

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 6.

7. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Scholke, *Ein Vorschlag zur engeren Verknüpfung von Hochschulunterricht und Praxis*. Mitteilungen über Bestrebungen von C. BLACHER an der Universität Riga, im Hochschullaboratorium Einrichtungen zu schaffen, die denen des Fabrikbetriebes stark angenähert sind; als Beispiel wird eine Anlage zur Wassergaserzeugung beschrieben. (Wärme 52. 459—61. 8/6.) SCHULZ.

Thomas G. Thompson, *Ein Versuch, der die langsame Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten mit verschiedener Dichte zeigt*. In einem MEYER-Kolben läßt sich sehr deutlich die langsame Mischung zweier an sich völlig mischbarer Fl. (reines W. u. wss. Lsg. eines Salzes) von verschiedener D. zeigen. (Journ. chem. Education 6. 523. März. Seattle, Washington, Univ.) RÖLL.

Charles H. Stone, *Eine neue Methode zur Lösung chemischer Probleme*. Vf. schlägt vor, bei der stöchiometr. Ausrechnung von Reaktionsgleichungen mit einer Unbekannten die Rechnung nicht in Gramm, sondern in Mol bis zum Schluß durchzuführen u. erst den sich als Resultat ergebenden Molbruchteil in Gramm umzurechnen. An Beispielen wird gezeigt, daß eine nicht unbedeutende Ersparnis an Rechenarbeit erzielt wird. (Journ. chem. Education 6. 440. März. Boston, Mass., English teigh School.) RÖLL.

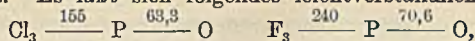
C. J. Brockman, *Der Unterricht in der organischen Elektrochemie*. Hinweis auf die stärkere Betonung der organ. Elektrochemie in Deutschland u. in der Schweiz. Der Wert u. die Bedeutung dieses Zweiges werden hervorgehoben, u. ein eingehenderes Studium wird dringend empfohlen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 4 Seiten Sep.) ASCHERMANN.

D. Strömholm, *Über einige Gesetzmäßigkeiten in der Tabelle der Elemente und ihre kosmologische Bedeutung*. Die bereits (C. 1929. I. 1181) referierte Arbeit wird durch kosmolog. Betrachtungen erweitert. Die für die M. u. D. des Mondes, des Merkurs, Mars u. der Venus vorliegenden Daten lassen sich auf Grund der Annahmen des Vfs., daß erhöhter Druck die Bldg. der schwereren Elemente begünstigt, deuten. (Philos. Magazine [7] 7. 691—705. April.) LESZYNSKI.

Fr. Ebel und E. Bretscher, *Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln*. II. Mitt. über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre. (I. vgl. C. 1928. I. 2341.) Während in der organ. Chemie angenommen wird, daß die Bindefestigkeit zwischen zwei vorgegebenen Atomen von Mol. zu Mol. verschieden ist, schließt die physikal. Chemie aus der konstanten Zunahme der Verbrennungswärme pro CH_2 in homologen Reihen, daß die Trennungsenergie (u. damit auch die Bindefähigkeit) z. B. einer C-C-Bindung in allen Moll. den gleichen Wert hat u. gleich der Trennungsenergie zweier C-Atome im Diamanten ist. Am Beispiel des Kohlenoxysulfids u. des Phosgens wird rechner. der Widerspruch dahin aufgeklärt, daß die physikal. Rechengrößen nicht ident. sind mit den chem. beobachtbaren Werten. Die ersteren treten erst in Erscheinung, wenn das Mol. völlig zerlegt wird — in der Chemie findet nur eine stufenweise Veränderung des Mol. statt! —, sie stellen die mittleren Bindefestigkeiten dar, während bei chem. Umsetzungen die Extremwerte wirksam sind. Zu ähnlichen Schlüssen führen auch die bekannten Gedankengänge von HIN-SHELWOOD. (Helv. chim. Acta 12. 443—49. 2/5.) BERGMANN.

Fr. Ebel und E. Bretscher, *Untersuchung der gegenseitigen Abhängigkeit der Atombindungen. Wärmetönung der Reaktion $2\text{PF}_3 + \text{O}_2 = 2\text{POF}_3$. Beschreibung eines neuen Gascolorimeters*. III. Mitt. über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre. (II. vgl. vorst. Ref.) Um zu erfahren, wie sich die wirksame Haftfestigkeit zwischen zwei Atomen A u. B ändert, wenn A außerdem an C oder D gebunden wird ($A\text{C} + B \rightarrow A < \frac{C}{B}$; $A\text{D} + B \rightarrow A < \frac{D}{B}$), untersuchen Vff. die thermochem. Daten des POF_3 u. POCl_3 . In diesem Falle sind die Bildungswärmen von PF_3 u.

PCl_3 sowie die Vereinigungswärme von PCl_3 mit einem Atom Sauerstoff bekannt, die von PF_3 u. O wird aus der Explosionswärme des Gemisches von PF_3 mit Sauerstoff ermittelt. Es läßt sich folgendes leichtverständliche Schema angeben:



in dem die Zahlen wirksame Dissoziationsenergien (vgl. vorst. Ref.) in Kcal darstellen (daher muß man die Aufspaltung auch in der Reihenfolge: Sauerstoff, dann Halogen vornehmen), nicht die eigentlichen Haftfestigkeiten, da Sublimationswärme von festem P zu atomarem P-Dampf u. Dissoziationsenergie des Sauerstoffmol. nicht eingerechnet sind. Der Wert 240 für $\text{F}_3\text{-P}$ ist extrapoliert. Das Schema zeigt: Die Verfestigung der P-Halogen-Bindung beim Übergang von Chlor zu Fluor bewirkt nicht nur keine Lockerung der P-O-Bindung, sondern sogar eine Verstärkung. Die analoge Tatsache ist von SCHLENK u. MARK (C. 1922. III. 1340) am Pentaphenyläthyl beobachtet u. derart gedeutet worden, daß die Haftfestigkeit als Produkt zweier Affinitätsbeträge m_1, m_2 aufzufassen ist, ohne daß $m_1 = m_2$ zu sein braucht. — PF_3 wurde unter Verwendung der STROCKSchen Apparatur aus Kupferphosphid u. Bleifluorid gewonnen, F. — 158° , Kp. -720 — $104,1^\circ$. — Das zur Best. der Explosionswärme benutzte Calorimeter war als „Aneroidcalorimeter“ ausgestaltet, wobei die Mängel dieser Instrumente infolge unvollkommenen Temperatenausgleichs durch geeignete Anordnungen vermieden werden. (Helv. chim. Acta 12. 450—63. 2/5. Zürich, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

F. Sierra, *Die Koordinationszahl 5 bei den Hydraten. Zinksulfathexahydrat*, das nach der Auffassung von MOLES (C. 1926. I. 2527) der Konst. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ entspricht, wird am leichtesten erhalten durch Eindampfen einer kaltesätt. Lsg. von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bei $45\text{--}50^\circ$, auch noch bei $50\text{--}55^\circ$, aber nicht unterhalb 40° . Im Vakuum-exsiccator über P_2O_5 , rascher durch Überleiten trockener Luft oberhalb 50° ($60\text{--}80^\circ$) verliert das Prod. 5 Moll. W., das letzte Mol. W. erst bei $130\text{--}190^\circ$. $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zeigt eine D.²⁵ von 2,0537, Mol.-Vol. 131,1, daraus läßt sich für das letzte W.-Mol. ein Mol.-Vol. von 9,7 berechnen in Übereinstimmung mit der Berechnung von MOLES für das erste Hydratationsmol. der H_2SO_4 . (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 220—27. April. Madrid, Chem. Lab. d. Naturw. Fak.)

R. K. MÜLLER.

F. A. H. Schreinemakers, *Osmose ternärer Flüssigkeiten*. Eingehende Beschreibung u. Besprechung der möglichen Fälle der bei der Osmose eintretenden Konz.-Änderungen u. Umsetzungen an Hand von zahlreichen Formelbildern u. Zeichnungen. (Chem. Weekbl. 26. 306—14. 1/6. Leiden, Univ.)

GROSZFELD.

H. Wieland, *Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge*. Vortrag vor der Span. Gesellschaft für Physik u. Chemie. Vf. entwickelt seine Theorie der Dehydrierung u. zeigt ihre Anwendung an Beispielen, insbesondere an der biolog. Bedeutung des H_2O_2 u. der Überträgerwrkg. des Fe (Theorie von WARBURG). (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 181—91. April.)

R. K. MÜLLER.

A. Tian, *Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen Säuren und Basen in Gasphase*. „Flüchtigkeitsprodukt“ der Salze. Anwendungen. Es werden Überlegungen angestellt über die Bldg. von Dämpfen durch Vereinigung von flüchtigen Basen u. Säuren. Die Rkk. sind stets reversibel u. zeigen große Analogien zu den Rkk., die in fl. Phase verlaufen. Es werden zahlreiche Verss. ausgeführt, in denen dies dargelegt wird. (Journ. Chim. physique 26. 91—116. 25/2. Marseille, Lab. de Chimie de la Fac. des Sciences.)

SCHUMACHER.

Lemarchands, *Über die Gleichgewichtskonstante bei doppelten Umsetzungen in wässriger Lösung*. (Vgl. C. 1929. I. 1301.) Vf. benutzen den Wert der Gleichgewichtskonstanten bei $18 \text{ u. } 100^\circ$ für die Rk. $\text{BaSO}_4 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$, um aus der VAN'THOFFSchen Gleichung die Reaktionswärme zu berechnen. Da der Aktivitätskoeffizient für HCl bei $17,65^\circ$ den Wert 0,790 hat, ist $K_{18} = 0,0000237$. Es berechnet sich Q zu -10610 cal . Die thermochem. Messungen ergeben -10100 cal . Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liefern beide Methoden ident. Zahlen. Demnach gestattet die auf Grund der Versuchsergebnisse u. des Massenwirkungsgesetzes berechnete Gleichgewichtskonstante die Konz. im Gleichgewichtszustand zwischen Elektrolyten rechner. zu bestimmen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1289—91. 13/5.) K. WOLF.

H. Ludloff, *Zur Ableitung der chemischen Gleichgewichtskonstanten*. Die Berechnung chem. Gleichgewichte nach der neuen Statistik führt auch im Falle der Rkk. mit mehratomigen Moll., die zwei oder drei gleiche Atome enthalten, zu demselben Ergebnis wie die Einführung der EHRENFESTSchen Symmetriezahl in die BOLTZMANN-

sche Statistik. Der Partialdruck im Dissoziationsgleichgewicht wird für mehratomige Moleküle mit drei gleichen Atomen formelmäßig angegeben. Es gehen in die Berechnung ein die freie Energie, die Dissoziationsarbeit, die Eigenschwingungen, drei Trägheitsmomente, die EHRENFESTSche Symmetriezahl, das Gewicht des Elektronengrundzustandes des Mol. sowie die Anzahl der Einstellmöglichkeiten für die Kernspins. (Naturwiss. 17. 367—68. 17/5. Breslau.) BYK.

D. G. Bourgin, *Unimolekulare Reaktionen*. Die vom Vf. gegebene quantenmechan. Auffassung der unimolekularen Rkk. führt dazu, daß nur kompliziertere Moll., bei denen außerordentliche Bindungen auftreten können, unimolekulare Rkk. erleiden können. Sie erklärt ferner die Konstanz der Rk.-Geschwindigkeitskonstante unter weit abweichenden Rk.-Bedingungen, so auch für fl. Lsgg. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 357—62. April. Univ. Illinois.) BYK.

