x = 1—6 ist. Es gelang nämlich, alle Polymeren vom Tri- bis zum Hexameren annähernd rein oder rein darzustellen, krystallisiert nur das Di- u. Tetramere. Mit dem Mol.-Gew. steigt der Kp. u. die Viscosität u. sinkt die Löslichkeit. Die Viscosität nimmt rascher zu als das Mol.-Gew. Das spezif. Gewicht (u. der Brechungsexponent) steigen gleichfalls; bei steigender Polymerisation nimmt die Zahl der chem. Bindung zu gegenüber der Zahl der zwischenmolekularen (VAN DER WAALSschen) Kräfte. Die Mol.-Refr. stimmt mit der für gesätt. Ringe überein. — Auffallend, aber nicht analogielos ist die Tatsache, daß das gesätt. Dimere einheitlich ist, also die Polymerisation nur in einer Richtung verläuft. Das Verh. der beschriebenen Polymeren zeigt, daß kolloide Eigg. erst bei sehr hoch polymerisierten Prodd. auftreten.

Versuche. Darst, von α-Methylstyrol aus Dimethylphenylcarbinol u. Acetanhydrid. Mit SnCl<sub>4</sub> trat stürm. Aufsieden ein; nach Entfernung des SnCl<sub>3</sub> wurde die Bzl.-Lsg. des Prod. mit Methylalkohol gefällt: 20 g Hexa-, Hepta-, Octameres, die mit Methylalkohol u. A. getrennt wurden (s. Orig.). Im Bzl.-Methylalkohol blieben Di- bis Pentameres, die durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum getrennt wurden. — Dimeres α-Methylstyrol, 1,3-Dimethyl-1,3-diphenylcyclobutan, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. F. 52°, Kp.<sub>0,1</sub> 118 bis 120°. — Trimeres, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclohexan, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>. Farbloses, zāhes Öl, Erweichungspunkt — 3 bis + 9°. Kp.<sub>0,1</sub> 172—178°. — Tetrameres, 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetraphenylcyclooctan, C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>. Wurde amorph u. krystallisiert (weiße Stābchen) erhalten. F. der Krystalle 127—128°, des Amorphen 38—48°. Krystalle gehen spontan in den amorphen Zustand über (Isomerisation?). Kp.<sub>0,1</sub> 208—212°. — Pentameres, 1,3,5,7,8-Pentamethyl-1,3,5,7,9-pentaphenylcyclodecan, C<sub>45</sub>H<sub>50</sub>. Weiße amorphe Flocken. Verflüssigung 60—68°. Kp.<sub>0,1</sub> 240—244° (Zers.). — Hexameres, 1,3,5,7,9,11-Hexamethyl-1,3,5,7,9,11-hexaphenylcyclodecan, C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>. Amorphes, weißes Pulver (einheitlich?), erweicht bei 98—108°. Kp.<sub>0,1</sub> 275—285° (Zers.). — Heptameres, 1,3,5,7,9,11,13-Heptamethyl-1,3,5,7,9,11,13-heptaphenylcyclotetradecan, C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>. Weißes, amorphes Pulver, erweicht bei 125—133°. Kp.<sub>0,1</sub> 312—316° (Zers.). — Octameres,

1,3,5,7,9,11,13,15-Octamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octaphenylcyclohexadecan,  $C_{72}H_{80}$ . Weiß, amorph. Erweicht bei 165—172°. Kp.<sub>0,1</sub> 345—360° (Zers.). — Ungesätt. dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol,  $C_{18}H_{20}$ . Enthält eine Doppelbindung, wie aus Bromtitration u. Mol-Refr. folgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 442—56. 6/2. Freiburg i. Br., Chem. Inst. d. Univ.)

F. Bacher, Studien zur Truxin- und Truxillsauresynthese. (Vgl. C. 1928. I. 1953.) Von den drei für die Synthese von Cyclobutankorpern theoret. denkbaren Wegen: 1. Verknüpfung von je zwei benachbarten C-Atomen zweier gleichartiger oder verschiedenartiger Molekeln, 2. Ringschluß durch doppelte Verknüpfung eines C-Atoms mit 2 durch ein anderes C-Atom getrennten C-Atomen einer anderen Molekel u. 3. der intramolekularen Verkettung zweier in 1,4-Stellung zueinander stehenden C-Atome einer kettenformigen Verb. ist nur der letzte für die Synthese der Truxin- u. Truxillsäuren prakt, brauchbar. Nach 1. wurde Stilbendibromid in Toluollsg. auf die Dikaliumverb. des Athantetracarbonsäureäthylesters zur Einw. gebracht; dabei entsteht unter Abspaltung von KBr lediglich Stilben. Aus Dibrombernsteinsaureester oder Isodibrombernsteinsaureester u. Benzil in Ggw. von Zn bildet sich neben harzigen Prodd. nur Hydrobenzoin. Bei der Darst. der Dikaliumverb. des Äthantetracarbonsaureesters machte Vf. die Beobachtung, daß der Athylester auch bei vollständiger Abwesenheit von A. beim Erwarmen mit fein zerstaubtem K in Toluollsg. quantitativ die Dikaliumverb. liefert, während der Dimethylester sich trotz stundenlangen Kochens mit Toluol unter denselben Bedingungen in keiner Weise umsetzt. Die Dikaliumverb. des Methylesters laßt sich nur mit Alkoholat darstellen. — Bei dem Vers., die Truxillsaure nach 2. aufzubauen aus der Dinatriumverb. des 2-Phenylpropan-1,1,3,3-tetracarbonsaureesters mittels Benzalchlorid oder -bromid wurde als einziges isolierbares Reaktionsprod. Benzalmalonsäureester gewonnen. — Die Synthese der Truxinsäure gelang nach 3. durch Ringschluß zwischen den 1,4-C-Atomen des 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylesters nach dem Schema:

Der 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylester wurde aus Benzalmalonsäuremethylester durch Red. mittels Na-Amalgam gewonnen. Da bei der Verwendung von Al-Amalgam hag mit den Ergebnische Hydrierungen stattfinden, besteht hier ein naher Zusammenhang mit den Ergebnisch der Arbeiten von Schlenk (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 473). Nach den Beobachtungen dieses Autors sind Verbb. vom Typus I an beiden C-Atomen der Doppelbindung besonders additionsbereit für Alkalimetalle. Die Einw. von 1 Mol. K auf Benzalmalonester in H-Atmosphare unter sd. Toluol führt zu der hoch schm. Form des 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsauremethylesters, der auch beim Hydrieren mittels Al-Amalgam gewonnen werden konnte. Die durch Verknüpfung zweier Mole Benzalmalonsaureester mittels Alkali erhaltene Dikaliumverb. ist nicht ident. mit dem Prod. der Einw. von Alkoholat auf den Ester. Im letzteren Falle liegt nicht eine wahre Organometallverb. vor, sondern eine Metallverb. der Enolform (II). Die Anlagerung von Alkalimetall an ungesätt. Saureester mit einem zur Enolisierung fähigen α-ständigen H-Atom erfolgt erheblich leichter als beim Benzalmalonester, bei dem die Enolisierung der Carboxylgruppe ausgeschlossen ist, denn es entstanden weder die beiden 2,3-Diphenyladipinsaureester noch Hydrozimtsaureester. — Für die beiden moglichen stereoisomeren Formen des 2,3-Diphenyl-1,1,4,4-tetracarbonsaureesters kommen die Formeln III u. IV in Frage. Für die ζ- u. δ-Truxinsäure ist die Konst. streng bewiesen. In den beiden Truxinsauren befinden sich die beiden Phenylgruppen in trans-Stellung zueinander (V-VII) u. daher ist dem niedrig schm. Ester die Racemform zuzuerteilen. Der cycl. Tetracarbonsaure, aus der die beiden Truxinsauren entstehen, kame die Konfigurationsformel VIII zu. Aus dem hochschm. 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäuremethylester konnte durch Verseifung u. Abspaltung von  $\mathrm{CO}_2$  die hochschm. Diphenyladipinsäure (IX) gewonnen werden. Bei der Synthese bildet sich aus dem Tetracarbonsäureester (VIII) im wesentlichen der ζ-Truxinsaureester (V) neben geringen Mengen δ-Truxinsaureester (VII).

Aus der Bldg. des  $\zeta$ -Säureesters als Hauptprod. der Rk. läßt sich folgern, daß die Verseifung des Tetracarbonsäureesters im wesentlichen asymm. verläuft. Da nur freie Carboxylgruppen als CO. abgespalten werden konnen, muß die zweibas. Estersäure, aus der beim Erhitzen der  $\zeta$ -Truxinsäureester entsteht, die Konfiguration X haben.

Es folgt die Beschreibung von Verss., den 2,3-Diphenyltetracarbonsäure-1,1,4,4-ester aus Benzil u. Malonsäure u. deren Derivv. zu gewinnen. Die Umsetzung von Benzil mit Brommalonsäureester in Ggw. von aktiviertem Zn in Bzl. ergab nur schlechte Ausbeuten an krystallisierten Prodd. Bei der Kondensation von Cyanessigester mit Benzil in Ggw. von Piperidin oder Diāthylamin erhielt Vf. neben anderen Kondensationsprodd. 2-Benzoylbenzalcyanessigester (Desylidencyanessigester) (XI). Auch durch Einw. von Bromcyanessigester auf Benzil in Ggw. von Zn entsteht XI. Ein zweites Mol Cyanessigester ließ sich mit dem Körper nicht kondensieren. Sowohl der Methyl- als auch der Äthylester u. die Säure (Na-Salz) liefern bei der katalyt. Hydrierung am Pd-BaSO4Kontakt den gesätt. Ester (XII). Dieser Ester konnte auch aus Bromdesoxybenzoin u. Natriumcyanessigester synthetisiert werden. Auch dieser Ester addiert kein zweites

Mol Cyanessigester. Die Darst. des 1,2-Dibenzoyläthantetracarbonsäureesters (XIII) gelingt mit guter Ausbeute durch Umsetzung von 2 Mol Benzoylchlorid mit 1 Mol alkoholfreiem Dikaliumathantetracarbonsäureester. Die beiden Benzoylreste werden durch Alkalien u. Säuren als Benzoesäure abgespalten. Die freie Säure ist nicht darstellbar. Bei der Behandlung von XIII mit Al-Amalgam in ather. u. alkoh. Lsg., mit Na-Amalgam, mit H am Pd- u. am Pt-Kontakt blieb der Ester entweder unverändert oder es erfolgt Abspaltung der Benzoylgruppen unter Bldg. von Benzaldehyd. Zum Schluß beriehtet Vf. über einen Vers., der ausgehend von den beiden stereoisomeren 1,4-Diphenyl-1,4-dioxybutanen zum 1,2-Diphenylcyclobutan führen sollte. Beide Diole liefern mit Phosphorbromid in Toluollsg. ein u. dasselbe 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan. Durch KJ in Aceton läßt sich das Brom leicht durch Jod ersetzen u. durch nachfolgendes Kochen mit Zn in Aceton eliminieren. Erhalten wurde ein dickes Öl, das trotz mehrmonatlichen Stehens nicht krystallisierte. Ob in diesem Prod. tatsächlich das gesuchte

1,2-Diphenylcyclobutan vorliegt, muß noch festgestellt werden.

Versuche. 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylester wurde in 26% jig. Ausbeute gewonnen durch Red. von Benzalmalonsauredimethylester in Methylalkohol mit Al-Blech unter Zugabe von einer 0,1% ig. methylalkoh. Sublimatlsg. Die Trennung der beiden isomeren Ester gelingt durch Ausziehen des Reaktionsprod. mit wenig A.: der niedriger schm. Ester läßt sich aus h. CH3OH umkrystallisieren, während zur Reinigung des höher sehm. Esters Bzl.-Lg. zur Anwendung kam. Die durch 6-std. Erwärmen des Esters mit 150/oig. methylalkoh. KOH gewonnene Dimethylestersaure vom F. 203-205° ist nicht völlig einheitlich, denn durch Erhitzen auf 210° bildet sich neben dem  $\zeta$ -Truxinsäureester der  $\delta$ -Truxinsäuredimethylester. Letzterer schm. bei 75 bis 76° u. liefert bei der alkal. Verseifung die  $\delta$ -Säure vom F. 173—174°. — Verseifung des hochschm. Diphenylbutantetramethylesters durch Kochen mit starkem alkoh. Kali ergab die hochschm. 2,3-Diphenyladipinsäure, Krystalle aus h. A., F. 276°. — Desylidencyanessigester, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (XI), F. 141°. Der Ester reduziert KMnO<sub>4</sub>; durch Oxydation entsteht Benzil. Die Ausbeuten steigen anfänglich mit der Menge des angewandten Amins, später entstehen Nebenprodd., darunter eine Verb. vom F. 172°, der nach der Analyse die Summenformel C24H22O5N2 zukommt. Methylester, C18H13O3N, der nach der Analyse die Summentormei C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Zukömmt. Methylester, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 125°. Verseifung des Desylidencyanessigesters führt zur zugehörigen Nitrilsäure, Krystalle aus Bzl. (enthalten Krystallbzl.), F. 118°, krystallbenzolfrei schmilzt die Säure bei 135°. — Durch Hydrierung mit Pd-BaSO<sub>4</sub> in der Schüttelente entsteht der 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (XII), Krystalle aus h. Lg., F. 118°. Athylester, aus Bzl.-PAe., F. 83°. 2-Benzoyl-2-phenyl-1-cyanpropionsäure, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle aus wes. A., F. 190° (Zers. u. Rotbraunfärbung). Bei der Oxydation der Säure mit KMnO<sub>4</sub> entsteht Benzoesäure. Durch Auffährlessein der Thylesters in Säure mit KMnO<sub>4</sub> entsteht Benzoesäure. Durch Auffährlessein der Piperidia krystallisiert aus der orpographenen lösen des Athylesters in Diäthylamin oder Piperidin krystallisiert aus der orangefarbenen Lsg. ein bei 152° schm., schwer farblos zu erhaltender Körper von derselben Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. — Dibenzoyläthantetracarbonsäureester, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> (XIII), Krystalle aus A., F. 91°. — 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutan, Krystalle aus Bzl.-PAc., F. 139°. Dijod-(1,4)-diphenylbutan, F. 140°. 1,2-Diphenylcyclobutan (?), kaum bewegliches, hellgelbes Ol. (Journ. prakt. Chem. [2] 120. 301-38. Febr. Rostock, Univ.) HILLGER.

Harry Schmidt, Umlagerung des Pinocarveols und des Sabinols.  $\beta$ ,y-ungesätt. Terpenalkohole mit s e m i c y c l. Doppelbindung lagern sieh, mit Aluminiumalkoholat auf 150—170° erhitzt, in die isomeren gesätt. Ketone um, Pinocarveol (I) in Pinocamphon (II), Sabinol (III) in Tanaceton (IV). Verbenol (V) u. Carveol (VI) erleiden keine

analoge Veranderung ihrer en doevel. Doppelbindung. Die Rk. ist nicht reversibel: geringe Harzbldg., W.-Abspaltung u. (beim Tanaceton) weitere Isomerisierung ist

nicht zu vermeiden.

Versuche. Pinocarveol (I), aus Eucalyptus globulus-Öl über den Borsaureester. Die Rk. mit Al-Isopropylat (analog mit Natrium) verlauft bei 170° äußerst stürm. Noch 3 Stdn. im Sandbad kochen, W.-Dampfdest.: Pinocamphon (II), C10H16O. Reinigung über das Semicarbazon (Nadeln, F. 223°,  $\alpha_{\rm D}=5,20$  in  $10^{\circ}/{\rm oig}$ , alkohol. Lsg.). — Oxim, farbloses, dickes Öl,  $\alpha_{\rm D}=+38^{\circ}$ . — Dibromid,  $C_{\rm 10}H_{\rm 14}OBr_{\rm L}$ . Aus Pinocamphon mit Brom in Chlf. Aus A. harte Prismen, F. 95—96° (Orig. 65—96°; d. Ref.). Bei der Umlagerung treten alkoh. Nebenprodd. auf, deren Menge bei längerer Einw. des Katalysators u. langerem Erhitzen abnimmt. Dabei tritt jedoch stärkere Verharzung auf. - Sabinol (III) aus Sadebaumol gibt bei der obigen Behandlung (nach dem Aufhören der Rk. sofort W.-Dampfdest.) Tanaceton (IV),  $C_{10}H_{16}O$  (Semicarbazon, Nadeln aus Methylalkohol, F. 175°,  $\alpha_D=+17,6°$ ; Oxim, Öl,  $\alpha_D=+32°$ ; Tribromid, harte Prismen aus A., F. 121°; Oxydation zu  $\alpha$ -Thujaketosāure), linksdrehendes Thujon u. Isothujon (inakt. Semicarbazon, aus verd. Methylalkohol, F. 206°). Isothujon entsteht auch aus Tanaceton u. Natrium in der Hitze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 103—07. 9/1. Zentral-Lab. d. A.-G. Lignosc.)

Henry Gilman und James E. Kirby, Reaktion von Organomagnesiumhaliden mit einigen Salzen. (Vgl. C. 1929. I. 1101.) Bei Verss., Organomagnesiumhalogenide mit Salzen mit einer Funktionsgruppe wie CN zu ähnlichen Additionsverbb. umzusetzen, wie sie bei der Einw. der Grignardreagenzien auf Phenylcyanid entstehen. fand wahrscheinlich die erwartete Anlagerung nicht statt. Während bei einigen Salzen wie AgCN eine intermediäre Bldg. einer Organometallverb. unter folgender Zers. zu dem n. Kuppel.-Prod. eintrat, verlief die Rk. im allgemeinen nach dem bekannten

Rk.-Schema:

 $\begin{array}{c} MX_2 + 2 \; RMgX \longrightarrow R - R + MX \; (oder \; M) + MgX_2 \\ (M = Metall, \; X = Nichtmetall). \end{array}$ 

Versuche. Eine Suspension der Salze wurde unter Schütteln mit dem Grignardreagens erhitzt u. das Rk.-Prod. mit verd. HCl hydrolysiert. Die Abwesenheit von RMgX am Ende der Rk. wurde mit der Farbrk. von GILMAN u. SCHULZE (C. 1925. II. 1781) festgestellt. — Cu(CN)<sub>2</sub> lieferte mit C<sub>0</sub>H<sub>5</sub>MgBr in A., Bzl. oder Toluol Diphenyl in verschiedenen Ausbeuten. — Bei Einw. von AgCN in A. Auftreten einer tiefpurpurnen Farbung, die schon von Krause u. Wendt (C. 1923. III. 1403) bei der Herst. von  $AgC_8H_5$  beobachtet wurde. Aus dem Rk.-Prod. Diphenyl. Mit Benzylmagnesiumehlorid u. AgCN Bldg. von Dibenzyl. —  $Hg(CN)_2$ ,  $Ni(CN)_2$ , AgCNO, CuCNS, AgCNS, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. das Ag-Salz der Citronensaure lieferten in A. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr ebenfalls Diphenyl in verschiedener Ausbeute. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 155 bis 159. 15/1. Ames, Jowa [U. S. A.], Jowa State Coll.)

Henry Gilman und R. J. Vanderwal, Einfüß verschiedener zufalliger Faktoren auf die Bildungszeit von Grignardreagenzien. (Vgl. C. 1928. I. 1519.) Infolge der Schwierigkeit der Bldg. von Grignardreagenzien, die eine Funktionsgruppe wie die Cyan- oder Carbonylgruppe enthalten, wurde der Einfluß verschiedener negativer Katalysatoren

auf den Rk.-Beginn bei der Herst. von Grignardverbb. untersucht.

Versuche. Nach Ermittlung der durchschnittlichen Bildungszeit der Organo-Mg-Verb. aus n-Butylbromid u. Mg in trocknem A. u. in Abwesenheit von Katalysatoren wurde unter Anwendung der Farbprobe von GILMAN u. SCHULZE (C. 1925. II. 1781) durch Zusatz von Fremdstoffen die Verzögerung des Reaktionseintritts gemessen. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in den Reagenzien oder in der Luft wurde die Rk. erheblich verzögert, während gepulvertes Glas, Hg-Kügelchen u. Gummi keinen wesentlichen Einfluß ausubten. Trockne u. CO2-freie Luft war gleichfalls ohne Wrkg. Dagegen trat bei Sättigung des A. mit trocknem O eine geringe Verzögerung ein. CO, hatte geringen, HCl ctwas starkeren Einfluß; Bzl. u. PAe. alsLosungsmm. übten eine erhebliche retardierende Wrkg. aus. MgBr-Ätherat wirkte als positiver Katalysator u. verkürzte die Durchschnittszeit von 7,25 auf 4,3 Min. Bei Temp.-Änderungen betrug die Rk.-Zeit bei 0—5° 24, bei 17° 11,9 u. bei 26° 7,2 Min. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 160—62. 15/1. Ames, Jowa [U. S. A.], Jowa State Coll.)

Henry Gilman und Lloyd L. Heck, Weitere Beobachtungen über die qualitative Farbreaktion für reaktionsfähige Organometallverbindungen. (Vgl. C. 1928. I. 826.) Zur weiteren Vereinfachung der von GILMAN u. SCHULZE (C. 1925. II. 1781) beschriebenen Farbrk, zum Nachweis der Bldg, von Organometallverbb, wurden Verss.

angestellt, die Rk.-Zeit zu verkürzen, die Menge des Rk.-Gemisches für die Farbrk. zu reduzieren u. die Empfindlichkeit der Probe zu steigern. Zu diesem Zwecke wurden an einer Reihe von typ. Grignardreagenzien die Minimalkonzz. für die Farbrk. bestimmt.

Versuche. Von den untersuchten Methoden erwies sich die Reagensrohrmethode mit 1 cem der Lsg. des Grignardreagens am geeignetsten, obwohl eine größere Menge der Lsg. angewandt werden mußte. Sie gab zuverlässige Rkk. mit molaren Konzz. von 0,03 an RMgX in āth. Lsg. Im folgenden ist die Genauigkeit dieser Methode unter Angabe der minimalen molaren Konz. des Grignardreagens, die eine positive Farbrk. gab, angeführt.  $CH_3MgJ$ , 0,02—0,03.  $C_2H_5MgBr$ , 0,031.  $C_2H_5MgJ$ , 0,031. n- $C_3H_7MgJ$ , 0,025. n- $C_4H_9MgCl$  0,02. n- $C_4H_9MgBr$ , 0,02. n- $C_4H_9MgJ$ , 0,025. Iso- $C_4H_9MgBr$ , 0.048. sek- $C_4H_9MgBr$ , 0,01 bis 0,02. Cyclo- $C_6H_1MgBr$ , 0,05.  $C_6H_5$ - $CH_6$ -MgCl, 0,025—0,05.  $C_0H_5$ - $CH_2$ -MgCl, 0,025—0,05.  $C_0H_5$ - $CH_3$ - $C_6H_4MgBr$ , 0,05. — Die Empfindliehkeit der Farbrk. stieg bei Anwendung einer h. gesätt. Lsg. von Michlers Keton in Bzl. Bei tertiären Grignardverbb., die bekanntlich erst nach längerer Zeit mit dem Keton reagieren, wurde z. B. bei 0,5-mol. tert. Butyl-MgBr bei Anwendung der h., konz. Lsg. des Michlerschen Ketons sofort eine Farbrk. erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 193—97. 15/1. Ames, Jowa [U. S. A.], Jowa State Coll.)

Wendell W. Moyer und Roger Adams, Stereoisomerie von Diphenylverbindungen. Spaltung des 3,3'-Diaminodimesityls. II. (I. vgl. C. 1928. II. 2143.) Die Diphenylverbb., welche bisher in Paare von Spiegelbildisomeren gespalten werden konnten, waren 2,6,2'-trisubstituierte oder 2,6,2',6'-tetrasubstituierte Verbb. vom Typus I oder II. Die einzige Erklärung einer solchen Isomerie ist, daß die beiden Bzl.-Ringe koaxial sind. Turner u. Le Fevre (C. 1927. I. 895) glauben, daß die elektr. Natur der Substituenten, die Resteffinitäten jeden Rings u. die internuelearen Kräfte von wesentlichem Einfluß sind. Sie nehmen an, daß die Isomerie von einer inneren Eig. des Stammkohlenwasserstoffs herrührt. Solche Theorie würde zu der Erklärung führen, daß opt.-akt. Diphenylverbb. leicht racemisieren. Bell u. Kenyon (C. 1927. I. 894) glauben, daß die Isomerie hauptsächlich durch die orthosubstituierten Gruppen verursacht ist, die als Hindernis für die freie Rotation wirken, obgleich auch sie die Größe u. den elektr. Charakter der substituierenden Gruppen als von Einfluß annehmen. MILLS (C. 1927. I. 895) hingegen betrachtet die Isomerie als rein mechan. Er nimmt an, daß die 2,6- u. 2',6'-Gruppen unfähig sind, infolge ihrer Größe u. ihres räumlichen Abstandes, aneinander vorüberzugleiten, u. daß somit die beiden Ringe niemals in derselben Ebene liegen. Nach dieser mechan. Theorie sollten 3 andere Typen von Diphenylverbb. spaltbar sein (III, IV u. V). Hier sind die substituierenden Gruppen in 2,6- u. 2',6'-Stellung dieselben u. die einzelnen Ringe asymm. Vff. stellten nun die Verbb. VI u. VII, die dem Typus V entsprechen, dar. VI ließ sich leicht in die opt. Isomeren spalten u. aus diesen wurden die akt. Formen von VII hergestellt. Die d-Form von VI wurde lange Zeit mit alkoh. KOH u. HCl gekocht. Mit Alkali trat keine Racemisierung ein u. mit Säure konnte nur eine sehr geringe Änderung der Drehung festgestellt werden. Diese Tatsache, in Verbindung damit, daß Gruppen in 2,6- u. 2',6'-Stellung in spaltbaren Diphenylen dieselben sein können, schließt die Möglichkeit aus, daß die Isomerie durch den elektrochem. Charakter der o-Substituenten verursacht ist. Die Ggw. von 2 Amino- oder Acetaminogruppen bewirkt Asymmetrie in jedem der Ringe, was die Grundbedingung für opt. Isomerie ist, auch wenn die Ringe nicht in derselben Ebene liegen. Dies deutet auf die Richtigkeit der mechan, Theorie hin.

Versuche. Dimesityl. Darst. aus Mg u. Brommesitylen in Ä. (+ J u. CuCl<sub>2</sub>) nach Sakellarios u. Kyrimis (C. 1924. I. 1186). F. 99,5—100°. — Tetranitro-dimesityl, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Aus vorst. Verb. mit HNO<sub>3</sub> (1,50). F. 270—271° aus Eg. Die Verb. lieferte bei der Red. mit alkoh. NH<sub>4</sub>-Sulfid ein Gemisch von Verbb., das im

Mittel nur der Triaminostufe entsprach. — 3,3'-Dibromdimesityl, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>. Durch Bromieren von Dimesityl in CCl<sub>4</sub>. F. 112—113° aus A. Verss., eine Monogrignardverb. in Ä. herzustellen, waren nicht sehr erfolgreich. Das Mg löste sich nur teilweise, u. wenn nach beendeter Rk. CO<sub>2</sub> eingeführt wurde, wurde nach Aufarbeiten nur ein gummiartiges Prod. erhalten, aus dem keine reinen Verbb. abgetrennt werden konnten. — Tets aaminodimesityl. Tetranitrodimesityl wurde partiell red. u. das Aminonitrodimesityl in ähnlicher Weise red. wie bei der Darst. von Diaminodimesityl. Weiße Verb. ohne F. Wird beim Stehen am Licht gelbbraun. — 3,3'-Dinitrodimesityl, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Durch Nitrieren von Dimesityl in CCl<sub>4</sub> mit Acetylnitrat. F. 162—163,5° korr. — d,l-3,3'-Diaminodimesityl, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Aus vorst. Verb. in Eg. + HCl durch Red. mit Zn-Staub. F. 206—207° korr. aus 60°/0 g. A. Die opt. Spaltung erfolgte mit d-Camphersulfonsaure. d-Form: F. 203,5—204,5° korr., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +42,3°. l-Form: F. 203—204° korr., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -41,5°. — d,l-3,3'-Diaectylaminodimesityl, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus der Diaminoverb. F. 303—304° aus verd. Methylalkohol. Aus den akt. Formen der Diaminoverb. wurden die akt. Formen der Diaectylaminoverb. gewonnen.d-Form: F. 312—313° korr., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +30,8°. l-Form: F. 311—313° korr., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -30,4°. — Nutroaminomesitylen. Durch partielle Red. des Dinitromesitylens mit alkoh. NH<sub>4</sub>-Sulfid. — Nitrojodmesitylen. Durch Diazotieren vorst. Verb. in HCl u. KJ. Leder farbene Krystalle aus A., F. 96—97°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 630—38. Febr. Urbana [III.], Univ.)

Emil Klarmann und John von Wowern, Die Darstellung gewisser Chlor- und Bromderivate des 2,4-Dioxydiphenylmethans und -athans und ihre keimtötende Wirkung. (Vgl. C. 1926. II. 2566.) Es ist bekannt, daß Halogensubstitution in Phenol u. seinen Alkylderivv. zu Verbb. führt, die eine wesentlich höhere keimtötende Wrkg. als die unsubstituierte Verb. besitzen. Während diese Wrkg. mit der Zahl der eingeführten Halogenatome ansteigt, sinkt die Toxizität zunächst, um dann wieder anzusteigen. Weiterhin ist bekannt, daß manche Verbb., die stark keimtötend wirken, in Ggw. organ. Stoffe stark oder vollkommen inaktiviert werden. Vff. studierten den Einfluß einer Monohalogensubstitution auf die keimtötende Wrkg. gewisser Arylderivv.des Resorcins. Die studierten Verbb. entsprechen dem Typus

In diesen Formeln ist X=Cl oder Br. Es scheint, daß die Ggw. von Halogen die keimtötende Wrkg. sehr beträchtlich erhöht. Die Einführung des Halogens in den Kern, der die Hydroxylgruppe trägt, führt aber zu Derivv. mit geringerer Wrkg. als die Substitution in p'-Stellung. Es besteht kein sehr deutlicher Unterschied zwischen B. typhosus u. Staph. pyog. aureus; es scheint somit, daß die beschriebenen Verbb. eher als allgemeine denn als spezif. Desinfektionsmittel angesehen werden können. Organ. Stoffe bewirken eine beträchtliche Red. der keimtötenden Wrkg. (in allen Fällen bis auf 2 mehr als  $50^{\circ}/_{\circ}$ ); im Gegensatz hierzu ist die Inaktivierung der unsubstituierten Dioxyphenylmethane viel geringer. Bei Ausdehnung der Verss. auf die entsprechenden Halogenderivv. des 2,4-Dioxydiphenyläthans ergab es sich, daß die Ggw. organ. Stoffe die keimtötende Wrkg. dieser Verb. in viel größerem Umfange verschlechtert, als die des entsprechenden Methanderiv. Die bakteriolog. Unters. der 5-Chlor- u. Bromderivv. des 2,4-Dioxydiphenyläthans wird durch ihre Unlöslichkeit sehr erschwert.

Versuch e. 4'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Darst. durch Kondensation von Resorcin mit p-Chlorbenzylchlorid (+ AlCl<sub>3</sub>) oder mit p-Chlorbenzonitril (+ ZnCl<sub>2</sub>), Überführung des gebildeten 4'-Chlor-2,4-dioxybenzophenonimidhydrochlorids in 4'-Chlor-2,4-dioxybenzophenon (F. 155°) u. Red. dieser Verb. mit amalgamiertem Zn (+ HCl). Weiße Nadeln, F. 80,4°. — 4'-Brom-2,4-dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Darst. analog vorst. Verb. aus Resorcin u. p-Brombenzonitril über das 4'-Brom-2,4-dioxybenzophenon (F. 169°). F. 96°. — 5-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Aus 2,4-Dioxydiphenylmethan in Å. u. Sulfurylchlorid. Weiße Nadeln aus CCl<sub>4</sub>, F. 122°. — 5-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Darst. analog vorst. Verb. Nadeln, F. 136,7°. — 5-Brom-2,4-dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Aus 2,4-Dioxydiphenylmethan u. Br. F. 122,4°. — 5-Brom-2,4-dioxydiphenyläthan, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Darst. analog vorst. Verb. F. 152,1°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 605—10. Febr. Bloomfield [N. J.].)

Wilton C. Harden und Nathan L. Drake, Eine neue Reihe von Sulfonphthaleinen. Vff. stellten Sulfonphthaleine mit 4 Halogenen im o-Sulfobenzoesaurerest her (X = Halogen; Y = H oder Halogen). — Phenoltetrachlorsulfonphthalein,  $C_{19}H_{10}O_5Cl_4S$ .

The Halogen is the nonconcentrative and the proposed and the property of the

lein, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S. Durch Bromieren vorst. Verb. in Eg. Weiße Blättchen. — o-Kresoltetrabromsulfonphthalein. Darst. aus o-Kresol u. Tetrabrom-o-sulfobenzoesäureanhydrid. — Dibrom-o-kresoltetrabromsulfonphthalein, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>S. Darst. durch Bromieren vorst. Verb. in Eg. Blaßrot. — o-Kresoltetrajodsulfonphthalein, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>J<sub>4</sub>S. Aus o-Kresol u. Tetrajod-o-sulfobenzoesäureanhydrid. — Dibromphenoltetrabromsulfonphthalein, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>S. Aus o-Bromphenol u. Tetrabrom-o-sulfobenzoesäureanhydrid. — Da die nichthalogenisierten Analogen gute Indicatoren sind (zur Best. der pg.), wurden auch diese Verbb. darauf untersucht. Es ergab sich, daß die Natur des Halogens im o-Sulfobenzoesäureteil die Farbe nur sehr wenig beeinflußt. Nur im Falle der Chlorverbb. sind die Nuancen etwas heller. Der Ersatz von 4 H im o-Sulfobenzoesäurerest im Mol. durch Halogen ändert das brauchbare pg.-Bereich der Verbb. nicht wesentlich. Obgleich die Farben in den beiden Reihen etwas verschieden sind, ist das brauchbare Bereich prakt. dasselbe. Die halogenierter Verbb. zeigen ein zusätzliches Säurebereich das durch die gewöhnlichen Puffer nicht gemessen werden kann. Die neuen Verbb. besitzen keinen offensichtlichen Vorteil als Indicatoren gegenüber den jetzt üblichen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 562—66. Febr. Baltimore [Maryland], Univ.) KINDSCH.

H. W. Underwood jr. und L. A. Clough, Studien in der Diphensäurereihe. III. (II. vgl. C. 1924. II. 2334.) Wird Diphensäuremonomethyl-, -monoäthyl-, -dimethyloder.-diäthylester mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so bleibt jeder dieser Ester unverändert. Unter ähnlichen Bedingungen wird Diphenaminsäure auf 2 verschiedene Weisen dehydratisiert unter Bldg. von Diphenimid u. 1-Cyanbiphenyl-10-carbonsäure. Verlust von 2 Moll. H2O. p.p'-Dibromdiphensäure bildet bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid; das Verh. dieser Säure ist also verschieden von dem der p,p'-Dinitrodiphensäure. BISCHOFF u. ADKINS (C. 1923. III. 926) erhielten durch Kondensation von Diphenanhydrid mit Resorcin bei 135—150° in Ggw. von ZnCl2 eine amorphe Verb., welche sie als homogen ansprechen. Bei Wiederholung dieser Verss. farden die Vff., daß diese, Verb." offensichtlich mit der von den Vff. bei 175° erhaltenen übereinstimmt. Diese enthält 2 Substanzen, Resorcindiphenein, das krystallen. erhalten werden kann, u. ein amorphes Kondensationsprod., das sich von der Diphenylenketon-4-carbonsäure ableitet. Es stellte sich heraus, daß der F. des Resorcindipheneins offensichtlich sich ändert, wenn die Verb. erhitzt wird oder lange Zeit steht. Lsgg. des reinen Resorcindipheneins in wss. NaOH zeigen keine deutliche Fluorescenz.

Versuche. 30 g Diphenaminsäure, das Monamid der Diphensäure, geben beim Erhitzen mit 60 g Eg. u. 60 g Essigsäureanhydrid (145) Diphenimid vom F. 219°. Daneben bildet sich 1-Cyanbiphenyl-10-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N vom F. 168°, welche bei der Hydrolyse Diphensäure liefert. — 10 g Diphensäurediamid geben mit 25 g Eg. u. 40 g Essigsäureanhydrid auf 145° erhitzt 2,2'-Dicyanbiphenyl vom F. 172°, das bei der Hydrolyse Diphensäure gibt. Daneben entsteht eine kleine Menge einer Verb. vom F. 166—167°, die vermutlich das Diacetyldiphensäurediamia ist. — p,p'-Dibromdiphensäure (F. 277—278°) liefert beim Erhitzen mit Eg. u. Essigsäureanhydrid (145°) das p,p'-Dibromdiphensäureanhydrid vom F. 304—305°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 583—87. Febr. Cambridge [Mass.] Inst. of Techn.)

N. Woroshtzow, Über den Mechanismus der Bisulfitreaktion von Naphthol-Derivaten. (Studien in der Naphthalinreihe. I.) Nach BUCHERER verläuft die Bldg. von Naphthylaminen aus Naphtholen u. umgekehrt über Ester analog der Formel I, während vom Vf. schon früher Additionsverbb. analog II als Zwischenstufen angenommen wurden. Es konnte nun auf k. Wege (der Sekundärrkk. ausschloß) aus der Dinatriumverb. III der 2-Oxynaphthalinsulfosäure (Tobiassche Oxysäure) mit Schwefeldioxyd in W. eine Verb. der Zus. IV erhalten werden. IV zerfällt sehon mit steigender Verdünnung in wachsendem Maße in wss. Lsg. in die Komponenten, eine Rk., die durch OH-Ionen beschleunigt, durch H-Ionen gehemmt wird.

Versuche. Darst. von III nach Tobias (D.R.P. 74688). Ausbeute: 21,5% d. Th.

— Bisulfitverb. IV, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Aus der wss. Lsg. von III u. SO<sub>2</sub>-Gas. Lange, glänzende Nadeln. Die gesätt. Lsg. gibt mit BaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> in gesätt. Lsg. (in verd. Lsg. fallen Schwermetallsulfite) krystallin. Ndd. — Ba-Salz, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Ba. Farblose Nädelchen. — Cu-Salz, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Cu. Glänzende, hellgraue Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 57—68. 9/1. Moskau, Technol. Mendelejew-Inst.) Bergm.

N. Woroshtzow und S. Bogdanow, Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Nitrosonaphthole. (Studien in der Naphthalinreihe. II.) (I. vgl. vorst. Ref.)

Nach einer sehr eingehenden Besprechung der Literature iher Einw. von schweftiger Säure auf Nitrosonaphanele u. Nitrosonaphanele u. Nitrosonaphanele u. Nitrosonaphanele u. Studien in der Naphthalinreihen.

N. Woroshtzow und S. Bogdanow, Uber die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Nitrosonaphthole. (Studien in der Naphthalinreihe. II.) (I. vgl. vorst. Ref.) Nach einer sehr eingehenden Besprechung der Literatur über Einw. von schwefliger Säure auf Nitrosophenole u. Nitrosoarylamine untersuchen Vff. die Struktur der Bisulfit-additionsverb. von 1-Nitroso-2-naphthol. Von den beiden möglichen Formeln I u. II ist II wahrscheinlicher, weil auch der Methyläther III Natriumbisulfit addiert. In derselben Weise addiert auch 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfonsäure u. 4-Nitroso-1-naphthol, nicht aber 2-Nitroso-1-naphthol. (Letztere beiden Körper können auf Grund dieser Tatsache sehr einfach voneinander getrennt werden.) — Einw. von Säuren auf II führt zu einer braunen, alkalilöslichen Verb. — Bemerkenswert ist die Analogie im Verh. der Nitrosonaphthole u. der entsprechend gebauten (z. B. IIa) Azokörper, die gleichfalls (aber nur bei entsprechendem Bau) Bisulfit addieren.

Versuche. Bisulfitverb. des 1-Nitroso-2-naphthols, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NSNa. Aus den Komponenten in W. durch Aussalzen. Reinigung mit W.-A. Farblose Nadeln. Bei mäßigem Erwärmen der Lsg. mit Bisulfit u. HCl: Nadeln der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure. — Bisulfitverb. von III, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NSNa. Darst. wie oben. Aus verd. A. weiße rhomb. Täfelehen. Mit Alkali Regenerierung von III. — Bariumsalz der Bisulfitverb. aus 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure. Gelbliche Nädelehen aus W. durch Hinzufügen von BaCl<sub>2</sub> zu der Lsg. der Komponenten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 68—80. 9/1. Moskau, Technol. MENDELEJEW-Inst.)

BERGMANN.

J. N. Brönsted, Mary Kilpatrick und Martin Kilpatrick, Kinetische Studien über Äthylenoxyde. Die Verss. der Vff. führten zu folgenden Ergebnissen: Die Äthylenoxyde (Athylenoxyd, Glycid u. Epichlorhydrin) reagieren mit wss. Lsgg. auf 4 verschiedenen Wegen. Sie vereinigen sich mit H<sub>2</sub>O unter Bldg. von Glykolen:

$$CH_{2}>0 + H_{2}O \longrightarrow CH_{2}OH + OH$$
 (I)

Dieselben Rkk. spielen sich bei Katalyse durch H-Ionen H<sub>3</sub>O+ ab:

$$CH_{\bullet} > 0 + H_{\bullet}O^{+} \longrightarrow CH_{\bullet}OH + H_{\bullet}O^{+}$$
 $CH_{\bullet}OH + H_{\bullet}O^{+}$ 
 $CH_{\bullet}OH + H_{\bullet}O^{+}$ 
 $CH_{\bullet}OH + H_{\bullet}O^{+}$ 

Sie reagieren mit Anionen u. W. unter Aufnahme von Saure:

u. schließlich addieren sie Säuren direkt:

Alle diese Rkk. können getrennt studiert werden. Die Hydratation des Äthylenoxyd

(Rk. I u. II) wird von einer betrachtlichen Kontraktion begleitet u. kann dilatometr. verfolgt werden, während dies bei den Rkk. III u. IV auf titrimetr. Wege möglich ist. In letzterem Falle (III) wurde eine titrimetr. Spezialmethode in kontrollierten Puffern verwendet, wahrend IV durch konduktometr. Messungen verfolgt wurde. Die Athylenoxyde besitzen offensichtlich in bestimmten Lsgg. bas. Eigg., sind aber keine Basen oder Pseudobasen. Ihre "Basizität" beruht auf ihrem Aufnahmevermögen für Säuren nach III u. IV. Unter gewöhnlichen Verhaltnissen herrscht in dieser Beziehung Rk. IV vor. Außerdem können die Äthylenoxyde auch Basen addieren, was Acidität verursacht. Die H-Ionenkatalyse (II) wird durch die Konz. des H-Ions bestimmt. Es besteht ein beträchtlicher positiver prim. Salzeffekt, der im Einklang mit der allgemeinen Theorie der Geschwindigkeit linearen Charakter besitzt. Rk. III schreitet proportional der Anionenkonz. fort u. zeigt leicht negativen prim. Salzeffekt. Die Geschwindigkeitskonstante wachst in der Reihenfolge Cl-, Br-, CSN-, J- u. in der Reihen folge Formiat-, Benzoat-, Acetat- u. Trimethylacetation an. Die direkte Addition starker Sauren wurde besonders mit Glycid u. HBr studiert. Die Rk., bei welcher 2 Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen teilnehmen, folgt, wie gezeigt werden konnte, der theoret. Gleichung für solche Rkk. u. weist einen negativen Exponentialsalzeffekt der vorzuszusehenden Größenordnung auf. Die Konstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  u.  $k_4$  für die Rkk. I bis IV entsprechen annähernd der Gleichung  $k_1/k_2 = k_3/k_4$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 428—61. Febr. Kopenhagen [Dānemark], Polytechn. Inst.) KINDSCHER.

O. Schmitz-Dumont, Über die Nebenvalenzkräfte des Pyrrol-Stickstoffs. In den vom Vf. untersuchten Komplexen aus Stannihalogeniden u. Pyrrolverbb. besitzt das Zinn fast ausnahmslos die Koordinationszahl 6. — Pyrrol gibt mit SnCl<sub>4</sub> die hellgelbe Verb. SnCl<sub>4</sub>·2C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, die sich aber vom dimeren Pyrrol ableitet (letzteres konnte nicht isoliert werden). Während offenbar Pyrrol nur geringe Nebenvalenzkräfte besitzt, ist das "Dipyrrol" so bas., daß es aus dem Komplex durch Pyridin nicht verdrängt wird — was bei allen andern beschriebenen Körpern der Fall ist (Bldg. von SnHal<sub>4</sub>·2Py). Auch Tripyrrol ist zur Komplexbldg. mit SnCl<sub>4</sub> u. sogar SnBr<sub>4</sub> (dessen Additionsfähigkeit bekanntlich geringer ist) geeignet. Gegen SnBr4 ist es koordinativ einwertig, gegen Vielleicht ist es auch gegen SnCl, einwertig u. die Formel ware zu SnCl<sub>4</sub> zweiwertig. verdoppeln (oder die Bindungsstelle des Zinns ist in den beiden Komplexen verschieden). 2,4-Dimethylpyrrol gibt cine Doppelverb. (ohne Polymerisation), N-Methylpyrrol nicht, dagegen wohl α,β-Bis-N,N'-[2,5-dimethylpyrryl]-athan (I), u. zwar mit 2 Mol. SnCl<sub>4</sub>: Jedes N besetzt eine der beiden Koordinationsstellen des Doppelmoleküls Sn<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>. Die letzteren Körper reagieren mit SnBr, nicht mehr, wohl aber α-Acetylpyrrol, u. zwar (wie mit SnCl4) 2 Mol. Additionsstelle ist der Stickstoff u. nicht das Carbonyl, da mit 2,5-Diacetylpyrrol analog zusammengesetzte Verbb. existieren. Wichtig ist, daß ein Mol. Bis-[2,4-dimethyl-3-carbathoxy-pyrryl]-methen (II) zwei Koordinationsstellen des SnCl<sub>4</sub> ausfüllt, trotz der Ungleichartigkeit der N-Atome. Vielleicht steht damit das Fehlen von Isomerien bei solchen Methenen im Zusammenhang. III gibt keine Doppelverb., wohl aber IV mit SnCl4. IV mit SnBr, reagiert abnorm, da neben Addition auch Substitution eintritt: Bldg. von V. Resultat: Mit Ausnahme des Tripyrrols ist die koordinative Zähligkeit der untersuchten Pyrrole gleich der Zahl ihrer Stickstoffatome.