Wojciech Świątosławski und Jan Gustav Zawidzki, *Über die Anwendung der reduzierten Gleichungen in der chemischen Kinetik*. Unter Anwendung von Partialkonz. ($1 - x'$ u. x') an Stelle der Molekularkonz. ($a - x$ u. x) u. unter Ersatz der Zeit durch die reduzierte Zeit $t/t_{1/n}$, $t_{1/m}$, die die Umwandlungszeit des $1/n$ -Teiles der Initialsubstanz darstellt, gelangten Vff. zu Formeln, in denen die Werte a u. k (Rk.-Geschwindigkeitskonstante) verschwunden sind. Folglich lassen sich alle Rkk., für die die Formel $d x/d t = k(a - x)^{\pm n \pm p}$ anwendbar ist, in reduzierten Koordinaten (x', τ) durch eine einzige Kurve für die Werte n u. p darstellen. Vff. fanden die Lösung einer Anzahl kinet. Gleichungen, indem sie die Werte für x' u. für τ , die sich auf 3 verschiedene Umwandlungen der Zeitachse beziehen, berechnet haben, namentlich für $1/n = 1/4$, $1/n = 1/2$ u. $1/n = 3/4$. (Roczniki Chemji 9. 246—65.) SCHÖNFELD.

Z. Bay und W. Steiner, *Die Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen*. Vorl. Mitt. (vgl. C. 1929. II. 131). Zur Unters. der Vereinigungsgeschwindigkeit von H-Atomen werden in der Entladung erzeugte Atome in konstantem Strome durch ein Rohr abgesaugt, das in bekannten Abständen Diffusionsspalte enthält, an denen nach der Methode von WREDE (vgl. C. 1929. I. 2858) die H-Konz. gemessen wird. Trägt man die Zeit als Abszisse u. die Konz. (in $\%$ H) als Ordinate auf, so erhält man bei kleinerem Druck ($1 \cdot 10^{-1}$ mm Hg) gerade Linien, bei höherem ($2 \cdot 10^{-1}$ mm) gekrümmte Kurven. Aus den Verss. bei $2 \cdot 10^{-1}$ mm läßt sich für die Konz. von 35% H-Atome eine mittlere Lebensdauer (Halbwertszeit) von 1 sec. annehmen. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den aus chem. Rkk. der H-Atome sich ergebenden Werten (vgl. BONHOEFFER, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6 [1924]. 215). Dieser Wert entspricht größenordnungsmäßig der Lebensdauer, die man bei der Annahme von Dreierstößen theoret. zu erwarten hat. Die genauere Analyse der Messungen läßt aber erwarten, daß dieser Wert für die homogene Gasrk. nur die untere Grenze darstellt u. noch durch überlagerte Wandrkk. gefälscht ist. Insbesondere dürfte durch spezielle Annahmen über die Wrkg. der Wand der sonst nicht erklärbare geradlinige Verlauf der beobachteten Kurven bei niederem Druck eine Deutung finden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 2. 146—47. Jan. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LESZ.

B. Brużs, *Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe*. V. *Zerfallsgeschwindigkeit von Hg_2CO_3 und einigen Metallsalzhydraten*. (IV. vgl. C. 1926. II. 2375.) Bei Temp. zwischen 125 u. 150° u. Drucken von 500, 760 u. 1000 mm untersucht Vf. die Zerfallsgeschwindigkeit von Hg_2CO_3 . Die Geschwindigkeit fällt proportional mit dem Druck u. exponential mit der reziproken absol. Temp. Die Aktivierungsenergie wird zu 35 000 cal. bestimmt. Es werden die Entwässerungskurven von $MnSO_4 \cdot 5 H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ u. $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ bei 25° bestimmt. Es wurde an der Rk. $Hg_2CO_3 \rightarrow Hg_2O + CO_2$ gezeigt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit eine ausgesprochene Funktion der Druckdifferenz auch in solchen Fällen ist, wo die Rk. ganz irreversibel zu sein scheint (Hg_2O zersetzt sich in Hg u. HgO). Zur Deutung der beobachteten Selbstbeschleunigung wird angenommen, daß die Rk. an Krystallecken beginnt, u. daß der autokatalyt. Charakter auf die Entstehung neuer Ecken bei der Zerstörung eines Ecksteines zurückzuführen ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 427—39. Juni. Riga, Physik.-Chem. Lab. d. Lettland. Univ.) LESZYNSKI.

Leo Vieth, *Die Heitlersche Theorie der konzentrierten Lösungen*. Die Heitlersche Arbeit (C. 1926. II. 1820) wird einer Diskussion an Hand eines Zahlenmaterials unterzogen. Es wird gezeigt, daß in einer Reihe von Fällen gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment besteht. Wie schon die Kritik der Ansätze vermuten läßt, ist die Theorie nicht imstande, allgemein eine zahlenmäßig genaue Wiedergabe der

experimentellen Ergebnisse zu liefern. (Physikal. Ztschr. 30. 126—38. 1/3. Münster i. W., Physikal. Inst.) HARTECK.

Paul Fuchs, *Seltener Verlauf der Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Rohrzuckerlösungen geringer Konzentrationen*. Vf. untersucht die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Rohrzuckerlsgg. bei konstantem Vol. Dabei ergab sich, daß die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit steigender Rohrzuckerkonz. nicht linear zunimmt. Man erhält vielmehr eine Kurve mit Maximum, Minimum u. einem Wendepunkt, so daß ein Gebiet existiert, in dem für eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konz. drei verschiedene Rohrzuckerkonz. möglich sind. In diesem Bereich ist das darauf gegründete Verf. zur Rohrzuckerbest. nicht durchführbar. Trägt man dagegen die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Funktion desjenigen Fl.-Vol. auf, in dem 1 g Rohrzucker gel. ist, so erhält man eine Kurve, die der VAN DER WAALSSCHEN Druck-Vol.-Kurve sehr ähnlich ist. Es ist jedoch möglich, daß dieser eigenartige Verlauf der Löslichkeitskurve auch in rein chem. Ursachen begründet ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1535—38. 5/6. Leipzig.) OHLE.

B. Kojalowitzsch, *Anomalien, beobachtet bei starken Alkohollösungen*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 260—62. 1928.) SCHÖNFELD.

A. Berthoud, *Einige Bemerkungen über eine Theorie der Katalyse*. Polemik gegen die Arbeit von DUBRISAY (C. 1929. I. 600) über die Theorie der Katalyse. (Journ. Chim. physique 26. 120—24. 25/2. Neuchâtel.) SCHUMACHER.

Shinjiro Kodama, *Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck*. I. *Versuche über die katalytischen Wirkungen einiger Metalle mittels Erhitzungskurve*. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 35—36. April. — C. 1929. I. 1886.) R. K. MÜLLER.

Shinjiro Kodama, *Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck*. II. *Versuche über die Einflüsse einiger Stoffe auf die katalytische Wirkung des Kobalts mittels Erhitzungskurve*. (I. vgl. vorst. Ref.) (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 36—37. April. — C. 1929. I. 1886.) R. K. MÜLLER.

A. Balandin, *Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel*. *Über die Rolle des Katalysators in der heterogenen Katalyse*. Vf. bringt eine reichhaltige tabellar. Zusammenstellung der mit Ni als Katalysator bewirkten Hydrierungen organ. Substanzen. Es wird gezeigt, daß in der Regel bei Moll., die aus H-, C-, N-, O-, Cl- u. Br-Atomen zusammengesetzt sind, die Leichtigkeit der Spaltung verschiedener Bindungen in der Reihenfolge C-Cl, C-Br, C-O, C-N u. C-C abnimmt. Auf Grund thermochem. Betrachtungen kommt Vf. zum Schluß, daß in erster Linie nicht solche Bindungen zerrissen werden, welche im freien Mol. am wenigsten beständig sind, sondern vielmehr diejenigen, bei deren Spaltung relativ beständige Verb. der entstehenden Atome bzw. Radikale mit dem Katalysatormetall entstehen. Am experimentellen Material wurde gezeigt, daß diese Beziehungen auch thermochem. zu analysieren sind. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 167—94. Mai. Moskau, Staats-univ.) FRANKENBURGER.

Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. Hrg. von Georg Göhloff. Bd. 3. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1929. gr. 8^o. 3. Physik d. Stoffe. (XVI, 555 S.) M. 57.—; Lw. M. 60.—.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. M. Blich, *Die Entwicklung der neuen Quantenmechanik*. (Science Progress 23. 619—32. April.) LESZYNSKI.

R. de L. Kronig, *Die Quantentheorie der Dispersion in metallischen Leitern*. Die klass. Theorie der Dispersion leidet unter dem Mangel einer befriedigenden Annahme über die Natur der metall. Leitung. Ein Verständnis vom Quantenstandpunkt ist neuerdings durch BLOCH (C. 1929. I. 1303) gewonnen worden, der gezeigt hat, daß die Leitungseigg. eines Krystallgitters unter Einfluß eines konstanten elektr. Feldes sich darstellen lassen, wenn man den gleichzeitigen Einfluß des Feldes u. der Wärmeschwingungen des Gitters auf die Verteilung der Elektronen im Krystall über die verschiedenen stationären Zustände betrachtet. Die Gleichgewichtsverteilung hat eine Relaxationszeit β , für welche Vf. eine Formel angibt. Die klass. Theorie wird unbrauchbar, wenn die Frequenz ν mit β vergleichbar wird. β liegt bei gewöhnlicher Temp. zwischen 10^{13} u. 10^{14} u. ist proportional mit der absol. Temp. Für $\nu \ll \beta$ läßt sich auf klass. Grundlage eine befriedigende Theorie der Dispersion ausarbeiten, die

den empir. Typus der Dispersionskurve für Au u. Ag darstellt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 409—22. 4/6. Utrecht, Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

V. Fock, *Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons.* (Ztschr. Physik 55. 127—40. 1/6. Leningrad.) LESZYNSKI.

D. Iwanenko, *Bemerkung über quantenmechanische Geschwindigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Physik 55. 141—44. 1/6. Leningrad.) LESZYNSKI.

Hermann Weyl, *Gravitation und das Elektron.* Bei Einführung der DIRACschen Elektromechanik in die allgemeine Relativitätstheorie darf keine M. außerhalb des Gravitationsfeldes angesetzt werden. Man muß dann neben dem Wellenfeld des Elektrons das des Protons vor der Quantisierung einführen. Dies gelingt mit einem modifizierten Prinzip der Eichinvarianz. Die Berechnungen stellen klar, warum die antisymm. PAULI-FERMI-Statistik für Elektronen zu der symm. BOSE-EINSTEIN-Statistik für Protonen führt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 323—34. April. Princeton Univ. Palmer Physical Lab.) BYK.

W. Kuhn, *Über das Problem des Atomkerns.* Zusammenfassender Vortrag über Polarisierbarkeit der Atomkerne, Frequenz, Intensität u. Schärfe der γ -Strahlung, Energieübertragung bei Kernstößen u. Stabilitätsfragen. (Naturwiss. 17. 431—33. 7/6.) LESZYNSKI.

C. Pawlowski, *Bemerkungen über die Zertrümmerung des Aluminiums.* (Vgl. C. 1929. II. 525.) Vf. zieht auf Grund seiner Messungen über die bei der Zertrümmerung von Al emittierten H-Strahlen einige Schlüsse, die die maximale Reichweite u. die Anzahl der H_{Al}-Strahlen betreffen. Die experimentellen Werte ergeben eine angenäherte Proportionalität zwischen der maximalen Reichweite der H_{Al}-Strahlen u. der Reichweite der α -Strahlen. Ferner läßt sich durch Extrapolation der experimentell gefundenen Kurve zeigen, daß die untere Grenze der Reichweite der α -Strahlen, die fähig sind, Al zu zertrümmern, ungefähr 1 cm ist. Die Kurve des Vf.s stimmt nicht mit der von BOTHE (C. 1929. I. 347) für Al theoret. ermittelten überein. Um den Einfluß der Geschwindigkeit der α -Teilchen auf die Anzahl der H_{Al}-Teilchen zu bestimmen, wird für die verschiedenen Geschwindigkeiten der α -Teilchen die Anzahl der H_{Al}-Teilchen, deren Reichweite länger als 18 cm ist, angegeben. Die experimentell gefundene Kurve zeigt, daß die Zahl der H_{Al}-Teilchen sehr rasch für α -Strahlen großer Reichweite ansteigt. Die Kurve steht mit der nach der GAMOWschen Wellenmechanik berechneten in angenäherter Übereinstimmung. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1334—36. 22/5.) G. SCHMIDT.

H. J. Kist, *Ionenanordnung.* Wird ein positiver Kern von mehreren gleichen negativen Ionen umgeben, so wird die Lage der Ionen nach der Theorie von KOESSEL dadurch bestimmt, daß 1. die Entfernungen der Ionen vom positiven Kern gleich sind, u. daß 2. die Summe der Potentiale der Ionen ein Minimum ergibt. Demzufolge ordnen sich 2 gleiche Ionen diametral zum Kern an, 3 Ionen auf einem Kreis in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, 4 Ionen in den Ecken eines Tetraeders, 6 Ionen in den Ecken eines Octaeders u. 8 Ionen in den Ecken eines tetragonalen Trapezoeders. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 310—11. 15/3. Helmond.) E. JOSEPHY.

L. Weber, *Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme.* Ableitung der 80 Ebenengruppen in engem Anschluß an NIGGLIS „Geometr. Krystallogr. d. Diskont.“ (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 309—27. Mai. Freiburg, Schweiz.) SKALIKS.

Ernst Alexander und Karl Herrmann, *Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen.* (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 328—45. Mai. Berlin-Charlottenburg.) SKALIKS.

Ernst Alexander, *Systematik der eindimensionalen Raumgruppen.* (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 367—82. Mai. Freiburg i. B., Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

F. Haag, *Ein Beitrag zur Geometrie der Netzebene.* I. Einer Netzebene ein Netz mit n-mal so kleiner Masche einzuzeichnen. — II. Beispiele von Systemen aus ungleichen, sich berührenden Kreisen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 346—52. Mai. Stuttgart.) SKALIKS.

F. Haag, *Die Kreispackungen von Niggli.* (Vgl. C. 1927. II. 1139.) Einteilung nach den Symmetrieverhältnissen u. Konstruktion mit Benutzung der FEDOROWschen Planigone. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 353—66. Mai. Stuttgart.) SKAL.

Linus Pauling, *Die Koordinationstheorie der Struktur von Ionenkrystallen.* (Vgl. C. 1929. II. 5.) Vf. diskutiert die Möglichkeiten, aus röntgenograph. Daten die Struktur komplexer Krystalle, einschließlich sämtlicher Parameter für die Einzelatome, zu bestimmen. Lediglich auf Grund der Röntgenanalyse ist dies nicht mit voller Schärfe

möglich. Eine Entscheidung ist im Falle komplizierterer, kristallisierter Verbb. durch die Prüfung möglich, ob gewisse, mit dem chem. Aufbau u. den Atomradien verträgliche Strukturen sich mit den experimentell beobachteten Intensitäten des Röntgendiagramms vereinbaren lassen. Es wird die BRAGGSche auf der Berücksichtigung der Ionengrößen beruhende Methode zur Ermittlung der wahrscheinlichsten Krystallanordnung geschildert; Vf. schildert anschließend seine „Koordinationstheorie“, darin bestehend, daß große Anionen in einem Krystall kleine Kationen derart umgeben, daß jedes Kation als Zentrum eines Polyeders auftritt, dessen Ecken durch Anionen besetzt sind. Dies führt zu einer engeren Auswahl der kristallograph. Möglichkeiten in den einzelnen Fällen. Vf. hat die Strukturen von *Rutil*, *Anatas* u. *Brookit* auf diese Weise ermittelt; die Methode hierzu wird im einzelnen geschildert. (Probleme der modernen Physik. DEBYE: SOMMERFELD-Festschrift 1928. 11—17 [Leipzig, Hirzel]. Pasadena, California Inst. of Techn.)

FRANKENBURGER.

C. Chamié, *Studium des Phänomens der Atomgruppierungen der Radioelemente*. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung ihrer Experimente (C. 1928. I. 2906. 1929. I. 969) über das Phänomen der Atomgruppierungen der radioakt. Elemente. Es werden Einzelheiten über die photograph. Methode sowie über die Verss. mit Atomgruppierungen in Hg, in Gasen, u. in Lsgg. angegeben. (Journ. Physique Radium [6] 10. 44—48. Jan. Paris, Inst. du Radium.)

SCHMIDT.

James M. Hendel, *Die Radioaktivität der leichteren Elemente*. Die Radioaktivität von K u. Rb, der einzigen radioakt. Elemente mit einem Atomgewicht < 210 , kann möglicherweise auf Verunreinigungen durch *Ekacäsium* (87) zurückgeführt werden. (Science 69. 357. 29/3. New York City, Hunter Coll.)

LESZYNSKI.

D. G. Bourgin und E. E. Libman, *Bemerkungen zu einer Arbeit von Joh. Kleiber: Von Leuchten des Atoms*. Einwände gegen die von KLEIBER entwickelte Vorstellung über den Mechanismus der Lichtemission (vgl. C. 1929. I. 347). Die Oscillation eines Elektrons um eine stationäre Bahn ergibt eine Frequenz proportional der 1,5ten Potenz des Radius während sie nach KLEIBER dem Radius umgekehrt proportional sein müßte. Die H-Serien können daher nicht als Schwebungen zwischen solchen Oscillationen aufgefaßt werden. (Ann. Physik [5] 1. 1096—98. 7/5.)

EISENSCHITZ.

L. F. Bates, *Physik*. Fortschrittsbericht über *kosm. Strahlung* u. den *Raman-effekt*. (Science Progress 23. 577—84. April. London, Univ. Coll.)

LESZYNSKI.

E. Rupp, *Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes*. III. *Quecksilberkanalstrahlen der Linie 2537*. (II. vgl. C. 1927. II. 2148.) Es wird die Polarisation der Hg-Linie 2537 im Kanalstrahllicht untersucht, u. zwar 1. im Abklingeuchten, d. h. im Vakuum unter 0,001 mm Hg im Beobachtungsraum, 2. im Anklingleuchten, d. h. nach Wiedererregung der vorher abgeklungenen Atome. Im Abklingeuchten ist das Leuchten der Linie nur dann polarisiert, wenn Störungen der Lichtemission am Spalt auftreten; werden diese Störungen durch Ausheizen des Spaltes beseitigt, so verschwindet die Polarisation. Durch magnet. Felder u. Zusatzgase wird das Polarisationsverhältnis in derselben Weise beeinflußt, wie die Resonanzfluoreszenz der Linie 2537. Die Lage des elektr. Vektors im polarisierten Kanalstrahl ist durch die Strahlachse festgelegt; wird der Strahl durch ein Hindernis (Netz) diffus gemacht, so verschwindet die Polarisation. Dieser Versuch also gibt für die Entstehung der Polarisation des Kanalstrahlenlichtes die folgende Erklärung: Ein Strahl parallel fliegender Atome wird in relativ zu ihm ruhenden Atomen durch parallelen Atomstoß zum Leuchten erregt. (Ann. Physik [5] 1. 289—300. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) LESZ.

B. Ray und P. C. Mahant, *Feinstrukturabsorptionskanten der Metalle und Metalloide im Röntgengebiet*. (Vgl. C. 1929. II. 7.) Die von KOSSEL diskutierte Feinstruktur der Röntgenabsorption beruht darauf, daß Elektronen von einer inneren auf verschiedene opt. Bahnen gehoben werden. Beobachtet sind sie nicht; Vf. erklärt ihr Fehlen bei Metallen mit der Beweglichkeit der Metallelektronen, bei nichtmetall. Krystallen aus der dichten Packung. Dagegen ist die Erscheinung der sekundären Absorption bisweilen die Ursache für eine beobachtete Feinstruktur; z. B. wurde bei V eine zweite Absorptionskante im Abstand von 8,7 V gefunden. Bei Cl wird eine Feinstruktur im Abstand von 7,8 V, bei S eine solche im Abstand von 7,1 V gefunden, die unter doppelter Absorption zustande kommen. Die Breite der Absorptionskanten beträgt 4,1 bzw. 3,9 V u. wird auf Übergang des K-Elektrons ins Unendliche zurückgeführt. (Ztschr. Physik 54. 534—36. 27/4. Calcutta, Univ. Coll. of Sc.) EITZ.

B. B. Ray, *Mehrfachabsorption und sekundäre K-Absorptionsgrenze im Röntgengebiet*. Unter der Annahme, daß ein einzelnes Quant gleichzeitig von zwei oder mehr

Elektronen absorbiert werden kann (vgl. C. 1929. I. 476; vgl. auch RAY u. MAZUMDER, C. 1929. I. 1305. 2269), die sich in verschiedenen Energieniveaus des Atoms befinden, werden die von NUTTALL (C. 1928. II. 324), sowie von LINDSAY u. VAN DYKE (C. 1927. I. 236) beobachteten sekundären Absorptionskanten gedeutet. Ferner wird gezeigt, daß unter der Annahme freier Elektronen in Metallen die KOSSELSchen Feinstrukturabsorptionskanten im Röntgengebiet, soweit es sich um reine Metalle handelt, nicht auftreten können. (Ztschr. Physik 55. 119—26. 1/6. Calcutta, Univ. Coll. of Science.) LES.

Jonatan Aars, *Über die Änderung des Kathodenstrahlenspektrums des Stickstoffs durch Kühlung mit flüssiger Luft*. Es werden mit Spektrographen mittlerer Dispersion die Bandenspektren des Stickstoffs bei Zimmertemp. u. bei der Temp. der fl. Luft untersucht. Die Spektren werden durch Kathodenstrahlen erregt, deren Geschwindigkeiten zwischen 300 u. 900 V variiert wurden. Der Gasdruck war teils von der Größenordnung 0,01 mm, teils 0,05 mm. Es wurde gefunden, daß die Linienintensitätsverteilung in den einzelnen Banden lediglich eine Funktion der Temp. ist, also von Druck u. Strahlgeschwindigkeit unabhängig ist. Vf. betont, daß Verss. unter größerer Dispersion notwendig sind, um sicherzustellen, daß die Entw. der Rotationsbanden von der D. des Gases u. der Strahlgeschwindigkeit unabhängig ist. Sollte sich dies bestätigen, so hätte man ein Mittel in der Hand, die Temp. der lichtemittierenden Substanz durch Ermittlung der Verteilung der Linienintensität in der einzelnen Bande zu bestimmen. Auf die Bedeutung einer solchen Methode für die Erforschung des Nordlichts wird hingewiesen. (Ann. Physik [5] 1. 216—28. Oslo, Physik. Inst.) LESZ.