Versuche. Verb. 2C4H3N·SnCl4. Aus Pyrrol u. SnCl4 in Chlf. unter Kühlung. Hellgelber Nd., der unter Feuchtigkeitsausschluß isoliert wurde. — Verb.  $(C_4H_5N)_3 \cdot Sn\tilde{C}l_4$ Aus Tripyrrol u. SnCl<sub>2</sub> in Bzl. Gelbroter Nd., Abdunsten der Fl. im Vakuum. — Verb.  $2(C_4H_5N)_3 \cdot SnBr_4$ . Aus Tripyrrol u. SnBr<sub>4</sub> in Bzl. Ockergelber, in Nitrobenzol II. Nd. — Verb.  $2C_6H_9N \cdot SnCl_4$ . Aus 2,4-Dimethylpyrrol u. SnCl<sub>4</sub> in Chlf. Gelbliche Krystallnadeln, F. 123—124°; unl. in Nitrobenzol u. Nitromethan. Regenerierung der Base mit NH<sub>3</sub> oder NaOH, Identifizierung durch Pikrat. — Verb.  $C_{14}H_{20}N_2 \cdot 2SnCl_4$ . Aus I u. SnCl<sub>4</sub> in CS<sub>2</sub>. Gelbliche Prismen; F. 234° (Zers.); ll. in Nitrobenzol, Nitromethan, Acetonitril. — Verb.  $2C_8H_7ON \cdot SnCl_4$ . Aus 2-Acetylpyrrol u. SnCl<sub>4</sub> in CS<sub>2</sub>. Weiße Gallerte. — Verb.  $2C_8H_7ON \cdot SnBr_4$ . Wie das vorige. Gelbe Krystalle, ll. in Nitrobenzol; F. 106°. — Verb.  $2C_8H_9O_2N \cdot SnCl_4$ . Aus 2,5-Diacetylpyrrol u. SnCl<sub>4</sub> in Chlf. Weißes Pulver, ll. in Nitrobenzol, F. 133°. — Verb.  $2C_8H_9O_2N \cdot SnBr_4$ . Aus den Komponenten in Bzl. Gelblich, krystallin, F. 105—108° nach Erweichen. Ll. in Chlf., Nitrobenzol, Acetonitril. — Verb.  $C_{10}H_{24}O_4N_2 \cdot SnCl_4$ . Aus II u. SnCl<sub>4</sub> in Chlf., Fallen mit Lg. u. Abfiltrieren oder in CS<sub>2</sub> u. Evakuieren. Orangegelbes Pulver, das nach vorherigem Sintern u. Dunkelwerden bei ca. 200° tiefblau schm. Ll. in Chlf., Nitromethan, wl. in Bzl. — Verb.  $C_{20}H_{26}N_2 \cdot SnCl_4$ . Aus IV u. SnCl<sub>4</sub> in Chlf. u. Fāllen mit Lg. Ockergelbes Krystallpulver, F. 170—175° (Zers.). — Verb.  $3C_{20}H_{26}N_2 \cdot 2SnBr_5H$ . Aus IV u. SnBr<sub>4</sub> in Chlf. u. Fāllen mit Lg. Hell ockerfarbenes Pulver; F. oberhalb 280°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 226—34. 9/1. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN. P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler und H. Rüping, Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsāurereihe. Im Anschluß an die Unters. der Veresterung eis-transnadeln, F. 123-1240; unl. in Nitrobenzol u. Nitromethan. Regenerierung der Base

aus Nitrilen der Zimtsaurereihe. Im Anschluß an die Unters. der Veresterung eis-transisomerer α-Phenylzimtsaurenitrile R·CH: C(CN)·R' (C. 1929. I. 883) wurde das Verh. dieser Nitrile gegen konz.  $H_2SO_4$  untersucht. Erwartungsgemäß gehen hierbei die cis-Nitrile leicht in Indone (z. B. I) über. Während das cis- $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril bei kurzer Einw. von konz.  $H_2SO_4$  eine tiefviolette Lsg. liefert, aus der W. ein orangerotes (sulfuriertes u. deshalb nicht näher untersuchtes) Indon ausfällt, gibt das isomere trans-Nitril eine goldgelbe Lsg., die mit W. hellgelb gefällt wird; ein Indon entsteht dabei nicht. Sterische Schlüsse

lassen sich aber nur bei positivem Ausfall der Rk. ziehen,

da das Ausbleiben der Rk, auch strukturchem, bedingt sein kann. So erfolgt bei den cis-Nitrilen p- u. m- $O_2$ N· $C_6$ H<sub>4</sub>·CH:  $C(C_6$ H<sub>5</sub>)·CN, p-CH<sub>3</sub>O· $C_6$ H<sub>4</sub>·CH:  $C(C_6$ H<sub>5</sub>)·CN u.

p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH: C(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)·CN, p-GH<sub>3</sub>·CO, G-G<sub>4</sub>·CH: C(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)·CN the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH: C(C<sub>8</sub>N<sub>5</sub>)·CN the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·C the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in the p-(CH<sub>3</sub>) in the p-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in the p-(CH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad 4-Chlor-4'-nitro-2-phenylindon, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl (tiefrote Nadeln aus Eg., F. 195°, ll. in Bzl., A., A., Eg., in  $H_2SO_4$  tiefrot) u. 4-Chlor-4'-nitrostilben- $\alpha$ -carbonsāureamid,  $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$  (Nadeln aus Eg., F. 230°, ll. in A., Eg., in  $H_2SO_4$  schwach gelb, auf dem Wasserbad rot). —  $p.\alpha$ -Dicyanstilben,  $C_{16}H_{10}N_2$ . Aus p-Cyanbenzylcyanid, Benzaldehyd u. etwas Piperidin bei 100—110°. Nadelchen aus A., F. 146 beis 147°. —  $\alpha$ -Cyanstilben-4-carbonsäuremethylester,  $C_{17}H_{13}O_2N$ . Aus Dicyanstilben u. Methanol auf dem Wasserbad unter Durchleiten von HCl. Nädelchen aus A., F. 146 bis 147°. —  $\alpha$ -Cyanstilben-4-carbonsäureäthylester,  $C_{18}H_{15}O_2N$ . Nädelchen aus A., F. 133 bis 134°. — 2-Phenylindon-4-carbonsäureamid,  $C_{16}H_{11}O_2N$ . Aus Dicyanstilben u. konz.  $H_2SO_3$ . Orangefarbige Krystalle. F. 198°. Ll. in sd. Eg., unl. in wss. N $H_3$ , kaum in wss. NaOH. —  $\alpha,4$ -Dicyan-4'-methoxystilben,  $C_{17}H_{12}ON_2$ . Aus p-Cyanbenzylcyanid, Anisaldehyd u. etwas Piperidin bei 100—130°. Grünstichig hellgelbe Nadelehen aus A., F. 161-1620. Gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad eine Sulfonsaure (NH<sub>4</sub>-Salz, Nadeln), aber kein Indonderiv. — α-Cyan-4'-methoxystilben-4-carbonsauremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Aus Dicyanmethoxystilben, CH<sub>2</sub>OH u. HCl auf dem Wasserbad. Hellgelbe Nadelchen aus A., F. 1580. - Monoamid der 4'-Dimethylaminostilben-a.4-dicarbonsaure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Aus 4'-Dimethylamino-α-4-dicyanstilben u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad. Aus dem Rk.-Prod. lassen sich gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 268°, abtrennen, wahrscheinlich Diamid. Das rohe Amid gibt beim Kochen mit 10°/₀ig. NaOH das hellgelbe Hydrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, das beim Erhitzen auf ca. 100° oder beim Umkrystallisieren aus A. in die wasserfreie Form übergeht. Diese bildet rotorange Blättchen, F. 264°. Aus der gelben Lsg. in A. wird durch W. wieder das Hydrat gefällt. Ba(C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (über CaCl<sub>2</sub> u. bei 120° getrocknet). Hellgelbe Nadeln. Methylester

des Monoamids, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Gelbe Krystalle, F. 217°. Ll. in h. A., Bzl., Eg. Wird durch Erwarmen mit 100/nig. NaOH zum Monoamid verseift. Athylester des Mono-

w. A., Bzl., Eg. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 85—96. Febr. Bonn, Univ.) OG. F. P. Mazza und E. Melchionna, Über tellurhaltige organische Verbindungen. Vf. stellt die Diphenyltelluriddicarbonsaure-2,2' dar. Die Verss. zur Gewinnung der dem Thioindigo u. Selenindigo (vgl. LESSER, WEISZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1835) analogen Tellurverb. führten vorlaufig nicht zum Ziel, sondern nur zum Oxytelluronaphthen. Schwierigkeiten machte die Darst. des Kaliumtellurids, das zur Herst. der oben genannten Saure nötig war. Die früher angewandte Methode der Darst, aus H, Te u. KOH wurde wegen ihrer Unbequemlichkeit u. der geringen Ausbeuten verlassen u. nach Hugot (Compt. rend. Acad. Sciences 129 [1899]. 388. Im Original steht falschlich Compt. rend. Acad. Sciences 134. 1209. D. Ref.) cine Lsg. von Na in fl. Ammoniak auf Tellur zur Einw. gebracht. Der von Hugor (Compt. rend. Acad. Sciences 126 [1898]. 1719. Im Original steht fälschlich Compt. rend. Acad. Sciences 136. 1709. D. Ref.) vorgeschriebene App., der nur mit kleinen Mengen zu arkfeiten gestättet, wird durch einen Autokaven aus Stahl ersetzt. Zu dem schnell in luftfreiem W. gel. Na<sub>2</sub>Te wird luftfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefügt, sowie unter Rühren u. Eiskühlung eine Lsg. von diazotierter Anthranilsaure in möglichst wenig W. Die Lsg. farbt sich rot, wird einige Min. auf dem Wasserbade erwarmt, warm filtriert

u. mit HCl angesauert. Der Nd. wird aus h. Eg. umkrystallisiert. Die Diphenyltelluriddicarbonsaure-2,2',  $C_{14}H_{10}O_4Te$  (I), bildet eine mikrokrystallin., gelbe Substanz, F. 215°. Unl. in W., A., Bzl. u. PAc., l. in A.  $Na_2$ -Salz, kleine Prismen, l. in W., krystallwasserfrei. — Durch Red. mit Zn + KOH erfolgt Zers. unter Bldg. von Tellurosalicylsaure (H) (nur als Salz beständig) u. Benzoesaure. Wenn das Na-Salz der Tellurosalicylsaure angesauert wird, scheidet sich Te u. Benzoesaure ab, sowie eine geringe Menge einer Substanz, die wahrscheinlich Ditellurosalicylsaure (III) darstellt. Findet die Red. aber in Ggw. des Na-Salzes der Chloressigsaure statt, so entsteht *Phenyltelluroglykolsäurecarbonsäure-2* (IV), aus Eg. Nädelchen, F. gegen 195°. L. in k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Braun übergeht. IV gibt beim Erhitzen mit Na-Acetat u. Acetanhydrid 3-Oxytelluronaphthen, C. H. OTe (V), aus h. W. gelblichweißes Pulver, F. 200°, Zers. bei 160°. Gibt mit Acetanhydrid ein Acetylderiv. (Rend. Accad. Scienze fisiehe, mat., Napoli Serie 3a. 34. 54-59. 1928. Neapel, Univ.) FIEDLER.

G. Ponzio und M. Milone, Physikalisch-chemische Untersuchungen über Peroxyde. 51. Mitt. der Untersuchungen über Dioxime. (50. vgl. C. 1928. II. 894.) Durch Wasserstoffentziehung des β-Glyoxims erhalt man 2 Peroxyde, die sich in ihren physikal. u. chem. Eigg. deutlich unterscheiden. Das bei niedrigerer Temp. schm. Peroxyd (Formel I) wird durch PCl<sub>5</sub> zu einem Furazan CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)Ar reduziert, durch Natriumäthylat in eine in Basen l. Verb. (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Ar isomerisiert u. beim Erhitzen in das andere Peroxyd umgewandelt. Das bei höherer Temp. sehm. Peroxyd (Formel II) ist gegen PCl<sub>5</sub>, Natriumāthylat u. Hitze beständig. Den Konstitutionsbeweis erbringen Vff. auf physikal.-chem. Wege, indem sie von der Erfahrung ausgehen, daß Stoffe mit āhnlicher Molekularstruktur leicht feste Lsgg. miteinander bilden, u. daß bei der Best ihrer Mol. Cour pach der bryoglen. Methode leicht Abweichungen auf bei der Best. ihres Mol.-Gew. nach der kryoskop. Methode leicht Abweichungen auftreten. So wird Körper I mit Korper III leicht eine feste Lsg. bilden, da beiden der Fünfring \_C \_\_\_C gemeinsam ist. Aus demselben Grunde wird Körper II mit

Körper III keine feste Lsg. eingehen. Bei einer Reihe von Derivv. hat Vf. nun das kryoskop. Verh. untersucht: 1. IV, V, VI u. VII zeigen in Eg., Bzl. u. Phenol normales Mol.-Gew. - 2. IV, V u. VIII zeigen in IX höheres Mol.-Gew. als der Formel nach

119 XI. 1.

zu erwarten ist. — 3. VI u. X haben in IX normales Mol.-Gew. — 4. IX hat in VI u. VII normales Mol.-Gew. — 5. IX hat in IV u. V höheres Mol.-Gew.

Vff. untersuchen ferner das kryoskop. Verh. der bromierten u. nitrierten Verbb. V, VII u. IX: 1. XI u. XII haben in IX höheres Mol.-Gew. — 2. XIII u. XIV haben in IX normales Mol.-Gew. — 3. XI hat in XV normales Mol.-Gew. — 4. XII hat in XVI normales Mol.-Gew. — 5. XIII, gel. in XV, ruft überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung hervor, ebensowenig wie XIV gel. in XVI.

Der Körper IX, das Methyl-[p-methoxyphenyl]-furazan, wurde nach Boeris (Gazetta Chimica 23. II [1893]. 186) hergestellt durch Red. von Methyl-[p-methoxyphenyl]-furoxan (Formel V) mit Zinn u. Salzsaure. F. 65—66°. Näheres über die Mol.-Gew.-Messungen s. Original. (Atti R. Accad. Scienze Torino 63. 335—48. 1928. Turin, Univ.)

AMMERLAHN.

G. B. Semeria und B. Somigliana, Kinetik der Dioximbildung. 52. Mitt. der Untersuchungen über Dioxime. (51. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an ÖLANDERS Arbeit über die Acetoximbldg. (C. 1927. II. 2258) untersuchen Vff. die Bldg. von Methylglyoxim, CH<sub>3</sub>·C(: NOH)·C(: NOH)·H, aus Isonitrosoaceton, CH<sub>3</sub>·CO·C(: NOH)·H, u. Hydroxylamin. Die Rk.-Geschwindigkeit bei variabler Acidität (p<sub>H</sub> = 1,2—12) wird gemessen durch jodometr. Best. des verbrauchten Hydroxylamins in stark verdünnten Lsgg. Während beim Acetoxim die Bldg.-Geschwindigkeit

R-C-O R-C-N-O R<sub>1</sub>-C-N-O R<sub>2</sub> Wahrend beim Acetoxim die Bidg.-Geschwindigkeit für 
$$p_{\rm H} = 5$$
—8 ziemlich groß ist, bei weiter steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas. Lsgg. wieder sehr hohe Werte anzunehmen, wächst sie beim Methylglyoxintetig mit steigendem  $p_{\rm H}$  aber sinkt, um bei stark bas.

stetig mit steigendem p<sub>H</sub>. Vff. nehmen an, daß zwischen dem freien Isonitrosoketon u. seinen Metallsalzen nebenstehendes Gleichgewicht besteht. (R. Accad. Atti Scienze Torino 63. 325—34. 1928. Turin, Univ.)

AMMERLAHN.

F. P. Mazza, Beitrag zur Untersuchung der Einwirkung von Magnesiumverbindungen auf die Anhydride asymmetrischer Polycarbonsäuren: Einwirkung von Athylmagnesiumjodid auf Cinchomeronsäureanhydrid. Die Rk. zwischen Äthylmagnesiumjodid u. Cinchomeronsäureanhydrid verläuft selbst beim Kp. des Ä. nicht sehr glatt. In geringer Ausbeute wird ein Gemisch zweier isomerer Verbb. erhalten. Durch Dest.

$$\begin{array}{c|c} CO - O & H_5C_2 & C_2H_5 \\ \hline I & C & C_2H_5 & II \\ \hline N & CO \end{array}$$

lassen sich 2 Fraktionen abtrennen. Die erste Fraktion vom Kp.<sub>60</sub> 132—133° erwies sich als Lacton der 3 - [α - Athyl - α - oxypropyl]-pyridincarbonsäure-4, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (I), gelbliche Fl. von sellerieähnlichem, doch vorherrschend terpenartigem Geruch. Unl. in W., mischbar in jedem Verhältnis mit A., Ä., Chlf. u. anderen organ. Lösungsmm. Die Konst. wird durch

die alkal. Spaltung bewiesen. Es entsteht hierbei Diathylketon (Kp. 300 102—1030). Oxim, Kp. 365°. Als zweites Prod. wurde Isonicotinsāure (F. 300°) erhalten. — Die Fraktion vom Kp. 36 165° stellt das Isomere dar: das Lacton der 4-[α-λthyl-α-oxypropyl]-pyridincarbonsāure-3, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (II); die Fl. wird sehnell fest. Aus Bzl. F. 65°. Geruchlos. Durch die alkal. Spaltung wird die Konst. sichergestellt. Es entstehen Diāthylketon u. Nicotinsāure (F. 227°). Das Verh. beider Verbb. ist āhnlich dem der Diatkylphthalide, doch ist durch die Ggw. des bas. Pyridinringes die Verseifung der Lactonbindung schwierig u. verläuft träge. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli Serie 3a. 34. 59—65. 1928. Neapel, Univ.)

R. P. Dikshoorn, Derivate des 5-Aminochinolins. (Vgl. C. 1929. I. 1108.) 5-Aminochinolin wurde mit Åthylisocyanat, Methyl- u. Åthylchloroformiat u. Cyansaure in die entsprechenden Harnstoffderivv. übergeführt, u. diese der Nitrierung unterworfen. α-5-Chinolyl-β-äthylharnstoff lieferte mit HNO<sub>3</sub> über den α-8-Nitro-5-chinolyl-β,β-äthylmitroharnstoff bei Zers. mit W. das 8-Nitro-5-aminochinolin, bei der Nitrierung mit HNO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das 6,8-Dinitro-5-aminochinolin. Bei Einw. von CH<sub>3</sub>OH auf den α-Mononitro-5-chinolyl-β,β-āthylnitroharnstoff krystallisierte anstatt des erwarteten Urethans das Prod. unverändert wieder aus, ebenfalls lieferte NH<sub>3</sub> nicht den entsprechenden 8-Nitro-5-chinolylharnstoff, sondern 8-Nitro-5-aminochinolin. Die Nitrochinolylurethane ließen sich durch Nitrierung der Chinolin-5-carbaminsaureester erhalten. Während der Methylester sich sehr leicht in das Dinitroderiv. überführen ließ, bildete der Athylester unter denselben Bedingungen nur das Mononitro-5-chinolylurethan, bei Anwendung von HNO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jedoch ebenfalls die Dinitroverb.

Versuche. α-5-Chinolyl-β-āthylharnstoff, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Aus 5-Aminochinolin mit Äthylisocyanat in āther. Lsg. Aus verd. A. F. 219—220°, Il. in A. u. verd. Säuren, wl. in Bzl. u. Toluol, unl. in W., Ä. u. PAe. — Chinolin-5-carbaminsāuremethylester, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N-NH-COOCH<sub>3</sub>. Aus 5-Aminochinolin in Eg. u. Zufügen von Chlorameisensäuremethylester u. Na-Acetat. Aus verd. CH<sub>3</sub>OH F. 134°, zll. in CH<sub>3</sub>OH, wl. in Bzl. u. Ä. u. swl. in W. u. PAe. Athylester, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Analog mit Āthylchloroformiat. Aus verd. A. F. 137°, ll. in A., zll. in Bzl., Ā. u. Chlit, wl. in W. u. unl: in PAe. — 5-Chinolylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>. Durch Erwärmen einer Lsg. von K-Cyanat in W. mit 5-Aminochinolin in Eg. Bei 224° Zers. u. erneutes Schmelzen bei 280°. Als Nebenprod. das Biuretderiv. C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N·NH·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub>(?) in feinen Nadeln vom F. 305°. — α-8-Nitro-5-chinolyl-β,β-āthylharnstoff, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Durch Nitrieren von α-5-Chinolyl-β-āthylharnstoff mit absol. HNO<sub>3</sub>. Nach Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum F. 173° unter hettiger Zers. Blieb beim Lösen in CH<sub>3</sub>OH unverändert. Beim Kochen mit CH<sub>3</sub>OH oder A. Zers.-Prodd., die bei ungefähr 160° unter Zers. schmolzen. — 8-Nitro-5-aminochinolin, C<sub>8</sub>H<sub>1</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Beim Erhitzen des vorigen mit alkoh. NH<sub>3</sub> oder durch Kochen mit W. Nadeln, F. 280°, l. in A. u. warmem W., prakt. unl. in Bzl., Ā. u. PAe. Hydrochlorid. Gelbe Nadeln, F. ca. 250° (Zers.). — 6,8-Dinitro-5-aminochinolin, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Durch Nitrieren des Harnstoffs mit HNO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über den α-6,8-Dinitro-5-chinolyl-β,β-āthylnitroharnstoff, der wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden konnte. F. 273—277° (Zers.). Ll. in A., wl. in Bzl., Toluol u. Ä., unl. in PAe. u. k. W. Bei Diazotierungsverss. in 60°/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten keine Prodd. erhalten werden. — 8-Nitrochinolin-5-carbaminsäuremethylester, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Noben vorigem. Aus CH<sub>1</sub>OH R. c. 195° (Zers.). Ll. in w. CH<sub>3</sub>OH, mäßig l. in der Kälte, Bzl. u. Ä., unl. in W. u. PAe. Bei der Zers. das Dinitroaminochinolin vom F. 273°. — 8

C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, Antiseptische Verbindungen: Einige weitere Derivate des Anilchinolins. (Vgl. C. 1926. II. 2183.) Zur Unters. der antisept. Wrkg. auf Staphylococcus aureus u. Bacterium coli wurden weitere Anilchinolinderivv. hergestellt. Dabei war bei Vergrößerung der M. des Chinolin-

kernes die Löslichkeit der entstehenden Körper beschränkt. Die verhältnismäßig geringe Aktivität des 2-[p-Dimethylaminoanils] des 6-[N2-Phenylureido]-chinaldinmethoacetats (I) kann teilweise dieser Ursache zugeschrieben werden. Die Methanderivv., die 2-[p-Dimethylaminoanile] des 6-[Carbomethoxylamino]-chinaldinmethochlorids bzw. -methoacetats u. des 6-[Carbāthoxylamino]-chinaldinmethochlorids, zeigten wie die Acetylaminochinolinverbb. (l. c.) außerst kräftige antisept. Wrkg., die für diese Gruppe charakterist. ist; ebenso lieferten die Kondensationsprodd. aus Chinaldylurethanen u. anderen Nitrosoverbb., die Anile des 6-[Carbāthoxylamino]-chinaldinmethochlorids mit 6-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin bzw. 1-Methyl-6-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin u. das 2-[p-Methylaminoanil des 6-[Carbathoxylamino]-chinaldinmethochlorids, überaus akt. Substanzen. Trotz seiner Schwerlöslichkeit zeigte das 2-[p-Dimethylaminoanil] des 8-Acetylamino-β-naphthochinaldinmethochlorids (II) im Gegensatz zu I eine ziemlich kräftige Wrkg. auf St. aureus, unterschied sich aber von den meisten Anilen durch seine verhaltnismaßig schwache Wrkg. auf B. coli. — Bei der Addition von weiteren aromat. Kernen an den Bzl.-Kern scheint die Wirksamkeit nicht erhöht zu werden, da das 2-[p-Äthylbenzylaminoanil] des β-Naphthochinaldinmethochlorids gegen B. coli relativ schwach u. das 2-[p-Phenylaminoanil] des 8-Acetylamino-β-naphthochinaldinmethochlorids überhaupt unwirksam war. Analog zeigten die Anile des N,N-Dimethyl-1,4-naphthylendiamins mit 2,6-Dimethylchinolinmethochlorid (III) u. des N,N-Diathyl-1,4-naphthylendiamins mit 2,6-Dimethylchinolinmethochlorid bzw. 6-Acetylaminochinaldinmethochlorid nur schwache Wrkg. Die Dianile des N,N'-Bis-[p-aminophenyl]piperazins mit 2,6-Dimethylchinolinmethoacetat (IV) bzw. β-Naphthochinaldinmethoacetat wirkten schwach, besonders gegen B. coli. Die 2-[p-Cyclohexylaminoanile] des β-Naphthochinaldinmethochlorids u. 6-Acetylaminochinaldinmethochlorids, in denen der addierte Kern red. ist u. aliphat. Charakter annimmt, waren erheblich wirksamer als die entsprechenden Phenylverbb. Sehr stark zeigten sich die Anile des 6-Amino-1,2,3,4tetrahydrochinolins mit β-Naphthochinaldinmethochlorid, 6-Acetylaminochinaldinmethochlorid u. 6-[Carbāthoxylamino]-chinaldinmethochlorid u. die entsprechenden Anile des 1-Methyl-6-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolins. — Beim Ersatz der tertiären Gruppe des Benzolkerns durch eine primare nahm die antisept. Wrkg. zu. Die 2-[p-Methylaminoanile des  $\beta$ -Naphthochinaldinmethochlorids, G-Acetylaminochinaldinmethochlorids 6-[Carbathoxylamino]-chinaldinmethochlorids erwiesen sich ebenso wirksam wie die Dimethylaminoverbb.

$$I (CH_3)_2N \cdot \bigcirc \cdot N = CH \cdot \bigvee_{N} OOC \cdot CH_3$$

$$II (CH_3)_2N \cdot \bigcirc \cdot N = CH \cdot \bigvee_{N} CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3$$

$$CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH \cdot \bigvee_{N} CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3 \cdot \bigcirc \cdot N = CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot \bigcirc \cdot OOC \cdot CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3$$

Versuche. Die Anilchinolinverbb. wurden sämtlich durch Kondensation der entsprechenden Nitrosoverb. mit dem quarternären Salz des Chinaldinderiv. in alkoh. oder wss.-alkoh. Lsg. hergestellt. In den meisten Fällen wurde eine geringe Menge

Piperidin als Kondensationsmittel zugesetzt. Wie die früher beschriebenen Anile wurden die Prodd. in gut ausgebildeten Krystallen, gewöhnlich Prismen oder Nadeln, erhalten, die in A. blaue oder violette Lsgg. gaben. — Zur Herst. der verschiedenen Zwischenprodd. (vgl. C. 1924. II. 1229) wird hinzugefügt: Die Methyl- u. Äthylchinaldincarbamate ließen sieh durch Einw. von Methyl- u. Äthylchloroformiat auf 6-Aminochinolin herstellen. Aus dem Rk.-Gemisch wurde die Base mit NH<sub>3</sub> ausgefällt u. aus verd. A. in farblosen Prismen oder Nadeln erhalten. Chinaldin-6-carbaminsäuremethylester, F. 182—183°. Äthylester, F. 150,5°. — Zur Darst. des 8-Acetylamino-β-naphthochinaldinmethochlorids wurde 5-Nitro-β-naphthylamin mit Paraldehyd in Ggw. von HCl kondensiert u. nach Extraktion mit h. Eg. das Hydrochlorid des 8-Nitro-β-naphthochinaldins erhalten. Daraus mit NH<sub>3</sub> u. nach Umkrystallisieren aus A. die freie Base in Plättehen vom F. 166—167°. Durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl die Aminoverb. vom F. 169—170°. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat aus verd. A. die Acetylverb., C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, in Nadeln, F. 235—237°. — 6-Phenylureidochinaldin. Aus Phenylisocyanat u. 6-Aminochinaldin in Chlf. bei 20—25°. Aus Nitrobenzol feine Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzten. — Die Nitrosoderivv. der sekundāren Basen wurden aus den Nitrosaminen durch Einw. von HCl in A.- oder A.-Ä.-Lsg. gewonnen. p-Nitrosocyclohexylamilin. Aus Ä. große blaugrüne Prismen, F. 91—93°. — Die Nitrosoverbb. der tertiāren Basen ließen sich direkt durch Einw. von HNO<sub>2</sub>, nach der Methode von FRIEDLÄNDER u. WELMANS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 3125) erhalten. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 103. 404—11. 1/9. 1928. Leeds, St. Georges House Medical School u. Glasgow, Univ.)

Harry Raudnitz, Über 5,8-Dioxy-α-anthrapyridinchinone. Bei der Na-AlCl<sub>3</sub>-Schmelze von Chinolinsäureanhydrid mit kernhydroxylierten aromat. Verbb., deren OH-Gruppen sich in 1,4-Stellung befanden, gelang es Vf., in einem Arbeitsgang die entsprechenden 5,8-Dioxy-α-anthrapyridinchinone herzustellen. So lieferte die Kondensation mit Hydrochinon das 5,8-Dioxy-α-anthrapyridinchinon (α-Pyrchinizarin) (1), mit 1,4-Dioxynaphthalin 5,8-Dioxy-6,7-benz-α-anthrapyridinchinon (6,7-Benz-α-pyrchini-

zarin) (II). Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Hydrochinon u. 1,4-Dioxynaphthalin wurde Chinizarin u. 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon in vorzüglicher Reinheit gewonnen. Letzteres war bisher nur auf indirektem

Wege zugänglich u. war ident. mit dem bei der Behandlung von Äthindiphthalid mit Kaliummethylat entstehenden Isoäthindiphthalid (vgl. KAUFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 382). Da die Ggw. eines Pyridinringes im Anthrachinonkomplex gegenüber dem Anthrachinon eine Farbvertiefung hervorzurufen scheint, wurde der Einfluß des Pyridinringes spektroskop. (Tabelle vgl. Original) untersucht. Dabei trat eine deutliche Verschiebung der Maxima der Absorptionsstreifen gegen das rote Ende des Spektrums ein.

Versuche. (Mitbearbeitet von Grete Laube.) Chinizarin. Durch Schmelzen von aquimol. Mengen Phthalsaureanhydrid u. Hydrochinon mit Na-AlCl<sub>3</sub> bei 200°. Nach Zers. des Schmelzgutes mit W. wurde das gel. Chinizarinaluminat mit KOH zers. u. mit verd. HCl angesauert. F. 198°. — 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Wie voriges mit 1,4-Dioxynaphthalin bei 200° u. Steigern der Temp. auf 230—240°. Aus dem Al-Salz mit KOH u. Fällen mit verd. HCl. Aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol lange, dunkelrote Nadeln, F. 349° (unkorr.). — α-Pyrchinizarin, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N (I). Aus Chinolinsaureanhydrid u. Hydrochinon in der Na-AlCl<sub>3</sub>-Schmelze bei 180—200°. Aus dem Al-Salz mit überschüssiger KOH Bldg. des Na-Salzes, das in h. W. gel. u. mit verd. HCl gefällt wird. Aus Toluol dunkelrote Nadeln, F. 237° (unkorr.). — 6,7-Benz-α-pyrchinizarin (5,8-Dioxy-6,7-benz-α-anthrapyridinchinon) (II), C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Analog vorigem mit 1,4-Dioxynaphthalin. Aus Toluol braunrote Nadeln, F. 363° (unkorr.). Swl. in A., l. in Bzl. u. Toluol, ll. in Nitrobenzol u. Cumol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 509—13. 6/3. Prag, Univ.)

G. Maffei, Über Chinazoline. II. Synthese des 6-Āthoxy-3-[4-āthoxyphenyl]-3,4-dihydrochinazolins. (I. vgl. C. 1928. II. 1333.) Die früher durch Einw. von Formaldehyd auf p-Phenetidin erhaltene Base vom F. 140°, das 6-Āthoxy-3-[4-āthoxyphenyl]-3,4-dihydrochinazolin (III), wird jetzt aus dem 3-Oxy-6-nitrobenzaldehyd von Pschorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 4000) u. p-Phenetidin erhalten. Die Rk.-Folge ist aus dem Versuchsteil ersichtlich. — Die auf diese Weise erhaltenen

Chinazolinderivv. werden als cycl. Amidine aufgefaßt, die durch eine CHo-Gruppe zum Ring geschlossen sind. Vf. vergleicht sie mit dem substituierten Formamidin (I)

$$C_2H_5 \cdot O \cdot \underbrace{OH_2}_{N} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$$

von GOLDSCHMIDT (D. R. P. 97103, 103982) u. dem substituierten Acetamidin (Holocain) II, die beide anästhesierende Eigg. besitzen. Um zu prüfen, welcher Atomgruppierung die anästhesierenden Eigg. seines Chinazolinderiv. zuzuschreiben sind, nimmt Vf. verschiedene

Veranderungen an dessen Mol. vor. Durch Red. zum Tetrahydrochinazolinderiv. verschwinden mit der Doppelbindung auch die anasthesierenden Eigg. Durch Oxydation entsteht ein Chinazolon ohne physiol. Eigg. Ersatz der Athoxygruppen durch Methoxygruppen läßt die anasthesierenden Eigg. unverandert. Elimination der Athoxygruppen liefert Orexin, das keine anasthesierenden Eigg. hat. Diese Eigg. verschwinden auch, wenn eine Athoxygruppe aus III abgelöst wird, wie aus den physiolog. Eigg. des 3-[4-Athoxyphenyl]-3,4-dihydrochinazolins von Paal (Journ. prakt. Chem. [2] 48 [1893]. 557) hervorgeht. Ersatz der Athoxygruppen durch 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen bringt die anasthesierenden Eigg. zum Verschwinden, u. die Salze der entstehenden Base haben einen ausgesprochen brennenden Geschmack. Schließlich wird noch das 6-Athoxy-3,4-dihydrochinazolin hergestellt, das keine anasthesierenden Eigg. besitzt, dessen Salze aber einen bitteren Geschmack haben. Alkylierung schwächt die anasthesierenden Eigg. ab, u. ein bitterer Geschmack tritt auf. Ersatz des H-Atoms in 2 durch andere Gruppen führt nicht immer zum Verschwinden der anasthesierenden

Versuche. 3-Athoxy-6-nitrobenzaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus 3-Oxy-6-nitrobenzaldehyd, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus 3-Oxy-6aldehyd durch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit KOH u. C.H.J auf 100°. Aus w. A. Krystalle, F. 62°. — N-[3-Athoxy-6-nitrobenzyliden]-p-phenetidin, C17H18O4N. aus der vorigen Verb. durch Erhitzen mit p-Phenetidin im Ölbade auf 120°. Aus verd. A. goldgelbe Krystalle, F. 92°, die sich am Licht rot färben. — N-[3-Äthoxy-6-amino-Methanol gelbliche Nadeln, F. 156°. — N-[3-Athoxy-6-aminobenzyl]-p-phenetidin C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. der Nitroverb. mit Na<sub>2</sub>S in A. Aus Methanol gelbliche Nadeln, F. 156°. — N-[3-Athoxy-6-aminobenzyl]-p-phenetidin C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. der vorigen Verb. mittels Na in A. Aus A. Nadeln, F. 81°. — 6-Athoxy-3-[4-athoxyphenyl]-3,4-dihydrochinazolin (III), aus N-[3-Athoxy-6-aminobenzyl]-p-phenetidin durch Kochen mit 85°/nig. Ameisensäure. Aus A. Täfelchen, F. 1400, wie in der vorigen Arbeit beschrieben. — 6-Athoxy-3-[4-athoxyphenyl] 1,2,3,4-tetrahydrochinazolin, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus III durch Red. mit Na u. absol. Amylalkohol. Aus A. nadelförmige Krystalle, F.  $144^{\circ}$ . — 3-Athoxy-6-nitrobenzaldehydoxim,  $C_8H_{10}O_4N_2$ , aus dem Aldehyd mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in Ggw. von Na-Acetat. Aus verd. A. blaßgelbe Krystalle, F. 125°. — 3-Athoxy-6-aminobenzaldehydoxim,  $C_0H_{12}O_2N_2$ , aus der Nitroverb. durch Red. mit starkem Ammoniumsulfid. Aus Bzl. u. verd. A. Krystalle, F. 132°. — 3- $\overline{A}thoxy$ -6-aminobenzylamin,  $C_2H_{14}ON_2$ , aus der vorigen Verb. durch Red. mit Na-Amalgam in absol. A. Das Hydrochlorid, CoH14ON2, 2 HCl, krystallisiert aus A. in weißen Krystallen, die sich am Licht u. an der Luft rot farben, beginnt sich gegen 200° zu zers. Bei 235-237° ist es völlig zers., hat bitteren Geschmack. Die freie Base ist ölig, zieht leicht Kohlensaure aus der Luft an. Wenn die ath. Lsg. an der Luft verdunstet, erhalt man das Carbonat leicht in Krystallen. — 6-Athoxy-3,4-dihydrochinazolin, aus der vorigen Verb. durch Erhitzen mit Ameisensaure u. Na-Formiat. Die Base wird mit NaOH gefällt. Aus Bzl. Krystalle, F. 125—127°. (Gazz. chim. Ital. 59. 3—9. Jan. Mailand, Labor. des "Lepetit Farmaceutici".)

The Svedberg und Frances. Heyroth, Das Molekulargewicht des Hamocyanins

von Limulus polyphemus. Vff. stellten Messungen des Mol.-Gew. in verd. Phosphat-pufferlsgg. bei  $p_H=6,63$  u. bei Konzz. des Proteins von  $0,03-0,09^{\circ}/_{0}$  mittels der Sedimentationsgeschwindigkeits- u. der Sedimentationsgleichgewichtsmethode in der Ultrazentrifuge an. Beide Verff. zeigen an, daß das Protein bei Konzz. von ca. 0,06 bis 0,1% Zers. erleidet. Die Tatsache der Zers. wurde durch Messungen der Ultraviolettabsorption festgestellt, da die Werte e/c in diesem Konz.-Bereich mit der Verd. ansteigen. Diese Zers. ist größtenteils, wenn nicht vollkommen, reversibel u. ein Protein

vom selben Mol.-Gew. u. ε/c, als das ursprünglich angewendete, kann aus verd. Lsgg. durch Entfernung der Elektrolyte durch Dialyse gefällt werden. Die Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode zeigt für das Hamocyanin von Limulus polyphemus ein mögliches Mol.-Gew. von 2,04 × 106 unter den beschriebenen Bedingungen an. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 539—50. Febr. Upsala, Schweden, Univ.) KINDSCHER.

The Svedberg und Francis F. Heyroth, Der Einfluß der Wasserstoffionenaktivitat auf die Stabilität des Hamocyanins von Helix pomatia. (Vgl. C. 1928. I. 3077.) Vff. maßen die Änderung der spezif. Sedimentationsgeschwindigkeit u. der Diffusionskonstante des Hāmocyanins von Helix pomatia im  $p_H$ -Bereich 3,8—8,2. Die Verb. besitzt bei einer Konz. von  $0.089^0/_0$  in verd. Acetat- u. Phosphatpufferlsgg. von  $p_H=4.5-7.4$  ein Mol.-Gew. von 5 Millionen. Kommt man diesen Grenzen in der  $p_H$  nahe, so wird das Proteinmol. hydratisiert u. werden diese Grenzen überschritten, so erfolgt rasche Spaltung in kleinere Teile unbestimmter Größe. Die Saurespaltung ist in ihren frühesten Stadien reversibel, aber die Spaltung der zuerst gebildeten Prodd. schreitet langsam vorwarts u. ist in ihren spateren Stadien nicht reversibel. Die pH-Bereiche, innerhalb deren die Spaltung auftritt, sind dieselben wie diejenigen, innerhalb deren die Viscosität des Schneckenserums bekannterweise rasch ansteigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 550-61. Febr. Upsala, Schweden, Univ.) KINDSCHER.

Leon Marchlewski und Jadwiga Wierzuchowska, Absorption von ultraviolettem Licht durch gewisse Eiweißstoffe. (Vgl. L. MARCHLEWSKI u. A. NOWOTNÓWNA, C. 1926. I. 588.) Die Absorptionsspektren von I. Eier- u. II. Serumalbumin, III. Eieru. IV. Serumglobulin, V. Caseinogen u. VI. Vitellin werden beschrieben. I. zeigt ein breites deutliches Band zwischen 2 3109—2415; II. ist I. åhnlich, sein Absorptionsbrand liegt bei 2 2960—2411, dasjenige von III. bei 2 2975—2407, von IV. bei 3071 bis 2434. V. in ½00-1, NaOH gel. zeigt ein Band bei 2 3176—2628, VI. in ½00-1, NaOH gel. ein solches bei 2 3441—2645. Das Nucleoproteid der Leber in ½00-1, NaOH gel., absorbiert ultraviolettes Licht sehr stark, zeigt jedoch nur eine schwache Bande zwischen 2 3212—2295 u. unterscheidet sich in dieser Hinsicht also von den Proteinen. Der Vergleich der obigen Ergebnisse erweist eine Ähnlichkeit der Albumine u. Globuline bzgl. Absorption von ultraviolettem Licht; ebenso verhalt sich das Caseinogen u. Vitellin. Hierdurch ergibt sich ein leicht festzustellendes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Phosphorproteinen. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A 1928. 471 bis 478.)

Emil Klarmann, Die Rolle der zyklischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. (VII, 93 S.) 4°. = Fortschritte d. naturwisschenschaftl. Forschg. N. F. H. 7. M. 9.-

# E. Biochemie.

Hans Pringsheim, 25 Jahre Biochemie. (Science 68. 603-08. 21/12. 1928. Ithaca.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Otto Fürth, Wege und Ziele physiologisch-chemischer Forschung. referat. (Wien. klin. Wehsehr. 42. 161—64. 7/2.) Übersichts-FRANK.

Raphael Ed. Liesegang, Beitrage zu P. F. Unnas Werk: Histochemie der Haut. Zusammenfassung physikal.-chem. Beobachtungen, die komplexe Vorgänge in der Zelle zu erklären versuchen. Besprochen wird die Zus. der Zellmembran aus antagonist. Eiweißkörpern u. Lipoiden, Dipolnatur der Membrankomponenten u. ihre Bedeutung für Permeabilitätsfragen, die Theorien der Zellatmung u. die verschiedenen Oxydationssysteme der Zelle, die Bedeutung der elektr. Vorgange für Zellrkk. (Dermatologische Wochenschrift 86. 355-60. 1928. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Grundlagen der Medizin. Sep.)

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 2, Tl. 2, H. 9. 10. Abt. 5, Tl. 5a, H. 5. Abt. 5, Tl. 9, H. 2 = Lfg. 283—286. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4°.

Abt. 2. Phys.kallsche Methoden. Tl. 9, H. 9. 10.

9. M. C. Keller: Die quantitative Spektralanalyse. — Walter R. Hess: Die Verwendung des Schmalitims für biologische Zwecke. — Ludwig Heilmeyer: Farbmrssungen an gefärbten Körperflüssigkeiten mit dem Pulfrichschen Stufenphotometer. (S. 2263—2366) = Lfg. 283. M. 6. —. 10. Günther Scheibe: Photographische Absorptionsspektrophotometrie. (S. 2367—2418) = Lfg. 284. M. 3.— 284. M. 3.-

Abt. 5. Methoden zum Stud'um d. Funktionen d. einzelnen Organe des tier. Organismus. Tl. 5a. Methoden d. Muskel- u. Nervenphyslologie, H. 5. = Lig. 285. M. 10.—.
Abt. 5. Methoden zum Studium d. Funktionen d. einzelnen Organe d. tier. Organismus. Tl. 9, Methodik d. Belastungsproben als Funktionsprüg, H. 2. 4. Lig. 286. M. 9.—.
E. Langfeldt, Lærebok u. fysiologisk og medisinsk kjemi. Oslo: Jacob Dybwad 1929. (279 S.)

### E. Pflanzenchemie.

Louis Kahlenberg und John O. Closs, Über die Gegenwart von Aluminium in pflanzlichen und tierischen Stoffen. Mittels des Hilger-Quarzprismenspektrographen finden Vff. im Gegensatz zu Mc Collum, Rask u. Becker Al in einer großen Reihe von pflanzlichem u. tier. Material wie Ei, Kartoffeln usw. (Science 69. 186. 15/2. Madison, Univ. of Wisconsin.)

F. P. Mazza und G. Spagnolo, Über Camphorosma monspeliacum L. von S. Cesarea (Lecce). Über Camphorosma monspeliacum, eine zur Familie der Chenopodiaceaen gehörige Pflanze, die in Sudfrankreich, sowie im Salentiner Gebiet bei Lecce (Apulien) haufig ist, findet sich, was das Chemische anbetrifft, nur eine einzige Angabe. CASSAN (Diss. Montpellier 1901) will durch Dest. der Pflanze im Dampfstrom 0,2% eines grünlichen ath. Öls erhalten haben, das nach bitteren Mandeln riecht, bei  $+4^{\circ}$  fest wird u. n = 1,3724 zeigt. Mit KOH soll es Propylamin entwickeln, u. es würde demnach das einzige ath. Ol sein, das Aminstickstoff enthalt. Vf. prüft diese Angaben nach. Bei der Dest. im Dampfstrom wird nur eine klare, farblose Fl. erhalten, die keine beachtenswerten Mengen ath. Öl enthalt u. weder nach Campher noch nach bitteren Mandeln riecht. Durch Extrahieren von 5 kg lufttrockener Pflanze im Soxhletapp. u. umständliche Behandlung des Destillats u. Rückstandes wurde schließlich eine geringe Menge (ca. 0,03%) Öl erhalten, das beim Erkalten nicht krystallisiert, nur bei ganz niederem Druck destillierbar ist, u. dessen Eigg. wesentlich von denen des Cassanschen Prod. abweichen. Stickstoff wurde, entgegen den Angaben Cassans, weder beim Erhitzen mit KOH noch nach der LASSAIGNESchen Probe auch nur in Spuren gefunden. Ferner wurde ein geruchloses gelbliches Pulver in ca. 0,15% Ausbeute isoliert, das F. 74-75° zeigte. Die Verb. gibt ein Diacetylderiv.; demnach handelt es sich um einen zweiwertigen Alkohol  $C_{14}H_{26}O_{2}$ , für den Vf. den Namen Camphorosmol vorschlägt. Ob diese Verb. mit dem von H. u. A. EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 4760) aus Alnus Glutinosa isolierten zweiwertigen Alkohol  $C_{14}H_{26}O_{2}$ , F. 76°, ident. ist, entscheidet Vf. nicht. — Diacetylcamphorosmol,  $C_{14}H_{24}O_{2}$  (CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, weiße flockige Substanz, aus verd. A., F. 80°. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli Serie 3a. 34. 51—54. 1928. Neapel, Univ.) FIEDLER.

Shigeru Komatsu, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. I. Einleitung in die Biochemie des Pityrols. Eine Übersicht über ältere, sowie die im folgenden referierten Arbeiten über das Pityrol, das teerige Destillat der Reiskleie. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 481-95. Nov. 1928.) W. WOLFF.

Shinzaburo Fujita, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. II. Destillation von Reiskleie. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird zunächst eine Analyse der verwandten Reiskleie, sowie einer mit PAe. extrahierten Reiskleie ausgeführt, wobei W.-Gehalt, Aschengehalt, Elementarzus., Rohfett, Proteine, Cellulose, Pentosane, reduzierende Zucker u. Sucrose bestimmt werden. Darauf werden die beiden Kleien der trockenen Dest. bei Tempp. bis zu 450° in der Fischerschen Al-Retorte unterworfen u. die Ausbeuten an Gas, wss. Destillat, Teer u. Koks angegeben. Der Teer wird mittels W.-Dampfdest, in einen flüchtigen u. einen nichtflüchtigen Anteil zerlegt, diese wiederum werden in neutrale, saure u. bas. Fraktionen aufgeteilt u. deren Eigg. aufgeführt. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 497-503. Nov. 1928.) W. Wo.

Saburo Sakami, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. III. Neutrale Bestandteile des Pityrols. (II. vgl. vorst. Ref.) Der flüchtige neutrale Anteil des Pityrols wird mit SO2-haltiger H2SO4 u. fl. SO2 behandelt u. so in gesatt. u. ungesätt. Bestandteile zerlegt. Zur Isolierung der Paraffin-KW-stoffe wird der bei der Einw. obiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unangegriffen gebliebene Teil zur Entfernung von Polymethylenverbb. über Ni bei 300° getrieben u. das Rk.-Prod. nach Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fraktioniert dest., wobei Octan,  $C_8H_{18}$ , Kp. 135,8°; Nonan,  $C_9H_{20}$ , Kp. 149,5°; Decan,  $C_{10}H_{22}$ , Kp. 172°; Undecan,  $C_{11}H_{24}$ , Kp. 194,5°; Dodecan,  $C_{12}H_{26}$ , Kp. 189°; Tridecan,  $C_{13}H_{28}$ , Kp. 1814°; Tetradecan,  $C_{14}H_{30}$ , Kp. 1819°; Pentadecan,  $C_{15}H_{32}$ , Kp. 18144°; nachgewiesen werden. — Die ungesätt. KW-stoffe werden bei dieser Behandlung mit Säuren zum Teil in hochpolymere Verbb., zum Teil in Alkohole übergeführt. Erstere werden

durch fraktionierte Dest. getrennt u. als  $C_{18}H_{26}$ ,  $C_{18}H_{30}$ ,  $C_{21}H_{35}$ ,  $C_{24}H_{38}$  u.  $C_{28}H_{46}$  identifiziert; Vf. ist der Ansicht, daß diese Verbb. aus im ursprünglichen Pityrol vorhandenen KW-stoffen der  $C_0H_{20}$ - oder  $C_0H_{2n-2}$ -Reihe, nämlich  $C_0H_{16}$ ,  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_{12}H_{20}$  u.  $C_{14}H_{21}$ , entstanden sein dürften. Die aus ihren  $H_2\mathrm{SO}_4$ -Estern in Freiheit gesetzten Alkohole werden durch fraktionierte Dest. getrennt; sie haben die Zus.  $C_8H_{18}$ 0 bis  $C_{14}H_{30}$ 0, u. dürften aus den Olefinen  $C_8H_{16}$  bis  $C_{14}H_{28}$  hervorgegangen sein. — Die Natur der ne u tralen Verbb. des niehtflüchtigen Traktionen festgestellt; es liegen KW-stoffe der physikal. Konstanten der einzelnen Fraktionen festgestellt; es liegen KW-stoffe der Polymethylenreihe von hohem Mol.-Gew.  $(C_{20}H_{40})$  u. einzelne KW-stoffe der aromat. Reihe vor. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 505—15. Nov. 1928.)

Bunkichi Masumoto, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. IV. Saure Bestandteile des Pityrols. (III. vgl. vorst. Ref.) Durch 5% jg. NaOH werden dem Pityrol geringe Mengen saurer Bestandteile entzogen. Sie werden fraktioniert dest. u. die Fraktion Kp., 120—150% mittels Dimethylsulfat methyliert, um Oxydationen zu vermeiden. Die erhaltenen Methylderivv. werden in 18 Fraktionen vom Kp., 40—167% zerlegt. Hauptbestandteil ist eine Verb. C10H150CH3. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 517—19. Nov. 1928.)

Shigekiyo Suzuki, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. V. Basische Bestandteile des Pityrols. (IV. vgl. vorst. Ref.) Handelspityrol wird mit Hilfe von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von seinen bas. Bestandteilen befreit; diese bilden eine viscose Fl., die den charakterist. Geruch u. die physiolog. Wrkgg. des Pityrols bedingt. Die Basen werden durch wiederholte Dest. fraktioniert u. die einzelnen Fraktionen in die HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalze oder Pikrate übergeführt, die ihrerseits durch fraktionierte Krystallisation aus wss. oder alkoh. Lsg. weiter zerlegt werden. Auf diese Weise werden nachgewiesen: 2-Methylpyridin, Kp. 150—160°; HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCl·2 HgCl<sub>2</sub>, F. 151° oder 154°.

— 3-Methylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NHCl·2 HgCl<sub>2</sub>, F. 147—146°.

— 2.4-Billey Dest. (160—165°; F. 188° bzw. 191°.

— 2.4-Dimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NHCl·2 HgCl<sub>2</sub>, F. 147—160° bzw. 157—164°; F. 127°.

— 2.4.6-Trimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., aus Basenfraktionen vom Kp. 155 bis 175° bzw. 170—180°; F. 157° bzw. 154°.

— Anilin, isoliert aus der Basenfraktionen Vom Kp. 140—255° bzw. Kp. 155 bis 175° bzw. 170—180°; F. 157° bzw. 154°.

— Chinolin, isoliert aus den Basenfraktionen vom Kp. 240—255° bzw. Kp. 13 117° in Form des Pikrats, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, F. 200°.

— 2.5(?)-Dimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>H<sub>2</sub>N<sub>1</sub>C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>OH, F. 130°.

— Chinolin, isoliert aus den Basenfraktionen vom Kp. 150—164° bzw. 166—176° bzw. bis 155°; F. 163—164° bzw. 167°.

— x.x-Dimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., C<sub>1</sub>G<sub>2</sub>-Verb., C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>N<sub>1</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> dargestellt aus Basenfraktionen vom Kp. 150—165°; F. 116°.

— x.x-Dimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., dargestellt aus Basenfraktionen vom Kp. 130—117° bzw. Kp. 145 bis 160° bzw. 160—165°; F. 110°.

— x.x-Dimethylpyridin, HgCl<sub>2</sub>-Verb., dargestellt aus Basenfraktionen vom Kp. 130—117° bzw. Kp. 145 bis 160° bzw. 160—165°; F. 116°.

— Tetramethylpyridin (?), Pikrat, dargestellt aus den Basenfraktionen vom Kp. 170—175° bzw. 175—180°; F. 106°.

— Base unbekannter Zus., Pikrat, aus der Mutterlauge des Chinolimpi</sub>

Seiichi Shoyama, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. VI. Destillation von Palmitinsäure. (V. vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, ob die gesätt. u. ungesätt., aliphat. KW-stoffe des Pityrols aus den Fettsubstanzen der Kleie stammen, werden Palmitin- u. Oleinsäure aus dem "Nebeltalg" ("Haze tallow") bzw. dem "Tsubaki Öl" (vgl. nachst. Ref.) rein dargestellt u. in Form ihrer Na-Salze einer trockenen Dest. aus der Fischerschen Al-Retorte unterzogen. — Ein Haze tallow mit den Konstanten: F. 49—53°, VZ. 227—246, SZ. 20—28, EZ. 207—218 u. JZ. 8,5—9,0, bestehend aus 84°/<sub>0</sub> Palmitinsäure, 14°/<sub>0</sub> Oleinsäure u. 2°/<sub>0</sub> Japansäure, wird verseift, die abgeschiedene Seifenlsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. die freien Fettsäuren fraktioniert dest.; als Palmitinsäure wird die Fraktion Kp.<sub>15</sub> 215—220°, F. 59°, JZ. 8,5, angesprochen. Deren Na-Salz wird in der Fischerschen Retorte bei Tempp. bis zu 540° trocken dest., wobei 70°/<sub>0</sub> Teer, 24°/<sub>0</sub> Koks u. 6°/<sub>0</sub> Gas erhalten werden. Der Teer wird durch W.-Dampfdest. in einen flüchtigen u. einen nichtflüchtigen Anteil zerlegt. Im flüchtigen Teil sind an gesätt. KW-stoffen der C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>-Reihe die Verbb. C<sub>8</sub> bis C<sub>13</sub>, an ungesätt. KW-stoffen der C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>-Reihe die Verbb. C<sub>8</sub> bis C<sub>13</sub>, an ungesätt. KW-stoffen der C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-Reihe die Verbb. C<sub>7</sub> bis C<sub>13</sub> vorhanden; im nichtflüchtigen Teil werden Palmiton, (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)<sub>2</sub>CO, Oxim, F. 58°, sowie die ungesätt. KW-stoffe C<sub>15</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub> u. C<sub>30</sub>, u. die gesätt.

KW-stoffe C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> u. C<sub>10</sub>H<sub>42</sub> nachgewiesen. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 533—42. Nov. 1928.)

W. WOLFF.

Hiroshi Ogata, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. VII. Destillation von Olsaure. (VI. vgl. vorst. Ref.) Aus einem Tsubaki Öl (Thea Japonica Nois) mit den Konstanten:  $D^{.25}_{4}$  0,9093,  $n_{\rm p}^{.25}=1,4626$ , SZ. 3,9, VZ. 187,7, JZ. 81,5, wird über das Pb-Salz eine Ölsaure mit den Konstanten:  $Kp_{-18}$  235°, F. 9,2°, E. 4,5°,  $D^{.25}_{4}$  0,8863,  $n_{\rm p}^{.25}=1,4535$ , JZ. 90,6 dargestellt, deren Na-Salz aus einer Al-Retorte bei Tempp. bis zu 550° trocken dest. wird, wobei 65°/o Teer, 17°/o Koks u. 18°/o Gas (+ Verluste) crhalten werden. Der Teer enthalt ca. 90°/o an ungesatt. KW-stoffen der  $C_nH_{2n}$ -Reihe, u. zwar von  $C_7H_{14}$  bis  $C_{18}H_{36}$ , wie durch fraktionierte Dest. u. Best. der physikal. Konstanten festgestellt wird. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 543 bis 547. Nov. 1928.)

Yoshinori Hidaka, Biochemische Untersuchungen über Pityrol. VIII. Destillation von Saccharose. (VII. vgl. vorst. Ref.) Saccharose aus Rohrzucker (F. 170—171°,  $[\alpha]_D=+64^\circ$ ) wird in einer Fe-Retorte bei gewöhnlichem Druck u. Tempp. bis zu 600° trocken dest., wobei  $25^\circ/_0$  Teer + wss. Destillat u.  $45^\circ/_0$  Koks erhalten werden. Das teerhaltige Destillat wird von darin suspendiertem Humus befreit u. mit Ä. extraheiert. Der Ä.-Auszug enthält an neutralen Bestandteilen: Fufural,  $C_5H_4O_2$ , Kp., 34 bis  $42^\circ$ ,  $D^{.25}$ , 1,1449,  $n_D^{.25}=1,5188$ ; Methylfurfural,  $C_6H_6O_2$ , Kp.,  $47-65^\circ$ ,  $D^{.25}$ , 1,1219,  $n_D^{.25}=1,5147$ , u. Oxymethylfurfural,  $C_6H_6O_3$ , Kp.,  $140-142^\circ$ ,  $D^{.25}$ , 1,2065,  $n_D^{.25}=1,5366$ , — an sauren Bestandteilen: Ameisensäure u. Lävulinsäure. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 549—51. Nov. 1928. Kioto, Univ.) W. Wolff.

## E4. Tierchemie.

Gulbrand Lunde, Karl Closs, Helmer Haaland und Sigurd Opstad Madsen, Der Jodgehalt norwegischer Fische und Fischprodukte. Eine zusammenfassende Darst. der Unterss. Lundes über den J-Gehalt von frischen u. getrockneten Fischen, Fischkonserven, Dorschlebertran, sowie Dorsch- u. Heringsmehl. (Årsberetning vedkommende Norges Fiskerier 1928. 39 Seiten Oslo, Univ. Sep.) W. Wolff.

Gulbrand Lunde, Die Biochemie des Jods und dessen Kreislauf in der Natur. Ein zusammenfassender Vortrag. (Norges Apotekerforenings Tidskr. 1928. 17 Seiten Sep.)
W. Wolff.

Taro Noguchi, Über die Trennung von Hexonbasen durch Elektrolyse. (Vgl. G. L. Foster u. C. L. A. Schmidt, C. 1923. II. 382.) Durch Elektrolyse der Hydrolysenprodd. von Casein u. Ochsenblut, die sich in der Mitte einer dreiteiligen Zelle (Trennung der Zellwände durch geeignete Membranen) befanden, gelang es Vf., aus der Lsg. im Kathodenraum Arginin, Histidin u. Lysin zu isolieren. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 22. Feb.)

POETSCH.

chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 22. Feb.)

Seiichi Ueno, Matasaku Hamashita und Yasuo Ota, Über den Gehalt an Vitamin Ades unverseifbaren Anteils von Leberölen. (Vgl. Ueno, C. 1915. II. 636.) Leberöl des Ishinagifisches (Stereolepis ischinagi HILGENDORF) enthält mehrere hundertmal so viel Vitamin A als Lebertran. Der Geh. stimmt immer überein mit der Farbrk. (Violettfärbung) mit saurem Ton. Weiße Ratten zeigten bei Zuführung von Ishinagileberöl starke Wachstumsförderung. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 281 B—82 B. Nov. 1928.)

## Es. Tierphysiologie.

Werner Kollath und Rudolf Suhrmann, Über die Absorption des ultravioletten Lichtes durch Blut, Serum und Lipoide. (Vgl. C. 1927. II. 1332.) Unters. des Absorptionsvermögens von Blut, Plasma, den ausgeschüttelten Lipoidstoffen des Blutes bzw. Plasmas u. käuflicher Lecithin- u. Cholesterinpraparate. Wesentlicher als die Absorption des Blutes im sichtbaren Gebiet ist der Teil der Absorptionskurve, der sich von der Grenze des Sichtbaren in das Sonnenultraviolett erstreckt u. an der Grenze desselben noch betrachtlich ansteigt. Vielleicht ist die therapeut. Wrkg. auf die Rachitis gerade auf das Gebiet des letzten Anstiegs zurückzuführen. Das Plasma hat nur einen geringen, die Blutkörperchen den hauptsachlichsten Anteil an der Ultraviolettabsorption des Gesamtblutes. Die Absorptionskurven der aus den gewaschenen Blutkörperchen u. dem Plasma durch A.-Ä.-Extraktion gewonnenen Lipoidstoffe erinnern an die Absorptionskurve des Cholesterins, weniger des Lecithins u. zeigen eine Absorption erst von  $\lambda < 300 \text{ m}\mu$  an. Wahrscheinlich setzen die rachit. wirksamen Strahlen an den Lipoiden an. Änscheinend besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Lipoiden

des Plasmas u. denen der Blutkörperchen. (Ztschr. f. wissenschaftl. Bäderkunde 1928. 3 Seiten Sep.)

Krüger.

Chi Che Wang, Jean E. Hawks und Agnes A. Wood, Der Einfluß von Nahrung mit hohem und niedrigem Eiweißgehalt auf die Blutchemie. In Perioden von mehreren Wochen wurde 6 gesunden Frauen eine Nahrung mit 2 g Eiweiß u. 0,5 g Eiweiß pro kg zugeführt. Der Rest bestand aus Fett u. Kohlehydrat, so daß im ganzen 40 Kal. pro kg zugeführt wurden. Im Blut war keine Anderung des Blutzuckers, des Kreatinins (ca. 1,4 mg-<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) u. der Harnsäure vorhanden. Der Milchsäuregeh. war bei niedriger Eiweißzufuhr 18,1—29,4 mg-<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei hoher Eiweißzufuhr 11,1—20,7 mg-<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der Rest-N u. der Harnstoff-N waren im letzten Falle im Durchschnitt um 50—100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> erhöht. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 106—07. 1927. Sep. Chicago, Nelson Moris Inst. for Med. Res., Michael Reex Hospital.)

Otto Jul Nielsen, Die Einwirkung der Acridinderivate auf den Blutzucker in direktem Anschluß an Injektionen. Injektionen von Septacrol (Acridinderiv.) haben beim n. Menschen in den Stdn. nach Injektion keine blutzuckersenkende Wrkg. Auch beim Diabetiker tritt in der Zeit nach der Injektion keine stärkere Blutzuckersenkung ein als bei Hunger. (Acta med. Scandinavica 70. 12—29. 23/1. Sonderburg, Innere Klinik des Staatshospitals.)

H. Bierry, Der Eiweiβzucker im Hundeblutplasma. (Vgl. auch C. 1929. I. 770.) Die Spaltung der aus dem Plasma isolierten Glykoproteide liefert überwiegend Glucose, in geringerer Menge Mannose, die mit Phenylhydrazin charakterisiert wurden. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 229—31. 1/2.)

FREUND.

Philip Bayer und A. Victor Neale, Blutzuckerbestimmungen in der Behandlung des diabetischen Komas. Bei einem Kinde mit Zuckerausscheidung im Harn blieb diese noch bestehen (2%) Glucose im Harn) trotz Herabsetzung des Blutzuckers auf 13 mg-%. Die Ausscheidung von Zucker durch die Nieren blieb lange Zeit bei n. u. subnormalen Blutzuckerwerten bestehen. (Lancet 216. 129—30. 19/1. Birmingham, Queens Hospital.)

C. E. Reyner, Wirkungsweise des Formaldehyds auf Komplementbindungssysteme. Die Rk.-Verbesserung, die man durch Zusatz von CHOH zu der Komplementbindungsrk. erhält, beruht auf einer Einw. auf das Antigen. Vff. zeigen, daß mit CHOH behandelte Bakterien ein erhöhtes Aufnahmevermögen für Farbstoffe besitzen u. auch in höherem Maße die homologen Antikörper binden. Außer CHOH hat nur Paraformaldehyd eine gleiche Wrkg., die vielleicht auch mit der Steigerung der Oberflächenspannung in Beziehung steht. (Journ. Immunology 16. 1—16. Jan. New Haven, Yale Univ.)

C. H. Lasch, Über die Wasserstoffzahl des normalen Urins sowie über die Möglichkeit ihrer medikamentösen Beeinflussung.  $p_H$  des n. Urins schwankt zwischen 5,5 u. 7,5. Am Tage ist der Urin alkalischer, besonders nach Mahlzeiten, was auf die Ausscheidung saurer Valenzen im Magensaft bezogen wird. Durch Zufuhr von NaHCO $_3$  intravenös — dabei treten häufig Schüttelfröste auf — u. per os, einfacher u. konstanter durch Urocedin-Stroschein per os läßt sich der Urin dauernd alkalisieren bis  $p_H = 7,8$ . Sauerung des Urins läßt sich durch perorale Zufuhr von HCl erzielen u. durch intravenöse Zufuhr von Hexamethylentetramin verstärken bis  $p_H = 5,0$ . (Ztschr. f. Urologie 21. 886—90. 1927. Sep. Rostock, Chirurg. Univ.-Klinik.)

Harold B. Myers und John B. Flynn, Der Einfluß von geringen Mengen Morphin auf das Wachstum von weißen Ratten. Injiziert man jungen Ratten täglich 1—5 mg Morphin, so ist ihr Wachstum u. ihre Gewichtszunahme geringer als die der n., ohne daß sonst irgendwelche Symptome zu beobachten sind. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 786—87. 1928. Sep. Univ. of Obregon, Med. School, Dep. of Pharmacol.)

A. A. Horvath und H. C. Chang, Die Wirkung der Fütterung mit Sojabohnen auf die Blutlipase bei Kaninchen. Fütterung von Kaninchen mit Sojabohnen oder Sojabohnenmilch erhöht die Lipaseaktivität des Blutserums. Dies tritt auch dann ein, wenn die Lipasewrkg. der Sojabohnen durch Kochen zerstört ist. Durch Fütterung von Sojabohnen kann Fettnekrose auftreten. (Trans. 6th Congress Far Eastern Assoc. tropical Medicine 1925. 591—607. Peking, Union Med. Coll., Dep. of Medicine. Sep.)

Alfred F. Hess, Charles E. Bills und Edna M. Honeywell, Antirachitische Wirksamkeit im Verhältnis zum Ölgehalt der Dorschleber. Dorschlebern werden mit k. Ä.

extrahiert u. die antirachit. Wrkg. des Öls biolog. ermittelt. Je weniger Öl aus einer Leber extrahiert wird, um so höher ist der Geh. an antirachit. Vitamin. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 226—28. 19/1. Evansville [Ind.], Dep. of Pathol. Columbia Univ.)

Alfred Joseph Clark, Die medizinische Anwendung von Vitaminen. Hinweis auf die Notwendigkeit der Vitamine für die Menschen. Bei nicht genügender Vitaminzufuhr durch Nahrungsmittel bilden die vitaminhaltigen Medikamente eine günstige Ergänzung der Ernährung. (Pharmac. Journ. 121. 518—20. 1/12. 1928. Edinburgh, Univ.)

L. JOSEPHY.

W. E. Dixon und J. Clifford Hoyle, Wirkung bestrahlten Ergosterins in großen Dosen. Ratten, die bei einer ausreichenden Diat in genügender Zufuhr der übrigen Vitamine bestrahltes Ergosterin in Dosen von 1 u. 2 mg pro die erhalten, zeigen keine pathol. Erscheinungen. Bei einer Dosis von 11 mg wurden Kalkkonkremente in Blase, Nierenbecken u. Ureter gefunden. Aorta, Gefäße u. Herz zeigten keine Kalkablagerung. (Brit. med. Journ. 1928. II. 832—35. 10/11. 1928. Cambridge, Pharmacol. Lab.) MEIER.

A. V. Marx, Untersuchungen über Verdauung aus geschlossenen Pflanzenzellen und ihre Bedeutung für Physiologie und Pathologie der Verdauung beim Menschen. III. Quantitative Untersuchungen über Starkeverdauung aus unverletzten Pflanzenzellen (Kartoffelzellen) nebst Bemerkungen zur Physiologie der Diastase im Darm. (Vgl. C. 1928. II. 2037.) Um die Wrkg. der Darmdiastase auf intrazellulare Starke prüfen zu können, wird eine Methode beschrieben, die Kartoffelzellen mit im Innern befindlicher verkleisterter Stärke in haltbarem Zustande herzustellen gestattet. Die Stärke in den Zellen wird durch Diastase angegriffen, Best. der diastat. Wrkg. durch Zusatz von J u. Colorimetrie. In allen Teilen des Darms wird Diastase nachgewiesen, die Wirksamkeit nimmt vom Duodenum zum Dickdarm etwas ab, im Stuhl finden sich ca. 50% der Wirksamkeit. (Arch. f. Verdauungskrankheiten 41. 180—93. 1927. Frankfurt, Med. Univ.-Poliklinik. Sep.)

Paroulek, Der Anteil der Leber am Purinstoffwechsel. Leberbrei wird bei konstanter Temp. mehrere Stdn. ohne u. mit O<sub>2</sub>-Durchlüftung gehalten. Der Harnsauregeh. steigt in beiden Fällen an. Wird dem Leberbrei Harnsaure zugesetzt, so verschwindet ein beträchtlicher Teil derselben. Bei Autolyse von Leberbrei kommt es zur Vermehrung von NH<sub>3</sub>, Nichteiweiß-N u. der [H<sup>+</sup>]. (Acta medica Scandinavica 68. 79—95. 1928. Prag, Med. Klinik u. Med.-chem. Inst. Karl-Univ. Sep.) MEIER.

A. Allen Goldbloom, Experimentelle und klinische Untersuchungen über den Einfluβ des Coffeins auf die sekretorische Tätigkeit des Magens. Zufuhr von 0,2 bis 0,4 g Coffein peroral in 300 ccm W. u. intravenös ruft beim Pawlowschen Magenblindsackhunde keine Sekretionssteigerung von Magensaft hervor. Beim Menschen tritt nach 0,2 g Coffein in 300 ccm W. per os in 50% der Fälle eine Sekretionssteigerung auf, die aber der in 80% auftretenden Steigerung nach Zufuhr von 300 ccm W. unterlegen ist. (Arch. f. Verdauungskrankheiten 42. 7 Seiten. 1928. Berlin, Exper.-biolog. Abt. des pathol. Inst. Sep.)

L. Grimbert und P. Fleury, Über die chemische Zusammensetzung der "Histamin"-Magensäfte. Die Zus. des Magensaftes weicht nach Histamininjektionen von der n. ab u. nähert sich den "Hunger"-Werten von Carlson. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 244—47. 1/2.)

B. Popielski, Einfluβ des Histamins auf die Magensaftsekretion beim Frosch. Die beim n. temperierten Frosch nur geringe Einw. subcutaner Histamininjektionen auf die Magensaftsekretion zeigt sich bei auf 37° erwarmten, vorher akklimatisierten Tieren bedeutend verstarkt. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 295—96. 1/2. Lwow, Lab. f. exp. Pharmacolog. d. Univ.)

Louis M. Gompertz und William Cohen, Die Wirkung kleiner Dosen von Histamin zur Sekretionserregung des Magens. Im allgemeinen wird zur Anregung der Magensekretion 0,5 g Histaminhydrochlorid gegeben, wobei aber oft unerwünschte Nebenerscheinungen auftreten. Es genügen zur Anregung der Magensekretion für diagnost. Zwecke 0,25 g Histamin, dabei sind die Nebenwrkgg. vermieden. (Amer. Journ. med. Sciences 177. 59—64. Jan. New Haven [Conn.].)

W. Koskowski und P. Kubikowski, Magensaftsekretion und Anwesenheit von Histamin im Blut nach Histamininjektion. Nach subcutan oder durch Darmfistel bewirkter Histaminzufuhr beim Hunde wurde mengenmäßig u. acidimetr. die Magensaftsekretion u. mit gleichzeitig entnommenem u. defibriniertem Blut am isolierten

Meerschweinuterus die Histaminkonz. im Blut bestimmt. Es ließ sich zwischen dem Auftreten von Histamin im Blut u. der vermehrten Magensaftsekretion ein Parallelismus feststellen. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 292—95. 1/2. Lwow, Lab. f. exp. Pharmacolog. d. Univ.)

A. Norgaard und Th. E. Hess Thaysen, Wasserstoffionenkonzentration und Fermentgehalt im Duodenalsaft. Beim n. Menschen variiert  $p_H$  im fraktioniert ausgeheberten Duodenalsaft in Grenzen von  $p_H = 8.5$  bis > 1.0, wobei die saure Rk. durch Einströmen von Magensaft bedingt ist. Die Lipasewrkg. der Proben ist im ganzen dem  $p_H$  parallel, so daß in alkal. Proben größere Lipasewrkg. gefunden wird, Ausnahmen kommen vor. Bei einem Falle von Pankreasdiarrhöe wurde stets eine sehr geringe, vom  $p_H$  unabhängige Lipasewrkg. gefunden. (Acta medica Scandinavica 68. 18—31. 1928. Sep. Kopenhagen, Innere Abteilung St. Elisabeth-Hospital.) MEIER.

J. T. Myers, Beziehungen des harten Wassers zur Gesundheit. II. Wirkung des harten Wassers auf das Wachstum, das Aussehen und das allgemeine Wohlbefinden. (Kali 21. 99—102. 1927. — C. 1926. II. 606.)

S. Hoffheinz und N. Dimitroff, Experimentelle Studie über die Resorption parenteral zugeführten metallischen Magnesiums. In die Milz u. die Ohrvene des Kaninchens eingeführte Pfeile von metall. Mg werden nach mehreren Woehen vollkommen resorbiert. Es kommt zu einer entzündlichen Rk. mit Gasbldg. u. Verflüssigung, Phagocytose von Mg-Partikeln. Der Zerfallsprozeß geht wahrscheinlich über Mg(OH)<sub>2</sub> —> MgCO<sub>3</sub> —> MgHCO<sub>3</sub>. In der Milz zeigt der entzündliche Herd später fibröse Umwandlung. (Dtsch. Ztschr. f. Chirurgie 208. 346—53. 1928. Leipzig, Chirug. Univ.-Klinik. Sep.)

Uhlenhuth und Seiffert, Zur Wismuttherapie der Weilschen Krankheit. Es gelingt, die experimentelle Weilsche Krankheit des Meerschweinehens durch Behandlung mit verschiedenen Bi-Präparaten des Handels zu heilen, wobei sich besonders Bismuto-Yatren A bewährte. Dieses Präparat wirkte am besten bei Spätbehandlung, d. h. am 4.—6. Tage nach der Infektion. Die Heilerfolge sind nicht immer ganz regelmäßig, die Wrkg. wird als eine indirekte aufgefaßt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. Nr. 6—8. 47—53. Freiburg i. Br., Hyg. Inst.)

G. G. Colin, Ein Beitrag zur Chemie, Pharmakologie und Therapie von Agave Salmiana. Agave Salmiana bzw. Agave americana, span. "Maguey manso", mexikan. "Metl", gilt in Mexiko als Panacee. Vf. untersuchte den Saft, der Saponine, reduzierende Zucker, ein l. Ca-Salz, P, etwas Protein u. andere n. Bestandteile enthielt. Die hämolyt. Saponine u. eine stark reizende Substanz wurden durch fraktionierte Fällung mit großen Mengen A. entfernt. Aus dem vom A. befreiten Saft konnten durch teilweise Einengung des sauren Saftes bzw. durch Fällung des neutralisierten mit A. 2 krystalline Substanzen erhalten werden. Das erstere, ein hellbraunes, in W. teilweise u. kolloidal l. Pulver, enthielt ca. 15% Ca, Asche 24% davon 62% Ca u. 0,50% P2O5. Die zweite, in feuchtem Zustand lavendelfarbig, getrocknet dagegen dunkelgrau aussehend, war prakt. unl. in W. u. den gebräuchlichen Lösungsmm. Sie enthielt 2% P2O5. 1,5 u. 4% jig. Lsgg. der ersteren wurden von Mensch u. Tier reaktionslos vertragen, abgesehen von der Schmerzhaftigkeit bei Injektion der letzteren Lsg. Verss. an Syphiliskranken ließen, besonders beim Sekundarstadium, vielfach deutliche Einw. auf die klin. Symptome u. auf die Wa.-Rk. erkennen. Ebenso häufig waren aber auch komplette Versager, so daß von einer spezif. Wirksamkeit der Substanz nicht die Rede sein kann. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1182—89. Dez. 1928. Mexiko, Central Chem. Lab.) HARMS.

Paul Trendelenburg, Theorie des Narkotisierens mit Gasen. Die modernen Narkosegase: Acetylen, Äthylen, Propylen u. N<sub>2</sub>O sind anderen Narkoticis, inbesondere Chlf. u. A., insofern überlegen, als sie die Gefahr einer Überdosierung sieher zu vermeiden gestatten. Die Absorption eines narkot. Gases durch das Blut folgt dem HENRYschen Gesetz. Die Zeiten, in welchen die Sättigungsgleichgewichte im Blute sieh einstellen, variieren mit den einzelnen Narkosegasen. Für Stickstoff tritt die Sättigung schon nach wenigen Minuten ein. Je kleiner der Löslichkeitskoeffizient des narkot. Gases im Blute ist, je schneller erfolgt die Sättigung im Blut. Am relativ günstigsten liegen Löslichkeitskoeffizienten u. narkot. Wrkgg. bei Äthylen u. Propylen. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird durch CO<sub>2</sub>-Zusatz beschleunigt. (Narkose u. Anaesthesie 2. 1—12. 15/1. Berlin, Pharmakolog. Inst.)

N. C. Gilbert und John Austin Kerr, Klinische Ergebnisse der Behandlung der Angina pectoris mit Diureticis der Purinbasenreihe. Die Anwendung von Theobromin u. Theophyllin hat bei Angina pectoris in einem großen Prozentsatz Besserung der subjektiven Symptome zur Folge in allen Fällen, in denen keine anatom. Veränderungen der Coronargefäße vorliegen. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 201—04. 19/1. Chicago.)

Kingsley Roberts, Der Wert einer 5°/0-Lösung von Methylenblau-Gentianaviolett zur Hautdesinsektion vor der Operation. Die Haut wird nach Abreiben mit Ä. mit einer 5°/0ig. Lsg. von Methylenblau-Gentianaviolett bepinselt. Von der so behandelten Haut angelegte Bakterienkulturen bleiben steril, auch wenn vor der Bepinselung Bakterien, Staphylokokken, Streptokokken, Bact. subtilis auf die Haut gebracht werden. Bei Anwendung der Lsg. als Operationsvorbereitungsmittel war die Wundinsektion unter 1°/0. Die desinfizierende Wrkg. hält mehrere Stdn. an. Die Haut wird nicht geschädigt. (Ann. Surgery 89. 183—90. Febr. New York, Fifth Avenue Hospit. Surg. Res. Dep.)

Georges Delrue, Vergleich der Ausscheidung von Bismutyl und Dermatol. Nach intramuskulärer Injektion von Dermatol oder Bismutyl ist der Ausscheidungsmodus für Bi ein verschiedener. Beim Bismutyl wird nur Ausscheidung im Urin gefunden, in 20 Tagen ca. 15% der injizierten Menge. Bei Dermatol findet sich Bi-Ausscheidung sowohl im Harn wie in den Faeces; in 12 Tagen ca. 7% der injizierten Menge, davon ca. 70% im Urin u. 30% im Stuhl. (Ar. Int. de Médicine exp. 3. 167—84. 1927. Univ. de Louvain, Lab. de physiol. chim. Sep.)

Christopher Johnston, Cardiazol, ein klinischer Bericht. Die Wrkg. von Cardiazol wurde bei Fallen von Myokarderkrankung untersucht. In einzelnen Fallen ist eine Besserung der Zirkulation, Erhöhung des Blutdrucks, Pulsverlangsamung, Besserung des subjektiven Befindens vorhanden, in den meisten Fallen ist keine Wrkg. auf Herz u. Zirkulation nachzuweisen. (Bull. Johns Hopkins Hospital 44. 32—39. Jan. Baltimore, Johns Hopkins Univ. and Hospital, Cardiogr. Labor.)

J. Crighton Bramwell und Reginald Ellis, Die neuesten Ergebnisse der Chinidintherapie bei Vorhofsflimmern. Bei 27 beliebig ausgewählten Fällen von Vorhofsflimmern wurde in 9 Fällen dauernde, in 10 Fällen vorübergehende Besserung mit Rückkehr zum n. Rhythmus erreicht. (Lancet 215. 960—66. 10/11. 1928. Manchester, Manchester Royal Infirmary.)

R. W. Watson und H. F. Blum, Der Sitz der Wirkung von Veratrin am Kaltblüterherz. Bei Fröschen bewirkt Veratrin in die Blutbahn injiziert einen 2:1 Herzblock. Die Applikation am Vaguszentrum oder am Vagusstamm hat diese Wrkg. nicht, so daß der Angriffspunkt der Herzmuskel selbst sein muß. (Univ. of California Publicat. in Physiology 7. 25—28. 1927. Sep. Univ. of California, Rudolph Spreckels Physiol. Lab.)

W. Pfannenstiel und B. Scharlau, Heilversuche an trypanosomeninfizierten Tieren auf unspezifischem Wege. Zugleich eine Möglichkeit zur Verbesserung der Germaninwirkung. Das trypanozide Prinzip, das im n. menschlichen Serum enthalten ist, kann durch Trocknung angereichert werden. Solches Trockenserumpulver kombiniert sich mit an sich unwirksamen Mengen von Germanin oder Neosalvarsan zu trypanocider Dauerwrkg. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. Nr. 6—8. 84—87. Münster i. W.)

Rodolfo Stanziale, Tellurtherapie bei Lepra. Unter Tellurbehandlung, Zufuhr von 1—2 g Te in mehreren Wochen, zeigt sich bei tuberöser Lepra ein Rückgang der Knoten u. Neigung zur Vernarbung, die auch bei Ulzerationen eintritt. Makulose Lepra wird nicht beeinflußt. Die Wrkg. scheint auf einer Abtötung der Leprabazillen zu beruhen. Schwere Störungen des Allgemeinbefindens treten durch die Behandlung nicht ein, meist ist Gewichtsverlust, Depigmentation der Haut vorhanden. (Journ. trop. Medicine Hygiene 32. 33—36. 1/2. Neapel, Univ.-Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

Harold B. Myers und Charles Ferguson, Thiosulfat als Gegengift bei Jodvergiftung. Bei subcutaner Anwendung ist ca. 0,175—0,180 g Jodtinktur die tödliche Dosis beim Kaninchen. Der Tod tritt nach einem mehrstd. Intervall ein. Wird Thiosulfat — es kann ohne Gefahr 3 g pro kg injiziert werden — subcutan oder intravenös eingeführt oder per os gegeben, so tritt bei der doppelt tödlichen Dosis keinerlei Vergiftungssymptom auf. Heilung ist noch bei 0,45 g Jod pro kg möglich. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 784—85. 1928. Sep. Univ. of Oregon, Med. School, Dep. of Pharmacol.)

F. G. Cawston, Emetinvergiftung. Bei der Behandlung von Bilharziaerkrankung kommen idurch die Notwendigkeit großer Dosen von Emetin häufig Vergiftungssymptome, Pulsbeschleunigung, Beinschwäche usw. zur Beobachtung. Diese treten gegen Ende der Behandlung durch Kumulation der Einzeldosen ein. (Journ. trop. Medicine Hygiene 32. 22—24. 15/1.)

M. Jowett, W. J. Dilling und W. Blair Bell, Bestimmung von Blei in Geweben von mit Blei behandelten Patienten und Tieren. Von den Organen mit Pb vergifteter Katzen enthalten Leber u. Lunge die weitaus größten Mengen. Bei Behandlung von tumorkranken Menschen mit Pb enthalten die Tumoren 4—10-mal soviel Pb wie die n. Gewebe in der Nachbarschaft. (Lancet 216. 126—28. 19/1. Liverpool, Medical Res. Organisation.)

Leila Charlton Knox, Bleibehandlung. Für die Behandlung von bösartigen Tumoren mit Pb werden in 6-8 Wochen Mengen von 300 bis selten 600 mg Pb verschiedener Präparate von kolloid. Pb-Phosphat zugeführt. Es treten dabei fast immer Symptome von Pb-Intoxikation, Hämatoporphyrinurie, Darmkoliken, Übelkeit, Anämie auf. Bei einzelnen Tumoren, Sarkom, Epitheliom, war bei gleichzeitiger Röntgenbestrahlung Rückgang des Tumors festzustellen. Die Sensibilität der Tumoren gegen Bestrahlung wird erhöht. Ein sieherer Dauererfolg ist nicht vorhanden. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 106-09. 12/1. New York.)

Albert Soiland, William E. Costolow und Orville N. Meland, Kombination von kolloidem Blei mit Röntgen- und Radiumbestrahlung in der Behandlung des Krebses. Weitere Beobachtungen. Die intravenöse Injektion von kolloidem Pb-Phosphat hat keinen Einfluß auf das Wachstum bösartiger Geschwülste, doch wird die Empfindlichkeit der Geschwülste gegen Bestrahlung erhöht. Der Erfolg ist in allen Fällen ein vorübergehender. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 104—06. 12/1. Los Angeles.) Meier.

J. C. Mottram, Die Kombination von Anilinfarbstoffen und Bestrahlung bei der Behandlung von Tumoren. Rattensarkomstückehen, die in Lockelsg. 3 Stdn. mit Ra bestrahlt werden oder 6 Stdn. in  $^{1}/_{80}^{0}/_{0}$  Fluoresceinnatrium ausgesetzt werden, liefern bei Einimpfung keine Tumoren. Werden beide Einww. nacheinander auf die Tumorstücke angewandt, so genügen kleinere Dosen (2½ Stdn. Ra-Behandlung + 5 Stdn.  $^{1}/_{200}^{0}/_{0}$  Fluorescein), um das Wachsen des Tumors zu verhindern. (Brit. med. Journ. 1929. I. 149—50. 26/1. London, Res. Labor. Radium Imst.) MEIER.

Alexis Carrel, Lillian E. Baker und Albert H. Ebeling, Der Einfluß gewisser reiner chemischer Substanzen auf die Vermehrung sarkomatöser Rattenfibroblasten. Nach Verdauung von reinem Casein u. Eieralbumin mit Pepsin ermöglichen die entstandenen Spaltprodd. Rattensarkomzellen in geringem Maße Wachstum. Wird diesen Prodd. Glykokoll u. Thymonucleinsäure zugesetzt, so wird das Wachstum erheblich verbessert, so daß die Zellen an mehreren Passagen in dem Medium gezüchtet werden konnten. Das Wachstum unter Zusatz von Embryonalextrakt wird jedoch nicht erreicht. (Arch. f. exp. Zellforschung 5. 125—27. 1927. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res. Sep.)

Hesse, Verfahren für die Auswahl von Substanzen zur Chemotherapie der Tuberkulose. (Vgl. auch C. 1928. II. 2663.) In vitro nehmen Tuberkelbazillen wahllos die verschiedensten Farbstoffe an. Eine Differenzierung erhält man, wenn man die Anfarbung in der Bauchhöhle der lebenden Maus vornimmt. Farbstoffe, die in solchen Verss. eine Affinität zum Tuberkelbacillus zeigen, wirken auch entwicklungshemmend im Reagensglasvers. nach WRIGHT. Von 250 geprüften Praparaten scheinen Azinfarbstoffe als Chemotherapeutica aussichtsreich. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. Nr. 6—8. 170—71. Breslau.)

Gertrud Meißner, Anfarbung, Wachstumshemmung und Bactericidie der Tuberkelbazillen durch Farbstoffe. (Vgl. vorst. Ref.) Die Einzelheiten der Anfarbungs-, Entwicklungshemmungs- u. Tierverss. werden mitgeteilt. In vitro wirkten Amethystviolett, Safranin, Methylenviolett u. Indaminblau. Bei milder Infektion des Meerschweinchens erkrankten von den behandelten Tieren 11°/0, von den Kontrollen 41°/0 an Tuberkulose. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. Nr. 6—8. 172—76. Breslau.) SCHNITZER.

Frank Fell Underhill, Toxicology or, the effects of poisons; 2nd ed. rev. Philadelphia: Blakiston 1928. (322 S.) 12°.

<sup>[</sup>russ.] F. Schirjaew, Zur Frage des Quecksilbergehalts in Blut und Harn bei gemischter Syphilistherapie mit Queckilber und Neosalvarsan. Rostow a. Don: Nordkaukasische Staatsuniversität 1928. (44 S.)

# F. Pharmazie. Desinfektion.

Pål Liptåk, Die wissenschaftlichen Bestrebungen der Zipser Apotheker in der II. Hälfte des 19. Jahrhunderts. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 378—84. 15/11. 1928.)

BERLITZER.

C. A. Rojahn, Neuere Arbeiten aus dem Gebiete der anorganischen und physikalischen Chemie (1925—1927) sowie der analytischen Chemie (1927) unter besonderer Berücksichtigung der Pharmazie. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 43—60. 23/1.)