F. L. Mohler und C. Boeckner, *Rekombinationsspektren von Ionen und Elektronen im Cäsium und Helium*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. 1928. I. 1616) werden die Bedingungen näher untersucht, unter denen im Cs-Dampf u. He-Gas starke kontinuierliche Banden im Anschluß an die Liniengrenzen auftreten. Diese Banden werden als Folge der Rekombination von positiven Ionen mit Elektronen gedeutet; sie werden durch hohe Konz. von Ionen u. Elektronen (etwa 10^{13} im cm) u. kleine Elektronengeschwindigkeit (MAXWELLSche Verteilung im Gebiet 0,15—0,4 V) begünstigt. Die Ionenkonz. wurde durch metall. Sonden ermittelt, u. die Intensität als Funktion der Ionenkonz. aufgetragen. Es ergab sich eine fast lineare Funktion. Aus der Intensitätsverteilung in der Bande u. der Elektronengeschwindigkeitsverteilung konnte die Wahrscheinlichkeit der Rekombination als Funktion der Elektronengeschwindigkeit berechnet werden. Es ergab sich für die Seriengrenzen $2P$ u. $3D$ des Cs eine Proportionalität der Rekombinationswahrscheinlichkeit mit $1/v^2 \sqrt{\nu - \nu_i}$, wo ν die nach $h\nu = h\nu_i + \frac{1}{2}mv^2$ bei der Rekombination emittierte Frequenz u. ν_i die Frequenz der Seriengrenze bedeutet. Daraus berechnet man, daß der Absorptionskoeffizient im Kontinuum hinter der Grenze mit λ^4 proportional ist. Im Helium wurden die Banden hinter 2^3P - (stark) u. 2^3S -, 2^1P - u. 2^1S -Grenze photographiert, aber nur roh photometriert. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 489—500. März. Washington.)

RABINOWITSCH.

William F. Meggers und Henry Norris Russell, *Analyse des Bogen- und Funkenpektrums des Yttriums (Y I und Y II)*. Auf Grund der bekannten Meßdaten im Y-Spektrum werden 448 Linien dem Y-Atom, 223 dem Y^+ -Ion u. 10 dem Y^{++} -Ion zugeschrieben u. in einer dem Sc-Spektrum analoger Weise eingeordnet. Aus den Termen, die als zu einer Serie gehörig erkannt wurden, wurden folgende Ionisierungsspannungen extrapoliert: $Y \rightarrow Y^+ = 6,5$ V; $Y^+ \rightarrow Y^{++} = 12,3$ V; $Y^{++} \rightarrow Y^{+++} = 20,6$ Volt. Die Grundterme sind: $d \cdot ^2D$ im Y^+ ; $s^2 \cdot ^1S$ im Y^+ , u. $s^2 \cdot ^2D$ im Y. Die s - u. p -Zustände liegen im Y relativ zu den d -Zuständen allgemein tiefer, als im Sc; eine Folge davon ist z. B. der Unterschied in den Grundtermen des Sc ($s^2 \cdot ^3D$) u. des Y^+ ($s^2 \cdot ^2S$); die Grundterme des Y^{++} u. Sc^{++} , des Y u. Sc sind aber die gleichen. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 733—69. April. Washington u. Princeton.) RABIN.

R. W. Wood, *Der Ramaneffekt in Gasen*. Teil I. HCl und NH_3 . (Vgl. C. 1929. I. 2271.) Unters. des Ramaneffekts von HCl u. NH_3 . Das untersuchte Gas befindet sich in einem Glasrohr, das gemeinsam mit einer COOPER-HEWITT-Hg-Lampe in einem Hohlzylinder-Reflektor aus poliertem Al untergebracht ist. Einzelheiten der ausführlich beschriebenen Vers.-Anordnung s. Original. Im HCl -Spektrum werden die den Ultrarotlinien 43,6, 53,9, 67,1 u. 90 (?) entsprechenden Ramanlinien beobachtet. Die beobachteten Ramanfrequenzen des NH_3 entsprechen der Absorptionsbande bei 3 μ . (Philos. Magazine [7] 7. 744—49. April.)

LESZYNSKI.

Walther Gerlach, *Über die Breite der Spektrallinien der Ramanstrahlung von Benzol*. Bei der Unters. des Ramaneffektes in Bzl. wurde eine merkliche Unschärfe

der Ramanlinien, besonders aber eine sehr auffallende unsymm. Verbreiterung der ohne Frequenzänderung zerstreuten Frequenzen beobachtet. Die Ramanlinien sind diffus, unsymm., die Verbreiterung ist nach langen Wellen größer als nach kurzen Wellen. Die ohne große Frequenzänderung gestreuten Linien (Hg-Linien) sind wieder nach langen Wellen stärker verbreitert als nach kurzen. Die Verbreiterung hat einen endlichen Wert, sie wird als STOKESsche u. anti-STOKESsche Frequenzänderung der eingestrahelten Frequenzen beim Zerstreungsprozeß infolge Abgabe oder Aufnahme innerer Schwingungsenergie der Bzl.-Moll. angesehen. Die Energie der anti-STOKESschen Verbreiterung von etwa 140 cm^{-1} ist durch die Temp.-Energie gedeckt; allein nach der Temp.-Energie geschätzt, könnte die Verbreiterung sogar größer sein. Ihre Grenze ist offenbar durch einen beschränkten Bereich von Energieübergängen u. deren Wahrscheinlichkeit innerhalb der Bzl.-Moll. gegeben. — Man hat also bei der Zerstreung im Bzl. zwei Frequenzänderungen der eingestrahelten Frequenz, eine, welcher die Ramanlinie entspricht, u. eine, welche in der Verbreiterung der Grundlinie u. in der diffusen Struktur der Ramanlinien in Erscheinung tritt. Die Analyse der experimentellen Befunde gestattet — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — die Berechnung der Breite der ultraroten Grundfrequenz 3μ zu $\pm 0,2 \mu$. In der „Schärfe“ der Ramanlinien im Vergleich zur Breite der ultraroten Banden liegt also kein Einwand gegen die als gültig angesehene Deutung des Ramaneffektes. Die Ramanlinien sind nicht scharf u. breit, sondern sie sind diffus, ihre ganze Breite erhält man wegen der großen Intensitätsdifferenzen zwischen Mitte u. äußerstem Rande nicht direkt, sondern nur auf dem Umwege über die Messung der Verbreiterung der unverschoben gestreuten Linien. Über die Größe der der Verbreiterung entsprechenden Frequenzen kann nichts ausgesagt werden; es ist vielmehr zu erwarten, daß selbst bei viel höherer Auflösung die Verbreiterung immer noch kontinuierlich sein wird. Bzgl. der Struktur der ultraroten Banden des Bzl. sagt die Unters. des Ramaneffektes daher nur aus, daß diese nicht aus nahenachbarten (nicht aufgelösten) Schwingungen gleicher Art mit wenig verschiedenen Frequenzen bestehen, vermehrt bzw. vermindert um eine Anzahl längerwelliger Nebenfrequenzen. Für den Frequenzabstand dieser langwelligeren Schwingungen kann die Unters. der Lichtzerstreuung keine Angaben liefern. (Ann. Physik [5] 1. 301—08. Tübingen, Physik. Inst.) LESZYNSKI.

A. Petrikaln und J. Hochberg, Über den Ramaneffekt. Es werden die Ramanspektren der folgenden Stoffe unter Verwendung des Hg-Lichtes untersucht: Brombenzol, Pyridin, Naphthalin, Nitromethan, Acetonitril, Hexan, Cyclohexan, Diphenylmethan, Triphenylmethan, CS_2 , Natriumazid. Aus der allgemeinen Diskussion der Ergebnisse ist hervorzuheben: Diphenylmethan (in methylalkoh. Lsg.) gibt ein intensives kontinuierliches Spektrum, Triphenylmethan (in äth. Lsg.) gibt einige sehr breite intensive Banden, beide geben keine Linien, während Naphthalin ein schönes Linienspektrum zeigt. Na_2H (in wss. Lsg.) zeigt ein kräftiges kontinuierliches Spektrum u. eine schwache Ramanlinie entsprechend $\sim 1221 \text{ cm}^{-1}$. Vff. weisen auf die Möglichkeit hin, mittels der Ramanspektren Stabilitätsunterschiede der Bindungen bei Substitutionen zu erkennen. Es tritt z. B. bei CCl_4 u. CHCl_3 eine charakterist. Gruppe aus drei Linien auf, die augenscheinlich zu denselben Bindungen gehört; in Chlf. sind die drei Linien nach längeren Wellen hin verschoben, das bedeutet, daß die Oscillationsquanten größer geworden sind; es sind also durch die Ersetzung eines Cl-Atoms in CCl_4 durch ein H-Atom die betreffenden Bindungen stabiler geworden. Als weiteres Beispiel wird angeführt: Hexan u. Cyclohexan zeigen sehr ähnliche Spektren mit nur kleinen Wellenlängenunterschieden der entsprechenden Ramanlinien, woraus folgt, daß durch den Ringschluß nur kleine Stabilitätsunterschiede der Bindungen bewirkt sein können. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 217—28. Mai. Riga, Photochem. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. Petrikaln und J. Hochberg, Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Raman-Effekt“. (Vgl. vorst. Ref.) Die Berichtigung bezieht sich auf die Auswertung der Ramanspektren (Änderung von Bezugswellenlängen). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 405. Mai. Riga, Photochem. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. Petrikaln, Über die Bedeutung der Ramanspektren für die Struktur- und Bindungsfragen der organischen Stoffe. (Vgl. PETRIKALN u. HOCHBERG, vorvorst. Ref.) Es werden die Ramanspektren der folgenden Verbb. untersucht: Bzl., Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Naphthalin, Pyridin, Benzotrinitril, Benzylinitril, Benzylchlorid, Benzyltrichlorid, Chlf. , Dichloräthan, Tetrachloräthan, Nitromethan, Acetonitril, Cyansäure-Methylester, Aceton, Hexan, Cyclohexan, CCl_4 , CS_2 . Die Analyse ergibt, daß