Ludwig Kroeber, Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen. (Vgl. C. 1929. I. 1023.) Extractum Erythraeae centaurii fluidum (Tausenguldenkrautfluidextrakt). Angabe der Konstanten, Rkk., des Aussehens, Vork. u. der medizin. Verwendung der Pflanze. Enthält die Glucoside Erythrocentaurin, krystallin., geschmacklos u. Erytaurin, bitter, linksdrehend; ferner den Bitterstoff Erythramarin, der bei der Hydrolyse amorphes, harzartiges Erythrocentaurol liefert. Ferner einen lactonartigen Körper Erytauron, Cerylalkohol, Phytosterin, Stearin. Palmitinsäure, ath. Öl, Harz u. Mg-Lactat. — Extractum Verbenae officinalis fluidum (Eisenkrautfluidextrakt). Angabe der Konstanten, Vork., Rkk., Abstammung u. Verwendung. Die wss. Abkochung der Droge (1:100) bewirkt komplette Hamolyse. Enthält neben anderen Stoffen ein Glucosid Verbenalin, bitter, in Nadeln krystallisierend, l. in W. u. A. Verbenalin besitzt keine hämolyt. Eigg., bewirkt Kontraktionssteigerung der Muskulatur. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 807—09. 20/12. 1928. 70. 4—6. 3/1. München, Schwabing.)

Bela Pethes, Beiträge zur Anatomie der vegetativen Organe einiger Chenopodien. Vf. gibt einen kurzen geschichtlichen Überblick über die Verwendung der Chenopodiumarten zur Vertreibung von innerlichen Schmarotzern sowie eine Reihe von Literaturangaben über dieses Thema. Er untersuchte 6 verschiedene Chenopodiumarten u. beschreibt ausführlich ihre anatom. Eigg., die der Wurzel, des Stengels u. des Blattes. Zeichnungen nach mkr. Beobachtungen erläutern das Gesagte. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 397—406. 15/11. 1928.)

B. E. Read und C. T. Feng, Bemerkungen über indische Ephedraarten. In Nordindien kommen Ephedra intermedia, E. Gerardiana u. E. foliata (letztere in der Ebene) vor. E. intermedia enthielt durchschnittlich 1,155% Gesamtalkaloide, davon nach der Biuretprobe (FENG, Chinese Journ. Physiol. 1. 397) beurteilt 30—40% Ephedrin u. 60—70% Pseudoephedrin [in der Pflanze 0,347—0,462 bzw. 0,693—0,809%]; E. Gerardiana: 1,65—1,70% Gesamtalkaloide, davon 70—80% Ephedrin, 20—30% Pseudoephedrin [in der Pflanze 1,17—1,34 bzw. 0,335—0,505%], E. sinica: 1,315%, davon 80—85% Ephedrin u. 15—20% Pseudoephridin [in der Pflanze 1,052—1,118 bzw. 0,197 bis 0,263%] u. E. equisetina 1,754%, davon 85—90% Ephridin u. 10—15% Pseudoephridin [in der Pflanze 1,49—1,579 bzw. 0,175—0,264%]. Nach einer Diskussion der morpholog. Unterschiede der einzelnen Ephedraarten geben Vf. eine Übersichtstabelle über Länge u. Zahl der Aste, sowie Zahl u. mittlere Länge der Internodien u. deren Durchschnittsgewicht bei E. intermedia. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1189—92. Dez. 1928. Peking, Union Med. Coll.)

Miklós Janicsek, Der Alkaloidgehalt des aus Datura Stramoniumblättern gewonnenen Chlorophylls. Veranlassung zur Unters. gab die Frage, ob mit Stechapfelblättern verunreinigte andere Blätter zur Chlorophyllgewinnung verwendet werden dürften. Vf. wendete die techn. Methode der Extraktion, zuerst mit A., dann die des A.-Rückstandes mit Benzol, an. Die Löslichkeit des Atropins in diesem wurde zu 7,1% bestimmt. Um die Farbe des techn. reinen Chlorophylls beständig zu machen, werden die Blätter mit einer 1%,ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. besprengt, wobei ein unzerstörbares Cu-Salz entsteht. Es werden die Ausbeuten angegeben, die man nach dem techn. u. nach dem Laboratoriumsverf. (im Soxhlet) an Roh- u. Reinehlorophyll mit u. ohne Cu-Besprengung erhält. Es wurde der Alkaloidgeh. in den Stechapfelblättern nach der Pharmac. Helv. IV. bestimmt, ferner in den nach den obengenannten Methoden erhaltenen 8 Extrakten. In diesen geschah die Best. durch Auskochen mit sehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Neutralisieren mit BaCO<sub>3</sub>, Eindampfen eines aliquoten Teils u. Best. des Alkaloidgeh. nach Pharmac. Helv. IV. So wurde in den verschiedenen Extrakten 0,58—2,76% Alkaloid gefunden. Im letzteren Fall (Soxhletextrakt) war fast das ganze Alkaloid extrahiert worden, ja es trat sogar eine Anreicherung im A.-Extrakt gegenüber der

Konz. in der Pflanze ein, dann aber eine Konz. Verringerung im Benzolextrakt. Es eignen sich also mit Stechapfelblättern vermischte Blätter anderer Pflanzen nicht zur Herst. von Chlorophyll für die Färbung von Lebensmitteln. (Magyar gyógyszerestudományi T rsaság Értesitöje [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 5. 86—95. 15/1.) BERLITZER.

V. Zotier, Uber die Neutralisation des für therapeutische Zwecke bestimmten Wasserstoffsuperoxyds. Medizin. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird mit 0,5%, 1% u. 10% Na-Borat versetzt u. seine Zers. quantitativ verfolgt. Es zeigt sich unter anderem, daß in den ersten Tagen die Zers.-Gesehwindigkeit mit der Menge des Borats wächst, u. daß das vollständige Verschwinden des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rascher bei den Konzz. 0,5% u. 1% als bei 10% erfolgt. Bei Neutralisation des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Hilfe von Na-Bicarbonat ist innerhalb weniger Stdn. durchgehende Zers. eingetreten. — Aus den Verss. geht hervor, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg., die mit 0,5% Na-Borat versetzt sind, innerhalb einer Woche verbraucht werden müssen, solche, die mehr Borat oder Na-Bicarbonat enthalten, sofort zu verwenden sind. (Bull. Sciences pharmacol. 36. 17—20. Jan.)

Thomas Joseph Glover, New York, Krebstoxin und -antitoxin. Man bringt vom Krebs befallenes Gewebe in einen sterilen Nährboden, der aus der Mischung einer filtrierten Abkochung von Sonnenblumenkernen, isländ. u. ir. Moos unter Zusatz von  $1^1/2^0/0$  Pepton besteht u. eine  $p_H$  von 6,4—6,6 besitzt; außerdem enthält der Nährboden etwas Hormongelatine u. Glucose. Nach dem Züchten der Organismen wird aus dem Nährboden durch Filtrieren ein Krebstoxin von starker Wrkg. gewonnen. Nach Einverleiben dieses Toxins in den tier. Körper soll aus letzterem in üblicher Weise ein Krebsantitoxin erhalten werden. (E. P. 300 144 vom 6/5. 1927, ausg. 6/12. 1928.) Schü.

Eli Lilly & Co., übert. von: Jasper P. Scott, Indiapolis, Indiana, V. St. A., Gewinnung von Fruchtwasser. Man entfernt aus Fruchtwasser, das von schwangeren Säugetieren, z. B. Kühen, kurz nach dem Schlachten erhalten ist, diejenigen Fraktionen, welche in etwa 70—80% a. unl. sind, u. zweckmäßig auch solche, die in etwa 90—95% ig. A. l. sind. Der Rückstand, der also in dem weniger konz. A. l., u. dem höher konz. A. unl. ist, enthält fast sämtliche wirksamen Stoffe. (A. P. 1699 479 vom 27/4. 1928, ausg. 15/1. 1929.)

Herbert L. Johnson, Boston, Massachusetts, V. St. A., Mittel zur Behandlung von Körperverletzungen u. dgl. Das Mittel besteht aus Fruchtwasser, aus dem die schadlichen Stoffe entfernt worden sind. (A. P. 1696 958 vom 2/3. 1927, ausg. 1/1. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Deutschland, Pomaden u. dgl. Man setzt den Grundlagen für Pomaden, Zahnmittel, Desinfektionsmittel u. dgl. Lsgg. von Sulfonsauren oder deren Salzen, z. B. Butyl- oder Isobutylnaphthalinsulfosauren, zu, welche eine hohe Netzfähigkeit besitzen. (F.P. 646836 vom 13/7. 1927, ausg. 16/11. 1928. D. Prior. 14/7. 1926.)

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Ges.), Deutschland, Desinfektions-losungen. Lsgg. von Säuren, Basen oder Salzen von weniger als \(^1/\)\_{50}-n. Konz., welche für sich desinfektor. wirkungslos oder schwach wirksam sind, werden mit 0,85\(^0/\)\_0 NaCl oder aquivalenten Mengen KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> o. dgl. oder Mischungen dieser Salze u. gegebenenfalls sehr kleinen, für sich unwirksamen Mengen eigentlicher Desinfektionsmittel, wie AgNO<sub>3</sub>, versetzt. Die Mischungen wirken kräftig desinfizierend. (F. P 648 749 vom 8/12. 1927, ausg. 13/12. 1928.)

Jahresbericht der Pharmazie, hrsg. vom Deutschen Apothekerverein. Bearb. v. C. A. Rojahn unter Mitw. von S. M. v. Bruchhausen. Jg. 62. (Der ganzen Reihe Jg. 87). Bericht über 1927. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1929. (6, 432 S.) gr. 8°. nn. M. 22.—; Lw. nn. M. 24,50.

[russ.] A. Ginsberg, Kursus der pharmazeutischen Chemic. 1. Teil. (Anorgan.) Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1928. (272 S.) Rbl. 3.20.

# G. Analyse. Laboratorium.

Henry J. S. Sand, Ein Dampftrockenschrank mit abnehmbarem Unterteil. (Journ. chem. Soc., London 1929. 214. Jan. Sir John Cass Techn. Inst. London E. C. 3.) Oc.

N. Ernest Dorsey, Ringmelhoden für Messungen der Oberflächenspannung. Dio meisten in den Vereinigten Staaten nach den Ringmethoden ausgeführten Messungen der Oberflächenspannung benutzten das Tensiometer von Du Nouy (Journ. gen. Physiol.

XI. 1. 120

1 [1919]. 521; Surface Equilibria of Colloids, New York 1926, p. 23) ohnc zu beachten, daß das Instrument für jede von 2 verschiedenen Methoden gebraucht werden könnte. Wird ein Ring langsam von der Oberfläche einer Fl., die ihn benetzt, emporgehoben, so geht der entstehende Abwärtszug der Fl. durch ein ausgeprägtes Maximum. Ist der Ring nicht zu klein, so wird vor dem Abreißen ein kleinerer u. konstanter Wert erreicht. Die Oberflachenspannung kann aus beiden Werten für den Zug abgeleitet werden, aber das Verf. differiert. Die erst angeführte Methode bezeichnet Vf. als Ringablösungsmethode, da das Zugmaximum der geringste Zug ist, der genügt, um den Ring von der Fl. abzulösen. Der niedrigere u. konstante Zug entspricht der Existenz eines wahren Doppelfilms zwischen Fl. u. dem Ring, u. die darauf beruhende Methode mag Ringfilmmethode genannt werden. Es sollte bei allen kunftigen Unterss. stets genau angegeben werden, welche der beiden Methoden zur Anwendung kam, da der Wert der vorhandenen Angaben teilweise dadurch stark gemindert ist, daß man aus den Publikationen nicht feststellen kann, ob das Du Nouy-Tensiometer als Ablösungsoder als Filminstrument in Funktion getreten war. (Science 69. 187-88. 15/2. Washington [D. C.], Nat. Res. Council.) BEHRLE.

A. Schleicher, Die Fortschritte der Elektroanalyse. Zusammensassender Bericht. Besonders besprochen sind: Literatur, Form der Ndd., Vereinfachung der App. in solchen Fällen, bei denen ein bestimmtes Kathodenpotential eingehalten werden muß. (Ztschr. angew. Chem. 42. 146—48. 9/2. Aachen, Techn. Hochsch.) KLEMM.

R. Wernicke und F. Modern, Mikrowasserstoffelektrode. Beschreibung u. Abb. einer H-Elektrode für Fll.-Mengen zwischen 0,05 u. 0,4 cem. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 133—35. 18/1. Department national d'hygiène.) KRÜGER.

Andre Boivin, Mikrokohlenstoffbestimmung nach Nicloux für selbst stark verdünnte wässerige Lösungen. Kohlensäureverluste infolge von CO-Bldg. werden vermieden, wenn die wasserlösliche Substanz mit Na, SO<sub>4</sub> gel. u. im Vakuum getrocknet eine größere Oberfläche erhält. Kohlenstoffarme Fll. werden in der Kälte im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die nicht mehr als 1—2°/<sub>0</sub> W. enthalten darf, mit reichlich Natriumsulfat zur Trockne gebracht. Das trockene Gemisch wird durch quantitatives Auskratzen der Trockenschale u. Nach,,spülen" mit trocknem Natriumsulfat in die NICLOUXsche Apparatur übergeführt. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 273—76. 1/2. Straßburg i. E., Inst. f. biol. Chem.)

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

Heinrich Menzel und Walter Kretzschmar, Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls. Vff. geben eine Anordnung zur Darst. von reinem  $N_2\tilde{O}$  u. untersuchen mit diesem reinen Gas krit. die verschiedenen Methoden zur gasanalyt. Best. das  $N_2\tilde{O}$ . Es erwies sich dabei durchweg notwendig, mit Hg als Sperrfl. zu arbeiten. Die Aufspaltung in  $N_2 + O_2$  (CL. WINKLER) wurde mit einer neukonstruierten Glühpipette untersucht; sie ist mit leidlicher Genauigkeit ( $\pm 0.2$  ccm) für Gase, die maximal 10% N.O enthalten, brauchbar; bei höheren Konzz. entstehen nitrose Gase, die das Hg angreifen. Auch die Methode von HEYMANN(Diss., Dresden 1906), bei der die Rk.-Wärme einer Knallgaszündung den Zerfall des N.O auslöst, ist nur bis zu Konzz. von  $5^0/_0$  brauchbar, da sonst ebenfalls nitrose Gase auftreten. Dagegen erwies sich die Red. des  $N_2O$  mit  $H_2$  nach Bunsen bei Einhaltung der von Bunsen u. Hempel gegebenen Vorschriften sowohl in der Explosionspipette, wie in einer Pt-gefüllten Quarzeapillare bei Konzz. von 0,4—100% als brauchbar; die Genauigkeit war 0,1 ccm, was der Grenze der benutzten Apparatur überhaupt entspricht. Unbrauchbar sind dagegen: die therm. Aufspaltung in der Quarzcapillare u. die Red. mit H. in der Dietzschen Platincapillarpipette. — Die vorherige Entfernung von O. aus dem Gasgemisch mit P geht nur, wenn man Hg als Sperrfl. benutzt u. äußerst wenig W. verwendet, das schon vorher mit einem Gasgemisch gleichen N.O-Gehalts gesätt. wurde. — Für den therm. Zerfall des N<sub>2</sub>O u. die Red. mit H. werden kurze Rechnungen über die Gasgleichgewichte nach der NERNSTschen Näherungsgleichung gegeben. (Ztschr. angew. Chem. 42. 148-56. 9/2. Dresden, Techn. Hochsch.) KLEMM.

Břetislav G. Šímek, Über die Bestimmung von kleinen Mengen von Nitratstickstoff. Vf. berichtet von seinen Erfahrungen bei der Best. kleiner Mengen Nitratstickstoffs nach verschiedenen colorimetr. u. gravimetr. Methoden. Die Red.-Methoden von Deward, Ulsch u. die von Arnd haben keine befriedigenden Ergebnisse gezeitigt. Die Gladstone-Tribe-Methode ist wohl für colorimetr., aber nicht für titrimetr. Messungen verwendbar. Die Marx-Trommsdorf-Indigomethode lieferte nach einigen

unbedeutenden Änderungen die günstigsten Resultate. (Chemické Listy 22. 353 bis 357. 473—76.) GÜNTHER.

E. W. Schwartze und Raymond M. Hann, Eine vorläusige Mitteilung über den Gebrauch des Spektrophotometers bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Aluminium. (Vgl. Yoe u. Hill, C. 1928. I. 104.) Vff. bestimmten zunächst die Extinktionskoeffizienten von Aluminon(Aurintricarbonsäure)-Lsgg. bei verschiedener [H] in 2 cm Schichtdicke. Die bei Al-haltigen Lsgg. auftretende Rotfärbung erwies sich nach Entfärbung des überschüssigen Aluminons mittels Ammoncarbonat enthaltender NH<sub>3</sub>-Lsg. als zu schwach, um in einer 2 cm-Zelle gemessen werden zu können, so daß eine modifizierte Baly-Zelle verwendet wurde, die die Beobachtung einer 20 cm dicken Schicht absorbierender Lsg. gestattete. Bei Konzz. von Al zwischen <sup>25</sup>/<sub>10000</sub> u. <sup>3</sup>/<sub>100</sub> eines mg Al auf 100 ccm Lsg. wurde fast genaue Proportionalität zwischen Zunahme der Al-Konz. u. Zunahme des Wertes des Extinktionskoeffizienten festgestellt. Bei noch größeren Verdd. war dies nicht mehr so scharf der Fall. Vff. diskutieren zum Schluß einige Faktoren wie Blasenbldg. usw., die zu einer Entwertung des Verf. als quantitative Methode beitragen können. (Science 69. 167—69. 8/2. Univ. of Pittsburgh, Mellon Inst.)

H. Fesefeldt, Der spektrographische Nachweis von Beryllium. Vf. benutzt ein Bogenspektrum u. untersucht an Gemischen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·BeO — praparativ dargestellt von Haakon Haraldsen — die Empfindlichkeit des Nachweises. Bzgl. Einzelheiten betreffend Spektrographen, Platten, Kohlen usw. s. Original. — Die letzten Linien sind 3131,06; 3130,42; 2348,62 Å; namentlich die letztere ist bei Anwesenheit von 1·10<sup>-4</sup> °/<sub>0</sub> Be noch so sicher zu erkennen, daß sie auch noch bei einer Verdünnung um eine weitere Zehnerpotenz siehtbar sein würde. Verss. mit Beimengungen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> zeigen folgendes: Starker Alkalizusatz setzt die Empfindlichkeit wesentlich herab; gleichzeitiger SiO<sub>2</sub>-Zusatz gibt wieder fast die ursprüngliche Empfindlichkeit. Neben schwachem Alkalizusatz läßt sich Be leidlich nachweisen, sehr gut neben Fe. CaO setzt die Empfindlichkeit etwas herab, aber viel weniger als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 140. 254—62. Febr. Oslo.)

St. Reiner, Zur "Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen." Im Anschluß an die Veröffentlichung von O. MEYER (C. 1929. I. 1132) weist der Vf. auf einen von ihm abgeänderten App. nach Oberhoffer (Achema-Jahrbuch 1925) hin, bei dem die durch Undichtigkeit der Quarzglasschliffe entstehenden Fehler dadurch vermieden sind, daß an Stelle des Schliffapp. ein einfaches, an einer Seite zu einem dünnen Rohr ausgezogenes Quarzglasrohr verwendet wird. (Ztschr. angew. Chem. 42. 159—60. 9/2. Duisburg.)

Sunao Ato, Über die potentiometrische Tutration von Gallium. Die gravimetr. Best. von Ga ist verhaltnismäßig zeitraubend. Bei der potentiometr. Titration mit K4[Fe(CN)0]-Lsg. haben KIRSCHMAN u. RAMSAY (C. 1928. II. 590) nach Meinung des Vfs. verhaltnismäßig schwankende Werte erhalten; außerdem sind die Angaben dieser Autoren in bezug auf die Säurekonz. nicht genau genug. Vf. fand: 1. Man erhält bei 40—50° zwar etwas schnellere Einstellungen, kann aber ebensogut bei Zimmertemp. titrieren. 2. Nur bei Konzz. an HCl, die zwischen 0,05 u. 0,0025-n. sind, erhält man wirklich brauchbare Endpunkte. 3. Bei Säurekonzz. zwischen 0,05 u. 0,0028 ist das Verhaltnis Ga: Fc(CN)0 genau 1,334, entsprechend Ga4[Fc(CN)6]3; bei größeren Säurekonzz. ist der Quotient bis zu 1°/0 kleiner. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 10. 1—5. 24/1.)

Organische Substanzen.

J. F. Reith, Die Mikro-Jodbestimmung in organischen Materialien. (Vgl. C. 1929. I. 1483.) Nach einer Kritik verschiedener Verff. zur Mikrojodbest. in organ. Substanzen, gegen die Vf. verschiedene Bedenken erhebt, werden die bisher in der Praxis bewährten Destruktionsmethoden, die Veraschung nach v. Fellenberg (C. 1925. I. 1233) in offener Schale u. die Verbrennung mit 0 im Quarzrohr nach Mc Clendon (C. 1928. I. 2633) besprochen. Während die erste nach Verss. des Vfs. nicht immer gute Ergebnisse zu gewährleisten schien, erforderte die zweite Methode viel Substanz u. kostspielige App., doch wurden einwandfreie Resultate erhalten. Vf. schlägt ein neues Analysenverf. vor, das die Vorteile dieser Verbrennung mit 0 beibehält. Im Gegensatz zu der fast explosiven Verbrennung nach Mc Clendon wird bei Zimmertemp. überschussiger 0 übergeleitet, die Gase werden durch ein glühendes Pyrexrohr mit Pt-Kontaktstern nach Dennstedt abgeführt u. dann durch einige Absorptionsapp. abgesogen (App.

vgl. Original). Gelingt die Destruktion nicht ganz vollkommen, wird diese durch Glühen in Pt-Schalen vervollständigt. Zum Konzentrieren des J wird mit A. nach v. Fellenberg wiederholt extrahiert u. die Salzmasse auf dem Wasserbade eingedampft. Die endgültige Best. wird colorimetr. u. titrimetr. nach der "Azidmethode" oder "Brom-Schwefelsäuremethode" ausgeführt. In der Salzmasse anwesende Nitrite werden vorher durch Zusatz von Natriumazid zerstört. Durch die verfeinerte Endbest. des Jodids wird es ermöglicht, weniger Substanz in die Analyse zu bringen u. mit einfacherer App. auszukommen. An einigen Beleganalysen werden die Ergebnisse der Methode gezeigt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 254—62. 15/2. Utrecht, Zentrallab. für Volksgesundheit.)

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. Fyg, Über einige Carminfärbungen. Sehr gute, kräftig blaue Kernfärbungen erhält man durch Verwendung von Chromalaun als Lösungsm. von Carmin. Herst.: 6 g Chromalaun in 100 W. h. gel., 1 g Carmin zugesetzt, 15 Min. gekocht u. nach Abkühlen filtriert. Ein in ähnlicher Weise mit Kupferalaun bereitetes Carmin kann als Spezialfärbung für quergestreifte Muskeln dienen. Empfohlen wird auch eine 0,5%/oig. Carminlsg. in 5%/oig. Natriumbicarbonatlsg., die eine kräftige, rote fast reine Kernfärbung gibt. Vorbeize in 1,5%/oig. Lsg. von schwefelsaurem Eisenoxydammon dient zur spezif. Darst. von Zellgrenzen. Genaue Färbevorschriften im Original. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 45. 442—54. 1928. Thun.)

Jean Roche, Kohlenstoffbestimmung in den Filtraten des gefällten Blutes. 3 ccm Blut in 10,5 ccm dest. W. werden mit 4,5 ccm  $10^{\circ}/_{0}$ ig. Phosphorwolframsäure u. 3 ccm  $^{2}/_{3}$ -n.  $H_{2}SO_{4}$  gefällt. Nach 10 Min. wird filtriert. 10 ccm des Filtrates werden mit 0,2 g Natriumsulfat im Vakuum über Schwefelsäure in der Kälte in einer Glasschale zur Trockne gebrächt, dann quantitativ von der Schale mittels Skalpells abgekratzt u. in die NICLOUNsche Apparatur übergeführt. Fehlergrenze ca.  $1-2^{\circ}/_{0}$ . (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 278—80. 1/2. Straßburg i. E., Inst. f. biol. Chemie.) Fr.

James Percy Baumberger und John Field II., Manometrische Methode für quantitative Bestimmung von Milchsäure. Im Van-Slyke-App. wird die Milchsäure mit KMnO<sub>4</sub> unter Zusatz von MnSO<sub>4</sub> zu CO<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>·CHO oxydiert. 1 ccm Milchsäure-lsg. <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-n., 1 ccm 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-m. MnSO<sub>4</sub> u. <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-m. KMnO<sub>4</sub> bilden das Rk.-Gemisch. Nach wenigen Minuten ist die Rk. beendet. Mengen von unter 1 mg werden mit ca. 4°/<sub>0</sub> Fehler bestimmt. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 87—89. 1927. Sep. Stanford Univ., Dep. of Physiol.)

Robert Gesell, Atmungsregulierung. XX. Chinhydronelektrodengefäß, Vorstoß, Sammelrohre für Blut und Gewebsflüssigkeit für C<sub>H</sub>-Bestimmungen an kleinen Proben ohne Verlust von Kohlendioxyd. (XIX. vgl. C. 1928. II. 1583; XVIII. vgl. C. 1928. II. 1792.) Beschreibung einer verbesserten Apparatur zur schnellen C<sub>H</sub>-Best. an sehr kleinen Mengen biolog. Fll. (Amer. Journ. Physiol. 87. 1—7. 1/11. 1928. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

Casimir Funk und Henri-Rene Olivier, Die Untersuchung physiologischer Zustände und der Organ- und Drüsenlätigkeit durch die biologische Harnanalyse. I. Die Diagnose der Schwangerschaft. Die Unters. des Harns auf Vitamine u. Hormone erleichtert die Diagnose wesentlich. Bei Überfütterung mit Vitamin B wurde der vom Körper nicht adsorbierte Anteil im Urin aufgefunden. — Das von ZONDEK u. LOEWI im Harn gefundene Hormon Folliculin bildet die Grundlage zu einem von den Vff. angewandten Verf. zur Diagnose der Gravidität. Der zu untersuchende Harn wird fast bis zur Trockne eingedampft, mit viel A. aufgenommen, wieder eingedampft u. mit Ä. aufgenommen. Der äth. Rückstand wird in einer bestimmten Menge Olivenöl gel. u. weiblichen, kastrierten Ratten injiziert. Aus den Resultaten ergab sich, daß der Harn nicht gravider Frauen kein Folliculin enthält. Die Methode von ZONDEK, LOEWI, ZONDEK u. ASCHHEIM zur Diagnose der Gravidität durch Nachweis des Hormons des Hypophysenhinterlappens im Harn halten Vff. für nicht so spezif. wie den Nachweis des Folliculins. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 8. 449—53. 16/11. 1928.) L. Jos.

I. N. Orpwood Price, Die Oxydasereaktion bei der Laboratoriumsdiagnose der Gonorrhoe. Bei Anwendung der Oxydaserk, mit Dimethyl-p-phenylendiamin als Färbemittel von Bakterien geben Gonokokken u. einige Arten der Neissergruppe positive Rk., die aber von Gonokokken leicht zu trennen sind. Bakterien, wie Pneumokokken, Staphylokokken, deren Verwechslung mit Gonokokken möglich ist, geben

keine positive Oxydaserk. (Brit. med. Journ. 1929. I. 199. 2/2. London, St. Thomas Hospital.)

MEIER.

Ed. Justin-Mueller, Scharlach R, Aminoazotoluol und Acetazotoluidia als vernarbungsfördernde Mittel. Die Prüfung der epithelisierenden Wrkg. von Acetazotoluidia,  $C_0H_1(CH_3)\cdot N=N\cdot C_0H_3(CH_3)\cdot NH\cdot COCH_3$  (Azodermin Agfa) gegenüber der Wrkg. von Scharlach R Agfa u. Aminoazotoluol Agfa geschal nach folgender Methode: Eine KW-stoffhaltige Lsg. (oder Vaselin) u. Zusatz von geringen Mengen je eines der drei genannten Stoffe wird vorsichtig mit Eiweißlsg. versetzt u. stark geschüttelt. Es tritt Emulsionsbldg. ein. Die auf ein Filter gebrachten Emulsionen ergaben nach dem Trocknen an der Luft ein Häutchen, das am stärksten bei der Azoderminprobe hervortrat. Das Filtrierpapier um das Häutchen herum war bei der Scharlach R-Probe rot, bei der Aminoazotoluolprobe gelb u. bei der Azoderminprobe nur schwach rosa gefärbt. Es wird den 3 Stoffen eine peptisierende Wrkg. zugeschrieben. Infolge der stärksten Häutchenbldg. u. der weniger störenden, geringen Farbwrkg. wird dem Azodermin vor den beiden anderen Körpern der Vorzug gegeben bei der Wundvernarbung. (Journ. Pharmac, Chim. [8] 8. 441—49. 16/11. 1928.)

Karl Neumayer, Über organotherapeutische Präparate in den Arzneibüchern und ihre Untersuchungsmethode. Vf. bespricht die in verschiedene Pharmacopōen aufgenommenen organotherapeut. Präparate u. fordert für diese Drogen die Best. physikal.-chem. Konstanten, wie Trockenrückstand, Aschengeh. u. Extraktgeh. Am Beispiel der Thyreoidea zeigt Vf. die Anfertigung von Mikrotompräparaten (3 Abb., davon eine farbig) von 6—10 μ Dicke. Plasmafärbung läßt sich mit Eosin bzw. Säurefuchsin u. Pikrinsäure nach van Gieson, Kernfärbung mit einer Mischung von Weigertscher Hämatoxylinlsg. u. Hämatoxylin nach Delafield erzielen. Vf. sieht in der Histologie mit ein Hilfsmittel zur Identifizierung u. zur Erkennung von Verfälschungen mit Muskulatur usw. Mikrochem. läßt sich J in Schilddrüsensubstanz nachweisen. > 0,03 g mit 0,5—1,0 ccm frischer 50/oig. Bichromat-H₂SO4 versetzen im zylindr., ca. 3 cm hohen, 1 cm weiten Glasgefäß im W.-Bad (nur Boden heizen). Bedecken mit Deckglas, auf das Stärkekörneraufschwemmung gestrichen wurde. Makroskop. u. mkr. läßt sich die Färbung erkennen, evtl. auch zu quantitativen Schätzungen verwenden. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 27—30. 23/1. Wien, Univ.)

W. Böttger, Über die Bestimmung des Phosphorgehalts von "Phosphor solutus" nach D. A.-B. 6. Vf. berichtet über Unterss. zur Best. von P im Phosphor solutus mit einer Jodid-Jodatmischung unter Zusatz eines kleinen Säureüberschusses. Es wurde von Brennecke der P-Geh. sowohl jodometr. aus dem Verbrauch an J wie auch acidimetr. durch Titration der entstandenen Säure ermittelt u. zwar wurden in den verschiedenen Versuchsreihen neutrale Jodlsg. (Jodlsg. I.), Lsg. aus KJ + J unter Zusatz von 0,002 Äquivalente HCl auf 0,1 Äquivalent J (Jodlsg. II.) u. Lsg. aus Jodid-Jodatgemisch + Säure, von letzterer ein Überschuß von 0,002 Äquivalente (Jodlsg. III.) verwendet. Es ergab sich gute Übereinstimmung der P-Werte aus dem Laugeverbrauch, es kann also die J-Lsg. etwas freie Säure (bis zu 2,4% der J-Menge) enthalten. Die jodometr. bestimmten P-Werte lagen etwa 25% höher als die acidimetr. bestimmten. (Apoth.-Ztg. 43. 1551—53. 22/12. 1928. Leipzig.)

J. Rae, Ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung von Phenazon. Das Verf. beruht darauf, daß Phenazon mit Pikrinsäure eine Verb. bildet, die im Überschuß von Pikrinsäure unl. ist. 10 cem einer wss. 1º/oig. Phenazonlsg. werden mit 25 cem ¹/10-n. Pikrinsäure versetzt u. mit W. auf 100 cem aufgefüllt. Nach einiger Zeit wird filtriert u. in 50 cem des Filtrates die noch freie Pikrinsäure durch Titration mit ¹/10-n. NaOH bestimmt. Daraus Berechnung der an Phenazon gebundenen Pikrinsäure. 1 cem ¹/10-n. Pikrinsäure entspricht 0,0188 g Phenazon. (Pharmac. Journ. 121. 575. 15/12. 1928.)

L. JOSEPHY.

P. Andron, Die Bestimmung des Chlorals im Chloralsirup. Entgegen den Ausführungen von Francois (vgl. C. 1928. I. 1898) stellt Vf. fest, daß beim Chloralsirup die Titration nach einer Min. kein befriedigendes Resultat liefert. Der Zucker beeinflußt die Rk., Vergleichsverss. mit wss. Lsg. gaben gute Resultate. Candiszucker, gereinigte Saccharose u. Sirupus simplex wirken in dem gleichen Sinn wie Zucker. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 8. 453—55. 16/11. 1928.)

L. JOSEPHY.

Aranka Stasiak, Jodgehalt und biologische Wertigkeit verschiedener Schilddrüsenprüparate. Vf. bestimmte den Jodgeh. verschiedener Tabletten u. es ergab sich, daß der Jodgeh. auch der gleichen Menge Drüsensubstanz entsprechender Tabletten sehr verschieden war. Die wss. Schilddrüsenextrakte enthalten Jod nur in Spuren, haben also auch keine physiolog. Wirksamkeit, wie experimentell durch ihre Prüfung nach dem Huntschen Acetonitrilverf. gezeigt wurde. Es werden folgende Vorschläge gemacht: 1. Die Standardisierung der Schilddrüsenpräparate geschehe in der Praxis auf Grund ihres Jodgeh. 2. Es sollen nur solche aus Schilddrüsenpulver bereitete Tabletten oder das Pulver selbst in den Handel kommen, bei denen eine Beschriftung den Jodgeh. des Präparats in Prozenten oder in Milligrammen pro Tablette kennzeichnet. 3. Da die wss. Auszüge wirksame Substanz nur in Spuren enthalten, ist es unbegründet, sie überhaupt in Verkehr zu bringen. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 385—91. 15/11. 1928.) Berlitzer.

Gyula von Mikó, Die Reinigung des Essigüthers zur Wertbestimmung des Opiums und der Opiumpräparate. Der Zerfall des Essigüthers läßt sich dadurch vermeiden, daß man ihn über Krystallen neutralen Kaliumtartrats aufbewahrt. Ist der Zerfall eingetreten, dann schüttelt man ihn zur Reinigung u. Neutralisierung mit der gleichen Menge von Aqua Caleis, das 0,15% (Ca(OH)2 enthalt. Nach kurzem Schütteln wird das Gemisch wieder klar u. der Essigüther reagiert auf Lackmus neutral. Wie Analysen beweisen, kann der so gereinigte Essigüther ohne weiteres zur Wertbest. von Opiumpraparaten dienen. (Magyar gyógyszerésztudományi Tarsaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 392—96. 15/11. 1928.)

BERLITZER.

Jeanne Lévy, Hauptsächlichste wirksame Bestandteile und biologische Bestimmung von Digitalis. Eine Zusammenstellung der Arbeiten über Digitalis u. der verschiedenen Verff. zur biolog. Best. der Wirksamkeit von Digitalispräparaten. Vf. schlägt vor, diese Prüfungen durch Feststellung des Kumulationsvermögens zu ergänzen. (Bull. Sciences pharmacol. 36. 28—51. Jan. Paris, Univ.)

W. WOLFF.

P. Bourcet, Die Bestimmung des Pilocarpins. Da der Geh. der Jaborandiblätter an Pilocarpin trotz zufriedenstellendem Gesamtalkaloidgehalt sehr verschieden ist, schlägt Vf. vor, den Pilocarpingehalt der Blätter folgendermaßen zu bestimmen: 25 g zerriebene u. gesiebte Jaborandiblätter werden mit 200 ccm einer  $10^{9}$ /oig. Na $_{2}$ CO $_{3}$ -Lsg. versetzt u. 3 Stdn. im Soxhlet mit Bzl. extrahiert. Die k. Bzl.-Lsg. wird sofort mehrmals mit kleinen Mengen  $1^{9}$ /oig.  $H_{2}$ SO $_{4}$  durchgeschüttelt, die vereinigten wss. Schichten werden filtriert, mit NH3 gegenüber Kongo neutralisiert u. mit einer 10/0ig. wss. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. tropfenweise bis zum Eintritt einer bleibenden Rosafärbung versetzt. Darauf alkalisiert man mit NH3, extrahiert 10-mal mit Chlf. u. neutralisiert die vereinigten Chlf.-Auszüge (insgesamt 50—60 ccm) nach einer Filtration über trockenes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> genau mit HNO<sub>3</sub>. Nachdem man die Lsg. auf dem W.-Bad zur Trockne gebracht hat, extrahiert man den Rückstand mit kleinen Mengen k. Aceton, wobei das Pilocarpinnitrat zurückbleibt, welches filtriert, bei 100° getrocknet u. darauf gewogen wird; der F. liegt bei 174—175° u. darf nicht geringer als 165° sein, wenn sich eine Fabrikation von Pilocarpin aus den untersuchten Jaborandiblättern noch lohnen soll. - Laßt man obigen Bzl.-Extrakt der Alkaloide 24-48 Stdn. im Lichte stehen, so sinkt sein Alkaloidgehalt um mehr als die Hälfte, während sich gleichzeitig an den Gefaßwandungen ein Nd. bildet. Zieht man aber die Blätter mit Bzl. oder PAc. aus u. behandelt man nach Entfernung des Lösungsm. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. darauf mit Bzl., so ist keinerlei Abnahme des Pilocarpingehalts zu beobachten. (Bull. Sciences pharmacol. 36. 26-27; Ann. Falsifications 21. 23-24. Febr. Paris, Univ.)

[russ.] J. Finkelstein, Instruktion zur Ausführung der Bordet-Wassermannschen Reaktion (Zur Vereinheitlichung der Serodiagnostik der Syphilis). Moskau: Medizin. Staatsverlag 1928. (62 S.) Rbl. 0.70.

# H. Angewandte Chemie.

# I. Allgemeine chemische Technologie.

—, Gegen Saure widerstandsfähige Materialien. Es wird eine einfache Aufzählung gegeben. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 153—54. 17/2.) SALMANG. Gustav Kail, Über die Filtrierung von Luft, die industriell Verwendung finden soll.

Gustav Kail, Über die Filtrierung von Luft, die industriell Verwendung finden soll. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung der theoret. Grundlagen der Luftfiltration u. bespricht sodann die in der Praxis üblichen Anwendungsarten von Filtern. Es werden an Hand von Abb. erläutert: Streiffilter, Durchgangsfilter, Schichtfilter, bewegliche Umlauffilter, Naßfilter sowie die zugehörigen Zerstäuberdüsen u. Elektrofilter. (Photogr. Industrie 27. 31—34. 57—60. 80—82. 106—07. 30/1.)

Ant. Aleš, Die Absorption der Dümpfe flüchtiger Lösungsmittel. Zusammenfassung über die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmm. durch Kondensation, Adsorption durch feste Stoffe oder Absorption durch Fll. (Chemické Listy 23. 1—5. 10/1.) GÜNTH.

—, Ein neuer Schnelltrockenapparat. Der neue Schnelltrockenapp. besteht aus mehreren nebeneinander gereihten miteinander verbundenen Trockenkammern mit zwischengebauten Heizkammern. Oben eingebaute Windrader (sog. Turbo-Lüfter) treiben die Trockenluft, nachdem sie sich an den Heizelementen der Heizkammer erwärmt hat, in den einzelnen Trockenkammern in Schlangenlinien von links nach rechts, dann wieder von rechts nach links über die mit feuchtem Trockengut gefüllten Horden hinweg. Durch gleichzeitige Einführung von seitlicher Zwischenluft ist dafür gesorgt, daß die oberen Horden genau so schnell trocknen wie die unteren. Sehr sparsame Trocknung, geringer Dampfverbrauch, geringer Kraftbedarf sind die Vorzüge dieser Apparate, die von der Spezialfabrik für Trocknungsanlagen FRIEDR. HAAS, Lennep (Rhld.) geliefert werden. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 42. 5/2.)

Metalastic Inc., Jersey City, übert. von: Walter Rautenstrauch, Palisade (New Jersey), Packungsmaterial, insbes. für Dampfturbinen, bestehend aus 65 Teilen Cu-Pulver, 2 Teilen Flachs, 6 Teilen Asbest, 12 Teilen Talg u. 15 Teilen Graphit. Zur Geruchsverbesserung werden geringe Mengen Benzaldehyd hinzugegeben. (A. P. 1698 654 vom 11/9. 1923, ausg. 8/1. 1929.)

Metalastic Inc., Jersey City, übert. von: Walter Rautenstrauch, Palisade (New Jersey), Saurewiderstandsfähiges Pockungsmaterial. Eine M., die gegen Fruchtsäfte u. durch Gärung entstandene Säuren widerstandsfähig ist, besteht aus 75 Teilen Zinn, 4 Teilen Asbestfasern, 13 Teilen Talg u. 10 Teilen Graphit. Ein gegen HCl widerstandsfähiges Material besteht aus 73 Teilen Kupfer, 4 Teilen Asbest, 10 Teilen Fett u. 10 Teilen Graphit. Gegen HNO3 ist eine M. folgender Zus. widerstandsfähig: 55 Teile Al, 5 Teile Asbest, 10 Teile Wachs, 30 Teile Graphit. (A. P. 1 698 655 vom 26/7. 1924, ausg. 8/1. 1929.)

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt. Ges., Frankfurt a. M., Wechselwirkung zwischen Gasen und darin fein verteilten Stoffen. (F. P. 648 525 vom 8/2. 1928, ausg. 11/12. 1928. D. Prior. 9/2. 1927. — C. 1928. I. 2525.) KAUSCH.

Travers-Lewis Process Corp., Columbus, Ohio. Reinigen von Flüssigkeiten. Man entfernt die Kolloide, indem man die Konz. der OH-Ionen der zu reinigenden Ft. derart hält, daß jedes Kolloid eine negative Ladung erhält. Dann fügt man eine Substanz zu, die einen Elektrolyten bildet, um die Ladungen der Kolloide zu neutralisieren. Belg. P. 350 882 vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928.) KAUSCH.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: B. L. Newkirk, Schenectady, N. Y., Reinigen von Flüssigkeiten. Um aus einer Fl. kleine Teilehen, die durch die Fl. nicht benetzt geworden sind, abzuscheiden, laßt man sie durch eine Schicht kleiner Körper (Stahlkugeln), die von der Fl. nicht benetzt werden, hindurchströmen. Man trennt z. B. kleine Stahl- oder Fe-Teilehen vom Hg, das in einem Hg-Dampfkraftsystem Verwendung gefunden hatte. (E. P. 302 319 vom 14/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 14/12. 1927.)

Woodall-Duckham (1920) Ltd., übert. von: Reginald Frank Krall, London, Apparat zum Trennen fester Stoffe von Flüssigkeiten. Gegen die Oberfläche eines nach unten kon. erweiterten, sieh um eine vertikale Achse drehenden Siebes wird das zu trocknende Gut geschleudert. Durch einen an Hand von Zeichnungen erläuterten Verschluß wird erreicht, daß das abgeschleuderte W. nicht mehr an das Trockengut gelangen kann. (A. P. 1695 193 vom 24/4. 1926, ausg. 11/12. 1928. E. Prior. 28/8. 1925.)

Niels Breinholt Bach, Iloilo, Philippinen, Abscheidung von suspendierten Stoffen aus heißen bzw. stark dampfenden Flüssigkeiten. Die Fl.-Oberfläche wird durch darauf schwimmende, nicht aus der Fl. stammende feste oder fl. Stoffe, z. B. durch Öl, Holz, Kork, Fett u. dgl., derart abgeschlossen, daß eine weitere Verdampfung u. dadurch bewirkte Strömung in der Fl. verhindert wird. (Holl. P. 18 838 vom 29/6. 1926, ausg. 15/10. 1928.)

Anton Seiberl, Wien, Einrichtung an mit Filtertüchern ausgestatteten Filteranlagen zum Reinigen der Filtertücher. In der Nähe der mit den Tüchern bespannten Flächen sind Luftverdränger angeordnet, die bei ihrer Bewegung infolge des vor ihnen auftretenden Luftüberdrückes u. des hinter ihnen entstehenden Luftunterdrückes die

Filtertücher abwechselnd aus dem Bewegungsraum des Verdrängers wegdrücken u.

in sie hineinsaugen. (Schwz. P. 127 770 vom 26/4. 1927, ausg. 17/9. 1928.) KAUSCH.

American Kreuger & Toll Corp., New York, übert. von: Alfred M. Goodloe,
Bradford, Pennsylvan., Filtriermaterial für Luft und Gase, bestehend aus Bündeln
dünner Metallbänder oder Drähte, Asbestfäden usw., die mit einer mehr oder weniger
Klebkraft aufweisenden Fl. (Viscosine) überzogen sind. (A. P. 1 700 126 vom 17/6. 1926, ausg. 29/1. 1929.) KAUSCH.

F. L. Wilder, E. Morris, E. Schiff und E. S. King, London, Trennen von Gasen. Man führt das zu trennende Gasgemisch in eine herabströmende Säule eines Lösungsm. ein u. leitet dieses dann in eine Kammer, wo das ungel. Gas abgetrennt wird. Die das gel. Gas enthaltende Fl. kann man in einem Niederdruckbehälter aufsteigen lassen, wo das Gas ausgetrieben wird. (E. P. 302 386 vom 15/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.)