die 3,25 bis 3,27 μ entsprechenden Ramanlinien der Gruppe H—C—, die den Wellenlängen 3,35 bis 3,43 μ entsprechenden Linien der Gruppe H—C—, die 4,41 bis 4,48 μ entsprechenden Linien der —C≡N zuzuordnen sind. Da im Falle einer Doppelbindung die Bindungsstärke des H-Atoms größer ist als ohne eine solche, wird vermutet, daß bei einer dreifachen C-Bindung das H-Atom nach stärker gefesselt sein wird. Toluol ergibt die Wellenlängen 3,27, 3,43 u. 3,49. Da die dritte Wellenlänge die größte ist, folgt, daß in diesem Falle das H-Atom die schwächste Bindung besitzt. Dies entspricht dem H-Atom in der Seitenkette, das durch die große Bzl.-Masse an Bindungskraft eingebüßt hat. Gestützt wird diese Auffassung durch den Befund, daß in Benzylchlorid, wo dieses H-Atom durch Cl ersetzt ist, die Linie 3,49 fehlt. Im Benzyltrichlorid blieb nur die dem Bzl.-H entsprechende Linie 3,25 übrig. In Hexan treten die Linien 3,42 u. 3,48, in Cyclohexan die Linien 3,39 u. 3,49 auf. — Mit Hilfe der Theorie des linearen Oscillators werden die Bindungsstärken u. maximalen Amplituden bei einquantiger Anregung des H- u. N-Atoms (dreifache Bindung) berechnet. — Wegen des Isotopeneffekts müßten die Cl-Ramanlinien als Dubletts auftreten. Eine Überschlagerrechnung zeigt, daß diese Aufspaltung feststellbar sein müßte. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 360—66. Mai, Riga, Photochem. Lab. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Studien zum Ramaneffekt. I. Das Raman-spektrum organischer Substanzen (Fettsäuren und ihre Ester). (Vgl. KOHLRAUSCH u. DADIEU, C. 1929. II. 385.) Es werden die Ramanspektren der folgenden Stoffe untersucht: *CCl₄, Bzl., Toluol, Aceton, Pentan, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure-Äthylester, Essigester-Methylester, Essigsäure-Äthylester, Essigsäure-Amylester, Propionsäure-Äthylester, Buttersäure-Äthylester.* Der Vers., die gefundenen Ramanfrequenzen bestimmten Bindungstypen zuzuordnen, ergibt keine widerspruchsfreien Ergebnisse. Die Liniengruppe 2940 tritt nur auf, wenn das Mol. eine C-H-Bindung enthält, tritt aber auch bei Bzl. auf. — Die Gruppe 1700 scheint mit der C=O-Doppelbindung zusammenzuhängen, allerdings tritt die Gruppe auch bei Allylalkohol auf; ferner ergibt sich ein Widerspruch, wenn man die bei Bzl., Toluol u. Xylol bei 1600 auftretende Linie zur gleichen Gruppe rechnet. Die Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in den Säuren diffus, in den Estern u. in Aceton relativ scharf ist. — Die Gruppe 1440 tritt außer bei allen Säuren u. Alkoholen auch in den OH-freien Estern auf, so daß die Zuordnung zur O-H-Bindung nicht möglich ist. Vff. halten es für angängig, sie ebenso wie die Gruppe 2940, zu deren Frequenz sie im Verhältnis 1:2 steht, der C-H-Bindung zuzuordnen. — Die Gruppe 1050 ist bei Bzl., Toluol, Xylol u. Monochlorbenzol auffallend stark, fehlt aber bei p-Xylol u. kommt abgesehen von Essigsäure u. ihrem Methylester bei allen aliphat. Substanzen vor. — Die Gruppe 840 tritt bei fast allen Substanzen auf. Wegen ihres Fehlens bei Ameisensäure könnte man an die Schwingung der CH₃-Gruppe gegen den Mol.-Rest denken, hierzu steht jedoch das Auftreten der Linie bei Bzl. im Widerspruch. — Die Gruppen 600 u. 400 fehlen ebenfalls bei Ameisensäure u. ihren Estern u. scheinen irgendwie mit der Gruppe 840 gekoppelt. Für einen Teil der Erscheinungen kann vielleicht die Schwingung der C₂H₅-Gruppe zur Deutung herangezogen werden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. 2a 138. 41—61. Graz, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZ.

S. K. Mitra und Hrishikesh Rakshit, Brechung von Lichtwellen durch Elektronen. Drahtlose Zeichen, die an einem beliebigen Orte ausgesandt werden, können leicht an einem diametral entgegengesetzten Orte der Erdkugel aufgefangen werden; zur Erklärung dieser Erscheinung wird eine Brechung der Wellen an den Ionen der höheren Schichten angenommen. Die Beziehung der Geschwindigkeit des Lichtes im Vakuum (*c*) zu der Geschwindigkeit bei Ggw. von Elektronen (*c'*) wird durch die LARMORSche Gleichung gegeben: $c'^{-2} = c^{-2} (1 - N e^2 \lambda^2 / \pi m)$, dabei bedeutet *N* die Anzahl der Elektronen pro Vol.-Einheit, *e* die Ladung (in e. m. E.), *m* die M. eines Elektrons, λ die Wellenlänge. Setzt man für Radiowellen $\lambda = 10^5$ cm, so besagt die Gleichung, daß eine Elektronen-D. von 0,3 pro cem genügt, um die Wellen rund um die Erde zu biegen. Bei Lichtwellen hat λ die Größenordnung 10^{-5} cm, es wäre also ein sehr großer Wert für *N* erforderlich, um Lichtwellen um die Erde zu biegen, noch größer müßte der Wert für *N* werden, wenn man einen derartigen Effekt im Laboratorium beobachten will. Vff. beabsichtigen, diesen Effekt experimentell aufzufinden, u. beschäftigten sich zuerst mit den theoret. Voraussetzungen für die Vers.-Bedingungen zur Herst. einer genügend dichten Elektronenwolke. Sie gehen dabei aus von den

Arbeiten von LANGMUIR (C. 1924. I. 2064) über die Elektronenemission von mit Th bedeckten W-Drähten. (Nature 123. 796—97. 25/5. Calcutta, Univ.) WRESCHNER.

A. Dumanski, Z. Česčewa und A. Banow, *Ein Leuchteffekt bei der Elektrolyse an Quecksilberelektroden*. Vf. beschreiben eine Leuchterscheinung, die bei der Elektrolyse einiger Salzsgg. bei Verwendung einer Anode aus Quecksilber an der Quecksilberoberfläche auftritt. Die Vf. glauben, daß diese Lumineszenzerscheinung mit der Bldg. unl. Verb. auf der Quecksilberoberfläche in Zusammenhang steht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 440—42. Juni. Woronesch, Landwirtschaftl. Inst., Lab. f. Kolloidchemie.) SCHUMACHER.

J. C. Ghosh, *Über den Mechanismus der in einem fluoreszierenden Elektrolyten eintretenden photochemischen Veränderungen*. Vf. gibt einen Mechanismus an, der die Veränderungen erklären soll, die die EK. einer photoakt. Zelle mit fluoreszierendem Elektrolyten beim Belichten erleidet. Insbesondere werden die Ergebnisse von RULE (C. 1928. II. 222) diskutiert. Hiernach ist die EK. in der photoakt. Zelle der Konz. eines Zwischenprod. zuzuschreiben, dessen Bildungsgeschwindigkeit der Lichtintensität, u. dessen Abklingungsgeschwindigkeit dem Quadrat der eigenen Konz. proportional ist. Wird die Belichtung unterbrochen, so nimmt die Konz. des Zwischenprod. nach einer Gleichung der 2. Ordnung ab, wobei die EK. abfällt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 419—26. Juni. Dacca [Indien], Chem. Lab. d. Univ.) SCHUMACHER.

Eduard Haschek, *Ein Beitrag zur Theorie der photochemischen Erscheinungen*. Es wird versucht, eine Theorie zu verallgemeinern, die zur Deutung der Einw. des Lichtes auf die empfindlichen Sehnervenendigungen entwickelt wurde (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. 2 a 137 [1928]) u. die auf der Annahme beruht, daß gewisse Stoffe unter dem Einfluß der auftretenden Strahlung durch Resonanz zu Schwingungen angeregt werden, deren Amplituden so große Werte erreichen können, daß der molekulare Zusammenhang zerstört wird. Die entwickelte Hypothese wird durch die von **Josef Hochreiter** durchgeführte Unters. der spektralen Empfindlichkeitsverteilung photograph. Platten (unsensibilisierte u. mit Eosin für Gelbgrün sensibilisierte Platten) geprüft u. bestätigt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. 2 a 138. 35—40. Wien, II. physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

B. K. Mukerji und N. R. Dhar, *Kinetik und Temperaturkoeffizienten einiger photochemischer Reaktionen bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen*. (Vgl. C. 1929. I. 200. 1538.) Untersucht werden die folgenden Rkk.: 1. Bleichung von Dicyanin. — 2. Rk. Na-Citrat + J₂. — 3. Na-Malat + J₂. — 4. Na-Formiat + HgCl₂. — 5. K-Oxalat + J₂. — 6. Na-K-Tartrat + Br₂. — 7. Chininsulfat + H₂Cr₂O₇. — 8. KMnO₄ + Oxalsäure. — 9. Na-Formiat + J₂. — 10. NaNO₂ + J₂. — 11. FeSO₄ + J₂. — 12. H₂Cr₂O₇ + Oxalsäure (in Ggw. von H₂SO₄ u. MnSO₄. — 13. HgCl₂ + NH₄-Oxalat (in Ggw. von Eosin). — 14. Photooxydation von CHJ₃ durch atmosph. O₂. — Es werden die Rk.-Geschwindigkeiten u. Temp.-Koeffizienten gemessen. Es wird gefunden, daß, je größer die Beschleunigung der betreffenden Rk. durch Licht ist, um so kleiner der Temp.-Koeffizient der photochem. Umsetzung wird. Es wird gezeigt, daß ultrarote Strahlung von 7304 Å die untersuchten Umsetzungen beschleunigen kann. Ferner werden aus den Temp.-Koeffizienten der Dunkelrkk. die kurzwelligen Empfindlichkeitsschwellen errechnet. (Journ. physical Chem. 33. 850—63. Juni. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LESZYNSKI.

N. Zehodro, *Verzögernde Wirkung der Temperaturerhöhung auf die photochemischen Reaktionen von Farbstofflösungen in Benzol*. Die photochem. Entfärbung benzol. Lsgg. von Cyanin u. Gallocyanin F wird durch Temp.-Erhöhung verzögert. Auf das Verh. im Dunkeln ist die Temp. ohne Einfluß. — Es wird angenommen, daß nur die Zahl q der durch die Photolyse entstandenen Moll., die noch nicht ihre Energie verloren haben, rekombinieren können; wenn dann die Wiedervereinigung mit allen bereits zersetzten Moll. (n) stattfinden kann, gilt für die Geschwindigkeit der photochem. Gesamtrk.: $d n/d t = q - \beta q n = q(1 - \beta n)$. Für verd. Lsgg. kann q proportional der einfallenden Lichtintensität J_0 u. der Zahl ($N - n$) der noch nicht zersetzten Moll. gesetzt werden: $d n/d t = K J_0 (N - n)(1 - \beta n)$. Der Vergleich des experimentellen Befundes mit der integrierten Form dieser Gleichung ergibt gute Übereinstimmung. (Journ. Chim. physique 26. 178—81. 25/3. Moskau, Inst. d. Physik u. Biophysik.) LESZ.

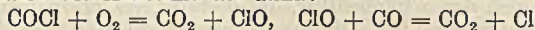
Max Bodenstein und Carl Wagner, *Ein Vorschlag für die Bezeichnung der Lichtmenge in der Photochemie*. Es wird folgendes vorgeschlagen: 1. $6,06 \cdot 10^{23}$ sind ein „Lichtäquivalent“ oder ein „Einstein“, Symbol E. — 2. Die Anzahl der Einstein möge mit L bezeichnet werden. — 3. Die Intensität des absorbierten

Lichtes J_{abs} möge in Einstein pro sec. gemessen werden. — 4. Unter $[J_{\text{abs}}]$ soll die Zahl der je 1 u. sec. absorbierten Einstein verstanden werden.

Während Vorschläge 2—4 nur eine Vereinheitlichung in der Schreibweise von Formeln der photochem. Kinetik bezwecken, wird durch Vorschlag 1. ein wesentlicher Mangel der bisherigen Bezeichnungsweise beseitigt. Bisher wurde z. B. geschrieben: $\text{Br}_2 + h\nu = \text{Br} + \text{Br}'$. Da nun ein Quant nur einem Molekül äquivalent ist, ist in der angegebenen Gleichung unter Br_2 ein Molekül Brom zu verstehen, während sonst Br_2 in Gleichungen ein Mol Brom darstellt. Während sich also die alte Gleichung auf die einzelnen Moleküle bezieht, entspricht die Gleichung der neuen Schreibweise: $\text{Br}_2 + E = \text{Br} + \text{Br}'$ den Molekülen. Das Lichtäquivalent E entspricht dem elektrochem. Äquivalent F , worunter auch die zu einem Gram äquivalent gehörige Elektrizitätsmenge verstanden wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 456—58. Juni. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ. u. Jena, Physik.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ.)

LESZYŃSKI.

Max Bodenstein, Sam Lenher und Carl Wagner, *Die photochemische Bildung von Phosgen. IV. Umsetzung bei niedrigen Drucken und eine verbesserte Deutung des Mechanismus der Reaktion.* (III. vgl. C. 1928. I. 1503.) Die Vorstellungen über den Mechanismus der Phosgenbildung erhalten eine wesentliche Verbesserung die Annahme, daß die direkte Rekombination der Cl-Atome in der Gasphase so gut wie gar nicht eintritt, daß dafür vielmehr die Rk.: $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$ verantwortlich ist. Das führt zu einer vollkommen ungezwungenen Deutung der photochem. Phosgenbildung, es führt durch die Annahme der Rkk.:



zu einer, allerdings noch nicht in allen Einzelheiten durchführbaren Deutung der sensibilisierten CO_2 -Bldg., u. es führt mit der weiteren Annahme, daß die Gleichgewichtskonz. mit steigender Temp. stark zurückgeht, zu einem Verständnis der Veränderungen, welche die photochem. Bldg. von COCl_2 u. CO_2 mit steigender Temp. erleiden. Die photochem. COCl_2 -Bldg. wurde bei Zimmertemp. bei niedrigen Drucken gemessen. Es wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit von etwa 30 mm Hg an zurückbleibt hinter der, welche nach den oberhalb dieses Druckes gemachten Beobachtungen zu erwarten ist. Dafür ließ sich eine auch quantitativ wenigstens näherungsweise Deutung in der Vorstellung, daß bei diesen Drucken neben dem Verschwinden der Cl-Atome im Gasraum durch die oben gegebene Umsetzung auch Diffusion der Atome an die Wand u. dort erfolgende Rekombination sich bemerkbar macht, wodurch die für den Umsatz maßgebende Konz. der Cl-Atome verkleinert wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 459—80. Juni. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYŃSKI.

A. Trifonow, *Über die Rolle der Gefäßwände in der photochemischen Reaktion $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$.* (Vgl. SSEMENOW, C. 1929. I. 2613.) Es wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der photochem. HCl-Bldg. von den Dimensionen der zylind. Gefäße untersucht. Es ergibt sich, daß bei niedrigen Drucken ($p < 10$ mm) die Quantenausbeute dem Quadrat des Gefäßdurchmessers proportional ist. Bei Zunahme des Druckes wird die Abhängigkeit von den Gefäßdimensionen immer schwächer u. bei Drucken $p > 30$ mm hat das Verhältnis der in verschiedenen großen Gefäßen gebildeten HCl-Mengen sich einem konstanten Grenzwert genähert, der von dem Verhältnis der entsprechenden Gefäßvolumina nicht mehr sehr verschieden ist. Die Ergebnisse besagen, daß bei 30 mm Druck der Abbruch der Ketten prakt. vollkommen im Volumen vor sich geht, daß bei Drucken < 10 mm prakt. alle Ketten an der Wand abbrechen, u. daß im Übergangsbereich die Ketten sowohl an der Wand als auch im Volumen abbrechen. Wird die Quantenausbeute gleich 10^5 gesetzt, so läßt sich aus den Vers.-Ergebnissen durch Anwendung der von SSEMENOW auf Grund der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKISCHEN Formel gegebenen Gleichung berechnen, daß nur jeder tausendste Zusammenstoß von H mit Cl_2 oder von Cl mit H_2 zur Rk. führt. Die Frage, ob für die Rkk. $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ u. $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ eine Aktivierungsenergie notwendig ist, bleibt offen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 195—203. Mai. Leningrad, Physik.-Chem. Abt. d. Physik.-Techn. Lab.)

LESZYŃSKI.

R. A. Houston, *Hat die Temperatur der Strahlung irgendeinen Einfluß auf die photographische Wirkung?* Unter prakt. Konstanthaltung der Energiemenge wird auf opt. Wege die Temp. der auf photograph. Platten fallenden Strahlung geändert, ohne daß ein Einfluß auf die photograph. Wrkg. nachweisbar wird. (Philos. Magazine [7] 7. 1139—43. Juni. Glasgow, Univ.)

LESZYŃSKI.

Fritz Weigert, *Photodichroismus und Photoanisotropie*. I. *Grunderscheinungen und Definitionen*. (Vgl. C. 1929. I. 2611.) Diskussion des vorhandenen Materials über den Photodichroismus von Chlorsilberschichten. — Auf Grund der experimentellen Befunde kann gesagt werden, daß das Licht in Halogensilberschichten zwei vollkommen verschiedene Effekte auslöst. Der eine ist n. photochem. Natur u. führt zu einer Neubldg. von Photosilber entweder direkt durch Photolyse oder auf einem Umweg über eine Sensibilisation. Dieses photochem. entstandene Silber steht in keiner spezif. Beziehung zur Wellenlänge u. Schwingungsrichtung des wirkenden Lichtes. Gleichzeitig findet der zweite Effekt statt, der in der Anpassung an Farbe u. Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes besteht, u. der in den hier diskutierten Systemen stets an die Ggw. von metall. Ag geknüpft ist. Dieser zweite Vorgang ist von dem ersten streng zu trennen, es findet keine Neubldg. u. Sensibilisierung statt, u. im Gegensatz zum ersten Vorgang sind die Anpassungserscheinungen um so ausgeprägter, je größer die Wellenlänge des erregenden Lichtes ist. — Vf. unterscheidet zwischen primärem, sekundärem u. induziertem Dichroismus. Primär ist der Photodichroismus, wie er sich rein in ausgewaschenen, Photosilber enthaltenden Schichten im langwelligen Licht ausbildet. Wird eine primäre photodichroit. Schicht in einer Weise nachbehandelt, daß sich der Photodichroismus quantitativ verändert, daß er aber doch erhalten bleibt, so liegt sek. Photodichroismus vor. In den sek. photodichroit. u. photoanisotropen Systemen fällt die opt. Achse noch mit der ursprünglichen der primären Photoanisotropie zusammen, eine eigentliche Farbanpassung ist hier aber nicht mehr vorhanden. Wird eine primäre dichroit. Schicht nachträglich mit natürlichem kurzwelligem Licht bestrahlt, so bildet sich neues Photosilber, das dichroit. ist, obwohl es gar nicht durch polarisiertes Licht entstanden ist. Die opt. Achse ist dieselbe, wie die der primären photodichroit. Schicht. Diese neue Art eines sekundären Photodichroismus bezeichnet Vf. als „induzierten Photodichroismus“. Es wird dadurch, daß eine neue färbende Substanz in einem schon vorher durch die polarisierte Roterregung primären photoanisotropen System entsteht, dieser eine bestimmte Richtung aufgezwungen, wodurch sie in der dichroit. Form auftritt. — Ein Vers. zur theoret. Deutung der Anpassungseffekte muß die experimentell gesicherte Tatsache berücksichtigen, daß die primären Effekte ohne merkliche Veränderung der chem. Zus. des gefärbten Systems vor sich gehen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 377—88. Mai.)

LESZYNSKI.

Fritz Weigert, *Photodichroismus und Photoanisotropie*. II. *Die Grunderscheinungen des induzierten Photodichroismus und die Versuchsmethodik*. (I. vgl. vorst. Ref. Die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus können rein, ohne Störungen durch gleichzeitig vorhandenen primären u. sekundären Effekt an kurz polarisiert erregten klaren photograph. Schichten erhalten werden, wenn man sie nach der Erregung fixiert u. dann durch einen physikal. Entwickler färbendes Silber in ihnen erzeugt; dieses Silber hat dann photodichroit. Eigg. Die Methodik zur Unters. dieser neuen Erscheinung, die sich mit einigen Modifikationen an die für den primären Effekt benutzte anschließt, wird beschrieben. Die für den sichtbaren direkten Photodichroismus geltenden Feststellungen gelten für den hier beschriebenen Effekt nicht mehr. Die unsichtbaren photoanisotropen Eigg. werden nicht nur von den langwelligen, sondern auch von kurzwelligeren polarisierten Strahlen auf das Ursilber übertragen. — Über die sich aus der Tatsache, daß das Photosilber auch bei Entstehung durch polarisiertes Licht stets isotrop ist, u. daß sich polarisiert kurz erregte photograph. Schichten dichroit. entwickeln lassen, gegen die Silberkeimtheorie des latenten Bildes ergebenden Einwände ist bereits (C. 1929. I. 2611) berichtet worden. — Vf. geht kurz auf die Bedeutung der neuen Befunde für kolloidchem., topochem. u. biolog. Fragen ein. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 3. 389—404. Mai. Leipzig, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Inst.)

LESZYNSKI.

Pierre Auger, *Über die Theorie des photoelektrischen Effekts*. (Vgl. C. 1929. I. 1786.) Die bisherigen Ergebnisse eigener Arbeiten u. insbesondere von BUBB, BOTHE, KIRCHNER, LOUGBRIDGE u. WILLIAMS werden unter Zugrundelegung nachstehender Annahmen erörtert. Ein geradliniges polarisiertes Strahlungsband durchläuft das Gas, an dessen Atomen der photoelektr. Effekt erfolgt. Jede Richtung Δ , in der ein Elektron emittiert wird, wird durch die Winkel ω u. φ definiert: ω ist der Winkel zwischen Δ u. der Richtung der Strahlungsausbreitung, φ der Winkel zwischen der Ebene, die Δ u. das erregende Strahlungsband enthält, u. dem magnet. Vektor dieser Strahlung. Die experimentellen Ergebnisse sind dann folgende: 1. Ist die Frequenz der einfallenden Strahlung wenig erhöht, so ist die Wahrscheinlichkeit der Emission

eines Photoelektrons in der Nähe einer durch die Winkel ω , φ definierten Richtung proportional $\sin^2 \omega \sin^2 \varphi$. 2. Für eine Strahlung mit erhöhter Frequenz (durchdringende Röntgenstrahlen) behält die Verteilung in ω dieselbe Form, aber erfährt eine Verschiebung nach den kleinen Winkeln. 3. Rührt das Photoelektron aus der K-Schale, deren Energiewert ein Teil der des Erregungsquantums ist, so behält a) die Verteilung in ω dieselbe Form; b) die Verschiebung nach vorn nimmt ab u. zwar derart, daß sie schließlich nur von der Geschwindigkeit der Photoelektronen bei ihrem Austritt aus dem Atom abhängt. 4. Liefert eine L-Schale Elektronen, so ändert sich die Verteilungsform in ω . — Vf. erörtert die von SOMMERFELD (Wellenmech. Ergänzungsband, 1929) aufgestellte Verteilungsformel, die mit den Verss. übereinstimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1287—89. 13/5.)