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procedes G. Claude, Paris, Wiederverdampfung verflüssigter Gase. Die verflüssigten Gase bringt man unter Atmosphärendruck in einen Behälter u. von da mittels einer Pumpe in einen Verdampfer, worin die Gase unter Druck verdampfen. (E. P. 302 681 vom 30/11. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 20/12. 1927.) KAUSCH.

Dryice Corp. of America, New York, Festmachen von Kohlendioxyd. Man vermindert den Druck der komprimierten fl. CO2. Die Fl. wird unter ihre Gleichgewichtstemp. bei dem herrschenden Druck gekuhlt. (E. P. 302 070 vom 17/1. 1928, ausg. 3/1. 1929.) KAUSCH.

W. Hessling, Genf, Festmachen von Kohlendioxyd. Man läßt komprimierte fl. CO2, die durch äußere Kühlung mittels eines zirkulierenden Mittels gekühlt ist, expandieren. (E. P. 302 359 vom 12/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 15/12. 1927. KAUSCH.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt.-Ges., Magdeburg, Brikettieren von Salzen gemäß D. R. P. 469822, dad. gek., daß zur Behandlung des Salzes vor dem Pressen an Stelle des überhitzten Wasserdampfes gesätt. Wasserdampf verwendet wird. (D. R. P. 470 183 Kl. 12c vom 14/11. 1924, ausg. 7/1. 1929. Zus. zu D. R. P. 469 822; C. 1929. I. 1386.) KAUSCH.

J. Gonze, Charleroi, und J. Gerin, Wasme, Unmittelbare Fraktionverung der Destillationsprodukte beim Verlassen der Öfen mit überhitztem Wasserdampf. (Belg. P.

350 914 vom 28/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928.)

KAUSCH.
G. F. Lathrop und John J. Dodge, übert. von: Seth L. Bright, Detroit, Mich. Kühlen von Flüssigkeiten. Man leitet die zu kühlende Fl. über eine Fläche, die zunächst mit W. u. sodann mit einer k. Sole gekühlt worden ist. (A. P. 1700 430 vom 20/8. 1927. ausg. 29/1. 1929.) KAUSCH.

Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag, Stockholm, Kontinuierlich arbeitender Absorptionskälteapparat. (D. R. P. 471 475 Kl. 17a vom 1/8. 1926, ausg. 13/2. 1929.) KAUSCH.

Maschinenfabrik Eßlingen, Eßlingen (Erfinder: Fritz Oldenburg, Stuttgart-Berg), Kälteerzeugungsmaschine. (D. R. P. 471 625 Kl. 17a vom 4/12. 1926, ausg. 14/2. 1929.) KAUSCH.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: Alan E. Flowers, Poughkeepsie, N. Y., Apparat zum Behandeln von Flüssigkeiten bei chem. Verf. oder Adsorptionsrkk. Der App. ist so eingerichtet, daß die Fl. unter kontinuierlichem Fließen sich mit dem anderen Stoff mischt, u. weist Vorr. auf, die die Trennung fördern, die Gemische in dunne Schichten zerlegen usw. (A. P. 1 701 068 vom 22/6, 1926, ausg. 5/2, 1929.) KA.

Assoc. of British Chemical Manufacturers. British Chemicals: their manufactures and uses. Official directory. London: Benn 1929. (320 S.) 80. 10 s. 6 d. net.

W. R. Woolrich, Handbook of refrigerating engineering. New York: Van Nostrand 1929. (328 S.) 160. flex. fab. \$4 .-.

## III. Elektrotechnik.

G. Aschermann, Elektrische Leuchtröhren. Wesen des Leuchtvorganges, Herst. u. Betrieb der Leuchtröhren, Verwendung von Edelgasen, insbesondere Neon, zu ihrer Füllung, Erzeugung des verschiedenfarbigen Leuchtens, prakt. Verwendung für Reklame u. Signalzwecke. (Glas u. Apparat 9. 223-24. 233-35. 2/12. 1928. Berlin.) ROLL.

Siemens-Elektrowarme-Ges. m. b. H., Sornewitz, Elektrischer Salzbadofen. Der Ofen besteht aus 2 ineinandergestellten Isoliertiegeln, von denen der innere mit seinem umgebogenen Rand auf dem äußeren aufliegt. Den Zwischenraum zwischen den Tiegeln nimmt das als Heizkörper dienende Salzbad ein, u. der Querschnitt dieses Zwischenraumes wird so gewählt, daß das Salzbad einen so hohen elektr. Widerstand besitzt, daß es an einen Strom von üblicher Spannung (ohne Umformer) angeschlossen werden kann. (Oe. P. 111 537 vom 21/5. 1926, ausg. 10/12. 1928. D. Prior. 23/5. 1925.) KUHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: Franz Skaupy, Berlin, Einkrystallige Metalloxyde o. dgl. Die auf Einzelkrystalle zu verarbeitenden Metalloxyde o. dgl., z. B. Th.O., wurden in gepulvertem u. gepreßtem oder geschmolzenem Zustande mit einem metall. Gehäuse umgeben, z. B. in ein aus Cu, Ni, Fe oder W bestehendes Rohr gegossen, bei nahe ihrem F. liegenden Tempp. zu Draht verarbeitet u. auf Weißglut erhitzt. Die Erzeugnisse werden als Glühfaden verwendet. (A. P. 1701 342 vom 20/4. 1925, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 3/5. 1924.)

C. H. F. Müller, Hamburg, Einschmelzverbindung von oxydierbarem Metall und Glas. Die Einschmelzstelle wird mit einem dünnen Überzug von Al versehen. Zweckmäßig verwendet man einen Aluminiumlack, dessen Bindemittel beim Erhitzen der Einschmelzstelle verbrennt. (Oe. P. 111 468 vom 14/10. 1926, ausg. 26/11. 1928. D. Prior. 30/1. 1926.) KUHLING.

Bernhard Erber, Wien, Glühlampe. Auf einem glasernen Trager ist ein dünner, aus dem Oxyde einer seltenen Erde bestehender Stab angeordnet, welcher von einem schraubenförmig gewundenen, z. B. aus W bestehenden Heizdraht umgeben ist.

(Oe. P. 111 964 vom 28/8. 1926, ausg. 10/1. 1929.)

KÜHLING.

Bernhard Erber, Wien, Glühlampen. Die Lampen enthalten einen Glühfaden aus Tantalcarbid oder dem Carbid eines anderen Metalles der Tantalgruppe. Um

die Zers. des Carbids in der Glühhitze zu vermeiden, wird der Hohlraum der Lampe mit einem oder mehreren, gegen das Carbid inerten, besonders stickstofffreien Gase, z. B. Ar, oder Dampfen kohlenstoffhaltiger Verbb., z. B. Bzl., C2H2, C2H4, C10H8 o. dgl. oder beiden gefüllt. (Oe. PP. 111 965 u. 111 966 vom 9/3. 1927, ausg. 10/1. 1929.) KÜ.

Johannes Hendrikus Bernardus Aloysius Holtus und Johannes Antonius Kloks, Arnhem, Holland, Gasgefüllte Glühlampen. Die Lampen sind mit Edelgas, z. B. Ar, gefüllt, welchem etwas P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beigemischt ist. Die Fullgasmischung wird dar-

gestellt durch Durchleiten von Gemengen von Ar u. O<sub>2</sub> oder Ar, O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> durch geschmolzenen P. (Oe. P. 111 460 vom 4/5. 1926, ausg. 26/11. 1928.) KÜHLING.

Sendlinger Optische Glaswerke G. b. b. H., Berlin, Röntgenröhre. Die aus dünnem Hochvakuumglas bestchendliche Rontgenröhre ist von einer erheblich dickeren Schicht aus gegebenenfalls gefärbten Überfangglas umgeben, welche eine Ausgraphie (Februare) Aussparung (Fenster) zum Austritt der Röntgenstrahlen enthält. (Holl. P. 18611 vom 23/7. 1925, ausg. 15/9. 1928. D. Prior. 31/7. 1924.) KUHLING.

Siemens & Halske Akt. Ges., Berlin, Glühkathoden. Die Kathoden bestehen aus einem Tragermetall, z. B. W, auf dem ein Belag von Hf durch Aufschmelzen eines Doppelfluorides des Hf u. seine elektrolyt. Zers. erzeugt worden ist. (Holl. P. 18773 vom 31/7. 1925, ausg. 15/10. 1928. D. Prior. 5/8. 1924.) KUHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Elektroden für Entladungsrohren. Die Elektroden enthalten eine zusammenhangende Chromeisenschicht, welche mit einem Rand zum Einschmelzen der Elektroden in das Glas der Entladungsröhren versehen u. so ausgebildet ist, daß sie nach dem Einschmelzen das Innere der Röhre von der Luft abschließt. (Oe. P. 111 351 vom 25/4. 1923, ausg. 26/11. 1928. KUHLING. Holl. Prior. 13/6. 1922.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Entladungsröhre mit Glühkathode zum doppelphasigen Gleichrichten von Wechselstrom. Die Röhren sind mit Edelgas unter einem Druck von 0,5-5 mm gefüllt u. besitzen Anoden, welche wenigstens an der Oberfläche aus Kohle bestehen. (Schwz. P. 128 078 vom 12/7. 1927, ausg. 1/10. 1928. Holl. Prior. 9/10. 1926.)

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., Antikathoden für Rontgenröhren. Zur Herst. der Antikathoden dienen reines zusammenhangendes U oder Th oder Legierungen dieser Metalle, welche durch allmähliches Erhitzen dieser Metalle oder Mischungen ihrer Salze mit Reduktionsmitteln in Pulverform im hohen Vakuum erhalten werden. (Oe. P. 111 386 vom 21/12. 1921, ausg. 26/11. 1928. A. Prior. KUHLING. 21/12. 1920.)

C. H. F. Müller Akt.-Ges., Hamburg; Kathodenstrahlenröhre. Bei mit Lenardfenster ausgerüsteten Kathodenstrahlenröhren wird das Fenster durch einen dünnen Flüssigkeitsstrahl gekühlt. Als Kühlfl. kann außer W. z. B. CCl<sub>4</sub> dienen. (Oe. P. 111 958 vom 22/12. 1927, ausg. 10/1. 1929. D. Prior. 23/12. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Brake & Saxby Signal Co. Ltd., London, Elektroden für Wechselstromgleichrichter. Kupferscheiben oder Scheiben von Kupferlegierungen werden unter Bedingungen erhitzt, unter denen eine ihrer Oberflächen schwächer oxydiert, die andre mit zwei übereinanderliegenden stärkeren Schichten von Cu<sub>2</sub>O u. CuO bedeckt wird. Die Oxydschichten werden von der erstgenannten Oberfläche völlig entfernt, während die übrigen Oberflächen nur vom CuO befreit wurden. Die Entfernung des bzw. der Oxyde geschieht durch ehem. Mittel, z. B. Alkalicyanidlsgg. (Oe. P. 111 794 vom 4/8. 1927, ausg. 27/12. 1928. A. Prior. 26/8. 1926.)

Westinghouse Brake & Saxby Signal Co. Ltd., London, Metallelektroden von Gleichrichtern. Zwecks Erzeugung genügend festhaftender Oxydulschichten werden Kupferplatten in Luft oder O<sub>2</sub> auf etwa 1015° erhitzt, dann allmählich auf etwa 600° abgekühlt u. dann abgeschreckt. Man kann auch unmittelbar nach dem Erhitzen auf 1015° absehrecken, das Erhitzen wird dann aber zweckmäßig mehrfach wiederholt unter jedesmaligem Entfernen des oberflächlich gebildeten CuO. (Oe. PP. 111 458 vom 5/2. 1926, u. 111 459 vom 10/3. 1926, ausg. 26/11. 1928.)

### V. Anorganische Industrie.

Walter Qvist, Die Schwefelsäure als Zentralsubstanz in der chemischen Industrie. Ein Vortrag. (Finska Kemistsamfundets Medd. 37. 118—25. 1928.) W. WOLFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Wasserstoffsuperoxyd durch kathodische Reduktion von Sauerstoff. Man elektrolysiert übersätt. Lsgg. von O, wodurch die Ausbeute beträchtlich erhöht wird u. auch mit einem Vielfachen der bisher möglichen Stromdichte gearbeitet werden kann. Z. B. wird 1% in einem Druckgefäß bei 25 at mit O gesätt. u. nach Ablassen des Druckes mit einer Kathode aus amalgamiertem Gold u. einer Anode aus Platin elektrolysiert: Stromdichte bis 4 Amp./qdm (gegenüber 0,2 Amp. bei den bekannten Verff.). In den ersten Minuten bildet sieh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit mehr als 90% Stromausbeute. Durch Wiederholung der Übersättigung u. Elektrolyse kann man zu einer 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. mit einer Gesamtstromausbeute von 80% gelangen. (Schwz. P. 128 224 vom 14/7. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 16/7. 1926.)

Raymond F. Bacon, Brouxville, N. Y.. Schwefelwasserstoff. Man laßt H<sub>2</sub> mit geschmolzenem S unter Druck reagieren. (A. P. 1700 578 vom 5/5. 1927, ausg. 29/1. 1929.)

KAUSCII.

Vincent A. Lapenta, Indianapolis, Indiana, Adsorption von Salzsäure. In einem Autoklaven wird eine Agar-Agarabkochung unter Dampfdruck gesetzt, w. filtriert u. HCl zugesetzt, dann wird das Ganze mit gereinigter Kieselerde, die Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthält, gemischt, getrocknet u. pulverisiert. (A. P. 1 699 596 vom 17/8. 1927, ausg. 22/1. 1929.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Ammoniaksynthese. Die Abgase von der zersetzenden Hydrierung kohlenstoffhaltiger Materialien werden von ihrem KW-stoffgehalt befreit, indem man ihn in H<sub>2</sub> tiberführt, u. dann bei der NH<sub>3</sub>-Synthese verwendet. (E. P. 302 620 vom 17/9. 1927, ausg. 17/1. 1929.) KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, V. St. A., übert. von: Frederick W. de Jahn, New York, Ammoniaksynthese. Das katalysierte Gasgemisch wird durch eine Anzahl Wärmeaustauscher einer Vorr. zugeführt, in welcher das entstandene NH3 in fl. Zustand abgeleitet wird. Die unveränderten Anteile des Gasgemisches werden durch die gleichen Wärmeaustauscher im Kreislauf zum Kontaktraum u. von da zu der Abscheidungsvorr. für fl. NH3 zurückgeführt. An einer halbwegs zwischen Kontaktraum u. Ammoniakabscheider gelegenen Stelle wird Frischgas zugeführt. Der Arbeitsdruck beträgt etwa 100 at. (A. P. 1701478 vom 18/2.1926 ausg. 4/2.1929.)

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Aktive Kohle. Man erhitzt feinporige vegetabil. Stoffe, wie Kakaonußschalen o. dgl., die in kleine Stücken zerbrochen worden sind, mit einer konz. Lsg. von ZnCl<sub>2</sub>, wobei

das Gewicht des ZuCl<sub>2</sub> geringer als das der vegetabil. Stoffe ist. (E. P. 302 774 vom 1/11. 1927, ausg. 17/1. 1929.)

Franz Gülker, Deutschland, Wasserstoff. CO wird in Ggw. von CO<sub>2</sub> absorbierenden Stoffen mit Wasserdampf, der teilweise durch Luft oder O<sub>2</sub> ersetzt werden kann, katalyt. behandelt. (F. P. 647 257 vom 20/7. 1927, ausg. 22/11. 1928. D. Prior. 30/7., 16/10. u. 13/12. 1926.)

KAUSCH.

Burnham Chemical Co., übert. von: George B. Burnham, Reno, Nevada, Kochsalz aus solches u. andere Salze enthaltenden Solen. Man übersättigt die Lsg., indem man sie durch NaCl-Krystalle derart fließen läßt, daß die letzteren darin in Suspension gehalten werden. (A. P. 1701 295 vom 16/11. 1925, ausg. 5/2. 1929.) KA.

Franz Menter, Hallein, Konstanterhaltung des Jodgehaltes von Vollsalz (NaCl + KJ) oder anderen Gemischen von Kochsalz mit Jodiden. Man setzt dem Salzgemisch (NaCl + KJ)  $MgCO_3$  hinzu. Der Zusatz von  $MgCO_3$  ist auch für Badesalze, welche Jodsalze enthalten, von Vorteil. (Oe. P. 112 104 vom 4/12. 1923, ausg. 25/1. 1929.) SCHÜTZ. Federal Phosphorus Co., Birmingham, Alabama, übert. von: Charles F. Booth

Federal Phosphorus Co., Birmingham, Alabama, übert. von: Charles F. Booth und Arthur B. Gerber, Anniston, Alabama, Neutrales Natriumphosphat. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, das kein freies Alkali enthält, gewinnt man durch Versetzen einer im wesentlichen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> freien Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg. mit NaOH, bis die Lsg. ein Verhältnis der Phenolphthaleintitration zur Methylorangetitration wie 0,432:0,451 aufweist. (A. P. 1700 972 vom 19/7. 1924, ausg. 5/2. 1929.)

Federal Phosphorous Co., Birmingham, Alabama, übert. von: Charles F. Booth und Arthur B. Gerber, Anniston, Alabama, Trinatriumphosphat, das kein freies Alkali enthält. (A. P. 1700 973 vom 19/7. 1924, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, übert. von: Jean Altwegg und Anne-Marie Dutel, Lyon, Calciumarsenit. Man formt ein trockenes Gemisch von CaO u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. läßt einen Strom von trockenem Dampf darüber hinweg strömen. (A. P. 1700 756 vom 29/1. 1927, ausg. 5/2. 1929. F. Prior. 29/7. 1926.) KAUSCH.

N. V. Elektrochemische Industrie, Roermond, Holland, Halogenide. Man erhält anorgan. Halogenide durch Behandeln von Gemischen von Oxyden oder sauerstoffhaltigen Verbb. mit Kohle u. mit freien Halogenen bei 200—1000°. Z. B. erhitzt man ein Kohle-Calciumphosphatgemisch mit Cl<sub>2</sub> bei 600°, um PCl<sub>5</sub> u. CaCl<sub>2</sub> zu erhalten. (E. P. 302 927 vom 21/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 22/12. 1927.) KA.

J. A. Well, Manchester, H. Rawlinson, Liverpool, und Imperial Chemical Industries Ltd., Westminster, Ammoniumvanadat und Vanadiumpentoxyd. Man löst zwecks Reinigung Ammoniumvanadat in W. annähernd bis zur Sättigung; entfernt die ungel. Verunreinigungen u. fällt das Vanadat durch ein NH<sub>4</sub>-Salz (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), das nicht reduzierende gasige Prodd. bei der therm. Zers. ergibt. Der Nd. wird nach dem Waschen mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> durch Erhitzen zers., gegebenenfalls nach Einverleibung von Trägern, so daß ein Katalysator (Vd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) entsteht. (E. P. 302 129 vom 3/7. 1928, ausg. 3/1. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Chromoxyd. Man läßt ein Chromat oder Dichromat mit rotem P in Mengen, die nicht zur Bldg. von erheblichen Mengen von Cr-Phosphaten genügen (z. B. 3 Moll.: 2 Moll.), reagieren unter Entzünden des P an der Oberfläche des Gemisches oder Erhitzen des Gemisches auf 300° u. folgende Verbrennung. Die resultierende M. wird ausgewaschen. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bleibt als Rückstand. Man kann dem Gemisch ein Reduktionsmittel (C oder S) zusetzen. (E. P. 302 178 vom 10/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 10/12. 1927.) KAUSCH. Metallges. Akt. Ges. (vormals: Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.

Metallges. Akt.-Ges. (vormals: Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges.), Frankfurt a. M., Zinksalzlösungen. Man behandelt rohe ZnO-haltige Stoffe mit so viel Säure, daß ein örtlicher Überschuß an Säure in Hinsicht auf den ZnO-Gehalt vermieden wird, wodurch das Eintreten von Verunreinigungen in die Zn-Salzlsg. herabgesetzt wird. (E. P. 302 924 vom 20/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 23/12. 1927.)

A. Rosenheim, Berlin-Charlottenburg, Basenaustauscher. Glaukonit oder künstliche Aluminiumsilicate werden stabilisiert u. in ihrer Basenaustauschfähigkeit erhöht durch Behandeln bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. u. n. oder reduziertem Druck mit sauer reagierenden wss. Salzen von Metallen, von denen wenigstens eines 2-wertig ist, u. dann mit neutralen Alkalisalzen (NaCl). Man verwendet zu der ersten Stufe Salze des Fe, Mn, Al, Cr, Zn, Zr, Ni, Cu, Sn u. Ti. Zwischen beide Stufen kann eine Behandlung mit wss. Lsgg. alkal. reagierender Alkalisalze (Alkalisilicate) eingeschaltet

werden. (E. P. 302 690 vom 19/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 20/12. KAUSCH.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: Alphons O. Jaeger und Johann A. Bertsch, St. Louis, Miss., Zeolithe. Man läßt l. Silicate mit 4-wertigen Vd-Verbb. (Vd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) unter Aufrechterhaltung einer alkal. Rk. (gegen Lackmus) zur Rk. kommen. (A. P. 1701075 vom 27/2. 1926, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH.

H. Pécheux, Les Acides chlorhydrique, azotique, sulfurique (sulfate de sodium et cau régale) et les chlorures décolorants (eau de Javel, cau de Labarraque, chlorure de chaux). Paris: J.-B. Baillière et fils 1928. (96 S.) 16°. Encyclopédie technologique et commerciale. IV. La Grande industrie chimique. 12.

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

Berdel, Roerstrand-Feldspat und Forshammar-Feldspat. Beschreibung der beiden ausgezeichneten schwed. Vork. Man sollte mehr reinen Albit verbrauchen, weil er um 1-2 Kegel früher schmilzt. (Keram. Rdsch. 37. 87-92. 7/2. Bunzlau.) SALMANG.

R. Weinig und E. Zschimmer, Über den gesetzmäßigen Verlauf des mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 25 und 150° im technischen Feld des SiOg-B2O3-Na2O-Systems. Tragt man den Na2O- u. B2O3-Geh. dieses Systems in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein u. senkrecht zu dieser Ebene in jedem Punkte den Ausdehnungskoeffizienten, so stellt die erhaltene α-Flache eine Zylinderflache n-ten Grades dar, die sich durch eine Gleichung darstellen läßt. (Sprechsaal 62. 93. 7/2. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

SALMANG.

W. Slotte, Die Gießtechnik in der keramischen Industrie. Ein Vortrag. (Finska Kemistsamfundets Medd. 37. 88—94. 1928.)

W. WOLFF.

Marc Larcheveque, Über das Gießen keramischer Massen und verschiedene interessante Anwendungen dieser Verformungsart. Vf. bespricht das keram. Gießverf., bringt dann in vielen Zeichnungen u. Beschreibungen Schnitte von Gießformen für komplizierte keram. Gegenstände. Es folgt Beschreibung von Gießverff. unter Druck u. Vakuum. (Céramique 31. 261-71. 32. 21-26. Vierzon, Ecole Nationale Professionelle.)

W. Fischer, Emailtechnik und Emailwissenschaft im Jahre 1928. (Keram. Rdsch. 37. 92—93. 7/2.)

SALMANG.

Heinrich Kirst, Feldspat in der Emaille. Besprechung der Sorten u. der Notwendigkeit der Unters. (Glashütte 59. 57—58. 74—75. 28/1.)

SALMANG.

Roy E. Swain, Formqußglas. Prakt. Beobachtungen über den Gebrauch von Gußformen. Es werden viele Fehler bei der Herst. solcher Formen an Hand von

Zeichnungen erörtert. (Glass Ind. 10. 25—28. Febr.)

Benj. Frosterus, Über keramische Massen. Vf. gibt im Rahmen eines Vortrages einen Überblick über einige Grundregeln zur Behandlung u. Bearbeitung keram. Rohmassen. (Finska Kemistsamfundets Medd. 37. 95—117. 1928.) W. Wolff.

Poulle, Über den Gebrauch feuerfester Stoffe in Öfen mit Kohlenstaubfeuerung. (Ceramique 32. 11—13. Jan.)

SALMANG.

F. Niebling, Siliciumcarbid als feuerfestes Material. SiC hat etwa 10-mal so große Harte u. Warmeleitfähigkeit als Schamotte. Die Steine werden unter Luftabschluß bei SK. 13 gebrannt, die Erweichung ist bei 1765-1860° zu Ende, F. bei 1825-1980°. (Tonind.-Ztg. 53. 227-28. 11/2.) SALMANG.

Hasch und Moritz, Guβbeton. Bei einem Mischungsverhaltnis von 1:6 zeigte eine W.-Zunahme von 20/0 bereits eine Festigkeitsabnahme von 51 kg. Elastizitat, W.-Dichtigkeit, Entmischung, Porositat werden durch hohen W.-Zusatz ungünstig beeinflußt. Der W.-Zusatz sollte deshalb auch bei Gußbeton möglichst niedrig gehalten werden. (Tonind.-Ztg. 53. 274-75. 18/2.)

Gg. Fredl, Schlacke als Betonzuschlag. Salzhaltige Schlacke ist unbrauchbar. Durch Wintern laßt sich das Salz am besten entfernen. Es werden Beispiele für die Wrkg. der Salze aus der Baupraxis gebracht. (Zement 18. 203-05. 14/2.) SALMANG.

Leopold Jesser, Beziehungen der Veranderungen der Mörtel durch Austrocknung und Wiederwässerung zu den gleichartigen Reaktionen der krystallisierten Zeolithe. Das Silicatraumgitter u. der W.-Geh. von Heulandit erleiden bei Erhitzungen bis 200° nur reversible Veränderungen. Oberhalb dieser Temp. stellen sich Gleichgewichte ein, die nicht mehr reversibel sind. Vf. konnte dasselbe bei den Mörteln nachweisen.

Das Gelskelett entsteht durch Vereinigung der gesamten entladenen Teilchen. Die Nacherhartung ist auf den Umbau der unvollstandig peptisierten Aufbaubestandteile dieses Skeletts durch weitere Peptisation u. Koagulation zurückzuführen. Die W.-Bindung in Zeolithen u. Mörteln dürfte ident. sein. (Zement 18. 158—65. 7/2.) SALM.

S. H. Ingberg und H. D. Foster, Feuerfestigkeit von Belastung tragenden hohlen Mauerziegeln. 3 Serien von Feuerproben wurden durchgeführt. Die erste wurde bei Wandteilen von 1 Fuß Breite u. 6 Fuß Höhe angewandt. Das Feuer ließ man, während die Ziegel unter Belastung waren, auf einer Seite wirken. Man wollte damit vor allem bestimmen, wie das Feuer den einzelnen Ziegel angreift. Dies schwankte mit der Tonart, Brennhärte u. den Abmessungen der Ziegel. Die 2-Versuchsserie wurde mit Wandteilen von 4 Fuß Breite u. 4 Fuß Höhe ausgeführt. Auch hier wirkte das Feuer nur von einer Seite ein, dabei wurde die Wrkg. der Änderungen in den Abmessungen der einzelnen Bauteile bei den Bestandteilen u. bei der Tonherst. untersucht. Ein Zusatz bis zu 2% von gemahlenem gebranntem Lehm zu dem rohen Lehm war ohne Einfluß, aber höhere Anteile vergrößerten den Feuerschaden, scheinbar wegen der anfanglichen Schwindungssprünge, die von den gebrannten Lehmteilchen ausgehen. Zusatz bis zu 15 Vol.-0/0 Sagespane zu dem Rohton verminderte die Neigung zur Sprungbildung im Feuer ohne die n. Festigkeit des Ziegels stark zu vermindern. Feineres Mahlen u. erhöhtes Kneten des rohen Lehms vergrößerte die Festigkeit der Ziegel u. damit auch ihre Belastungsmöglichkeit im Feuer. Von den Abänderungen in den Abmessungen der Einheiten bewährte sich eine mit doppelter Ummantelung für alle Ziegel mit Ausnahme der sehr dichten, in dem die Sprünge auf der äußersten dünnen Schicht lokalisiert blieben. Erhöhte Stärke der Ümmantelung verminderte ebenfalls die Wrkgg. des Feuers ebenso wie Einfassungen von 1/4 in. Radius an den Verbb. von Ummantelung u. Rippen. Die 3. Untersuchungsserie bestand aus 167 langeren Feuerproben u. 4 Feueru. W.-Unterss. typ. Mauerkonstruktionen, 71 davon wurden mit Wänden von 10 bis 11 Fuß Höhe u. 8-16 Fuß Breite ausgeführt. Die Dicke schwankte zwischen 8 u. 16 Zoll u. Stuck, Gips u. Verblendung wurden bei einigen Mauern in Anwendung gebracht. Die Wände wurden einer konstanten Belastung von 70—120 lbs/sq. in. während der Feuerprobe unterworfen oder auch nicht belastet. Die Ergebnisse sind in Zeitdauern des Feuerwiderstandes angegeben, die dadurch erhalten wurden, daß die belastete Wand eine Zeitlang dem Feuer standhielt u. der Temperaturanstieg an der nicht ausgesetzten Seite 139° nicht überschritt oder an irgendeinem Punkt 180,6° maximal nicht übertraf. Dabei dürfen keine Sprünge u. Öffnungen vorhanden sein, die so groß sind, daß Flammen durchschlagen. Die Schlußzusammenstellung der Untersuchungsergebnisse ist in 3 Klassen entsprechend dem Bau der Ziegel durchgeführt. Die Zeitdauer des Feuerwiderstandes wird in jeder Klasse für 8,12 u. 16 Zoll Wande gegeben, wobci die Werte mit der Dicke u. dem Bau von 13/4 bis 11 Stdn. für nicht gestuckte Wande u. von 4—15 Stdn. für auf beiden Seiten gestuckte Wande schwanken. Ebenso werden die Zeitdauern angegeben, die notwendig sind, um Holz in einer bestimmten Tiefe des Mauerwerks zu entzünden. Diese Zeiten erstrecken sich von 1 Stde. bei 8 Zoll starken ungestuckten Wanden bis zu 10 Stdn. bei 16 Zoll starken gestuckten Wanden, wobei der beste Ziegel angewandt wurde u. die holzernen Teile 4 Zoll auf der dem Feuer nicht ausgesetzten Seite in die Mauer hineinragten. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die sehr ausführliche Arbeit verwiesen werden. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 1-334. Jan.)

Hermann Salmang und Friedrich Schick, Untersuchungen über die Verschlackung feuerfester Stoffe. II. Der Einfluβ der chemischen Zusammensetzung der Schlacken. (I. vgl. C. 1928. I. 836.) Vff. wiederholen die im ersten Teil gemachten Verss. bei gleichzeitiger quantitativer Auswertung. Diese besteht in planimetr. Ausmessung der korrodierten Bodenfläche von Schamottetiegeln. Die planimetr. Erfassung des Angriffs fester Oxyde ist schwierig, weil die Rkk. im festen Zustande ungleichmäßig verlaufen. Wegen ihres niedrigeren Schmelzpunktes greifen Eisenoxyd u. Manganoxydul stärker an als Kalk. In reiner Form zeigen die Oxyde, bzgl. der Stärke ihres Angriffs auf Schamotte abfallend geordnet, die Reihenfolge: PbO, FcO, MnO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gemische aus Oxydpulvern haben geringeren Einfluß als Schmelzen dieser Oxyde. In durchgeschmolzenen Schlacken haben die untersuchten Oxyde in bezug auf die Stärke ihres Angriffs auf Schamotte eine andere Reihenfolge als im freien Zustande. Sie lautet: CaO, FeO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO. In polynären Schlacken mit hohem Basengeh., wie Hochofen-, Siemens-Martin- u. Thomasschlacken, ist die Tonerde als Säure aufzufassen. Von den angewandten Säuren greift nur Borsäure den Tiegel an.

Tonerde u. Kieselsäure nicht. 3 Ca<br/>O $\cdot$ P $_2$ O $_5$  greift bei den Versuchstempp. überhaupt nicht an, wohl aber oberhalb seines Schmelzpunktes, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> greift ebenso stark an wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allein. Demnach ist die Phosphorsäure in dem Kalkphosphat sehr stark, in dem Eisenphosphat nur locker gebunden. Die in den techn. Schlacken auftretende Kieselsäure u. Tonerde wirkt in bezug auf den Schlackenangriff auf die bas. Oxyde verdünnend ein. Dies zeigt sich bei der angewendeten Siemens-Martin- u. Kuppelofenschlacke, die beide gleich großen Eisenoxydulgeh. haben, aber verschiedenen Geh. an Kalk u. Kieselsäure. Die Siemens-Martin-Schlacke greift besonders stark an, die Kuppelofenschlacke fast gar nicht. Die binären Systeme FeO-SiO, MnO-SiO, u. CaO-Sio, greifen bei größerem Kieselsäuregeh. als der Formel RO·Sio, entspricht nicht mehr an. Durch Synthese einer techn. Hochofenschlacke aus ihren einzelnen Oxyden konnte gezeigt werden, daß diese entsprechend ihrer Menge u. ihrem Angriffsvermögen die Eigg. der techn. Schlacke bestimmen. Diese enthält demnach im Schmelzfluß die Oxyde offenbar dissoziiert. Magnesiumoxyd scheint bei hohen Tempp, sein kennzeichnendes Verh, als Base einzubüßen. Bei hohem Kalkgeh. (40%) üben Zusätze von Eisenoxydul u. Manganoxydul eine überraschend fördernde Wrkg, auf die Verschlackung aus. Die Viscosität dieser Schlacken bei gleichzeitig hohem Eisenoxydul- u. Manganoxydulgeh. ist sehr gering; infolgedessen ist die Eindringungstiefe in die Schamotte größer. Auf Grund der Ermittlung des Angriffs von durchgeschmolzenen Schlackenbestandteilen wurde eine Verschlackungsformel für bas., schmelzflüssige, polynäre Schlacken aufgestellt, die für eine Stde. Versuchsdauer u. einen einheitlichen feuerfesten Stoff bei 1410° Geltung hat.

 $K = \frac{9(\text{CaO}) + 5(\text{FeO}) + 4(\text{MnO}) + (\text{MgO}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)}{(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{SiO}_2) + 4(\text{P}_2\text{O}_5) + (\text{SO}_3) + (\text{S})} \cdot F.$ 

Nur schmelzfl. Schlacken können in ihrer korrodierenden Wrkg. auf Schamotte mit einander verglichen werden. In dem ternären Diagramm Kalk-Tonerde-Kieselsäure greifen bei der Temp. von 1410<sup>9</sup> gerade diejenigen Schlacken den Tiegel am meisten an, die in dem von W. Mathesius beschriebenen Felde der Kokshochofenschlacke liegen. Phosphorsäure liegt im bas. Schmelzfluß nicht als freies Oxyd vor, sondern bleibt an Kalk gebunden. Die Einhaltung von genau gleichen Versuchsbedingungen erwies sich als besonders notwendig, da geringe Temp.-Differenzen große Unterschiede in der Korrosion bedingen können. Ferner ist es wichtig, bei quantitativen Vergleichen der Verschlackung auf gleiche Viscosität zu achten. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 439—47. Jan. Aachen, Techn. Hochsch.)

—, Der Fletcherofen, ein einfacher Laboratoriumsschmelzofen. (Glashütte 59. 55 bis 57. 28/1.)

H. W. Gonell, Ein Windsichter zur Bestimmung der Kornzusammensetzung staubförmiger Stoffe. Es wird ein App. beschrieben, der im Laboratoriumsmaßstab trockne Trennung von Mischungen gestattet. Es werden viele Ergebnisse angegeben. (Tonind.-Ztg. 53. 247—49. Zement 17. 1786—91. 1819—23. 1848—53. 14/2.) SALMANG.

I. M. Sutter, Über die Anwendung von Schnellmethoden im keramischen Betriebslaboratorium. Vf. macht Angaben über einige Möglichkeiten, die Analyse abzukürzen. (Sprechsaal 62. 78—79. 31/1. Karlsruhe.)

V. Bodin, Studie über eine Methode zur Untersuchung des Bruchgewichtes beim Bruch von Hohlziegeln. Die Bruchfestigkeit von etwa 30 Hohlziegeln verschiedener Ausmaße u. Lochung wird angegeben, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird. Nur wenige Werte liegen über 50 kg. (Ceramique 32. 1—10. Jan.) SALM.

Willi M. Cohn, Apparative Anordnungen zur Prüfung feuerfester Materialien auf Widerstand gegen Schlackenangriff. Mitteilung der gebrauchten Apparaturen u. einiger Vers.-Ergebnisse. (Chem. Fabrik 1929. 75—77. 88. 96—98. 13/2. Berlin-Dahlem.) Salm.

Julius Bauer, Neustadt, Glasherstellung. Bei der Herst. von Glas im Wannenbetrieb wird der Schöpfraum selbständig u. unabhängig von der Schmelz- u. Läuterungswanne beheizt u. durch selbständige, vom übrigen Wannenbetrieb unabhängige regelbare Anschlüsse an den Schornstein ventiliert. (Oe. P. 111 939 vom 9/12. 1926, ausg. 10/1. 1929.)

KÜHLING.

Yvon Brancart, Ronquières, Belgien, Gleichmäßiges Kühlen beider Flächen gegossener Glasplatten. Zwischen der gegossenen Glasplatte u. ihrer Unterlage wird ein Luftpolster gebildet, z. B. dadurch, daß die Unterlagen gelocht oder in anderer Weise unterbrochen sind u. von unten her ein Druckluftstrom zugeleitet wird. Es wird ver-

hindert, daß die untere Glasfläche sieh rascher abkühlt als die obere u. die Platten ein sogenanntes gehämmertes Aussehen erhalten. (Oe. P. 111 954 vom 17/11. 1927, ausg. 10/1. 1929. Blg. Prior. 21/12. 1926.)

KÜHLING.

John Newton, England, Verbundglas. 2 sorgfältig gereinigte Glasplatten werden einseitig mit Eiweißleg. bestrichen u. getrocknet. Auf die Eiweißleg. streicht man eine Kollodiumleg., trocknet wieder, bringt zwischen die Glasplatten eine Celluloidplatte, welche man zuvor in eine Leg. von  $C_5H_5$ ·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> getaucht hatte u. bewirkt die Vereinigung der Platten durch Wärme u. Druck. (F. P. 648 085 vom 2/2. 1928, ausg. 5/12. 1928. E. Prior. 13/6. 1927.)

KÜHLING.
Robert Henry Abrey, England, Kunststeine. Gemenge von MgO, Wasserglas.

Robert Henry Abrey, England, Kunststeine. Gemenge von MgO, Wasserglas, Borax o. dgl. u. gegebenenfalls Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. BaCO<sub>3</sub> werden geglüht, die geglühte M. gepulvert, mit einer wss. Lsg. angerührt, welche MgCl. u. gegebenenfalls andere Metallehloride enthält, der Mischung zweckmäßig eine l. oder unl. Seife zugefügt u. sie in Formen abbinden gelassen. (F. P. 648 544 vom 8/2. 1928, ausg. 11/12. 1928. E. Prior. 14/2. 1927.)

Georges Mollier-Billiet, Frankreich, Marmorartige Gegenstände. Gemenge von MgO, Quarzmehl u. BaSO<sub>4</sub> werden mit MgCl<sub>2</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. gegebenenfalls CH<sub>2</sub>O u. Glycerin enthaltenden wss. Lsgg. angerührt u. die Mischungen in Formen gegossen. (F. P. 648 186 vom 13/6. 1927, ausg. 6/12. 1928.)

KÜHLING.

J. Capmany, Barcelona, Straβenbau. Auf den befestigten Straßengrund wird eine Schicht bitumenfreien Zements oder Mortels aufgebracht u. in diese Steinklein eingepreßt. Das Ganze wird mit Asphalt oder einer Zement-Sandmischung überzogen. (E. P. 300 828 vom 13/1. 1928, ausg. 13/12. 1928.)

KÜHLING.

Isabey, Cours de chimie industrielle appliquée au bâtiment. Paris: Ecole du Génie civil 1928. (191 S.) 4°.

[russ.] I. Kitaigorodski, Der Einfluß von Aluminium- und Magnesiumoxyd auf die Krystallisationsfähigkeit des Glases. Moskau: Silikatlabor. des Plechanow-Instituts für Volkswirtschaft 1928. (84 S.) Rbl. 1.50.
 Springer's Jahrbuch (Kalender) für die Glasindustrie. Hrsg. von Ludwig Springer. Jg. 26.

pringer's Jahrbuch (Kalender) für die Glasindustrie. Hrsg. von Ludwig Springer. Jg. 26. 1929. Altenburg, Thür.: F. O. Müller 1928. (VIII, 152, 64, 28, XVI, S.) kl. 8°. Lw. M. 5.—.

# VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

J. E. Russell, Anwendung der Chemie in der modernen Landwirtschaft. Einige Probleme der Düngerlehre, des Pflanzenschutzes u. der Bodenkunde werden besprochen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 45. 10—11. Jan.) SÜVERN.

J. H. Walton, Nitrifikation von Kalkstickstoff in indischen Böden. Mit einer Ausnahme tritt die Nitrifikation von Kalkstickstoff, der frei war von Dicyandiamid, in ind. Böden sehr verspätet ein. (Memoirs Dpt. Agricult. India Bacteriol. Series 2. 35—64. Sept. 1928.)

TRENEL.

F. von Meer, Über das Wesen der Gelbrostschutzwirkung von Kalisalzdüngungen. Die Rostanfälligkeit des Weizens nimmt schnell zu, wenn er K<sub>2</sub>O-Mangel leidet. Rostbefall u. Chlorgeh. der Pflanze sind einander umgekehrt proportional. Ist der Zellsaft weniger sauer als p<sub>H</sub> 6,1, so nimmt die Rostanfälligkeit schnell zu. Vf. schließt aus seinen Verss., daß die Kalichloride besser gegen Rost schützen als die Sulfate. (Ernährung d. Pflanze 25. 73—77. 15/2. Bonn, Ldw. Hochsch.)

TRENEL.

Glasfort, Einiges zur Kalidüngung auf Sandboden mit besonderer Berücksichtigung der Neukulturen. Auf Neukulturen lohnen nur hohe Kaligaben (300 kg K<sub>2</sub>O/ha). (Ernährung d. Pflanze 25. 78-81. 15/2.)

H. Sappok, Das Kalibedürfnis der oberschlesischen Böden im Lichte der Neubauer-Analyse. Die NEUBAUER-Analyse bestätigt die Kaliarmut der oberschles. Böden. (Ernährung d. Pflanze 25. 77—78. 15/2. Oppeln, O.-S., Ldw. Kammer.) TRENEL.

Earl S. Johnston und D. R. Hoagland, Über den kleinsten Kalibedarf von in Wasserkulturen gezogenen Tomaten. In fließender Nährlsg, genügt ein K-Geh. von 50/00, um optimales Wachstum von Tomaten zu gewährleisten. Die Strömungsgeschwindigkeit war 8 ccm in der Minute. Bei 1,40/00 zeigen die Pflanzen Kalihunger. (Soil Science 27. 89—106. Febr. Univ. of Maryland and California.) TRENEL.

P. R. Nelson, Die Durchdringung des Bodens mit Kalk bei der Oberflächenkalkung von Weideland. 1921 wurde mit KCl, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. CaSO<sub>4</sub> gedüngtes u. ungedüngtes Weideland mit 2400 Pfd. gemahlenem Kalkstein/acre überstreut u. nach 6 Jahren in Tiefen

von 0, 3, 6, 9 u. 12 Zoll Proben gezogen, die auf CaO-Geh. nach HILGARD u. auf ihre Rk. geprüft wurden. Die Bestst. zeigen, daß die Kalkwrkg, des oberflächlich gegebenen Kalkes auf dem untersuchten Boden nicht tiefer als 3 Zoll reicht. (Soil Science 27. 143-46. Febr. Massachusetts, Agric. Exp. Stat.) TRENEL.

J. F. Muller, Der Einfluß der organischen Substanz und von Kalk auf die Bodenfeuchtigkeit und auf den Kohlenstoff-Stickstoffgehalt in natürlich gelagerten Böden. Stalldung erhöhte den Feuchtigkeitsgeh. des Feldes, Kalkung erniedrigte ihn. Der Geh. von Cu. N wurde durch Stalldung erhöht. (Soil Science 27. 137-41. Febr. KATGERS TRENEL.

O. Nolte, Steigerung der Kartoffelerträge und Besserung des Stärkegehaltes durch Düngung mit schwefelsaurer Kalimagnesia. Der Stärkegeh, besonders wird durch schwefelsaure Kalimagnesia erhöht (bis zu 1,5%), gegenüber 40%/0ig. Kalisalz). (Ernährung d. Pflanze 25. 81—82. 15/2.)

TRENEL.

J. C. Martin, Einwirkung der Ernte auf die austauschbaren Basen in kalifornischen Böden. In 12 Jahren wurde der Gesamtgeh, an austauschbaren Basen durch den Ernteentzug der Nahrstoffe nur wenig verandert. Dagegen war der Kaliumverlust durch Gerste betrachtlich; er betrug nach 12 Jahren 32% des Anfangsbetrages. (Soil Science 27. 123-36. Febr. Univ. of California.)

Walter E. Fleming, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Mikroorganismen, Ammoniak- und Nitratgehalt des Bodens bei der Bekämpfung des Japankäfers. 48-std. Behandlung des Bodens mit gasförmigem CS<sub>2</sub> (1 Pfd. auf 1 Kubikyard) beeinflußt die Bakterienzahl nur wenig u. regt die Entw. der Pilze an; der NH<sub>4</sub>-Geh. des Bodens wird erhöht, während der Nitratgeh. unverändert bleibt. Behandlung des Bodens mit 0,05% ig. wss. CS,-Emulsion verringert — ebenso wie die Behandlung des Bodens mit W. - zunächst die Zahl der Mikroorganismen. Nach 10 Tagen beginnen diese sich jedoch lebhaft zu erholen u. der NH<sub>4</sub>-Geh. steigt. Auf den Nitratgeh. ist auch diese Behandlung ohne nennenswerten Einfluß. Diskussion dieser Ergebnisse für die Praxis. (Soil Science 27. 153-58. Febr. U. S. Dep. of Agric.) TRENEL.

F. J. Veihmeyer, Ein verbesserter Bodenprobennehmer. Beschreibung des App. (Soil Science 27, 147—52. Febr. Agric. Exp. Stat. Californien.)

Chas. F. Shaw, Die Bestimmung der Saugkraft von Boden. Die Saugkraft des Bodens u. damit sein Kolloidgeh. können nicht mit Hilfe von porösen Porzellan- oder Tonzellen nach der Methode von JOFFE u. Mc LEAN gemessen werden, weil poröses Material selbst eine hohe Saugkraft hat. (Soil Science 27. 111-15. Febr. California, Agric. Exp. Stat.)

E. P. Deatrick und Clarence Dorman, Bestimmung der Mahlfeinheit von Mergel. (Soil Science 27. 121—22. Febr. West Virginia, Agric. Exp. Stat.)

W. T. Mc George, Der Einfluß manganhaltiger Böden auf die Genauigkeit der Chinhydronelektrode. Die Ggw. von Mn stört die Best. der Bodenrk. mit Hilfe der Chinhydronelektrode so erheblich, daß zu alkal. Werte gefunden werden. Bei einem Mn-Geh. von 4,5% wurde so statt p<sub>H</sub> 5,6 mit H<sub>2</sub>-Elektroden p<sub>H</sub> 7,28 gefunden. (Soil Science 27. 83—88. Febr. Hawaiian Sugar Planters Acc. Exp. Stat.) TRENEL.

Antonín Němec, Neue colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden. (Vgl. C. 1928. I. 1318.) Feldverss. bei Zuckerrüben, Kartoffeln, Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, sowie auf Wiesen mit Phosphorsauredungemitteln in Böhmen, Mahren u. in der Slowakei bestätigen, daß der natürliche Geh. von verschiedenen Bodentypen an Kieselsäure beträchtliche Schwankungen in der Assimilationsintensität der Pflanze für Phosphorsaure bewirkt. Eine deutliche ertragsteigernde Phosphorsaurewrkg. der verabreichten Düngemittel trat besonders dort ein, wo der wss. Bodenauszug eine geringere Menge an l. Kieselsaure aufwies. (Biochem. Ztschr. 198. 112-27. Prag, Staatliche Versuchsanstalten f. Pflanzenproduktion.)

Soc. d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Acièries Electriques d'Ugine, Frankreich, und Theodor Haege, Deutschland, Volldungemittel. Beim Glühen von Gemischen von Rohphosphaten, kalihaltigen Silicaterzen u. Kohle wird nach Abdest. des P die Temp. gesteigert, um K zu verflüchtigen, die Destillate vereinigt, oxydiert u. das entstandene Gemenge von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Kaliumphosphat mittels NH<sub>3</sub> neutralisiert. (F. P. 648 834 vom 28/6. 1927, ausg. 14/12. 1928.) KÜHLING. Victor Chemical Works, übert. von: William H. Waggaman und Henry

W. Easterwood, Chicago, Phosphorsaure und Kali. Man erhitzt in einer Kammer cin inniges brikettiertes Gemisch von feingemahlenem Phosphat, einem Kali enthaltenden Silicat u. Kohle auf 1200-1600°, bis K u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgetrieben werden. (A. P. 1 701 286 vom 18/1. 1924, ausg. 5/2. 1929.)

Toranosuke Ito, Tokio, Insektenvertilgungsmittel. Z. B. werden 400 Teile Chrysanthemumpulver, 800 Teile Scifenpulver, 50 Teile Scife, 50 Teile Lorbeerblätter, 10 Teile Pfefferminz, 10 Teile Borax, 1,5 Vol. Petroleum, 0,5 Vol. A., 0,2 Vol. Sansho (Gewürz) gemischt u. in einem Kessel 2 Stdn. mit der 5-fachen Menge W. gekocht. Die nach dem Abpressen der festen Bestandteile erhaltene wss. Lsg. tötet z. B. Ameisen noch in 300-facher Verdünnung, Küchenschaben in 400-500-facher Verdünnung ab. (Japan. P. 78 988 vom 23/5. 1928, ausg. 5/12. 1928. Zus. zu Japan. P. 70791.) RADDE.

A. Daniel Hall, Fertilisers and manures. 3rd ed., rev. and enl. London: Murray 1929. (414 S.)

8°. 8 s. net.
[russ.] W. Winogradow, Landwirtschaftliche Analyse. Düngemittel. 3. neubearb. Aufl. Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1928. (286 S.) Rbl. 3.60.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. Seigle, Einwände zu der Studie von Derclaye über "Die neuzeitlichen wissenschaftlichen Grundlagen des Betriebs der Hochöfen für große Erzeugung". (Vgl. C. 1928. I. 1803.) Die Einwände beziehen sich auf den Wärmeausgleich, die Verbrennungszonen in einem Gaserzeuger oder Hochofen, die Berechnung der Höhe der Verbrennungszone, die Strahlungsverluste. (Rev. Métallurgie 26. 12-18. Jan.)

M. Derclaye, Erwiderung auf die Einwande von Seigle. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat keineswegs die Aufstellung einer vollstandigen Theorie über die Vorgange im Hochofen mit mathemat. Sicherheit bezweckt. Die Theorie über den Warmeausgleich kann nur für die Praxis wertlose Anhaltspunkte geben. Hinsichtlich der Höhe der Verbrennungszone hat Vf. den Vers. gemacht, ihren Wert zu bestimmen. Die Theorie von Korevaar tragt zur Klarung der Vorgange im Hochofen bei u. erganzt die Gedanken von Johnson. (Rev. Métallurgie 26. 19. Jan.)

Kalpers.

Kazu-hiko Oma, Schwefel in elektrolytischem Eisen und seine Entfernung. Aus

einem sulfathaltigen Bad elektrolyt. abgeschiedenes Fe enthält kleine Mengen von S in Form von Sulfid u. Sulfat. Der Schwefel laßt sich völlig entfernen durch Erhitzen auf über 800° in einer H2-Atmosphare. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 19—20. Febr.)

-, Rückgewinnung von Zinkverlusten in Verzinkereien und Zinkschmelzen. Die Schmelzanlage muß die Erzielung einer genügend gleichmaßigen Temp. gewährleisten u. ein, wenn auch nur zeitweiliges Überhitzen des Schmelzbades muß ausgeschlossen sein. Ein Zusammentreffen des fl. Schmelzgutes mit der Frischluft oder mit den Heizgasen ist zu vermeiden. Die Einrichtungen an den Zn-Schmelzanlagen müssen so beschaffen sein, daß ein Niederschlagen bzw. Auffangen der sich entwickelnden Zn-Dampfe in möglichst reiner Form gestattet wird. Der Auffangbehalter wird zweck-maßig mit Prallflächen ausgestattet u. derart mit dem Schmelzofen verbunden, daß nur die reinen Metalldampfe mittels selbsttätiger Saugwrkg. zur Ablagerung gelangen, während die Abgase des Brennstoffes anderweitig zum Abzug gebracht werden. Neu beim Bau von Zn-Schmelzöfen ist die Kohlenstaubfeuerung. (Metall 1929. 34-35. 3/3.)KA PERS.

Friedr. Vogel, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Dithionsäure als Elektrolytbildner für die Bleiraffination durch Elektrolyse. Die Herst. von H2SiF6 wird besprochen. Der Elektrolyt wird zubereitet, indem man in der verd. Saure Bleiweiß auflost oder in einer elektrolyt. Zelle mit Diaphragma anod. Rohblei in Lsg. bringt, während an der Kathode sich H entwickelt. Man muß durch moglichst lange Ausnutzung des Elektrolyten dafür Sorge tragen, daß die laufenden Kosten für die Verzinsung des Metallstockes durch zu rasche Umarbeitung des Elektrolyten nicht unnötig erhöht werden. Der Elektrolytbildner muß so beschaffen sein, daß an der Anode keine sekundaren Nebenrkk. auftreten. Bei der Regenerierung des H2SiF6-Elektrolyten wird sich das Bild so gestalten, daß zunachst die Hauptmenge des in ihm enthaltenen Pb, wie der etwa erfolgten Sn-Anreicherung als eine Sb-freie Pb-Sn-Legierung kathod.

niedergeschlagen wird. (Metallbörse 19. 313-14. 9/2.)

H. Rohrig, Der Einfluß langer Gluhzeiten auf die Festigkeit von kaltverformtem Aluminium. Hartgewalzte Proben aus Rein-Al wurden bei verschiedenen Tempp. langen Glühzeiten unterworfen u. die Entfestigung ermittelt. Tempp. von 70 u. 90° bewirken auch in langer Zeit prakt. kein Nachlassen der Festigkeit, bei 120° entfestigt sich ein 99,5°/oig. Metall in 50 Tagen um 9°/o. Dabei schreitet die Verminderung der Festigkeit nicht stetig fort, sondern nähert sich bald einem Minimum. (Metall-Wirtschaft 8. 182—85. 22/2. Grevenbroich.)

Herbert Kurrein, Verwertung von silberhaltigem Abfall. Bei den Ag-Abfällen muß zwischen solchen unterschieden werden, bei denen das Ag in metall. fester Form u. solchen, bei denen es als Salz in fester Form oder als Lsg. abfallt. Zu den Abfällen der ersten Art gehören Abfälle von Blech, Draht, Guß usw., die ohne weiteres zu Barren einzuschmelzen sind. Das Einschmelzen selbst erfolgt im Graphitschmelztiegel. In der Galvanotechnik ist Ag als Abfall in dreierlei Form festzustellen: als Feinsilberanodenreste u. Badschlämme, in Entsilberungslagg. u. in ausgebrauchten oder verdorbenen Bädern. Die Anodenreste werden einfach von anhaftenden Verunreinigungen befreit u. im Graphittiegel eingeschmolzen, während die Badschlämme vom Bade durch Filtration getrennt u. in Tontiegeln mit Flußmitteln vermischt geschmolzen werden. Gegenstande, die versilbert waren u. neu versilbert werden sollen, sind vor der neuen Plattierung auf chem. oder elektrolyt. Wege restlos zu entsilbern. Bei der Photographie ist Ag zu gewinnen aus den gebrauchten photograph. Platten, aus den ausgebrauchten Fixierbädern u. aus den photograph. Papieren. Das gleiche gilt für die Filmindustrie. Weiter kommen in Frage der Ag-Belag der Spiegel u. Ag-Salze in der chem. u. pharmazeut. Industrie. (Metall-Wirtschaft 8. 205-08. 1/3.) KALPERS.

W. Broniewski und B. Hackiewicz, Über die Struktur der Kupfer-Zinnlegierungen. (I. vgl. C. 1929. I. 1145.) Das eine Gleichmäßigkeit der Legierungen bezweckende Glühen wurde länger als in früheren Unterss. durchgeführt. Die Legierungen mit bis 24°/ $_{0}$  Sn wurden im Vakuum 330 Stdn. bei 620° u. 670 Stdn. bei 400° geglüht, diejenigen mit 25—40°/ $_{0}$  Sn 1000 Stdn., bei 400° u. 6000 Stdn. bei 200°, die Legierungen mit mehr als 40°/ $_{0}$  Sn 7000 Stdn. bei 200°. Das Abschrecken erfolgte bei 620°. Diese Unterss. bestätigten das Vorhandensein der Verbb. Cu $_{4}$ Sn, Cu $_{3}$ Sn u. Cu $_{3}$ Sn $_{2}$ . Das Bestehen der Verbb. CuSn u. Cu $_{6}$ Sn $_{5}$  konnte nicht nachgewiesen werden. Die Art der Dissoziation der β-Phase kann entweder durch ein Eutektoid oder durch die Ggw. der Verb. Cu $_{5}$ Sn erklärt werden. (Rev. Métallurgie 26. 20—28. Jan.) KALPERS.

William E. Harper, Amalgam — eine typische eutektische Mischlegierung. Wird eine Zahnlegierung mit einem Überschuß von Hg in Reibeschälchen gemischt, so entsteht eine vollkommen andere Art Legierung, u. die Eigg. der neuen Legierung hängen stark von der Zeit u. der Art der Mischung, der erreichten Plastizität u. von der Kraft der Einfüllung ab. Dies wird an den Umsetzungen innerhalb des Amalgams u. an Mikrographien erläutert. Besonders wird bei richtiger Herst. ein nachträgliches Schwinden der Amalgamfüllung vermieden. (Dental Cosmos 71. 12—18. Jan. Chicago [Ill.].) WI.

—, Über die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeit von Aluminium-Silicium-legierungen. (Vgl. C. 1929. I. 1501.) Die Wärmeleitfähigkeit der Al-Si-Legierungen ist höher als die aller anderen Al-Legierungen u. beträgt 75% derjenigen des reinen Al u. 45% der des Cu. Auch die elektr. Leitfähigkeit ist hoch u. verhält sich zu der des reinen Al u. Cu etwa wie die therm. Ausdehnung. Für die Bewertung der mechan. Eigg. sind in England Verss. an Probestäben vorgeschrieben worden, die einen Durchmesser von 1 Zoll haben u. in Kokillen gegossen werden. Die Festigkeiten u. Dehnungen von in Kokillen gegossenen Legierungen werden mit den in Sand gegossenen verglichen. Die prakt. Verwendungsmöglichkeit der Al-Si-Legierungen übertrifft diejenige aller übrigen Legierungen in bezug auf Festigkeit, Dehnung, Schlag- u. Dauerfestigkeit u. geringes spezif. Gewicht. (Metallbörse 19. 314—15. 9/2.) Kalpers.

—, Die Aluminiumlegierungen und deren Bedeutung für die Industrie. Bei den Al-Legierungen ist die Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einww. bedeutend großer als beim reinen Al. Falls die Legierungen besonders widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse sein sollen, konnen sie verzinnt, verzinkt, verkupfert oder vernickelt werden. Besonders günstig verhalten sich verkupferte Al-Legierungen. Diese Legierungen sind dazu geeignet, an Stelle des reinen Cu verwendet zu werden. Bei der Zubereitung der Legierung ist eine gute Überwachung des Schmelzprozesses von großer Bedeutung. Der Schmelztiegel aus Graphit wird mit einer mit W. u. 3 bis 5% Wasserglas zubereiteten Schlichte aus Schamottemehl von innen bestrichen, wodurch man eine festhaftende, hochfeuerfeste Glasur erhalt. Die besten Desoxydationsmittel sind Chlorzink u. Mg. Das beste Merkmal für eine genügende Desoxydation ist, wenn die Oberfläche der Legierung ein blankes u. silberfarbiges Aussehen hat. Bei Cu- u. Ni-

haltigen Legierungen ist es empfehlenswert, eine Vorlegierung zuzubereiten, die in Kokillen gegossen wird. (Metall 1929. 33—34. 3/3.)

Kalpers.

F. Eugene, Glühanomalien von Kupfer und Messing nach dem Kaltstrecken. (Vgl. C. 1929. I. 1145.) In Rein-Cu ist die Anomalie A<sub>2</sub> ausgeprägter als die Anomalie A<sub>1</sub>. Der Zusatz von Zn vermindert die Stärke von A<sub>2</sub> u. erhöht die von A<sub>1</sub>. Die D. wird durch das Glühen merklich beeinflußt. Die dilatometr. Verss. zeigen, daß das Glühphänomen des Cu ziemlich von dem des Messings abweicht. Die therm. Analyse bestätigt, daß die Rekrystallisation des Cu u. des Messings ohne Wärmeaufnahme u. -Entw. sich vollzieht. (Rev. Métallurgie 26. 29—42. Jan.) KALPERS.

-Entw. sich vollzieht. (Rev. Métallurgie 26. 29—42. Jan.) KALPERS. Keiji Yamaguchi und Sakuichi Togino, Auftreten von Gleitbändern bei Streckung von Aluminiumkrystallen. Teil II. Gebiet hoher Temperaturen. (I. vgl. C. 1929. I. 693.) Vff. haben früher (C. 1928. I. 574. II. 1295) nachgewiesen, daß die bei Streckung von Al-Einkrystallen bei gewöhnlicher Temp. auftretende Verfestigung quantitativ mit der Zahl der in den Krystallen auftretenden Gleitbändern verknüpft ist; auch bei höheren Tempp. treten solche auf, ohne daß aber dabei die Deformation zu einer Hartezunahme führt. Es werden Einkrystalle von etwa  $100 \times 10 \times 1$  mm bis  $40 \times 5 \times 0.8$  mm aus Al-Gries ausgewählt u. bei höheren, d. h. über der Rekrystallisationstemp. liegenden Tempp. gestreckt, indem sie, vertikal in einem elektr. Öfen hangend, mit Gewichten belastet werden. Teleskop. Beobachtungen der Längung lassen die Größe der erforderlichen Belastungsgewichte ermitteln (bei 550° ~ 0,29 kg/qcm). Die Streckung bei den höheren Tempp. entspricht einem "Fließen" des Metalls, ist also auch zeitabhängig; tabellar, werden die bis zu  $40^{\circ}/_{\circ}$  betragenden Längungen als Temp.-, Gewichts- u. Zeitfunktion wiedergegeben. Die krystalline Orientierung der Einkrystalle wird jeweils durch LAUE-Aufnahmen ermittelt; die Streckung bei höheren Tempp. ist relativ gleichmäßig. Die Verdrehungen sind heterogener als bei gewöhnlicher Temp. u. die Krystalle weisen nach der Streckung keine inneren Spannungen auf. Die auftretenden Anderungen der Achsenrichtung der Krystalle gegenüber ihrer Drehungsrichtung werden in Polarkoordinaten wiedergegeben; es ergibt sich, daß die a u B e r e Deformation bei Streckung bei höheren Tempp. mit der bei gewöhnlicher Temp, auftretenden ident, ist. Die Oberflache der gestreckten Proben zeigen außerlich den Gleitbanden ahnelnde Streifung; genaue mkr. Unterss. erweisen aber, daß es sich hier um feine Risse handelt, die bei der Streckung in der dünnen, die Proben bedeckenden Oxydschicht entstehen. Die Streckung bei hoher Temp. beeinflußt nicht die Streckbarkeit bei Zimmertemp., was einen Unterschied gegenüber der Streckung bei gewöhnlicher Temp. bedeutet. Vff. schließen noch Verss. über die Strekkung von Al-Einkrystallen bei der Temp. der fl. Luft an; sie werden in gleicher Weiso wie bei gewöhnlicher Temp. deformiert. Die Gleitbänder sind dabei wesentlich kurzer als die bei Zimmertemp. auftretenden; dies deutet auf den Einfluß der therm. Bewegung der Atome des Krystallgitters auf die Größe der Gleitflächen hin. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9. 277—92. 10/1. Tokio, Hongo Inst.) Frankenburger.

Leon Guillet und Albert Roux, Glühen der Metalle im Vakuum. Mit Hilfe der beschriebenen Vers.-Einrichtung wurden geglüht sehr weiche Stähle, Zementationsstähle, halbharte Stähle, Messing, Ni, Al u. Duralumin. Diese im Vakuum geglühten Werkstoffe wurden dann Festigkeitsverss. unterworfen. Die Zerreißfestigkeit bei dem im Vakuum geglühten, sehr weichen Stahl weicht nur wenig von dem in Ggw. von Luft geglühten ab, ebenso die Brinellhärte. Dagegen wird die Kerbzähigkeit dieses Werkstoffes durch Glühen im Vakuum beträchtlich verbessert. Bei den Zementationsstählen u. den halbharten Stählen konnte eine Verbesserung der Kerbzähigkeit nicht beobachtet werden. Messing mit 67% Cu verhält sich anders wie Messing mit 60% Cu; in dem ersten Fall wird die Kerbzähigkeit erhöht, in dem zweiten verringert. In beiden Fällen wird die Härte erhöht. Die Veränderung der Eigg. des Al ist unbedeutend. Duralumin wird durch Glühen im Vakuum etwas weicher. (Rev. Metallurgie 26. 1—11. Jan.)

—, Herstellung galvanischer Bronzeüberzüge. Man erhält Bronzendd. in brauchbarer, schöner Form, wenn man als Badfl. eine wss. Lsg. von Zinnchlorid u. Kupfersulfat oder Kupferchlorid benutzt, die Cyankalium u. Natronlauge enthält. Statt des Cyankaliums kann auch die nicht giftige Weinsäure oder Seignettesalz in stark alkal. Lsg. Anwendung finden. Durch Änderung der Mengenverhältnisse von Zinnchlorid u. Kupfersalz gelingt es, Bronzen mit verschiedenen Sn- u. Cu-Gehh. herzustellen. In 2 angegebenen Bädern soll die Badspannung 1,5 bis 2 V, die Stromdichte etwa 0,3 Amp. betragen. Als Anoden können abwechselnd Cu- u. Sn-Anoden verwendet werden.

LUDER.

Ein anderes Verf. sieht Bäder vor, die neben den alkali- u. eyankalihaltigen Cu- u. Sn-Lsgg. Alkalisulfit oder Alkalioxalat enthalten. (Metall 1929. 35—36. 3/3.) KALP.

Matagrin, Ist das Problem der Korrosion gelöst? Die Theorien der Korrosion. Die chem. Theorie der Korrosion stellt die wissenschaftliche Grundlage für die heute vorgeschlagenen Korrosionsschutzverff. dar. Die stärkere Einw. von O in Ggw. von W. kann durch das Gesetz von Henry über die Löslichkeit der Gase in Fll. erklärt werden. Dementsprechend müssen sich O u. N in W. im Verhältnis zu ihrem Druck u. im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Temp. lösen. J. F. Thompson u. R. J. Mac Kay haben in ihren Verss. in mit Luft gesätt. Lsg. eine Zunahme der Korrosion um bis 500% festgestellt. (Ind. chimique 16. 12—15. Jan.)

F. Schott, Bostschutz von Lagereisen. Vf. erörtert die Schwierigkeiten, die sich einer korrosionsbeständigen Lagerung von Fe-Teilen entgegenstellen, u. empfiehlt die Lagerung in Kesselwasser, das mit einer Ölschicht zu bedecken ist. Derartig aufbewahrte Teile haben sich völlig blank erhalten. (Glückauf 65. 307—08. 2/3. Glad-

beck.)

F. N. Speller und E. L. Chappell, Die Korrosion von Metallen in Wasserleitungssystemen. Vff. geben eine Übersicht über das Korrosionsproblem in Wasserleitungen u. besprechen die Ursachen, die Erscheinungsformen u. die Verhütung der Korrosion. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 40—43. Jan. Baltimore.)

Ernst Vogelsang, Schades plastische Schutzbinde als Korrosionsschutz für Rohrleitungen. Es wird empfohlen, die Rohre mit diesen impragnierten Stoffstreifen zu unwickeln. (Chem. Fabrik 1929, 77—78, 13/2, Dortmund.)

umwickeln. (Chem. Fabrik 1929. 77—78. 13/2. Dortmund.)

F. Tödt, Die direkte Anzeige der Metallkorrosion durch Stromstärkemessung und ihre praktische Bedeutung. Das Korrosionsverh. von Fe gegen verschiedene Lsgg. mißt Vf. auf elektrochem. Wege, indem der betreffende Werkstoff in der Angriffslsg. gegen eine Pt-, bzw. eine Zn-Elektrode geschaltet wird. Die Größe der Stromstärke u. deren Veränderung ist dann das Maß für die gel. Metallmenge. Gewichtsanalysen bestätigten die Zuverlässigkeit dieser Meßwerte. Neben eingehender Behandlung der theoret. Grundlagen wird die prakt. Anwendung des Verf. besonders unter Bezugnahme auf die Herst. von Zucker erortert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 1—16. Jan, Berlin.)

Minerals Separation & De Bavays' Processes Australia Proprietary Ltd., Melbourne, Anreicherung von Erzen mittels Schaumschwimmverfahrens. 1. Als Schwimmmittel in Verb. mit Schaummitteln, wie Terpentinol, Kresol u. dgl. wird Dixanthat verwendet. Das Mittel bewirkt das Übertreiben von Cu, Ag, Pb u. Zn, Fe bleibt im Rückstand. — 2. Carbonat. Kupfererze werden unter Zusatz größerer Mengen von Alkalixanthaten, Mercaptiden, Thiophenolen u. anderen schwefelhaltigen Verbb. flottiert, als bisher verwendet worden sind. (Aust. PP. 8288/1927 vom 13/7. 1927, ausg. 14/8. 1928 u. 8644/1927 vom 4/8. 1927, ausg. 28/8. 1928. A. Prior. 4/8. 1926.) Kü.

Richard Rodrian, New York, Metallgewinnung. Metallhaltige Erze, Abfalle o. dgl. werden in rein wss., schwach saurer oder schwach alkal. Suspension der Einw. von Gleichstrom ausgesetzt, von der Fl. getrennt, unter Zusatz von Flußmitteln ausgeschmolzen u. im Schmelzfluß mit Graphitkathoden u. Eisenanoden elektrolysiert. (Aust. P. 7313/1927 vom 14/5. 1927, ausg. 11/9. 1928.)

KÜHLING.

Societa Italiana per le Industrie Minerarie e Chimiche, Genua, Behandeln von Metalloxyden o. dgl. mit Kohlenvasserstoffen. Man behandelt Metalloxyde bei hoher Temp. mit KW-stoffen zwecks Red. u. Erzeugung flüchtiger Stoffe u. Metalloidwasserstoffverbb. (Belg. P. 350 575 vom 14/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges., Berlin, Blankglühofen für Bänder, Drähte u. dgl. Das in üblicher Weise durch ein Wasserbad geführte Glühgut wird zunächst abgequetscht, gelangt dann in einen auf Tempp. über 100° gehaltenen Vorwarmer, von da in eine Vorr., in welcher das verdampfte W. kondensiert oder absorbiert wird u. schließlich in vollig trockenem Zustande in den Glühofen, in welchem ihm H<sub>2</sub> entgegenströmt. (Oe. P. 111 557 vom 26/8. 1927, ausg. 10/12. 1928. D. Prior. 26/8. 1926.)

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin, Blankglühofen. Bei dem zum ununterbrochenen Betrieb bestimmten Ofen besteht der mit Schutzgas gefüllte Glühraum aus einem metallenen Behalter. Die elektr. Heizwicklung befindet sieh in einem vom Glühraum getrennten, luftdicht abgeschlossenen, warmeisolierten u. mit Schutzgas gefüllten Raum. Glühraum u. die an seinen beiden Enden vorgeschenen Vor-

warm- u. Abkuhlungsräume werden von einem Metallrohr gebildet. (Oe. P. 112 112 vom 31/10. 1925, ausg. 25/1. 1929. D. Priorr. 1/11. u. 15/12. 1924.) KUHLING.

Arthur Dossmann, Genua, Elektrolytische Gewinnung von Metallen aus galvanischen oder anderen Metallabfällen, dad. gek., daß zwecks besseren Kontaktes an den Stromklemmen die Querstangenenden schalthebelartig mit den Stromschienen in Verb. gelangen. — Es werden Energieverluste vermieden. (D. R. P. 470 200 Kl. 40e vom 15/1. 1926, ausg. 7/1. 1929.)

Cecil Woods Le Plastrier, Melbourne, Metallisches Zink aus Erzen u. dgl. Die Ausgangsstoffe werden mit reduzierenden Mitteln, Kohle oder Koks, gemischt, die Mischungen zu Kugeln o. dgl. geformt u. diese allmählich durch senkrechte metall. Retorten geleitet, welche von außen auf 1150° nicht übersteigende Tempp. erhitzt werden. (Aust. P. 9106/1927 vom 29/8. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Rückgewinnung und Reinigung von Leichtmetallen, besonders Magnesium. Zur Entfernung von Verunreinigungen aus den Metallschmelzen dienen Mischungen von CaCl<sub>2</sub> u. CaF<sub>2</sub> in Mengenverhältnissen, welche von der Zus. des Eutektikums abweichen. (Oe. P. 111 837 vom 23/3. 1927, ausg. 27/12. 1928.)

Bohumil Jirotka, Berlin, Veredelung von Gegenstanden aus Aluminium und Aluminiumlegierungen. (D. R. P. 471 053 Kl. 48a vom 18/6. 1926, ausg. 6/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 469 534; C. 1929. I. 1503. — C. 1929. I. 802 [F. P. 645341].) KÜHLING.

Bohumil Jirotka, Berlin, Veredelung von Gegenständen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen nach Patenten 469534 u. 471053, 1. dad. gdk., daß das Al erst nach Behandlung in salpetersauren Bädern mit einem galvan. Überzug in an sich bekannter Weise versehen wird. — 2. dad. gek., daß das Al zuerst in alkal. Bädern, insbesondere nach Ptschr. 442766, mit einem Zinn- oder Bleiberzug versehen, dann in salpetersauren Bädern mit oder ohne Metallsalz behandelt u. zuletzt in die galvan. Bäder hineingebracht wird. — Die zu überziehenden Metalle brauchen nicht entfettet zu werden. (D. R. P. 471 054 Kl. 48a vom 18/6. 1926, ausg. 6/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 469534; C. 1929. I. 1503.)

Georg Emanuel Ragnar Nilson, Stockholm, Kohlenstoffarme Legierungen. Metalloxyde oder oxyd. Erze werden mit einer wenigstens 15% Si enthaltenden Legierung zusammengeschmolzen, welche durch Erhitzen von SiO<sub>2</sub>, Kohle u. mindestens einer Komponente der herzustellenden Legierung erhalten worden ist. (Schwz. P. 128 265 vom 1/10. 1926, ausg. 16/10. 1928.)

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Kupferberylliumlegierungen. Die höchstens 12% Be u. gegebenenfalls noch andere Elemente, wie Sn, Zn, Al, Ni u. P enthaltenden Legierungen werden einige Zeit auf zwischen 580 u. etwa 800° liegende Tempp. erhitzt, abgekühlt u. gegebenenfalls von neuem auf etwas niedrigere Tempp. erhitzt. (Schwz. P. 128 266 vom 2/5. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Priorr. 21/5. u. 22/5. 1926; 13/4. 1927.) KÜHLING.

Hermann Hammerer, Stockach, Schuhnagel von großer Festigkeit. Aluminiumkupferlegierungen, welche zweckmäßig noch kleine Mengen Ni, Mn, W, Fe u. Si enthalten, werden von Tempp. von 100 bis 500° abgeschreckt u. nach mindestens 12-std. Lagern zu Draht ausgewalzt, aus dem die Schuhnagel hergestellt werden. (Schwz. P. 128 218 vom 13/6. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 14/6. 1926.) KÜHLING.

Richard Rodrian, New York, Trennen der Bestandteile von Edelmetallegierungen. Die (kompakten) Legierungen werden dadurch in den Zustand feiner Verteilung gebracht, daß sie bei der Elektrolyse von Mineralsauren, vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, als Anoden geschaltet werden. Die Trennung der fein verteilten Metalle erfolgt in im wesentlichen bekannter Weise. (Aust. P. 7312/1927 vom 14/5. 1927, ausg. 11/9. 1928. Can. Prior. 17/9. 1926.)

Earl Holley, übert. von: Harry P. Kimber, Detroit, V. St. A., Schutzschichten für Metallguβformen. Die mit dem fl. Metall in Berührung kommenden Oberflächen der Formen werden auf etwa 180° erhitzt u. dann wiederholt mit einer Suspension von Kieselgur oder Ton in einer 10°/οίg. wss. Lsg. von AlCl<sub>3</sub> bestrichen. (A. P. 1701 159 vom 1/7. 1926, ausg. 5/2. 1929.)

Rudolf Ullmann, Wien, Sandformen zum Formen von Modellplatten aus Magnesiazement. Der verwendete Sand wird mit Borax impragniert u. nach dem Formen wird die Oberfläche der Form stark erhitzt. (Oe. P. 111 272 vom 12/1. 1925, ausg. 10/11. 1928.)

Walker, Hunter & Co., Ltd., und J. Walker, Falkirk, Überziehen von Metallgegenstanden. Man verwendet eine Fl. oder Paste aus gepulvertem Schiefer oder Talkum usw., White Spirit u. Leinöl, trocknet u. bürstet die damit überzogenen Flächen. Auch kann man Emaille verwenden, der man eine Kautschuklsg. zugesetzt hat. (E. P. 300 764 vom 20/10. 1927, ausg. 13/12. 1928.)

Lampen- und Metallwarenfabriken R. Ditmar Gebrüder Brünner Akt.-Ges., Wien, Spiegelnde Metallüberzüge auf biegsamer Unterlage. Vor dem Aufbringen der blattartigen, biegsamen Unterlagen auf die auf einer Arbeitsplatte erzeugten spiegelnden Metallschichten wird eine dieser Schichten mit einem weichen, erstarrungsfähigen Bindemittel verschen. Das Zusammenpressen von Metallschicht u. Unterlage erfolgt vor dem Erstarren des Bindemittels. (Schwz. P. 128 316 vom 31/5. 1927, ausg. 16/10. 1928.)

F. Haigh, Slaithwaite bei Huddersfield, Metallpoliermittel, bestehend aus Mischungen von Stearin, Cocosnußol, Nußol, Tripelpulver, Poliererde, Paraffinöl u. Petroleum. (E. P. 302 423 vom 29/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.) KAUSCH.

James D. Klinger und Clete L. Boyle, Detroit, Mich., Reimgungsmittel für Metalle für Anstrichzwecke, bestehend aus einer rostentfernenden Säure (HaPO4) u. einem Atherderiv. des Athylenglykols. (A. P. 1700739 vom 22/9. 1927, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH.

Freeport Sulphur Co., übert. von: Homer S. Burns und Lyman S. Bushnell, Freeport, Texas, Schutz von Rohren gegen Korrosion. Man stellt eine Lsg. von Ca- u-Mg-Salzen her, erhitzt die Lsg. u. bringt sie in Berührung mit den Rohrflächen, woselbst sie Ndd. absetzt. (A. P. 1700 995 vom 13/7. 1926, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH. Freeport Sulphur Co., übert. von: Lyman Seldon Bushnell, Freeport, Texas,

Überziehen von Rohren, insbesondere solchen, die bei der bergmann. Gewinnung des S Verwendung finden. Man läßt die korrosionsverhindernde Überzugsfl. in den Rohren zirkulieren u. erhitzt die Rohrwände. (A. P. 1700 996 vom 4/5. 1928, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH.

[russ.] M. Evangulow, Löten und Verzinnen. 2. Aufl. Moskau, Leningrad: Staatsverlag 1929. (80 S.) Rbl. 0.55.

Arturo Salvi, Lezioni di metallografia. Biella: A. De-Thomatis 1928. (68 S.) 8º.

W. H. J. Vernon, A bibliography of metallic corrosion; comprising references to papers on ferrous and non-ferrous corrosion (including methods of protection) published up to the end of 1927. New York: Longmans 1928. (352 S.) 8°. \$ 8.40.

### IX. Organische Praparate.

Carl Oechslin, Frankreich, Herstellung einer organischen Arsen-Wismutverbindung. Isooxypropyldiarsinsaure bildet mit Bi ein haltbares, auch in schwach saurer oder alkal. Lsg. nicht hydrolysiertes Salz, dessen Darst. nach üblichen Methoden, wie Einw. von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Bi(OH)<sub>3</sub> auf die freie Säure oder doppelte Umsetzung eines Bi-Salzes mit einem Salz der Saure erfolgt. (F. P. 648325 vom 14/6. 1927, ausg. 7/12. 1928.) ALT.

Imperial Chemical Industries Ltd. und Herbert Sim Hirst, England, Herstellung von Acetaldehyd aus Gasen, die arm an C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sind, wie sie z. B. erhalten werden bei der Zers. von CH<sub>4</sub> durch Hitze oder elektr. Entladungen, dad. gek., daß man die Gase, zweckmäßig unter einem Druck bis zu 10 at, in einem Turm im Gegenstrom auf eine geeignete katalyt. Lsg. einwirken läßt. Die Lsg. kann z. B. folgender Zus. sein: 10-20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% Quecksilbersulfat u. 7% Ferrisulfat; die Absorptionstemp. ist 60-70%. Der entstandene Aldehyd wird durch Waschen mit W. aus den Gasen entfernt, die katalyt. Lsg. elektrolyt. regeneriert u. wieder verwendet. (E. P. 302 515 vom 25/1. 1928, ausg. 10/1. 1929.)

Holzverkohlungs-Industrie A.-G. und Kolomon Roha, Konstanz, Herstellung aliphatischer Ketone. Prim. aliphat. Alkohole mit zwei oder mehr C-Atomen, ihre Aldehydderivv., ihre aliphat. Esterderivv. oder Mischungen dieser Stoffe miteinander oder mit anderen Derivv. der Alkohole oder mit inerten Substanzen, werden bei hohen Tempp. (250-650°) mit W.-Dampf in Ggw. eines Katalysators, wie Oxyde der Schwermetalle, besonders des Fe, behandelt. Zusatze von Sauerstoffverbb. des Ca, Mg u. dgl. zu den porösen Katalysatoren sind vorteilhaft. Die Katalysatoren werden von Zeit zu Zeit durch Überleiten von O oder Luft regeneriert. Der entstehende H, wird zur Heizung des Rk.-Gefäßes verwendet. Man erhält auf diese Weise aus CH-CHO oder

A. oder Athylacetat u. W. Aceton in guter Ausbeute. (E. P. 302 759 vom 18/10. 1927, ausg. 17/1. 1929.) ULLRICH.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich (Seine), Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von konzentrierten Fettsäuren aus verd. wss. Sauren, z. B. Essigsaure oder Buttersaure, durch Dest. Abanderung des Verf. nach F. P. 620332 (C. 1927. II. 473) dahingehend, daß hier statt des festen Salzes eine konz. Salzlsg. zugesetzt wird. — 200 kg CaCl<sub>2</sub> in 100 kg W. gel. werden zu einer verd. Essigsaure zugesetzt u. diese wird in einer Kolonnenapparatur unter Regelung des Zu- u. Ablaufs dest., wobei diese wird in einer Kolonnenapparatur unter Regelung des 21 u. Holate det., net eine ca. 50% jeig. Saure erhalten wird. An Hand einer Zeichnung wird eine apparative Ausführungsform beschrieben. (F. P. 649 121 vom 16/2. 1928, ausg. 18/12. 1928. It. Prior 17/2. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Samuel Coffey, Manchester, England, Herstellung von Säurederivaten von  $\beta$ -Ketonestern und  $\beta$ -Diketonen. Auf Verbb. der Zus. I. werden Saureanhydride (R<sup>3</sup>·CO)<sub>2</sub>·O, wo R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> u. R<sup>3</sup> KW-stoffradikale COR
I NaCR<sup>2</sup>
II R<sup>3</sup>—COCR<sup>2</sup>
III R<sup>2</sup>—C

III R2—C CR.OCORS I NaCR<sup>2</sup> COR -COR1 ~COR1

bedeuten, einwirken gelassen. Dabei entstehen in der Hauptsache Ester der Formel II., u. in geringerer Menge solche von der Zus. III. So erhalt man aus Na-Acetessigsäureäthylester u. Essigsäureanhydrid Diacetessigsäureäthylester, aus Na-Acetessigsäure-äthylester u. Propionsäureanhydrid u. aus Na-Acetessigsäureäthylester u. Buttersäureanhydrid die entsprechenden gemischten Ester. (E. P. 302 750 vom 6/10. 1927, ausg. 17/1. 1929.) ULLRICH.

N. V. Nederlandsche Mijnbouw en Handel-Maatschappij, Amsterdam, Cyanide. Mischungen von Kohle, Alkali- u. Erdalkalisalzen, sowie Alkalihumaten werden im Strom von No erhitzt. (Holl. P. 18 802 vom 17/2. 1926, ausg. 15/10. 1928.) KUHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Aminen der hydroaromatisch-aliphatischen Reihe. Hydroaromat. Ketone oder Oxyde werden mit aliphat. Oxyaminoverbb. oder hydroaromat. Amine mit Alkylenoxyden bzw. aliphat. Hydroxylverbb., welche eine Halogen-, Aldehyd- oder Ketogruppe enthalten, kondensiert u. die CO-Gruppen gleichzeitig oder anschließend reduziert. — Z. B. wird rohes, 85% ig. Athylenoxyd in eine wss. Lsg. von Cyclohexylamin unter Eiskühlung eingeleitet u. nach beendeter Rk. das überschüssige Amin u. W. abdest. Der Rückstand wird im Vakuum dest., wobei Cyclohexyläthanolamin, Kp. 14 123—127°, übergeht, stark bas. reagierend, beim Abkühlen erstarend, F. ca. 50°. Daneben entsteht Diathanolcyclohexylamin, Kp. 14 180-1840. - Cyclohexanon u. Athanolamin, in A. gel., werden bei Ggw. von fein verteiltem Ni im Autoklav bei 130-1400 unter 35 at mit H2 behandelt, wobei hauptsachlich Cyclohexyläthanolamin entsteht. In gleicher Weise lassen sich homologe Verbb. umsetzen, wie Methylcyclohexanon, Propanolamin, Butanolamin. - Cyclohexylamin wird mit Glykolchlorhydrin langsam erwarmt, wobei heftige Rk. eintritt. Hierauf wird NaOH zugesctzt u. die Verb. mit gesatt. NaCl-Lsg. gewaschen; bei Dest. im Vakuum wird in guter Ausbeute *Cyclohexylāthanolanin*, Kp. 129—133°, erhalten. — Die nach dem Verf. erhaltlichen Verbb. besitzen stark baktericide Wrkg. u. eignen sich zur Konservierung von Proteinen. Ihre Acylderivv. sollen als Weichmachungsmittel u. Campherersatz verwendet werden. (E. P. 297 484 ALTPETER. vom 23/5. 1927, ausg. 18/10. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Hexahydroanilin. Bessere Ausbeute u. eindeutigerer Rk.-Verlauf bei der Hydrierung von Anilin wird durch Verwendung von Katalysatoren erreicht, welche Co oder Co-Verbb. enthalten. - Mittels Co-Oxyd wird bei 250-300° u. 100 at Druck eine Ausbeute von 880/0 erzielt; der Katalysator wird durch Erhitzen von Co-Oxalat auf 200-400° oder durch Einw. von NH<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf Co-Salze dargestellt. (F. P. 644 366 vom 22/11. 1927, ausg. 6/10. 1928. D. Prior. 26/11. 1926.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aminen. Die Hydrierung von aromat. N-Sauerstoffverbb. wie Nitro-, Azoxy-, Hydrazo- oder Azoverbb. laßt sich mit guter Ausbeute bei niederen Tempp. durchführen, wenn als Katalysator unedle Metalle, wie Ni, Co, Cu oder Gemische dieser verwendet werden, welche aus der wss. Isg. der entspreehenden Salze mit Hilfe von elektropositiveren Metallen zur Abscheidung gebracht sind. Zur Vergrößerung der Oberfläche werden die Metalle auf Trägersubstanzen, wie Kieselgur, Kohle, Kaolin, Talkum niedergeschlagen. Z. B. wird Nitrobenzol bei Ggw. von W. bei 70-80° u. 30—40 at hydriert, wobei als Katalysator Ni verwendet wird, welches aus NiCl<sub>2</sub>-Lsg. mit Zn-Staub auf Kieselgur niedergeschlagen ist. — 1-Nitronaphthalin wird bei Ggw. von A. bei 70—100° u. 40 at hydriert. Der verwendete Katalysator wird durch Umsetzung einer ammoniakal. Ni-Lsg. mit Al-Pulver erhalten. (Schwz. P. 125 966 vom 29/1. 1927, ausg. 16/5. 1928. D. Prior. 26/4. 1926. F. P. 628 226 vom 29/1. 1927, ausg. 20/10. 1927. D. Prior. 26/4. 1926.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von 7-Acylamino-1,4-naphthochinonen, dad. gek., daß 7-Acylamino-1-oxynaphthalin oder dessen Derivv. mit oxydierenden Mitteln behandelt werden. — Z. B. wird 7-Acetylamino-1-oxynaphthalin bei Tempp. unter 0° in eine Lsg. von CrO<sub>3</sub> in 50°/oig. CH<sub>3</sub>COOH unter Rühren eingetragen u. 2 Stdn. bei dieser Temp. verrührt. Nach Zugabe von W. wird noch 3 Stdn. gerührt u. das Rk.-Prod. unter 0° abgesaugt. Durch Extraktion des Rohprod. mit Chlf. oder Xylol wird das 7-Acetylamino-1,4-naphthochinon als gelbes, krystallines Pulver erhalten, F. unscharf, bei 228—230° zers., l. in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. oder verd. Alkali. — In gleicher Weise wird 7-Benzoylamino-1-oxynaphthalin oxydiert. Das Rk.-Prod. wird aus Trichlorbenzol krystallisiert, gelbes krystallines Pulver, über 232° sich zers., welches die gleiche Löslichkeit wie das Acetylderiv. zeigt. (E. P. 291 340 vom 29/5. 1928, Auszug veröff. 25/7. 1928. D. Prior. 28/5. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Derivaten des 2-Oxynaphthalin-3-carbonsaureamids. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsaure wird mit Phenylsenföl auf etwa 220° so lange erhitzt, bis die Entw. von COS beendigt ist. Beim Abkühlen krystallisiert das gebildete 2-Oxynaphthalin-3-carbonsaurephenylamid aus. An Stelle von Phenylsenföl lassen sich mit gleichem Erfolg Isothiocyanäureester verwenden. (Hierzu vgl. auch Percy Kay, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 2848.) (E. P. 289 037 vom 4/1. 1928, Auszug veröff. 13/6. 1928. D. Prior. 22/4. 1927. F. P. 643 795 vom 12/11. 1927, ausg. 22/9. 1928. D. Prior. 22/4. 1927.