K. WOLF.

W. Vanselow und S. E. Sheppard, *Photovoltaische Zellen mit Silber-Silberbromid-Elektroden*. 1. Mitt. Unters. photovoltaischer Zellen mit Ag-AgBr-Elektroden in KBr-Lsgg. Die erhaltenen Kurven erklären sich durch Überlagerung eines positiven Effekts über den ursprünglichen negativen. Es wird eine Hypothese entwickelt, die die beobachteten Erscheinungen auf die durch die Absorption eines Quants bewirkte Rk. $\text{Br}' \rightarrow \text{Br} + \text{Elektron}$ zurückführt. In Übereinstimmung hiermit wird durch Brom-acceptoren der positive Effekt verringert, der negative verstärkt. Dem positiven Effekt analoge Erscheinungen erhält man, wenn Brom durch die AgBr-Schicht zum Silber diffundiert. (Journ. physical Chem. 33. 331—53. März. Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab.)

LESZYNSKI.

Ludwig Kaul, *Atomenergie und Weltallkräfte. Ausnahmenfreie Gesetzgebung in Physik und Chemie*. Berlin-Steglitz: W. Hoffmann 1929. gr. 8^o. 244 S. br. M. 5.—; Leinen M. 6.—.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Gerhard Jung, *Elektrostriktion durch gelöste Dipolmoleküle*. Vf. berechnet die durch Dipolmoll. auf ein sie umgebendes Lösungsm. ausgeübte Elektrostriktion u. kommt zu dem Schluß, daß dieselbe größenordnungsmäßig mit der von Ionen verursachten übereinstimmt. Es wird im Anschluß daran die Deutung verschiedener experimenteller Resultate anderer Autoren über die Volumenänderungen beim Lösen verschiedener Dipolmoll. diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 204—08. Mai. Greifswald, Chem. Inst.)

FRANKENBURGER.

A. Andrew, V. Fréedericksz und I. Kazarnowsky, *Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur*. Es wurde die Temp.-Abhängigkeit des piezoelektr. Moduls d_{11} bei Quarz im Temp.-Intervall von 15 bis 500^o gemessen mit Hilfe der Methode der elektr. Schwingungen. Das Ergebnis der Messungen ist, daß der Modul d_{11} nur wenig von der Temp. abhängt, was den Beobachtungen nach der elektrostat. Methode widerspricht. Die piezoelektr. Schwingungen der untersuchten Quarzplatte konnten bis an die Temp. 575^o verfolgt werden. (Ztschr. Physik 54. 477—83. 27/4. Leningrad, Physiko-Techn. Reichslab.)

WRESCHNER.

B. Schragar, *Polarographische Studien mit der Quecksilbertropfkathode*. I. *Der amphitere Charakter von Ferrohydroxyd*. Es wurde beobachtet, daß die Stromspannungskurven von Na-, K- oder Li-Hydroxyd bei dem Kathodenpotential $-1,5$ Volt eine Wendung aufweisen. Dieselbe wird auf einen Fe^{II} -Geh. zurückgeführt, der durch den sauren Charakter des Fe^{II} möglich ist. Aus dem Verlauf der genannten Kurven wird die Aciditätskonstante von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ abgeleitet. Die Aufnahme der Kurven geschah mit Hilfe eines Polarographen. Das Fe scheint in der Lsg. als $\text{Fe}(\text{OH})^+$ - u. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Ion zu existieren. Durch Erhöhung der OH^- -Konz. der Lsg. nimmt die Löslichkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu. Die Basicitätskonstante von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, d. h. das Ionenprod. $[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{OH}^-]^2$ wurde zu $K_B = 7 \cdot 10^{-13}$, u. die Aciditätskonstante $([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2^+]/[\text{OH}^-])$ zu $K_A = 5 \cdot 10^{-5}$ berechnet. Auch mit Co^{II} - u. Mn^{II} -Hydroxyd wurden Verss. ausgeführt. (Chem. News 138. 354—56. 7/6.)

HANDEL.

Max Phillips, W. Mansfield Clark und Barnett Cohen, *Studien über Oxydation-Reduktion*. XI. *Potentiometrische und spektrophotometrische Untersuchung von Bindschedlers Grün und Toluylenblau*. Nebst Angabe der Darstellungsmethode der Substanzen wurden die Elektrodenpotentiale von Mischungen von BINDSCHEDELEERS Grün bzw. von Toluylenblau mit ihren Leucobasen in Pufferlsgg. von verschiedenen pH bei 30^o gemessen. Auf Grund der tabellierten Werte werden Thiazine mit Indaminen verglichen. Die Elektrodenpotentiale für die beiden Farbstoffe werden, genau wie in

den vorhergehenden Abhandlungen, auf Grund der Dissoziationskonstanten der Dissoziationskomponenten in Formeln ausgedrückt, die im Original eingeschoben werden müssen. (Publ. Health Reports 1927. Suppl. No. 61. 1—36. Sep. v. Vf.) HANDEL.

Wolf Johannes Müller, *Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. V. Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles.* (IV. vgl. C. 1929. I. 1905.) Gestützt auf die Unterss. über die Kinetik der Passivierungerscheinungen wurde der Einfluß geprüft, den eine Deckschicht auf das Potential eines unedleren, sohin Eigenpotential besitzenden Metalles ausübt. Da ein in Lsg. getauchter Nichtleiter nach HABER das Potential der Lsg. zeigt, muß bei einem bedeckten Metall eine Potentialdifferenz Deckschicht-Metall auftreten, die im kurzgeschlossenen Element Metall-Elektrolyt-Deckschicht einen Lokalstrom hervorruft, dessen Größe sich aus dem OHMSchen Gesetz zu $i = e(w_1 + w_2)$ ergibt ($e = \text{EMK. des Elementes Metall-Elektrolyt-Deckschicht}$, $w_1 = \text{Widerstand in den Poren}$, $w_2 = \text{Widerstand der Deckschicht}$). Das Prod. Lokalstrom \times Widerstand ist ein scheinbares (als „Korrektionskoeffizient“ A bezeichnetes) Potential, das vom Potential des Metalles abzulesen ist, um das elektrometr. bestimmte Potential zu erhalten. Hierbei ist $A = F\kappa' / [F\kappa' + (F_0 - F)\kappa]$ ($F = \text{bedeckte Fläche}$, $F_0 - F = \text{Fläche der Poren}$, $\kappa' = \text{spezif. Leitfähigkeit der Deckschicht}$ u. $\kappa = \text{Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren}$). Die für verschiedene Grade der Bedeckung u. verschiedene Leitfähigkeit von Deckschicht u. Elektrolyten berechnete Größe von A ergab bei Vergleich mit den von W. J. MÜLLER u. KONOPICKY (C. 1929. I. 977) ermittelten Potentialwerten bedeckter Al-Elektroden unter verschiedenen Umständen plausible Werte für den Bedeckungsgrad in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Unterss. (Zeichnung u. Tabellen). (Monatsh. Chem. 52. 53—58. Juni.) HERZOG.

W. Schmidt, *Über Krystallstruktur und Ferromagnetismus.* (Vgl. AUWERS, C. 1929. II. 269.) Vf. stellt eine Anzahl absol. Temp. zusammen, die für das Verh. von Fe charakterist. sind. Es werden plötzliche Änderungen mechan. Eig., Umwandlungspunkte, der CURIE-Punkt usw. herangezogen. Diese Werte werden nach einer Formel des Vf. gleich dem 14. Teil der Schmelztemp., multipliziert mit einer ganzen Zahl von 1 bis 13 gesetzt. Drei der so berechneten Temp.-Werte haben keine physikal. Bedeutung. Die übrigen stimmen nur näherungsweise überein. (Physikal. Ztschr. 30. 259—60. 1/5.) EISENSCHITZ.

Suzanne Veil, *Über die ferromagnetischen Eigenschaften der Ferrite.* Vf. dehnt die bisherigen Beobachtungen (vgl. C. 1929. I. 2020) aus auf den Fall, wo das zweiwertige Metall weder Ni, noch Co, sondern Cu ist. Es zeigen sich dieselben Besonderheiten. Die geglühten Anhydride sind ferromagnet. Im schwachen Felde nimmt ihr Magnetisierungskoeffizient in Abhängigkeit der Zus. stark zu, um hierauf abzunehmen. Das Maximum im Gebiete des Spinells hat dieselbe Größenordnung wie in jedem der früheren Fälle. Läßt man die gefällten Hydrogele einen Tag in h. W. suspendiert, so bleiben sie nicht paramagnet., sondern werden ferromagnet. Der Magnetisierungskoeffizient der in der Kälte bzw. in der Hitze erhaltenen Ndd. beträgt für $Ni_2O_3 \cdot CuO$ 478 bzw. 617, u. für $Co_2O_3 \cdot CuO$ 278 bzw. 398. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1293—94. 13/5.) K. WOLF.

A. Denissov, *Über die Schwankungen der Temperatur längs einem geglühten dünnen Wolframdraht.* (Vgl. HUNKEL, C. 1923. III. 883.) Die photograph.-photometr. Bestst. ergeben für die Abhängigkeit der Temp.-Schwankungen ΔT von der Durchmesseränderung Δd folgendes: Für W-Drähte mit Durchmesser 37,2 u. 37,0 μ ist $\Delta T / \Delta d = 26^\circ / \mu$ bzw. $29^\circ / \mu$; für Draht mit Durchmesser 30,2 μ ist $\Delta T / \Delta d = 44^\circ / \mu$. Kleine Schwankungen der Schwärzung des Bildes des gleichmäßig dicken Drahtes sind durch kleine Temp.-Schwankungen (innerhalb 5°) zu erklären, oder sie sind als Helligkeitsunterschiede anzusehen, welche durch kleine Strukturschwankungen bedingt sind. 3 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. techn. Physik 10. 168—71. 6/5. Leningrad, Univ.) K. WOLF.

J. Golchuch, *Zur Veröffentlichung von Kolossowsky: „Verallgemeinerung des III. Hauptsatzes der Thermodynamik“.* Vf. findet in der Arbeit von KOLOSSOWSKY (C. 1928. I. 2913) viele Irrtümer log. sowie mathemat. Natur, geht auf einige Punkte ein u. hält die ganzen Betrachtungen für kritikbedürftig. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1399—1401. 1928.) GURIAN.

N. Kolossowsky, *Über die Dampfspannung bei niedrigen Temperaturen.* Vf. verteidigt seine früheren (vgl. C. 1928. I. 306. 2913) Betrachtungen über den 3. Wärme-

satz vom statist.-kinet. Gesichtspunkt. Bei der Extrapolation der thermodynam. Gleichungen auf $T = 0$ oder unendliche Verdünnung muß nicht nur der mathemat.-formale, sondern auch der physikal.-reale Inhalt berücksichtigt werden. Zugleich Erwiderung auf die Kritik von J. J. VAN LAAR (C. 1928. II. 331), J. E. VERSCHAFFELT (C. 1928. II. 853), GOLCHUCH (vgl. vorst. Ref.) u. a. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1403—16. 1928. Leningrad, Phys.-chem. Lab. d. Geol. Komit.)

ANDRUSSOW.

D. Enskog, *Über die Entropie der Gase bei irreversiblen Prozessen*. Ein vom Vf. früher aufgestellter Satz (Diss. Upsala 1917) von einer schnellsten Entropievermehrung wird in etwas veränderter Fassung entwickelt u. sein Verhältnis zu anderen Sätzen mit derselben Tendenz besprochen. Es wird ferner die Entropie eines Gases berechnet, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet. (Ztschr. Physik 54. 498—504. 27/4. Gävle, Schweden.)

WRESCHNER.