### X. Farben; Färberei; Druckerei.

Martin L. Griffin, Entwässern und Trocknen bei einigen Fabrikationsprozessen. Betrachtungen über Abquetschvorrichtungen, Maschinentrocknen, Trocknen mit Dampf u. Luft, Warmewirtschaft, Kontrolleinrichtungen. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 29—33. 7/1.)

H. G. Smolens, Bleichen von Baumwollware im Kier mit Wasserstoffsuperoxyd. Einzelheiten über die innezuhaltenden Arbeitsweisen. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 11—14. 7/1.)

A. R. Thompson, Kieropon — Neues Verfahren zum Bleichen und Mercerisieren von Baumwollware, welche Küpen-, Naphthol- und Schwefelfarbstoffe enthält. Eine eigentliche Bleichwrkg. hat Kieropon nicht, es verhindert das Ausbluten der genannten Farbstoffe bei der Behandlung mit Alkalien verschiedener Stärke. Verschiedene Anwendungsweisen werden beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 5—10. 7/1.) St. F. M. Rowe, Farbenchemie und Farben vom akademischen Standpunkt. Vf. ver-

F. M. Rowe, Farbenchemie und Farben vom akademischen Standpunkt. Vf. verbreitet sich über die Ausbildung der jungen Chemiker. (Journ. Soc. Dyers Colourists 45. 5—8. Jan.)

Max Kerth und Ernst Pfeffer, Einige Anwendungsgebiete der Indigosole in der Druckerei. Das Fixieren durch Dämpfen, das Nitritverf., das Chloratdampfverf. für Wolle, das Bedrucken unerschwerter Seide, der Reservedruck u. das Klotzen mit Indigosolen ist beschrieben. Druckmuster sind beigefügt. (Melliands Textilber. 10. 37—40. Jan.)

W. H. Cotton, Anwendung von Indigosolen im Druck. Die Vorteile der Indigosole, welche ihren Preis als nicht hoch erscheinen lassen, werden hervorgehoben. Einzelheiten über das Drucken mit der Hand, über die Herst. von Schokoladetönen u. das Ätzen dieser Töne, über das Drucken auf Celanese. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 33—36. 7/1.)

Walter F. Haskell, Probleme beim Farben mit Schwefelblau. Die S-Blaumarken, welche sich zu einem gelben oder nahezu farblosen Bade reduzieren lassen, färben rötlich u. trübe, der Ton läßt sich schwer durch Oxydieren verbessern. Bei Marken, die nicht sehr reduziert werden, tritt dieser Übelstand nicht auf. In der BRANDWOOD-Kettbaummaschine läßt sich ein gutes Blau mit 6% Pyrogendirektblau u. 1% S-Schwarz 100% färben. Angaben über Nachbehandlung u. Echtheiten. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 42—44. 7/1.)

Wacław Kączkowski und A. Simonberg, Einfarbiger Druck mit basischen Farbstoffen und Beize. (Vgl. Kączkowski u. Kozłowski, C. 1927. II. 1309.) Die 3 bisher getrennt vorgenommenen Operationen der Tanninbehandlung, des Beizens u. Färbens lassen sieh vereinigen. Wesentlich ist dabei die Herst. eines "Glycerotannates", einer Verb. von Glycerin u. Tannin, für welche ein Konstitutionsbeweis u. eine Herstellungsvorschrift nicht gebracht wird. Bei entsprechender Reinigung dieser Verb. wird mit der Beize ein hellfarbiger Lack-Nd. erhalten, welcher mit Farbstoff vorschriftsmäßig gute Ausfärbung gibt. Die Verwendung von Acetin an Stelle von Essigsäure wird empfohlen. Folgende Arbeitsvorschrift wird gegeben: 5 g Farbstoff, 50 g Acetin, 5—20 g Glycerotannat, 50—100 g Glycerin, 5 g Antimonbeize, 2 g NaClO<sub>3</sub>, 20—50 g Nekal (Benetzungsmittel) u. ein Verdickungsmittel (Gummi arabicum, Tragant, Brit. Gummi) bis zum Gesamtgewicht von 1000 g. Mit diesem Präparat wird gedruckt, getrocknet, 5—60 Min. gedampft, mit normaler Seife unter Zusatz von Brillant-Avirol SM 100 gewaschen. — Durch 2 Stdn. Erhitzen von 0,2 Mol. Glycerin mit 0,05 Mol. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (frisch hergestellt) bis 210° wird der Glycerinester des Antimonigsaureanhydrides als gelblich klarer Sirup erhalten. Kp.<sub>30</sub> 180° unter Zers. Mit W. wird schon bei Zimmertemp. Sb<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> abgeschieden. (Przemysl Chemiczny 13. 89—92. 15/2. Warschau, Polytechn. Inst. f. organ. Großindustrie u. Färberei.)

S. Liepatow, O. Jamenkowa und H. Liepatowa, Theorie der basischen Färberei und praktische Anleitungen zur Frage der Rezepturunifikation. Aus Unterss. über die Bedeutung der Saure beim Färben wird geschlossen, daß in der bas. Färberei u. beim Druck die Anwendung organ. Sauren nicht wünschenswert ist, da durch sie die Affinität des Farbstoffs zur Faser verringert wird. Die Anwendung neutraler organ. Lösungsmm. unter gleichzeitiger Einführung von Stoffen, welche die freiwerdende Saure binden, ist wünschenswert. Zweck u. Best. der in manchen Druckereien der Farbe zugesetzten Salze ist theoret. nicht zu erklären u. ihr prakt. Wert muß bezweifelt werden. Katanol besitzt keine merkbaren substantiven Eigg., taucht man mit Methylenblau geklotztes Gewebe in Katanol, so reagiert dieses u. bildet mit dem Farbstoff auf der Faser einen Lack. Verwendet man beim Färben Stoffe, welche die Bldg. von HCl verhindern, so wird die Lackbldg. weitgehend gefördert. (Melliands Textilber. 10. 51—54. Jan.) Süv.

F. Rheinsberg, Das Farben des rohen Strohes. Das Vorkochen u. das Farben mit sauren, bas. u. substantiven Farbstoffen ist beschrieben. Bas. Farben farben schwer durch, Schwarz ist einwandfrei nur mit substantiven Farben zu farben. S. u. Küpenfarbstoffe sind wegen des Alkalis schädlich. (Disch. Farber-Ztg. 65. 41—42. 13/1.) Süv.

—, Neuartiges Verfahren zum Nachegalisieren substantiver Fürbungen auf Viscose. Ein von Courtaulds Ltd. angegebenes Verf. besteht darin, die gefärbte Ware in einem etwa 90° warmen Bade mit  $\beta$ -Naphthol u. NaCl zu behandeln. Das Verf. wird als wesentliche Verbesserung in bezug auf Egalisierung hingestellt, es ermöglicht, eine freiere Auswahl unter auch schwer egalisierenden substantiven Farbstoffen zu treffen. Für Garne mit Acetatseide ist das Verf. nicht anwendbar. (Ztschr. ges. Textind. 32. 12. 2/1.)

H. Sutton, Farben und Öllacke für das Flugwesen. Opake Überzüge erwiesen sich wirksamer als durchsichtige. Anod. Oxydationsüberzüge auf Al im wss. Chromsäurebad gewähren beträchtlichen Schutz gegen Korrosion. Bei Mg-Legierungen erwiesen sich Celluloseemaillen als relativ der beste Korrosionsschutz. Als Grundlage für Farben u. Emaillen hat sich bei Leichtmetallegierungen Tauchen in Chromatlsgg. bewährt. (Farbe u. Lack 1929. 76. 13/2. Oil & Colour Trades Journ. 74. 1347—48.) König.

—, Anstrichmängel bei Holzflächen und Qualitätsfarben. Amerikanische und deutsche Stellungnahme. I. II. Definition u. Ursachen von Abkreiden u. Wischen, Rissigwerden, Nichttrocknen u. Verwaschen, Sichabschälen, Blasenbldg., Verfärbung, Dunkelfärbung, Kupfer- u. Unwetterflecken, Schimmelbldg. Widersprüche in deutscher u. amerikan. Anschauung. Abstellung der Mängel. (Farbe u. Lack 1929. 62—63. 77—78. 13/2.)

77—78. 13/2.)

W. C. Holms, Neue Vorrichtung zum Identifizieren von Farbstoffen. Für den Nachweis der Bestandteile von Farben ist das Spektrophotometer geeigneter als das Colorimeter. Bei bas. Fuchsin z. B. lassen sich die 4 Homologen auch in Mischung miteinander nachweisen. Zur Identifizierung von Phenolen ist die Umwandlung in Indophenole u. deren spektrophotometr. Prüfung zu empfehlen. Zum Nachweis anorgan. Stoffe wurde bei Al die Überführung in den Tricarboxyaurinlack u. bei B eine gefärbte Verb. mit Curcumin hergestellt, die Untersuchungsergebnisse befriedigten nicht, immerhin konnte 1 Teil B in 25 000 000 Teilen Lsg. nachgewiesen werden. Bei

der Unters. des Verh. von lebenden Zellen konnte nachgewiesen werden, daß Methylenblau nur zu einem geringen Teil in die Zelle eindringt, der hauptsächlichste Komponent war Trimethylthionin, ein niedrigeres Homologes, welches sich stets im Methylenblau als Verunreinigung vorfindet. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 2-3. 7/1.) SUVERN.

Fr. Küttner Akt.-Ges., Pirna a. E., Vorrichtung zum Waschen, Bleichen und Färben von Kunstseide in Strähnen oder Kuchen. Die Vorr. besteht aus Gitterkäfigen oder Körben, die übereinander angeordnet sind u. senkrecht von der Behandlungsfl. durchflossen werden. Die Strähne werden einer gegen den anderen in einfacher Schieht auf die Böden der Körbe gelagert. (Belg. P. 350 515 vom 13/4. 1928, Auszug veroff. 9/10. 1928. Prior. 16/4. 1927.)

P. Peyret, St. Etienne, Loire, Frankreich, Verzieren von Geweben, Bandern usw. Man bringt auf das Gewebe dünne Schichten von plast., perlmutterähnlichen Massen durch Pressen, Walzen usw. auf. Als Lösungsm. für die plast. Massen verwendet man Athyllactat, A., CH<sub>3</sub>OH, Essigsäureathylester usw. (E. P. 302 328 vom 26/5. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 16/12. 1927.)

Alfred P. Goodell, Salem, und Gardner W. Tarr, Everett, Mass., Wasserfarbe,

bestehend aus einer Caseinlsg., einem weißen beständigen Pigmentfarbstoff, Ton u. einer Wachsemulsion. (A. P. 1700 404 vom 11/3. 1926, ausg. 29/1. 1929.) KAUSCH.

Titan Co. A/S., Frederikstad, Titanfarbstoffe. In Titansalzlsgg. werden konz.
Suspensionen von nadelförmigem CaSO<sub>4</sub> eingerührt, auf diesem Ti(OH)<sub>4</sub> in üblicher Weise niedergeschlagen u. die M. gegebenenfalls unter Zusatz von Verbb. des P geglüht. Die Erzeugnisse sind durch hohe Deckkraft ausgezeichnet. (Oe. P. 111 241 vom 20/11, 1926, ausg. 10/11, 1928.) KUHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung hydrierter aromatischer Amine. Aromat. Amine der allgemeinen Zus. R.  $N(X_1)(X_2)$ , worin R = Arylrest der Bzl.- oder Naphthalinreihe, X1 = H oder Alkyl, Aralkyl, Aryl, X2 = Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Acylrest, werden bei Ggw. von Ni, Co oder Cu, bzw. ein Gemisch dieser enthaltenden Katalysatoren der Einw. von H<sub>2</sub> bei erhöhtem Druck unterworfen. Z. B. wird Athylanilin bei 280—310° unter 100—150 at mit NiO u. H<sub>z</sub> behandelt, wobei mit ca. 85°/<sub>0</sub>ig. Ausbeute Hexahydroāthylanilin erhalten wird. Ebenso wird Dimethylanilin in Hexahydrodimethylanilin übergeführt; auch die Mono- bzw. Dialkylderivv. der Homologen des Anilins oder des Naphthylamins lassen sich so hydrieren, wobei letztere Tetrahydroderivv. liefern, während erstere in Hexahydroverbb. übergehen. 1-Acetylaminonaphthalin wird bei Ggw. von Tetralin bei 110-180° unter 15-30 at Druck mit Ni u. H2 in fast quantitativer Ausbeute in 1-Acetylaminotetrahydronaphthalin übergeführt, Nadeln, F. 159°. Die daraus durch Verseifung erhaltene freie Base ist ein nicht erstarrendes Öl vom Kp. 760 275°. — In gleicher Weise wird 2-Acetylaminonaphthalin hydriert; die durch Verseifung erhaltene freie Base sd. bei 271—273° (760 mm). — Aus 2-Benzoylaminonaphthalin entsteht ebenso bei 170° das entsprechende Tetrahydroderiv. Die durch Verseifung erhaltene Base zeigt F. 165—167°. — 2-Acetylaminonaphthalin-3-carbonsāureäthylester, F. 1230, wird bei Ggw. von Dekalin bei 15 bis 30 at bei 1200 hydriert. Durch Verseifung wird aus dem Rk.-Prod. 2-Amino-artetrahydronaphthalin-3-carbonsäure erhalten, ll. in Sauren u. Alkalien, Krystalle aus 50% ig. CH3COOH, F. 180-1820. — 1-Acetylamino-2-athoxynaphthalin wird bei 100 bis 150° in 1-Acetylamino-2-āthoxy-ar-tetrahydronaphthalin übergeführt, Nadeln aus Bzn., F. 150°. Die durch Verseifung erhaltene Aminoverb. ist ll. in h. Bzl., wl. in k. Bzn. u. CH<sub>3</sub>OH, F. 54—55°, Kp.<sub>12</sub> 176°. Das Hydrochlorid ist wl., das Sulfat ll. in W. Die Diazoverb. kuppelt mit 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsāure zu einem blaßroten Farbstoff, wahrend die Aminoverb. selbst mit p-Nitrodiazobenzol einen gelben, mit Diazobenzol einen braunroten Farbstoff liefert. — İn gleicher Weise wird 1-Acetylamino-7-methoxynaphthalin (F. 161°) in 1-Amino-7-methoxy-ar-tetrahydronaphthalin übergeführt, Kp.<sub>12</sub> 182—183°, F. 72—73°. Gibt mit p-Nitrodiazobenzol einen braunroten Farbstoff. Die Diazoverb. liefert mit 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure einen gelbroten Farbstoff. (F. P. 634 031 vom 7/5. 1927, ausg. 8/2. 1928. E. P. 300 285 vom 4/5. 1927, ausg. 6/12. 1928. Schwz. P. 127 524 vom 28/4. 1927, ausg. 1/9. 1928.) ALTPETER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Wilhelm Eckert, Höchst a. M., Deutschland, Küpenfarbstoffe aus 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsāure. (A. P. 1690 775 vom 27/1. 1927, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 29/1. 1926. — C. 1927. II. 337 [E. P. 265232].)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Herz und Werner Zerweck, Frankfurt a. M.), Herstellung von orangen Küpenfarbstoffen. (D. R. P. 470 947 Kl. 22b vom 19/10. 1926, ausg. 31/1. 1929. Zus. zu D. R. P. 458 598; C. 1928. I. 3001. — C. 1928. II. 397 [E. P. 287 020].)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Violetter Kupenfarbstoff der

1. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Violetter Kupenfarbstoff der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe. (Schwz. P. 127 268 vom 14/2. 1927, ausg. 16/8. 1928. D. Prior. 19/2. 1926. — C. 1928. I. 1721 [A. P. 1655 697].) FRANZ. E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, V. St. A., Herstellung in organischen Lösungsmitteln löslicher Farbstoffverbindungen. (D. R. P. 469 179 Kl. 22e vom 18/3. 1926, ausg. 4/12. 1928. — C. 1927. I. 1378. [F. P. 612 382].) FRANZ. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Farblackbildner. Die Säuren der Formeln: 24(WO<sub>3</sub> + MoO<sub>3</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O werden bis zum Auftreten einer tiefdunkelblauen Färbung reduziert u. die ontetanderen Pod

bis zum Auftreten einer tiefdunkelblauen Färbung reduziert u. die entstandenen Red.-Erzeugnisse durch Fallung oder Aussalzen abgeschieden. (Oe. P. 111 553 vom 19/4. 1927, ausg. 10/12. 1928. D. Prior. 14/7. 1926.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Adolf Benischek. Rohrbach, Heidelberg, und Carlos Thode, Mannheim), Erzeugung von Lacküberzügen durch Tauchen, dad. gek., daß man die zu lackierenden Gegenstände in einem Kessel zweckmäßig unter Anwendung eines Traggestelles anordnet, den Kessel mit dem Lack füllt, danach den Lack entfernt u. sodann einen Luftstrom, der vorgewarmt sein kann. eventuell unter Erzeugung eines Unterdruckes, durch den Kessel führt. - Ein weiterer Anspruch kennzeichnet eine Vorr. für das Verf. (D. R. P. 471 599 Kl. 75c vom 27/3. 1927, ausg. 14/2. 1929.)

Johannes Flecken, Hüls bei Krefeld, Herstellung von Seidenglanzschliffen auf Lackierungen u. Lackfarbenanstrichen, dad. gek., daß die Oberschicht der zu behandelnden Flachen durch Auftragen eines Lösungsm. aufgeweicht, in der gewünschten Richtung verstrichen u. nach Erzielung des gewünschten Effekts mit W. abgewaschen wird. (D. R. P. 471 862 Kl. 75c vom 18/1. 1927, ausg. 15/2. 1929.)

### XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Benton Dales, Die Kolloidchemie des Kautschuks. Zusammenfassender Bericht. Besprochen werden: Latex, Rohkautschuk, Vulkanisation, Hypothesen über die Struktur des Kautschuks (Einphasen-, Zweiphasentheorie etc.). (India Rubber World 79. 53-57. 1/1.) KROEPELIN.

Max Rathke, Das Waschen von Hartgummistaub. Beschreibung einer Anlage zum Abschlammen des Gummistaubes von Verunreinigungen mit höherer D. als 1,2: System geneigter Holzrinnen mit Querleisten am Boden; nur bei großen Mengen mit Vorteil anzuwenden. (India Rubber World 79. 69. 1/1.) KROEPELIN.

S. G. Byam, Herstellung gummierter Stoffe und angrenzende Färbereiprobleme. Herst. u. Prüfung der gummierten Stoffe, sowie die an die Stoffe selbst zu stellenden Anforderungen sind beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 15-23. 7/1.) St.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Konservieren von Kautschukmilch. Der durch Zusatz von Salzen von Sulfonsäuren mit gerbenden oder seifenahnlichen Eigg. konservierte Kautschukmilchsaft wird mit aliphat. oder aromat. Alkoholen, ihren Halogensubstitutionsprodd., Ketonen, KW-stoffen oder ihren Halogen-, Nitro- oder Aminoderivy, versetzt. Man versetzt z. B. 100 Teile Kautschukmilch mit 5 Teilen des Na-Salzes der Butylnaphthalinsulfonsäure u. versetzt nach dem Lösen mit 10 Teilen Heptylaldehyd. Die Mischung ist beständig u. dringt leicht in Gewebe. (E. P. 300 456 vom 2/4. 1928. Zus. zu E. P. 294412; C. 1928. 11. 2194 u. 300394; C. 1929, I. 1518.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: A. M. Clifford, Akron. Ohio. Konservieren von Kautschuk. Man setzt den Kautschukmischungen auf die Vulkanisation nicht beschleunigend wirkende, substituierte Oxyarylverbb. zu, wie: 1-Chlor-2-naphthol, erhaltlich durch Einleiten von Cl2 in eine gekühlte Lsg. von 2-Naphthol in Essigsaure, 1-Amino-2-naphthol, erhaltlich durch Red. von 1-Nitroso-2-naphthol mit NaHS. (E. P. 302 147 vom 4/9. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 10/12. 1927.) FRANZ.

A. Jenny, Berlin, Überziehen von Metall mit Kautschuk. Man schlägt aus einer Mischung einer alkal. Kautschukdispersion, wie Kautschukmilch, u. einer alkal. Schellacklsg. auf elektrophoret. Wege einen Nd. auf die zu überziehenden Metalle nieder; der Mischung kann man auch Vulkanisiermittel zusetzen. (E. P. 302 250 vom 12/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 12/12. 1927.) FRANZ.

A. Voshage, Hannover, Deutschland, *Vulkanssieren*. Man behandelt die Formen zur Verhütung von Krustenbldg. mit einer Lsg. von Zuckerarten, wie Zucker u. Dextrin. (E. P. 301 802 vom 1/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 5/12. 1927.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: J. Teppema, Twin Oaks, Ohio, V. St. A., Vulkanisieren von Kautschuk. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einwirkungsprodd. aus 2-Halogenbenzthiazolen u. Dithiocarbamaten. 2-Chlorbenzthiazol erhält man durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in die erwärmte Lsg. von Mercaptobenzthiazol in Pentachlorathan unter Rückfluß u. fraktionierte Dest. Der zwischen 240—252° übergehende Teil enthält die Hauptmenge des Reaktionsprod. Man löst 2-Chlorbenzthiazol u. ein Dithiocarbamat in A. u. kocht 6 Stdn. unter Rückfluß, nach dem Abdestillieren des A. wird das zurückbleibende Öl mit W. gewaschen u. mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet; man destilliert hierauf bei 5 mm Quecksilberdruck; hierbei geht ein sehwach gelbes Öl, das keine beschleunigenden Eigg. besitzt, über. Der harzige Rückstand bildet den Beschleuniger. An Stelle des 2-Chlorbenzthiazols kann man 6-Nitro-2-chlorbenzthiazol, als Dithiocarbamate Diathyldsthiocarbamate, Piperidytoder Benzyldithiocarbamate verwenden. (E. P. 302 142 vom 27/8. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 10/12. 1927.)

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: J. Teppema, Twin Oakes, Ohio, V. St. A., Vulkanisieren von Kautschuk. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einwirkungsprodd. von Benzoylnitrophenylschwefelhaliden auf die Alkalisalze von organ. Sulfiden. Man löst 2-Benzoyl-4-nitrophenylschwefelbromid u. Na-Diäthyldithiocarbamat in trockenem Bzl. u. erwärmt unter Rückfluß; nach dem Abdestillieren des Lösungsm. mittels Dampf wird der Rückstand durch Lösen in h. W. gereinigt. Zu einer Lsg. des Na-Salzes des Mercaptobenzothiazols in A. gibt man 2-Benzoyl-4-nitrophenylschwefelbromid, kocht, kühlt u. filtriert; die gleiche Verb. erhält man durch Einw. der Basen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>. (E. P. 302 143 vom 27/8. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 10/12. 1927.)

- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man polymerisiert kolloidale wss. Lsgg. oder Suspensionen von Isopren, Butadien u. Dimethylbutadien mit Elektrolyten in Ggw. von O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> oder sauerstoffabgebenden Stoffen oder in einer indifferenten Atmosphäre, wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Man vermischt z. B. Dimethylbutadien mit Eiweiß, Natriumphosphat u. W. bei 80°. An Stelle des Eiweißes kann man andere Kolloide, wie Leim, Casein, Alkalioleate, Saponin, Seifen, als Elektrolyte Caseinkalk, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, NaCl, Tetrahydronaphthalinsulfonsaure, Essigsaure, Malonsaure, HCl, NaHSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> verwenden. (E. P. 286 272 vom 1/3. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 2/3. 1927.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Synthetischer Kautschuk. Man polymerisiert die ungesätt. KW-stoffe in Ggw. eines Kolloids u. eines Elektrolyten, wie Leim u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in Ggw. von O<sub>2</sub>, Leim u. KJ in Ggw. von CO<sub>2</sub>, Alkalioleat u. NaCl, Casein u. Essigsäure, Eiweiß u. Tetrahydronaphthalinsulfonsäure, Saponin u. Essigsäure, Casein u. Malonsäure, Marseiller Seife u. Alkali- oder Erdalkaliacetat, Eiweiß u. HCl, Casein, Kalk u. HCl, Eiweiß u. NaHSO<sub>4</sub>, Eiweiß u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (E. P. 300 167 vom 1/3. 1928, Auszug veröff. 31/12. 1928. Prior. 7/11. 1927. Zus. zu E. P. 286 272; vgl. vorst. Ref.)

### XV. Garungsgewerbe.

- G. Ruschmann, Bakteriophagie in der Landwirtschaft und im Garungsgewerbe. Zusammenfassende Darst. (Vgl. C. 1929. I. 1277.) (Dtsch. Essigind. 32. 434—38. 445—49. 456—59. Berlin, Inst. f. Garungsgewerbe.) Luckow.
- J. Grüß, Saccharomyces Winlocki, die Hefe aus den Pharaonengrabern. C. 1928. II. 2518. (Dtsch. Essigind. 32. 428—29. 7/12. 1928. Berlin, Gesellschaft f. d. Geschichte u. Bibliographie d. Brauwesens, E. V.)

  LUCKOW.

A. Ullrich, Die Herstellung von Butylalkohol und Aceton durch Garung. Zusammenfassende Darst. (Metallbörse 19. 5—6. 61—62. 229—30. Berlin-Steglitz.) Jung.

R. Seligman, Die kontinuierliche Pasteurisation von Schwarzbieren. Vortrag über die Anwendung des Plattenwärmeaustauschers zum Kühlen von Würze bei der kontinuierlichen Pasteurisation von Schwarzbieren. (Brewers Journ. 35. 10—19. Jan.) Ju-

H. Wüstenfeld und C. Luckow. Versuche über das Verhalten der Drogenmacerate bei der Destillation. Die Macerate werden im Gegensatz zu früheren Verss. (vgl. C. 1928. I. 1591) zwecks Nachahmung der Verhaltnisse im Fabrikbetrieb auf dem kleinen Seitzschen 3-l-Apparat fraktioniert dest. u. genauen Ausbeutemessungen unterzogen. — Es werden die für die Likörfabrikation wichtigen Wurzeln aufgezählt u. die Ergebnisse der geschmacklichen Prüfung der Destillatanteile, sowie des Rückstandes mitgeteilt. (Korrespondenz Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfabr., Inst. Gärungsgewerbe Berlin 18. 35—38. Nov. 1928.)

E. Lühder und B. Lampe, Mangelhafte Endvergarung der reifen Maischen. Der Mangel bzw. das völlige Fehlen wirksamer Diastase in zahlreichen reifen Kartoffelmaischen ist mit dem fast allgemein festgestellten geringen Enzymgehalt diesjähriger Gersten zu erklären. Die meisten untersuchten Maischen waren demzufolge nicht endvergoren. — Es empfiehlt sich, bei dem heutigen modernen Dünnmaischverf., nicht zu hoch konz. Maischen zu verarbeiten. (Ztschr. Spiritusind. 51. 335—36. 22/11. 1928. Lab. d. Ver. d. Spiritusfabrikanten in Deutschland.)

Hermann Rahe, Ablaufregler Rabe bei der Essigherstellung. Bei der Verteilung der Maische auf die Essigbildner wird die Regelung des Ablaufens durch einen Gegendruck in der Auslaufseite bewirkt, der direkt mittels eines Eintauchrohres von dem Flüssigkeitsniveau im Behälter abhängig ist. (Dtsch. Essigind. 32. 425—26. 7/12. 1928. Berlin-Charlottenburg.)

Erich Walter, Grundsätzliches über alkoholfreie Getranke. II. Brauselimonaden u. Brauselimonadensirupe. Sirupe, für die unter I. (vgl. C. 1929. I. 586) genannten Getranke, sowie für alkoholfreie Kalt- u. Heißgetranke. III. Brauselimonaden. IV. Alkoholfreie Kalt- u. Heißgetranke. V. Grundstoffe für alkoholfreie Getranke. Es werden die Herstellungsarten ebenso wie die Kennzeichnungen der genannten Prodd. unter besonderer Berücksichtigung der jeweils verbotenen Zusätze besprochen. (Kohlensäure u. Mineralwasser 1928. 237—39. 245—46. Berlin-Johannisthal.) Luckow.

H. Wüstenfeld, Die analytische und geschmackliche Prüfung der im Handel befindlichen Weindestillate und Weinbrande. Ausschlaggebend ist die Qualitätsprüfung der Anteile der fraktionierten Dest. einschließlich des Rückstandes, nicht aber die chem.-analyt. Prüfung, da es ein Leichtes ist, Erzeugnisse "analysenfest" zu machen. Als Vervollkommnung der geschmacklichen Unters. hat sich die Ausgiebigkeitsprobe sehr bewährt, mit deren Hilfe festzustellen ist, ob der zur Herst. eines Weindestillats verwendete Brennwein mit Weindestillat u. nicht mit Industriesprit viniert worden ist. (Korrespondenz Abtlg. Trinkbranntwein- u. Likörfab., Inst. Gärungsgewerbe, Berlin 18. 38—39. Nov. 1928.)

Richard Willstätter, München, und Harry Sobotka, New York, Hefepräparat, hergestellt durch Autolyse u. Verflüssigung von Hefe u. darauffolgenden Zusatz eines Monosaccharids zu der verflüssigten M. — 100 kg gewaschene Preßhefe werden mit wenigstens 50 kg Stärkesirup auf 40—60° erhitzt u. nach der Verflüssigung der M. werden 100—150 kg krystall. Glucose zugesetzt u. die M. bei 85—110° in einer Knetmühle weiter behandelt (vgl. hierzu A. P. 1574776; C. 1926. I. 3285). (A. P. 1 701 200 vom 19/6. 1926, ausg. 5/2. 1929.)

vom 19/6. 1926, ausg. 5/2. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Friedrich Schrank, Wiesbaden, Vorrichtung und Verfahren zum Kühlen von Großessigbildnern. Je nach der gewünschten Kühlwrkg. läßt man einen kleinen oder großen Teil der verstärkten Maischgüsse gegen die Innenwände des Bildners spritzen bzw. an diesen heruntersließen. Die Bildnerwände sind außen mit Kühlrippen versehen. Eine Zeichnung erläutert die Vorr. (D. R. P. 470 639 Kl. 6e vom 12/8. 1927, ausg. 24/1. 1929.)

M. F. MÜLLER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, Wissenschaftliche und technische Fortschritte der Konservierungstechnik im Jahre 1928. (Konserven-Ind. 15. 800-01. 27/12. 1928. Braunschweig, Konserven-Versuchsstation.)

Rudolf Ripa, Pektin als industrielles und gewerbliches Hilfsmaterial. Pektin hat außer in der Nahrungsmittelindustrie auch in der Pharmazie u. der Kosmetik Eingang gefunden. Eine große Zukunft steht ihm auf dem Gebiete der inneren Medizin bevor, wo es gilt, gewisse Stoffe, wie z. B. Zucker, ohne nachteilige Folgen dem menschlichen Körper zuzuführen, was am besten in Ggw. eines wirksamen Kolloids, wie es das Pektin

ist, geschieht. Mit Alkalien bildet Pektin neutrale Verbb., sogenannte Pektate, die bei sehr sauren Magensäften als unschädliches Ausgleichsmittel eingenommen werden können. (Konserven-Ind. 15. 810. 27/12. 1928.)

Th. Zschokke, Weitere Versuche über das Sterilisieren von Obst- und Traubensäften. Bei der Faßsterilisation von Birnensaft mit verschiedenen App. konnte wohl
die Gärung, nicht aber die Schimmelbldg. unterdrückt werden. Bei der Sterilisation
von Apfel- u. Traubensaft war stets die Behandlung in Glasgefäßen günstiger als in
Fässern. Durchlaufapp. erwiesen sich am vorteilhaftesten, umständlicher u. langsamer
ist die Arbeit der Tauchsieder. Der in Glasflaschen aufbewahrte Apfelsaft aus den
SEITzschen E. K.-Filter war in der Qualität der beste. (Landwirtschl. Jahrbeh.
Schweiz 42. 643—56. Wädenswil, Schweizer. Versuchsanstalt f. Obst-, Wein- u.
Gartenbau.)

C. L. Koadhouse und G. Koestler, Beitrag zur Kenntnis des Milchgeschmackes. Es wird zwischen einem Primār- u. einem Sekundargeschmack der Milch unterschieden. Unter Primārgeschmack ist die Summe aller Geschmackseindrücke zu verstehen, die von der n. gebildeten, nicht durch das Futter geschmacklich beeinflußten u. nach der Sekretion nicht geschmacklich veränderten Milch gegeben wird, während in dem Begriff Sekundargeschmack alles eingeschlossen sein soll, was sich zum Primārgeschmack auf verschiedene Weise, wie Fütterung, Krankheit des Tieres usw., noch hinzugesellt. Eine der wichtigsten Grundlagen für die Art des Primārgeschmackes stellt das Chlor-Milchzuckerverhaltnis dar. Mit Hilfe der Milchdialyse konnte die Milch in zwei bzgl. Geschmack extrem verschiedene Teile: Dialysat u. Rückstand, zerlegt werden. Alle den Primārgeschmack bedingenden Milchbestandteile gehen in das Dialysat über, die im Rückstand verbleibenden sind weitgehend geschmackfrei. Bei der Dialyse von Milch mit ausgesprochenem Futtergeschmack findet sich dieser größtenteils im Rückstand. (Landwirtschl. Jahrbeh. Schweiz 42. 583—97. 1928. Liebefeld-Bern, Schweizer. milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anstalt.)

Alfred Schneck, Beitrag zur Alkalizahl in der Milchasche verschiedener Tiere. Vf. zeigt, wie sehr die Alkalizahlen bei den verschiedenen Autoren voneinander wie auch von den von ihm gefundenen Werten, abweichen. Es ist notwendig, die Angaben nur in Verbindung mit anderen Faktoren period. oder zufälliger Art (Fütterung, Lactation, Krankheit usw.) zu beurteilen. Der n. Alkaliwert von 2,5 in der Kuhmilch wurde bei den Verss. nur erreicht, wenn im Futter genugend Na<sub>2</sub>O vorhanden war. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 373—79. 1928. Halle, Univ.)

Industrial Spray-Drying Corp., V. St. A., Behandeln von Stoffen mit Gasen, insbesondere Trocknen von Fll. oder festen, fein verteilten Stoffen u. Gewinnung dieser Stoffe in Form eines trockenen oder halbtrockenen Pulvers. Verwendung findet eine Kombination von zum Teil bekannter App., durch die eine vollständige u. unabhängige Kontrolle der Verf.-Bedingungen (gesamte zugeführte therm. Energie, Menge, Druck u. Temp. des Trockengases u. Trockengutes) u. der Eigg. des Endprod. (Teilchengröße u. -form, Feuchtigkeitsgeh., D. u. Löslichkeit des Trockengutes) ermöglicht wird. Um eine gleichmäßige Verteilung der Gase über die ganze Fläche des Trockenturmes hin zu erzielen, wird eine besondere, aus mehreren Zwischenwänden bestehende Vorrverwendet. Durch geeignete Anordnung der Sammelbehälter wird gleichzeitig auch ein Sortieren der Prodd. nach ihren Eigg. erzielt. Die Kontrolle aller in Betracht kommenden Vorgänge bei der Trocknung ist von großer Wichtigkeit zur Erzielung brauchbarer Trockenprodd., z. B. bei der Trocknung von Lebensmitteln, die leicht durch Wärme zerstört werden. (F. P. 645 757 vom 15/12. 1927, ausg. 31/10. 1928. A. Prior. 1/9. 1927.)

National Canners Association, Washington, übert. von: George S. Bohart, San Francisco, Verhüten des Verfärbens eingelegter Nahrungsmittel. Ein Teil der Innenfläche des Aufnahmebehälters für die Nahrungsmittel wird mit einem Überzug versehen, der mit einer unl. Metallverb. (ZnO) homogen verrührt ist, die ein gefärbtes Sulfid nicht gibt. (A. P. 1 699 274 vom 13/3. 1926, ausg. 15/1. 1929.) KAUSCH. Brogdex Co., übert. von: Homer C. Ricketts, Winter Haven, Florida, Be-

Brogdex Co., übert. von: Homer C. Ricketts, Winter Haven, Florida, Behandlung von Früchten u. dgl. Man überstreicht die Oberfläche von Früchten mit einer emulsionsartigen eremeartigen M. aus Paraffin u. raffiniertem Mineralol, so daß ein filmartiger Überzug entsteht. (A. P. 1700 908 vom 23/2. 1922, ausg. 5/2. 1929.) Schü-

Leon W. Stetson, Cranston, Rhode Island, V. St. A., Konfekt. Es handelt sich um ein dem Kaugummi ähnliches plast. u. zähes Prod., welches neben Gluten, Erdnuβöl

u. Glucose geschmacksverbessernde Stoffe enthält. (A. P. 1700 387 vom 29/6. 1923, ausg. 29/1. 1929.)

Richard W. Dyer, Newfield, N. J., Fleischpaste. Man kocht Geflügel unter Bedingungen, bei denen sich die gelatinosen Bestandteile der Knochen lösen u. weich werden, worauf das Fleisch u. die Knochen gemahlen u. miteinander u. mit Mark gemischt werden. (A. P. 1697857 vom 5/12. 1927, ausg. 8/1. 1929.) KAUSCH.

The Fleischmann Co., New York, übert. von: Martin Nilsson, Perskill, New York, Futtermittel. Man vermischt Hefe, die zum Teil aus einer bei etwa 30° getrockneten Preßhefe besteht, mit Zucker bis zur Sirupkonsistenz des Prod., also bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von über 20°/0. (A. P. 1701081 vom 2/3. 1926, ausg. 5/2. 1929.)

Edward H. Brune, St. Louis, V. St. A., Geruchlosmachen und Erhöhen des Futterwertes von tierischen Abfallstoffen. Zum Geruchlosmachen ersetzt man tier. Abfallstoffe (Knochen, Muskeln, Eingeweide) mit einer Mischung von 1 Teil FeSO<sub>4</sub>. 20 Teilen W. u. 100 Teilen CaO. Um eine geeignete Futtergrundlage aus diesen Stoffen herzustellen, besprengt man die Abfallstoffe mit einer pulverisierten M. aus Ca(OH)<sub>2</sub> u. FeSO<sub>4</sub>. (A. P. 1 700 608 vom 25/9. 1926, ausg. 29/1. 1929.)

[russ.] A. Popow, Die Käsefabrikation. Handbuch für die Herstellung von Schweizer-, Holländer- und Backsteinkäse. 2. Aufl. Moskau 1928. (270 S.) Rbl. 2.50.

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

W. W. Bray, Kali- oder Natronseifen — welche? Es besteht kein vernünftiger Grund, bei der Wollbehandlung K-Seifen den Na-Seifen vorzuziehen. Bei Verwendung der letztgenannten lassen sich 10—15% ersparen. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 24—28. 7/1.)

J. Davidsohn, Über den Leimniederschlag bei der Fabrikation abgesetzter Kernseifen. Angaben über Anfall, Zus., rationelle Aufarbeitung. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 39—41. 23/1. 1929. Berlin-Schöneberg, Chem. Lab. f. d. Öl-, Fett- u. Seifen-Ind.) RIETZ.

A. L. Bacharach, Proben auf das beginnende Ranzigwerden von Olen und Fetten. Hinweis auf die Arbeit von Mundinger über ehem, u. bakteriolog. Vorgänge beim Verderben des Butterfettes (C. 1929. I. 1162). (Journ. Soc. ehem. Ind. 48. 113. 1/2. London.)

B. M. Margosches, Bruno Krakowetz und Fritz Schnabel, Aceton als Fett-losungsmittel für die Jodzahlschnellmethodik des Betriebslaboratoriums. Im Versuchsteil mitbearbeitet von Fritz Schönaich und Maria Böhm. Aceton darf an Stelle von A. benutzt werden, da dank seinem guten Losungsvermögen 2 ccm Aceton auf 0,1 g (vereinheitlichte) Fetteinwage genügen u. der J-Verbrauch dieser geringen Menge vernachlassigt werden kann. Sonnenlicht beeinflußt die Resultate nicht. Die alkoh. J-Lsg. darf nicht durch aceton. ersetzt werden. Für wissenschaftliche (exakte) Bestst. der Jodzahl-Werte ist A. als Lösungsm. beizubehalten. Tabellen für die Kontrollverss. (Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 300—05. 21/11. 1928. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch., Lab. f. chem. Techn. I.)

Pomeranz, Analyse der Fette und Öle. II. Zur Arbeit von Löffl. über die Best. des Waschwertes von Waschmitteln (C. 1929. I. 1285) äußert Vf. seine Bedenken besonders hinsichtlich der Best. des freien Alkalis in Seifen. Ferner ist es bzgl. der Seifencehtheit eines Farbstoffes durchaus nicht gleichgültig, welche Art von Fettsaure zu dem Sud verwendet wurde. (Seifensieder-Ztg. 56. 39—40. 31/1.) Schwarzkopf.

E. L. Lederer, Zur Bestimmung des Waschwertes von Waschmitteln. Die von Löffl (C. 1929. I. 1285) unter obigem Titel gemachten Ausführungen werden dahingehend kritisiert, daß die aufgestellte Waschformel unrichtig ist, weil die einzelnen Werte derselben, wie Leitfahigkeit, innere Reibung, Oberflachenspannung etc., sich nicht rechner. zusammenzahlen lassen. Vf. versteht unter "Waschwert" den Bruchteil von Verunreinigungen bestimmter Art, welcher von einem bestimmten Substrat durch eine bestimmte Menge des Waschmittels in bestimmter Konz. in einer bestimmten Zeit unter Einhaltung bestimmter gleichbleibender physikal. Bedingungen entfernt wird. Nach diesen Erwägungen ware erst die Meßmethode des Waschmittels festzulegen, ferner die Art der Waschung u. die Wahl des Substrats. — Schwierig ist ferner die Beurteilung der Schädigung der Faser, wobei vor allem die Ansicht des Textil-

chemikers u. die der Hausfrau maßgebend ist. (Seifensieder-Ztg. 56. 33. 31/1.)
SCHWARZKOPF.

Karl Löffl, Zur Bestimmung des Waschwertes von Waschmitteln. Unter Hinweis auf seine eigene Arbeit (C. 1929. I. 1285) verteidigt Vf. nochmals seine Ansicht über die Best. des Waschwertes gegenüber den Ausführungen von Lederer (vgl. vorst. Ref.). (Seifensieder-Ztg. 56. 49. 14/2.)

Schwarzkoff.

J. Herites, Die Überprüfung der Salz-Rubinmethode. Kongorubinpraparate

J. Herites, Die Überprüfung der Salz-Rubinmethode. Kongorubinpraparate GRUBLER ergaben Werte, die mit denen von BEYRODT u. ZAKARIAS (C. 1929. I. 1631) im wesentlichen übereinstimmen. Es werden die Salzrubinzahlen zweier Seifen des Handels mitgeteilt, sowie Ergebnisse mit verschiedenen Kongorubinsorten des Handels. (Ztschr. physikal.-chem. Seifenforschung 2. 22—25. 28/2. Prag, Technolog. Gewerbemuseum.)

[russ.] W. Rudakow, Die Kerzenfabrikation. Tschita 1928. (117 S.) Rbl. 1.50.

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

F. Samson, Die Baumwollkultur in Ägypten. Beschreibung der Bewässerung der Felder. (Journ. Agricult. prat. 93. 150—52. 23/2.)

TRÉNEL.

Trevor Trought, Über das Nicht-Aufspringen der Staubbeutel bei Punjab — amerikanischer Baumwolle. Vorläufige Mitteilung. (Mem. Agr. Botan. Series 17. 1—5. Okt. 1928. Lyallpur.)

H. D. Clayton, Das Schrumpfen von Baumwollgewebe. Bei der Prufung auf Schrumpfbarkeit ist darauf zu achten, daß beim Netzen eine vollkommene Impragnierung stattfindet u. alle Luft in u. zwischen den Fasern u. Fäden entfernt wird. Die Verwendung von w. W. ist bei stark appretierter Ware angezeigt. Die Herst. einer bei der gewöhnlichen Behandlung nicht schrumpfenden Ware ist sehr schwer. Handoder Maschinenplätten ist von Einfluß. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 40—42. 7/1.) St.

V. D. I. Belani, *Linters*. Es wird an Hand von 3 Mikrophotographien ein amerikanisches Baumwollrohprod. in seiner Verarbeitung besprochen. (Papierfabrikant 27. 181—84. 24/2.)

BRAUNS.

Ernst Hochberger, Über das "Delthirna"-Harzleimverfahren. (Vgl. C. 1928. II. 2420.) Prakt. Erfahrungen mit dem Delthirnaverf. ergaben, daß ohne Beeinträchtigung der Leimung nur geringe Ersparnisse an Harz gemacht werden können. Dieser Vorteil wird aber durch eine Reihe geschilderter Nachteile wieder aufgehoben. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 83—91. 97—99. 10/2. Arnau a. E.)

L. Rys, Das Bleichen von Sulfitzellstoff. (Paper Trade Journ. 85. No. 18. 61—67 1927. — C. 1927. II. 2366.)

Erik Hagglund, Untersuchungen über die Chemie des Sulfitzellstoffkochprozesses. (Vgl. C. 1929. I. 954.) Fichtenholz enthält 41,5%, des Holzgewichts an Cellulose. In der Sulfitkochfl. ist Glykose anwesend, um sie nachzuweisen, war es notwendig, die Lignosulfonsäure von den Zuckerarten zu trennen. Dies gelang durch  $\alpha$ -Naphthylaminsulfat nach Klason u. nachfolgende Behandlung mit akt. Kohle. Ein Teil der Lignosulfonsaure besitzt reduzierende Eigg. Die durch Sulfitkochfl. leicht hydrolysierbare Hemicellulose macht 18% des Holzgewichtes aus. Galakturonsäure dürfte als konstitutioneller Bestandteil des Pektins eine Rolle spielen. Im Anfang der Kochung enthalt das Holz S u. CaO in fester chem. Bindung. Die Auslösung des Lignins aus dem Holz unter weitestgehender Schonung der anderen Faserbestandteile geschieht am besten durch Anwendung von Kochsäuren möglichst geringer Wasserstoffionenkonz., z. B. NaHSO3-Legg. Da in diesem Falle aber infolge der geringen Acidität die Kochzeit bei gewöhnlicher Temp. 130—135° sehr lang wird, muß man höhere Endtempp. wahlen. Die geringe Wasserstoffionenkonz, u. die hohe Temp, begünstigt den Zerfall von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. freien S. Da letzterer diese Zerfallsrk. stark beschleunigt, verschwindet plötzlich das Sulfit u. starker Anstieg der Acidität tritt ein, der in kurzer Zeit zur Schwarzkochung führt. Ist die Kochung gut verlaufen, so kann man Ausbeuten von über 60% an leicht defibrierbarem, sehr weißem Zellstoff erhalten. Der Sulfitgehalt der Kochsaure ist möglichst hoch zu halten. Mit Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsgg. ist eine Ausbeute von 55% an defibrierbarem Stoff zu erzielen, der Ligningehalt des Stoffes beträgt 7-8%. Wichtig ist, daß die Acidität der Kochsaure in mäßigen Grenzen gehalten

wird u. die Säure stets zirkuliert, die Endtemp. in den Grenzen 120—135° spielt keine Rolle. Weitere Ausführungen beziehen sich auf den anormalen Verlauf der Kochung, die Fluorescenz u. das Rotwerden der Sulfitzellstoffe, die Zuckerbldg. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 49—54. Zellstoff u. Papier 9. 89—90. 27/1.)

L. R. Benjamin und J. L. Somerville, Papierzellstoff und Cellulose aus Eucalyptus nach dem Sulfitverfahren. Nach kurzer Schilderung der früheren Arbeiten über die Zellstoffgewinnung aus Eucalyptus beschreiben Vff. in einer Reihe von Veröffentlichungen die Herst. von Zellstoff aus Eucalyptus nach dem Sulfitkochprozeß, die Prufung der Festigkeit u. der Bleichfähigkeit der erhaltenen Stoffe, die Analysenmethoden zur Best. der Zus. der Kochsäure, des Ligningeh., der Asche, der acCellulose u. den Einfluß der Zus. der Kochlauge, des Verhältnisses der Laugenmenge zum Holz u. der Zeit- u. Temp.-Kurven auf den Kochprozeß. (Chem. News 137. 387—90. 405—407. 138. 5—7. 22—24. 11/1.)

F. Wallenberger, Das Elektro-Natronverfahren zur Regeneration von Schwarzoder Braunlauge in Natroncellulosefabriken bei vollständiger Ausschaltung jeglicher
Geruchsbelästigung. Nach Schilderung der Nachteile des bisherigen Natroncelluloseverf. bespricht Vf. sein Elektro-Natronverf., bei dem die Schwarz- oder Braunlauge
mit HCl angesäuert, der dabei sich entwickelnde H<sub>2</sub>S zur Herst. des Na<sub>2</sub>S in NaOH
geleitet, u. die dabei ausfallenden Lignine von der NaCl-Lsg. abgetrennt u. als Heizmaterial verwandt werden. Die NaCl-Lsg. wird durch Elektrolyse in NaOH u. Cl
übergeführt. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 81—83. 10/2.)

—, Zellstoffwatte. Es werden kurz die Anforderungen, die an Zellstoffwatte gestellt werden, u. die Herst. derselben geschildert. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 96. 6/2.) Brauns.

P. Krais, Über chemische Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung der Kunstseide. Es sollte größere Offenheit bzgl. der zum Geschmeidigmachen benutzten Prāparation geübt, auch sollten alle Mittel vermieden werden, welche unverseifbare Fette u. Wachse enthalten. Ungleichmäßigkeiten beim Farben von Viscoseseide hat man versucht durch eine Behandlung mit Aktivin oder eine Nachbleiche oder durch Behandeln mit verd. k. NaOH-Lsg. zu beheben, besonders das zuletzt genannte Verf. erscheint aussichtsreich. Ungebleichte Makobaumwolle bei Kunstseidestrumpfen zu verwenden, ist unzweckmäßig, man sollte gebleichte Makogarne oder eine gute glanzreiche, an sich weiße Baumwolle nehmen. Beim Farben sollte das erlaubte Maß von Abweichung von der Vorlage für die verschiedenen Warengattungen genau präzisiert werden. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 25—26. Jan. Dresden.)

Ragnar Bergqvist, Über die Bestimmung von α- und β-Cellulose. Vf. untersucht die verschiedenen Einflüsse, die die Filtrieranordnung, verschiedene Laugenmenge, die Menge des Verdünnungswassers vor dem Abnutschen, die bei der Zerfaserung aufgewendete Zeit u. die Temp. bei der α-Cellulosebest. auf diese haben u. stellt auf Grund seiner Unters.-Ergebnisse einige Forderungen auf, die bei der Ausführung der Best. eingehalten werden sollen. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 119—23. 24/2. Billeruds A. Bol.)

Korn, Korrektionskurven fur die Bestimmung des Mahlungsgrades mit dem Schopper-Riegler-Apparat. Mit Hilfe von durch Verss. ermittelte Kurven ist es möglich, den am Meßzylinder abgelesenen Mahlgrad zu korrigieren, wenn statt der vorgeschriebenen Menge von 2 g Stoff etwas mehr oder weniger Stoff in Anwendung gekommen ist. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 123—25. 24/2; Wehbl. Papierfabr. 60. 199—200. 16/2. Berlin-Dahlem.) Brauns.

C. Ahnert, Masnon-Ocata b. Barcelona, Spanien, Mercerisieren von Baumwolle. Man tränkt lose, unversponnene Baumwolle bei hoher Temp. mit der Mercerisierlauge u. streckt durch Schleudern während der Einw. der Lauge. (E. P. 301 591 vom 3/10. 1927, ausg. 27/12. 1928.)

A. F. Galvin, Lyons, Frankreich, Appreturmittel. Es bestcht aus Wachsen, Carnaubawachs, Stearin oder Spermacet, Talg u. Benzinseife. Man schmilzt z. B. in Gasolin oder Benzin Japanwachs, Carnaubawachs oder Dammarharz oder anderen benzinlösliche Harze, Talg. Stearin oder Paraffin, Benzinseife oder ein verseifbares Ol, Olivenöl, Vaselin oder Paraffin. (E. P. 302 358 vom 12/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 15/12. 1927.)

British Celanese Ltd., London, übert. von: C. Dreyfus, New York, Appretieren von Kunstseide aus Cellulosederivaten. Gewebe, die ganz oder teilweise aus Celluloseacetatseide bestehen, werden durch Behandeln mit Lösungs-, Weichmachungs- oder Quellungsmitteln gesteift. Man behandelt z.B. ein Gewebe mit verd. oder unverd. Athylendichlorid u. verdunstet dann das Lösungsm. (E. P. 302 361 vom 13/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 15/12. 1927.)

British Dyestuffs Corp. Ltd., England, Schutz von tierischen Fasern und Haaren gegen Alkalien oder Säuren durch Behandlung mit l. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd. oder mit Mono- oder Dimethylolharnstoff. — Zwecks Entfettung von Wolle wird diese ½-3/4 Stdn. mit einer Lsg., die 10% Na.CO3 u. 5% Dimethylolharnstoff enthält, behandelt. (F. P. 643 742 vom 10/11. 1927, ausg. 21/9. 1928. E. Prior. 16/11. 1926.)

Takaichi Shikakura, Tokio, Mottenschutzmittel für Wolle. Es werden z. B. 80 g p-Dichlorbenzol, 20 g Paraformaldehyd u. 1 g Hydrosulfit in Pulverform zusammengemischt. Das Mittel weist keinen unangenehmen Geruch auf. Das Hydrosulfit dient zur Red. der entstandenen Ameisensäure. (Japan. P. 78 953 vom 8/3. 1928, ausg. 3/12. 1928. Zus. zu Japan. P. 70632.)

Soc. Inoxi, Villeurbanne, Rhône, Frankreich, Kreppgarn aus Kunstseide. Kunstseide aus Nitrocellulose, Viscose, Kupferoxydammoniakcellulose, Celluloseacetat werden vor dem Zwirnen ganz oder teilweise durch Erwärmen entwässert, dann mit Lsg. von Mineralsalzen oder organ. oder anorgan. Säuren, die eine vorzeitige Wasseraufnahme verhüten können, behandelt. Man entwässert z. B. eine Viscoseseide durch Erwärmen, tränkt dann mit einer Lsg. von Al-Acetat, trocknet u. zwirnt. Beim Färben oder beim Tränken mit lauwarmem W. erhält man einen Kreppeffekt. (E. P. 302 340 vom 17/10. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 16/12. 1927.)

Oberrheinische Handels-Gesellschaft, Karlsruhe, Deutschland, Behandeln von Fasern. Man behandelt lose Baumwoll-, Woll- oder Kunstseidenfaser mit Fll. u. trocknet in Trommeln im losen Zustande, die Fasern werden hierdurch gekräuselt u. für das Spinnen geeigneter gemacht. Zum Anfeuchten verwendet man W., dem vorteilhaft etwas Seife, Alkali, Säure usw. zugesetzt sein kann. (E. P. 301 881 vom 7/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 7/12. 1927.)

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvan., ubert. von: Paul B. Cochran, Wilkinsburg, Pennsylvan., Erhöhung der Zugfestigkeit von vegetabilischen Fasern. Man setzt die Fasern bei erhöhter Temp. ozonisierter Luft aus. (A. P. 1699 779 vom 15/7. 1927, ausg. 22/1. 1929.)

British Celanese Ltd., London, übert. von: C. Dreyfus, New York, Verzieren von ganz oder teilweise aus Celluloseestern bestehenden Geweben. Man behandelt das Gewebe örtlich mit Verseifungsmitteln u. dann mit Carbonisierungsmitteln, wodurch die Faser aus regenerierter Cellulose entfernt wird. Besteht das Gewebe ganz aus Celluloseacetatseide, so entstehen hierbei Löcher. Als Verseifungsmittel verwendet man mit Gummi arabicum oder Tragant verdickte Lsgg. von KOH, Soda usw., als Carbonisiermittel benutzt man Lsgg. von AlCl<sub>3</sub> oder HCl. (E. P. 302 363 vom 14/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 16/12. 1927.)

M. Waddell und H. C. Watson. Belfast, Rösten von Flachsfasern in einem Hefe enthaltende Bad bei 70—80° F. Man fügt dem letzteren gegebenenfalls SO<sub>2</sub> oder eine andere S-Verb. oder einen Extrakt, der S enthalt, bei. (E. P. 302 300 vom 14/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.)

Guy C. Howard, Seattle, Washington, Aufarbeiten von Sulfitabfallaugen. Man setzt ein festes Reagens (Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO) im Überschuß zu einer Sulfitlauge, aus der der größere Teil des Ca-Salzes der Ligninsulfosaure zuvor zers. u. entfernt ist, trennt den dabei sich bildenden Nd. ab u. benutzt den Nd. zur Behandlung weiterer Sulfitlauge. (A. P. 1 699 845 vom 22/11. 1926, ausg. 22/1. 1929.) KAUSCH.

Alsa S. A., Basel, Kunstliches glanzendes, hohles Textilgut. (D. R. P. 471 458 Kl. 29b vom 19/2. 1924, ausg. 12/2. 1929. F. Prior. 13/4. 1923. — C. 1925. II. 2189.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Viscoseseide. Zu dem Spinnbade setzt man Spuren eines Zn-Salzes (ZnSO<sub>4</sub>), u. zwar nicht über 0,1°/<sub>0</sub>, hinzu. (Belg. P. 350 339 vom 7/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928. D. Prior. 10/5. 1927.) Ka. O. Kohorn & Co. und A. Jäger, Chemnitz, Viscoseseide und -filme. Zu den Fäll-

badern von Viscosefaden, -filmen usw. setzt man Keratin oder Glutin enthaltende

Stoffe oder deren Zersetzungsprodd. (E. P. 301 305 vom 18/10. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1929. Prior. 26/11. 1927.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Kunstfüden und Filme aus Celluloseestern u. -äthern in leicht flüchtigen Lösungsmm., die Gase lösen. Man regelt die Verdampfung des Lösungsm. während wenigstens der ersten Teile des Verf. durch tiefe Temp. (10 bis —20°), um die Bldg. einer undurchlässigen Haut zu verhindern u. die gel. Gase in dieser Stufe entweichen zu lassen. (E. P. 302 667 vom 19/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 19/12. 1927.)

KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Durchlochte Bobine für das

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Durchlochte Bobine für das Waschen usw. von Kunstfäden, insbesondere Kunstseide. Der Körper der Bobine ist mit Kautschuk o. dgl. überzogen. (Belg. P. 350 234 vom 3/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928. D. Prior. 29/7. 1927.)

KAUSCH.

Valencin, Charpy et Besacier, Frankreich, Kunstseidefäden werden zum Drehen mit starker Kraft dadurch geeignet gemacht, daß man sie in Zustand von Flotten oder Strängen in ein Bad führt, das aus einem perlförmig gemachten Schaum aus Sulforicinat, grüner Seife u. Türkischrotol in wss. Emulsion besteht. (F. P. 648 973 vom 29/6. 1927, ausg. 17/12. 1928.)

Naamlooze Vennootschap Nederlandsche Linoleum-Fabriek und P. C. van der Willigen, Krommenie, Holland, Fußboden- und Wandbelag. Die zum Überziehen notigen Stoffe werden als kolloidale Suspension oder Emulsion gemischt udann durch Zusatz von Elektrolyten oder Durchleiten eines elektr. Stromes koaguliert; die koagulierte M. wird dann vom W. befreit. Man vermischt z. B. eine kolloidale Emulsion von Linoxyn u. Harz in W. mit einer wss. kolloidalen Suspension von Korkmehl, Porzellanerde, Ocker u. Leim, nach dem Koagulieren unter Rühren wird der größte Teil des W. durch Filtrieren entfernt, getrocknet u. gepreßt. Bei Verwendung der Kautschukmilch als Bindemittel setzt man der Emulsion kolloidalen Schwefel u. geringe Mengen eines Beschleunigers zu, das Endprod. wird dann in der Warme vulkanisiert. (E. P. 301 901 vom 22/11. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 8/12. 1927.)

Compagnie Française d'Exploitation des Procedes Plinatus, Paris, übert. von: W. Plinatus, Ermont, Frankreich, Kunstleder. Man preßt auf die aus Gewebe, Papier usw. bestehende Grundlage Schichten aus Celluloseestern oder - äthern bei erhöhter Temp. durch Kalandern auf. Man knetet Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Äthylcellulose in feuchtem Zustande, aber ohne Zusatz von Lösungsmm., mit Weichmachungs- u. Gelatinierungsmitteln, wie Phthalsäureäthylester, Ester mehrwertiger Alkohole, tier. oder pflanzliche Öle, Glykol oder Glykolester u. walzt dann zu dünnen Schichten. (E. P. 301 759 vom 3/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 3/12. 1927.)

É. Teltschick & Co., Jogsdorf, Tschechoslowakei, *Plastische Masse*. Pflanzliches Elfenbein wird nach dem Zerkleinern mit verd. Säuren oder Alkalien behandelt, gewaschen u. getrocknet; hierauf sättigt man es mit MgCl<sub>2</sub>-Lsg. u. versetzt mit MgO; man kann den Mischungen wasserdichtmachende Stoffe, wie Lsgg. von Kautschuk, Celluloid oder Kunstharzen zusetzen; man erhält Kunststeine. (E. P. 301 893 vom 15/10. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1928. Prior. 9/12. 1927.)

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

David F. Smith und Briant F. Branting, DasGleichgewicht zwischen Methanol, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. (Vorl. Mitt.) Vff. geben eine vorläufige Best. der Gleichgewichtskonstanten  $K = CH_2OH/(CO)(H_2)^2$  der Methanolsynthese. K wurde zu  $5,57 \times 10^{-4}$  bei  $303,8^0$  bei 1 at Gesamtdruck ermittelt; die wahrscheinliche Unsicherheit beträgt  $5^0/_0$ . Mit den bisher für besonders zuverlässig gehaltenen Daten von Kelley (C. 1926. I. 2508) ist dieser Wert nicht in Einklang zu bringen; weit besser ist die Übereinstimmung mit Christiansen (C. 1926. I. 3381), dessen Konstante  $34^0/_0$  kleiner ist. Für die Gleichung  $CO + 2H_2 = CH_3OH$  berechnet sich  $\Delta F = -20,857 + 41,17 T \log T = 0,01423 T = 54,42 T$ . Berechnet man damit die Ausbeute bei hohen Drucken, so stimmen die Werte mit den von Lewis u. Frolich (C. 1928. I. 2889) experimentell bestimmten leidlich überein; zu einer genaueren Prüfung wäre ine bessere Kenntnis der Abweichungen der Gase bzw. Gasgemische vom idealen Zustand bei hohen Drucken erforderlich: (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 129—39. Jan. Pittsburgh [Penns.], Bureau of Mines.)

122\*

M. Naphtali, Die Crackverfahren in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht. Nach kurzen statist. Angaben wird eine systemat. Einteilung der Crackverff. gegeben, einige der wichtigeren Verff. geschildert u. schließlich auf die Bedeutung der hydrierenden Spaltung der KW-stoffe des Erdöls u. der Kohle für die Versorgung mit Kraftstoffen hingewiesen. (Auto-Technik 18. Nr. 5. 8—10. 3/3.)

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., übert. von: Otto Hubmann, Frankfurt a. M., Destillation von Brennstoffen. Die Dest. von bitumenreichen Braunkohlen oder ähnlichen Brennstoffen wird durch Hindurchleiten nicht oxydierend wirkender heißer Gase bewirkt, wobei der erzeugte Koks gleichzeitig durch Zuleitung kalter Gase abgekühlt wird. Verwendung findet ein einfacher, an Hand von Zeichnungen beschriebener Schachtofen, der eine Dest.-Zone u. eine darunter befindliche Kühlzone aufweist u. mit geeignet angebrachten Zu- u. Ableitungen für das Dest.- u. Kühlgas versehen ist. (A. P. 1 690 934 vom 12/7. 1926, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 23/10. 1924.)

RADDE.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., übert. von: Otto Hubmann, Frankfurt a. M., Destillation von Brennstoffen. Stark aschehaltige, feste Brennstoffe (Ölschiefer u. ä.) werden in einem an Hand von Zeichnungen beschriebenen App. in Berührung mit h. Gasen kontinuierlich nach abwärts durch eine Dest.-Zone zur Abtreibung des Bitumens, eine Rk.-Zone zur vollständigen Entgasung u. eine Kühlzone geführt. Als Kühlgas dienen die beim Kondensieren der Dest.-Prodd.anfallenden sauerstoffreien Restgase, während der Rk.-Zone O-haltige Gase (Luft)zugeführt werden, wodurch die sonst übliche Mischung mit Dampf fortfällt u. vollkommene Vergasung erzielt wird. Die h. Gase der Rk.-Zone u. der Kühlzone werden mit Hilfe einer injektorartigen Vorr. abgesogen u. nach dem Vermischen durch die Dest.-Zone geleitet, wo sie den Brennstoff auf die Dest.-Temp. erhitzen. (A. P. 1 690 935 vom 7/12. 1926, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 18/12. 1925.)

vom 7/12. 1926, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 18/12. 1925.)

RADDE.

Humphreys & Glasgow, Ltd., London, Gaserzeugung durch restlose Vergasung. Die Erfindung bezweckt, die der Entgasungsretorte zugeführte Wärmemenge entsprechend der Qualität der zu verarbeitenden Brennstoffe (Steinkohle) derart zu regulieren, daß nicht allein die Kapazität der Vorr. in bestimmten Grenzen gehalten werden kann, sondern daß auch stets trotz der Verschiedenheit der Brennstoffe ein Gas der erforderlichen gleichmäßigen Qualität erzeugt wird. Das Verf. wird in einer an Hand von Zeichnungen beschriebenen Vorr. durchgeführt, die aus einem Wassergasgenerator mit einer darüberliegenden Dest.-Kammer u. einem oder mehreren Regeneratoren besteht. Die Dampf- u. Gaszu- u. -ableitung wird durch miteinander gekoppelte Ventile geregelt. Der W.-Dampf kann sowohl von unten in den Generator eingeführt werden als auch in überhitztem Zustande nach dem Passieren der Regeneratoren von oben, wobei abwechselnd ein Aufwärts- u. Abwärtsgasgang geschaltet wird. (Holl. P. 18 935 vom 3/6. 1925, ausg. 15/10. 1928. E. Prior. 4/6. 1924.) RADDE.

H. H. Gas Plant Syndicate Ltd., England, Gaserzeugung. Ein fl. oder fester, pulverförmiger Brennstoff (animal., vegetabil. u. mineral. Ole, Asphalt u. ā.) wird mit Luft in die Verbrennungskammer eingespritzt u. darin in Berührung mit einem metall. Körper (Fe, Stahl, Messing u. a.) einer teilweisen Verbrennung unterworfen. Die gasförmigen Verbrennungsprodd. finden als Leucht- oder Heizgas Verwendung. Man erhält z. B. aus 1 kg Öl u. 100 g Fe, das vollständig zu Oxyd verbrennt, 10 cbm Gas. Um den H-Geh. u. damit den Heizwert des Gases zu erhöhen, spritzt man W.-Dampf in die Verbrennungskammern. Die Zuführung der Brennstoffe in den Verbrennungsraum wird derart geregelt, daß die eingeführte Menge mit dem im Innern der Kammer herrschenden Druck variiert. (F. P. 645 572 vom 12/12. 1927, ausg. 27/10. 1928. E. Prior. 13/12. 1926.)

Compound Gas Power Co., Ltd., England, Gaserzeuger mit absteigendem Zug, der besonders für Brennstoffe mit einem hohen Geh. an flüchtigen Prodd. (Holz, Braunkohle usw.) geeignet ist. Ein Teil des Gases wird in einen verengten Durchgang geleitet, wo er mit dem andern Teil aus der intensivsten Verbrennungszone vermischt wird, wobei an den weißglühenden Rosten aus feuerfestem Material eine vollständige Vergasung aller flüchtigen Stoffe eintritt. Der Verbrennungsraum ist von Reinigungskammern umgeben, die mit kleinen Steinen u. ä. angefüllt sind u. durch die die erzeugten Gase hindurchströmen. Die Verbrennungsluft wird durch Entlangführen am Verbrennungsraum vorgewärmt. (F. P. 645 632 vom 13/12. 1927, ausg. 29/10. 1928.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gaserzeuger. In dem oberen crweiterten Teil des Gaserzeugers oder in dem Staubabscheider ist ein Dampfkessel angeordnet. (E. P. 300 277 vom 7/11. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. Prior. 10/11. 1927. Zus. zu E. P. 214544; C. 1928. I. 869.)

KAUSCH.

Rodway Stephens (Pirbright Co., Ltd.), übert. von: William George Gordon Pirie Lumsden, London, Trennen von Flüssigkeiten von verschiedener Dichte. Die Vorr. besteht aus zwei horizontalen langen Trennkammern, in denen beim Hindurchströmen der Mischung der größte Teil der spezif. leichteren Fl. aufsteigt, einem Sammelbehälter für die leichtere Fl. u. einem zwischen die Trennkammern geschaltenen Koalesziergefäß, in dem der beim Passieren der ersten Kammer verbleibende Rest an leichterer Fl. zu gut abscheidbaren Tropfen vereinigt wird. Die Vorr. eignet sich besonders zum Trennen von Öl u. W., z. B. bei der Reinigung von Öltanks u. -schiffen. Die Vereinigung des sogenannten "Ölstaubes" zu Tropfehen erfolgt an aus animal. Haaren bestehenden Filzplatten. (A. P. 1690 741 vom 31/3. 1926, ausg. 6/11. 1928. E. Prior. 8/4. 1925.)

Cecil Howard Lander, Frank Sturdy Sinnatt und James Grieve King, London, Hydrierung von Kohle u. dgl. Das Hydrierungsgas soll aus dem Hochdruckbehälter durch eine Zweigleitung teilweise abgezogen u. seine Zus. bzgl. seines Geh. an CO<sub>2</sub>-flüchtigen KW-stoffen u. S-Verbb. überwacht werden. Nach Entfernung dieser, besonders der S-Verbb., wird das Gas in denselben oder einen anderen Hochdruckhydrierungsapp. erneut eingeleitet. (E. P. 302 629 vom 17/9. 1927, ausg. 17/1. 1929.)

Piron Coal Distillation Systems, Inc., übert. von: Emil Piron, New York, Gasreinigung. Um den Teer oder die teerbildenden Bestandteile aus den Gasen der trockenen Dest. des Holzes zu entfernen, wascht man die Gase mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Halten der Temp. über der Kondensationstemp. der nichtteerigen Dämpfe. (A. P. 1701054 vom 7/1. 1925, ausg. 5/2. 1929.)

KAUSCH.

Koppers Co., übert. von: William H. Hill und David L. Jacobson, Pittsburgh, Pennsylvan., Gasreinigung. Man bringt das vom H<sub>2</sub>S zu befreiende Gas mit einer Lsg. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), die eine Verb. (Fe-Verb.), die den S des absorbierten H<sub>2</sub>S aufnimmt u. eine Humussubstanz (Humussäure) enthält, die die Oxydation der sulfid. Verbb. fördert, in Berührung. (A. P. 1700 982 vom 13/7. 1925, ausg. 5/2. 1929.) KAUSCH.

U. G. I. Contracting Co., Philadelphia, übert. von: Walter H. Fulweiler, Wallingford, Pennsylvan., Reinigen von Gasen mit Hilfe einer alkal. Lsg. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), deren Alkaligehalt hinreicht, den H<sub>2</sub>S der Gase als Sulfhydrat zu absorbieren, wobei er verbraucht wird. Das Sulfhydrat wird hauptsächlich zu dem ursprünglich verwendeten Salz zurückoxydiert, unter Freigeben von S, indem man Luft hindurchströmen läßt. (A. P. 1700 698 vom 1/8. 1924, ausg. 29/1. 1929.)

KAUSCH.

Humphreys & Glasgow Ltd., England, Carburiertes Wassergas. Die benutzte Anlage besteht aus einem Gaserzeuger, einem Carburiergefaß, Überhitzer, Wäscher u. einem Abdampfheizkessel zur Nutzbarmachung der Wärme des Blasgases. Zwischen Überhitzer u. Wäscher wird ein Regenerator eingeschaltet, der mit grobstückigen oder ähnlichen wärmeabsorbierenden Stoffen (Schlacke) angefüllt ist. Die hier gespeicherte Wärme wird zum Vorwärmen der Verbrennungsluft u. zum Überhitzen des W.-Dampfes für das Kaltblasen nutzbar gemacht. (F. P. 644 969 vom 1/12. 1927, ausg. 17/10. 1928. A. Prior. 10/12. 1926.)

C. Still, Recklinghausen, Gewinnung von Benzol aus Kohlengasen. Das Leichtöl (fl. Destillat bei der Dest. von Bzl. enthaltendem Waschöl) wird in einem besonderen Destillationsapp. rektifiziert, u. der mit Naphthalin beladene Rektifikationsrückstand noch w. zu dem dest. Waschöl zurückgeführt. (E. P. 300 964 vom 15/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 21/11. 1927.)

David Thomas und Frederick Arthur Hill, Calcutta, Bitumina. Zwecks Erhöhung ihrer Durchdringungsfähigkeit u. Bindekraft werden natürliche oder künstliche Bitumina in h. Zustande mit KW-stoffölen von wenigstens 0,9 D. innig gemischt u. in dieser Mischung in dicht schließenden Behältern aufbewahrt oder versandt. (Aust. P. 8798/1927 vom 11/8. 1927, ausg. 4/9. 1928.)

KÜHLING.

Junjiro Nagazuka, Tokio, Zerkleinerung von Asphalt und ähnlichem. Man kühlt die Aerbelle.

Junjiro Nagazuka, Tokio, Zerkleinerung von Asphalt und ähnlichem. Man kühlt die Asphalte bis zum Erstarrungspunkt ab u. vermahlt sie in gekühlten Mühlen bei tiefer Temp. (Japan. P. 78 958 vom 14/10. 1926, ausg. 3/12. 1928.)

RADDE.

Gustave Lyon, Paris, Apparat zur Behandlung von Holz mit Ozon. Er besteht aus einem Behälter, der mit einem Ozongenerator in Verb. steht, u. einem Lufttrockner,

der mit beiden verbunden ist. Er enthält Vorrichtungen zum Verändern des Druckes im Behalter, zur Aufrechterhaltung einer Luftzirkulation, Ventile zum Kontrollieren der Verbindungsrohre u. Anordnungen zum automat. Funktionieren der Ventile unabhängig voneinander u. zum Offen- oder Geschlossenhalten derselben. (A.P. 1693 486 vom 16/1. 1923, ausg. 27/11. 1928. F. Prior. 27/1. 1922.) Schutz. Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Reinigung von Sulfonsäuren, Naphthensäuren etc. oder deren Salzen in wss. Lsg. durch Ausfällen mittels eines flüch-

tigen Elektrolyten, wie HCl, HNO3, CH3 · COOH oder NH3, wobei die Verunreinigungen in der wss. Lsg. zurückbleiben. Gleichzeitig werden evtl. in W. unl. Fll., wie Bzl. oder Mineralöl zugesetzt. Die flüchtigen Fallungsmittel u. die zugesetzten Fll. werden von der gereinigten Saure durch Dest. getrennt. — Z. B. wird ein Mineralöl mit 1,5%0 Naphthensauregeh. mit konz.  $H_2SO_4$  behandelt u. nach Abtrennen des Saureschlamms wird die Lsg. mit Natronlauge neutralisiert. Die wss. Schicht wird mit 50% A. versetzt u. dabei werden die naphthensauren Seifen extrahiert. Der A. wird abdest. u. durch Zusatz von W. u. Bzl. wird eine Emulsion hergestellt, aus der durch NH3 die Naphthenseifen abgeschieden werden. - Im zweiten Beispiel werden aus Saurcschlamm mit W. die Säuren herausgel. u. aus der wss. Lsg. werden durch HCl die Säuren ausgefällt. Die Prodd. dienen als Emulgierungs- u. Stabilisierungsmittel u. dienen gleichzeitig als Entemulgierungsmittel z. B. von Petroleumemulsionen. (E. P. 300 264 vom 11/10. 1928, Auszug veroff. 31/12. 1928. Prior. 11/11. 1927.) M. F. MÜ. Siemens & Halske Akt. Ges., übert. von: Heinz Grüss, Berlin, Bestimmung

des Kohlensauregehaltes von Rauchgas. Ein oder mehrere Meßdrahte werden in einem Strom der zu untersuchenden Gase, eine gleiche Anzahl von Meßdrahten in Luft oder einem anderen Vergleichsgas angeordnet u. beide Drähte, Drähtepaare usw. als Teile einer WHEATSTONEschen Brücke geschaltet, in deren Diagonale ein doppelt gewickeltes Meßinstrument liegt. Man schickt durch das System einen Strom von solcher Stärke, daß die Meßdrahte auf eine zwischen 200 u. 350° liegende Temp. erhitzt werden. (A. P. 1701 181 vom 11/10. 1927, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 25/10. 1926.) KUHLING.

Handbuch der Brennstofftechnik. Hrsg. von d. Heinrich Koppers Aktiengesellschaft in Essen. Essen: W. Girardet 1928. (321 S.) 8°. Lw. M. 5.—.
Jahrbuch der deutschen Braunkohlen-, Steinkohlen-, Kali- und Erzindustrie, der Salinen, des Erdol- und Asphaltbergbaus. Hrsg. vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein. E. V., Halle (Saale). Jg. 20. 1929, bearb. v. Heinrich Hirz u. Wilhelm Pothmann. Halle: W. Knapp 1929. (XXXII, 408, 56 S.) gr. 8°. Hlw: M. 16.—.

## XXI. Leder: Gerbstoffe.

Georges Genin, Kolloidchemie und Lederindustrie. Vf. erlautert kurz die allgemeinen Gesetze der Kolloidchemie in ihrer Anwendung auf die Lederindustrie. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1929. 44—47. 17/2.)

H. van der Waerden, Lederbereitung. Zusammenhangender Vortrag über die

Theorie der Ledergerbung mit den verschiedenen in Frage kommenden Gerbmitteln. (Chem. Weckbl. 26. 82-91. 9/2. Waalwijk.) GROSZFE LD.

A. Golowin und N. Ignatow, Larche als Gerbstoff. Vff. untersuchten unter Verwendung des Schüttelverf. die Rinde frischer u. trocken gelagerter Larchenbaume sowie auch von Wurzelklötzen auf ihren Gerbstoffgeh. Die Rinde der Wurzelklötze enthalt 5,78—8,78% Gerbstoff u. 0,91—2,81% Nichtgerbstoffe, die Rinde der trockenen Baume 2,28—3,50% Gerbstoff u. 1,57—3,54% Nichtgerbstoffe, die Rinde der frischen Bäume 3,91—11,47% Gerbstoff u. 1,6—7,15% Nichtgerbstoffe. Die Ergebnisse stimmen nicht mit den Angaben von Jakimow über einen Gerbstoffgeh. der russ. Larchenrinde von 18% überein. Für die Verwertung ist die Rinde von solchen frischen Larchenbaumen am geeignetsten, deren Durchmesser nicht unter 34 cm betragt. Die Hauptmenge an Gerbstoff ist in den Holzteilen der Rinde aufgespeichert. (Ledertechn. Rdsch. 21. 25-26. 15/2.) STATHER.

—, Ein neuer Musterstecher für die Bemusterung flüssiger Gerbextrakte. Es wird ein Musterstecher nach dem Prinzip des Butterstechers beschrieben, der sich zur Bemusterung nicht zu dünnfl. Öle u. Gerbextrakte bewahrt hat. Er wird von der Fa. Albert Dargatz, Hamburg, hergestellt. (Ledertechn. Rdsch. 21. 10—11. 15/1. Hamburg, Fachlab. f. Gerbereind. L. Allen.)

John H. Highberger und E. Kenneth Moore, Methoden zur Analyse von Weichund Ascherbrühen. Vff. geben eine Zusammenstellung der von ihnen bei ihren früheren

Arbeiten (vgl. C. 1928, II. 1053) ausgearbeiteten Methoden zur Unters, der Weich- u. Ascherbrühen. 1. Zur Best. des Gesamt-N in Weich- u. Ascherbrühen kann ohne weiteres die Kjeldahlmethode verwandt werden. 2. Best. des Gesamtprotein-N. Zu 50 ccm der filtrierten Analysenlsg., die, falls es sich um eine Äscherbrühe handelt, mit 2-n. HCl schwach sauer gegen Phenolphthalein gemacht wird, gibt man unter Umschütteln 150 ccm einer Lsg. von  $5^0/_0$  Trichloressigsäure u.  $6,6^0/_0$  NaCl, läßt über Nacht stehen, wascht mehrmals durch Dekantieren mit einer Trichloressigsaure-NaCl-Lsg. aus u. bestimmt im abfiltrierten Nd. den N nach KJELDAHL. 3. Den Nichtprotein-N der Weich- u. Ascherbrühen errechnet man als Differenz aus Gesamt-N u. Gesamtprotein-N. 4. Best. des hitzekoagulierbaren Protein-N. 100 ccm der filtrierten Analysenlsg. werden in einem Erlenmeyer ausgewogen, mit 2 ccm Eg. angesauert, 5 Min. zum Sieden erhitzt u. mit dest. W. wieder austariert. In 25 ccm des klaren Filtrats wird der N nach KJELDAHL bestimmt; der Wert vom Gesamt-N subtrahiert, ergibt den N-Geh. des koagulierbaren Proteins. 5. a) Best. des gesamten flüchtigen N (freies NH<sub>3</sub> + flüchtiger Aminstickstoff). Eine abgemessene Menge Analysenlsg. (30 mg flüchtiger Gesamt-N) wird bei Ggw. von überschüssigem Ca(OH)<sub>2</sub> 45 Min. unter vermindertem Druck in <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dest. u. das Destillat mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. NaOH u. Methylrot zurücktitriert. b) Zur Trennung von NH<sub>3</sub> u. Aminen wird das titrierte Destillat von a) verd., mit einem Gemisch von NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal. gemacht, auf 500 ccm aufgefüllt u. mit gelbem Mercurioxyd (1 g für je 1 ccm 1-n. Saure bei Best. des flüchtigen Gesamt-N) 1 Stde. geschüttelt, über Nacht stehen lassen u. die überstehende Lsg. mittels besonderem App. abdekantiert. c) Zur Best. des gesamten flüchtigen Amin-N werden 400 ccm der vom HgO dekantierten Fl. in <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dest. u. der Saureüberschuß zurücktitriert. d) Der freie Ammoniak-N ist die Differenz zwischen flüchtigem Gesamt-N u. flüchtigem Gesamt-Amin-N. 6. Die Best. der Chloride in Weich- u. Ascherbrühen wird wie üblich mit AgNO<sub>3</sub> vorgenommen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 68—76. Febr. Cincinnati, Univ., Dep. of Leather Res.) STA.

#### XXIV. Photographie.

Hans Tollert, Quantitative Untersuchungen einiger photographischer Effekte. An nitrithaltigen, den LIPPMANN-Emulsionen ahnlichen Schichten wird nach den Methoden von EGGERT u. NODDACK (C. 1922. I. 671) das photolyt. gebildete, sowie das durch Entw. gebildete Silber im Gebiet des ansteigenden Astes der Schwärzungskurve bis zur Solarisation titrimetr. bestimmt. Die primär gebildete Silbermenge nimmt im Gebiet der Solarisation mit wachsender Lichtmenge zu, während die entwickelte Silbermenge u. die Schwärzung sich nicht vergrößern (vgl. EGGERT u. NODDACK, C. 1927. I. 1915). — An einer mit Erythrosin für grünes Licht sensibilisierten Emulsion wird die am AgBr adsorbierte Farbstoffmenge colorimetr. bestimmt u. die im grunen Licht gebildete Ag-Menge titriert. Die auf dem Fabrikationswege sensibilisierte Emulsion enthielt 15% des Farbstoffs am AgBr adsorbiert; die photolyt. gebildete Ag-Menge stieg bis 13,3·10<sup>-7</sup>g·cm<sup>-2</sup> an. Der Quotient der Zahl der photolyt. gebildeten Ag-Atome durch die Zahl der am AgBr adsorbierten Farbstoffmoll. beträgt 64 (vgl. Leszynski, C. 1927. I. 678). — An drei Emulsionen mit verschiedenen Zusätzen einem Sensibilisator (Brillantgrün) bzw. einem Desensibilisator (Pinakryptolgelb) bzw. einem Acceptor (Nitrit-Bromkali) — kann nachgewiesen werden, daß die Anlauffarbe einer belichteten, mit Zusätzen versehenen Emulsion keinen Anhaltspunkt für die Schätzung der Menge des photolyt. gebildeten Ag bietet. - Es wird festgestellt, daß der Herscheleffekt nicht mit einer meßbaren Änderung der primär gebildeten Ag-Menge verbunden ist, während die direkte Schwärzung durch die Rotbelichtung zunimmt. Dadurch erhält die Hypothese, die den Herscheleffekt auf eine Dispersitätsänderung des primar gebildeten Ag zurückführt, eine Stütze (vgl. LESZYNSKI, C. 1928. I. 3142). — Mit Hilfe der direkten Schwärzung wird das Wirkungsverhaltnis der Energie im Blau zu der im Rot ermittelt: Die direkte Schwärzung wächst um den gleichen Betrag bei Einstrahlung von einem Quant im Blau u. von 2,2·10<sup>6</sup> Quanten im Rot. Vergleicht man dagegen die Energie im Blau, die eine bestimmte entwickelbare Schwarzung erzeugt, mit der Energie im Rot, die diese Schwarzung wieder aufhebt, so findet man, daß im Mittel 109 ± 1 aufgestrahlte Quanten im Rot einem aufgestrahlten Quant im Blau entsprechen. Für den Schwerpunkt der Aufhellung ergab sich unter den Vers.-Bedingungen 7430 Å. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 140. 355—78. Febr. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

E. Mauz, Die kurzwellige Grenze des Herscheleffekts. Es wird von Verss. über den Herscheleffekt an Satroxpapier berichtet. Verss, mit orangegelben Filtern werden an Hand einer graph. Darst. durch Überlagerung von aufhellenden u. schwärzenden Wrkgg. gedeutet. Spektrograph. Verss. ergeben als kurzwellige Grenze des Herscheleffekts für Satroxpapier etwa 600 mµ. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 289-94. Febr. Frankfurt a. M., Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Luppo-Cramer, Intermediare Regressionen. Es wird von Verss. berichtet, bei denen bei Belichtung unter einem EDER-HECHT-Keil die Solarisation unter der Grauskala, sowie unter den Blau-, Gelb- u. Grünstreifen durch Nitrit verhindert war, die Aufhellung unter dem Rotstreifen aber von Nitrit unbeeinflußt blieb. Diese Erscheinung setzt Vf. in Beziehung zum Herscheleffekt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 295—99. Febr.)

LESZYNSKI.

Luppo-Cramer, Uber Bromsilber-Kolloidum. An einer Reihe von Bromsilber-Kollodiumemulsionen wurde eine Verschleierung durch W. beobachtet. Die für gewöhnliche Entw. verschleierten Platten ließen sich physikal. glasklar entwickeln. Die Verschleierung blieb aus oder wurde beträchtlich vermindert, wenn die frisch gegossene, kurz mit W. benetzte Platte in der wss. Lsg. verschiedener Farbstoffe gebadet wurde. Ebenso trat kein Schleier auf, wenn die Platte statt in W., in 1% ig. Lagg. von Chromsaure, Citronensaure oder KBr gelegt wurde. Die durch W. verursachte latente Verschleierung kann auch nachträglich durch Chromsäure aufgehoben werden. Die Vers.-Ergebnisse weisen darauf hin, daß in den verwendeten Emulsionen eine reduzierende Substanz vorhanden war, die zwar in alkoh. ath. Lsg. wirkungslos ist, die aber sobald das ursprüngliche Lösungsm. des Pyroxilins durch W. verdrängt ist, im AgBr relativ rasch entwickelbare Keime erzeugt. Daß es sich um Verunreinigungen handelt, scheint daraus hervorzugehen, daß nicht alle Emulsionen die Schleierbldg. zeigen. Die ursprünglich nur blauempfindlichen Emulsionen werden durch die W.-Behandlung panehromatisch. Von prakt. Bedeutung ist, daß Emulsionen, die keine Verschleierung durch Behandlung mit W. zeigen (Uvachromemulsion), nach 40-std. Behandlung mit W. eine dreifach höhere Empfindlichkeit zeigen als vorher. - Vf. berichtet kurz über die Wrkg. von Desensibilisitoren u. Sensibilisatoren auf Kollodiumemulsionen. Vorher sensibilisierte Emulsionen reagierten auf die Desensibilisatoren, während im allgemeinen vorher nichtsensibilisierte Emulsionen nicht desensibilisiert werden konnten; eine Ausnahme bildet die Uvachromemulsion, deren Empfindlichkeit in unsensibilisiertem Zustand durch Desensibilisatoren wesentlich herabgesetzt werden konnte, selbst wenn sie vorher mit Chromsaure behandelt war, die Keime also zerstört waren. (Photogr. Korrespondenz 65. 6-10. Jan. Schweinfurt.)

A. Steigmann, Farbstoffe bei photographischen Reduktions- und Oxydationsprozessen. Kurze Zusammenfassung über die Wrkg. von Farbstoffen bei photograph. Red.- u. Oxydationsprozessen. Im System Farbstoff-Gelatine wird der Farbstoff reduziert u. die Gelatine oxydiert. Dasselbe gilt auch für andere oxydierbare Farbstoffsysteme, die z. B. substituierte Thiocarbamide enthalten. In solchen Systemen steht die Wrkg. des Luft-O, der Red. der Farbstoffe hindernd im Wege. Na2SO3 wirkt in Systemen wie Thiosinamin-Eosin-H.O-O., ausbleichbeschleunigend. Es können durch die belichteten Farbstoffe auch regelrechte Oxydationen, d. h. O-Übertragungen im Gegensatz zu Dehydrierungen, eintreten. An der Desensibilisierung kann gezeigt werden, daß die Farbstoffe auch durch Verhinderung der Red. u. nicht nur durch Reoxydation desensibilisierend wirken. Vf. diskutiert weitere photograph. Farbstoffverss. u. betont den engen Zusammenhang zwischen Ausbleich-Rkk. u. Rkk. der photograph. Trockenplatte. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 299—304. Febr.) LE.

Heinz Kieser, Zum Problem der Bestimmung des Reifungskeimsilbers. Es werden die Unters.-Ergebnisse von Schmidt u. Pretschner diskutiert (C. 1929. I. 1411). Die Analysenmethode gestattet keinerlei Aussagen darüber, ob die gefundenen überschüssigen Ag-Mengen als elementares Silber vorliegen. Vf. ist der Ansicht, daß es sich um im Korn eingeschlossenes AgNO3 handelt. Vf. diskutiert ferner die Dichromatschwefelsaureverss. von SCHMIDT u. PRETSCHNER; die von diesen versuchte Deutung der Ergebnisse als Entwicklungserscheinung wird als außerordentlich unwahrscheinlich angesehen u. es wird ausgeführt, daß die Verss. gerade eine Stütze der Keimzerstörungstheorie durch Dichromat sind; die Verss, bilden eine neue Stütze für die Annahme, daß sich auch im Innern des Korns Reifungskeime befinden. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26. 305-10. Febr.) LESZYNSKI.