David F. Smith und F. A. Hartgen, *Der Schmelzpunkt des Kaliumchromats*. Die Best. des F. von Kaliumchromat (die American Soc. for Testing Materials empfiehlt die Benutzung des F. als Erkennungszeichen für die Temp., bei der die Best. der flüchtigen Bestandteile der Kohle vorgenommen werden soll) ergab, daß er entgegen früheren Angaben bei $968,3^{\circ}$ liegt. Bei $666,8^{\circ}$ wurde ein Umwandlungspunkt beobachtet. Handelsübliches Kaliumchromat bedarf, bevor sein F. als zuverlässiger Temp.-Test benutzt werden kann, einer gründlichen Reinigung. (Fuel 8. 302. Juni.)

F. BECKER.

C. O. Fairchild, W. H. Hoover und M. F. Peters, *Eine Neubestimmung des Schmelzpunktes von Palladium*. Während man früher $1550 \pm 2^{\circ}$ C annahm, fanden HOFFMANN u. MEISSNER (C. 1920. I. 1) 1556° ; also war dieser wichtige Fixpunkt nachzuprüfen. Die Vff. arbeiten spektrophotometr. Die Unsicherheit der Konstante C_2 in PLANCKS Formel für die Strahlung einer Lichtart bringt bei ca. 1550° einen Fehler von 1° mit sich. Die Strahlung eines vollkommen schwarzen Körpers beim F. von Au u. Pd wird verglichen, u. zwar hauptsächlich nach der Tiegel-, nicht nach der Drahtmethode. Das Spektrophotometer eigener Konstruktion wurde erst einige Jahre erprobt u. verbessert (Beschreibung der Feinessen im Original!). Beim F. von Au erlaubt das Instrument Messungen bis auf $0,1^{\circ}$.

Der Schmelzofen besteht aus Alundumröhren, die mit ThO_2 isoliert sind. Die „Sillimanit“-Porzellantiegel halten selten mehr als einen Vers. aus, weil das Eutektikum von SiO_2 u. Al_2O_3 bei 1545° schmilzt. Ein inneres Rohr des Tiegels dient als schwarzer Körper. Daneben werden Graphittiegel benutzt. Der Ofen ist mit einem weiten, evakuierten Pyrexglaskolben überdeckt. Die Temp. des Ofens war, dank der isolierten Diaphragmen, so gleichmäßig, daß die FF. beider Metalle auf ca. $0,1^{\circ}$ reproduzierbar waren. — Die verschiedenen Abarten der Drahtmethode werden kritisiert u. die von den Vff. angebrachten Verbesserungen beschrieben, die trotzdem nicht alle Fehlerquellen verstopfen. Auf die physikal. Einzelheiten (Abschwächung des Lichts durch ein Rotglasfilter oder einen rotierenden Sektor, genaueste Messung der Stromstärke bei der Tiegelmethode, genaueste Messung der EK. der Thermolemente bei der Drahtmethode [Anhang, auf den besonders hingewiesen sei!]) kann nicht eingegangen werden. Die Stromstärken beim F. des Goldes u. des Palladiums sind wenig verschieden: $0,11542$ u. $0,11047$ Amp., so daß größte Präzision bei den Messungen geboten war. Nimmt man C_2 zu $1,432$ cm-Grad an, so ist der F. von Pd $1553,6 \pm 0,5^{\circ}$, während die Drahtmethode einen um 1° höheren F. ergab. Die benutzte Wellenlänge ist $0,6528 \pm 0,0003 \mu$, als F. des Au wird $1301,1^{\circ}$ abs. angenommen. Das benutzte Au war bis auf $0,003\%$ (Cu, Ag u. Ca) rein; sein gutes Wärmeleitvermögen macht die Messungen sehr genau. Das 99% ige Pd wurde über das Komplexsalz $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{PdCl}_2$ von Fe u. Cu gereinigt, bis es spektroskop. rein war; ähnlich wurden andere Pd-Proben behandelt. Geschmolzenes Pd enthält O u. gibt diesen in einer N_2 -Atmosphäre sehr langsam ab. Die FF. der verschiedenen Proben waren bis auf $0,1^{\circ}$ gleich. Das Mittel aller guten Werte ist $1553,1 \pm 0,7^{\circ}$. In Anbetracht der Unsicherheit des F. von Au u. der C_2 -Konstanten wird als bester Wert $1553 \pm 2^{\circ}$ angenommen. — Zur Messung der kleinen EKK. der Thermolemente ist das beste Instrument das DIESELHORST-WOLFF-Potentiometer; man kann den F. von Au so auf $0,02^{\circ}$ genau erhalten, was bei Pd nicht möglich ist. (Bureau Standards Journ. Res. 2. 931—62. Mai. Washington, Bureau of Standards.)

W. A. ROTH.

A. Georgiewski, *Umrechnung der Versuchszahlen von Mendelejew unter Einführung von Korrekturen für die internationale Wasserstoffskala der Temperaturen, Zurückführung*

der spezifischen Gewichte auf ganze Grade und ihre Korrektur auf den Wert der Dichte des Wassers nach Chappuis. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 1. 207—19. 1928.)
SCHÖNFELD.

E. H. Greibach, Verdampfung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Vf. untersucht das thermodynam. Gleichgewicht des Systems fest—gasförmig in einem ungleichmäßigen elektr. Feld u. stellt Formeln auf für die D. des gesätt. Dampfes, für die Verdampfungswärme u. die Verdampfungsgeschwindigkeit. Da die theoret. Ergebnisse mit den experimentellen Daten für die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht übereinstimmen (andere experimentelle Zahlenwerte liegen nicht vor), so kann diese Arbeit nur als eine vorläufige angesehen werden. (Physical Rev. [2] 33. 844 bis 850. Mai. Pittsburgh, Univ.)
WRESCHNER.

G. Bredig und R. Bayer, Dampfdrucke von Gemischen. Die von den Vf. (vgl. C. 1928. I. 1371) benutzte sogenannte HERZFELD-HEITLERSche Formel für den Gesamtdruck von Gemischen ist ein Sonderfall einer allgemeineren, schon 1906 von VAN LAAR abgeleiteten Gleichung (vgl. VAN LAAR, C. 1929. I. 26). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 92. Juni. Karlsruhe, Inst. f. phys. Chem.)
W. A. ROTH.

J. J. van Laar, Über vollständige oder teilweise Umhüllung von Atomen durch andere Atome oder Atomgruppen und die dadurch verursachte Erhöhung der Flüchtigkeit. Gegenüber einem Zitat von VAN ARKEL u. DE BOER (C. 1929. I. 254) betont Vf., daß er (C. 1916. I. 1106. 1919. III. 38) schon vor KOSSEL auf den Zusammenhang zwischen Umhüllung eines Zentralatoms durch andere Atome oder Atomgruppen u. Flüchtigkeit hingewiesen habe. (Chem. Weekbl. 26. 229—30. 20/4. Tavel sur Clarens.)
R. K. MÜ.

Cecil J. Haggerty und Joseph F. Weiler, Der Dampfdruck von Isopropylacetat. Die Vf. arbeiten im wesentlichen nach SMITH u. MENZIES (1910). Die Temp. des Thermostaten wird auf 0,01° konstant gehalten. Genauigkeit der Ablesungen 0,2 mm; bei höheren Temp. ist die Fehlergrenze 0,2—0,5 mm. Messungen zwischen 0° (15,7 mm) u. 90,20° (810,8 mm). $\log_{10} p = 14,2517 - 2,0972 \cdot \log_{10} T - 2170,1/T$; $Kp_{760} 88,2^\circ$. Mol. Verdampfungswärme 7,900 kcal; TROUTONsche Konstante 21,8. Mol. Entropie für die Temp., wo die Molarkonz. des Dampfes 0,00507 Mol./Liter ist, 27,6 cal pro Grad. Letztere beiden Werte zeigen, daß Isopropylacetat eine m. Fl. ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1623—26. Juni. Worcester [Mass.], Holly Cross College.)
W. A. ROTH.

G. Bruhat, Über die Adiabaten eines Gemisches von Flüssigkeit und Dampf. Mathemat. Diskussion der $dp-dv$ -Diagramme u. anderer Kurvenbilder mit u. ohne Kondensation (vgl. C. 1928. II. 2443). (Journ. Physique Radium [6] 10. 107—14. März. Paris, Ecole Norm. Sup. Phys. Labor.)
W. A. ROTH.

Albert N. Guthrie und Earl E. Libman, Die partialen Molekularwärmen und die relativen Partial-Molarwärme-Funktionen in Lösungen geschmolzener Metalle. Die Vf. verwenden die therm. Daten von WÜST u. DURRER (Forsch.-Arb. a. d. Gebiete des Ing.-Wesens, Heft 241, 1922) über Pb-Sb- u. Bi-Cd-Gemische. h_a , die partielle Molarwärmefunktion, ist definiert durch den Differentialquotienten der totalen Wärmefunktion der Lsg. H nach der Molarkonz. von a bei konstantem Druck, konst. Temp. u. konstanter Molarkonz. des anderen Komponenten. $h_a = (dH/dn_a)_{P,T,n_b}$. Gilt h_a^0 für eine unendlich verd. Lsg. von a in b , so ist $\bar{h}_a = h_a - h_a^0$ die relative Partial-Molarwärmefunktion. Kennt man die molare Lösungswärme von a , so kann man \bar{h}_a u. daraus \bar{h}_b berechnen. WÜST u. DURRER geben die Wärmemenge L an, die absorbiert wird, wenn 1 Mol. von b u. n_a Moll. von a bei der eutekt. Temp. aus dem reinen festen Zustand in die fl. Lsg. gehen. Die $L-n_a$ -Kurven sind in den beiden untersuchten Fällen gerade Linien. Die Lösungswärmen sind also von der Konz. unabhängig u. somit die relativen Partial-Molarwärmefunktionen bei der eutekt. Temp. stets = Null. Die partialen Molarwärmen der Komponenten sind in beiden Systemen konstant u. gleich den Molarwärmen der reinen fl. Komponenten, unabhängig von der Konz. [Hierbei wird ein in die Literatur übergegangener Fehler (wahre spezif. Wärme von fl. Pb) korrigiert.] Wenn obige einfache Regel für alle Temp. gilt, sind die relativen Partial-Molarwärmefunktionen nicht nur bei der eutekt. Temp., sondern bei allen Temp. gleich Null. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1711—15. Juni. Urbana, Ill.)
W. A. ROTH.

J. W. Schultz, Berechnung der latenten Verdampfungswärmen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Trägt man $\log p$ gegen $\log T$ auf, so gibt die Neigung der Tangente in jedem Punkt die Entropie der Verdampfung: R an. Sucht man an den

Kurven für verschiedene Substanzen die Tangenten mit gleicher Neigung, so erhält man für die Berührungspunkte der Tangenten eine Gerade, deren Gleichung ist: $\log p = \log T + \log R c$ [$c = p/RT$]. Die molare Verdampfungsentropie (LEWIS u. WEBER, C. 1922. III. 694) verschiedener Substanzen kann man mit DÜHRINGS Gesetz für die Dampfdrucke (1878) kombinieren: ($T_{1,760} - T_{2,760} : T_{1,p} - T_{2,p}$) konst., wo sich die absol. Temp. mit den Indices 1 u. 2 auf zwei verschiedene Sub-

$$\frac{\left(\frac{Mr}{T}\right)_{p_1, KW} - \left(\frac{Mr}{T}\right)_{p_2, KW}}{\left(\frac{Mr}{T}\right)_{p_1, W} - \left(\frac{Mr}{T}\right)_{p_2, W}} = m,$$

stanzen beziehen (siehe nebenstehend), wo sich KW auf KW-stoffe, W. auf H₂O bezieht, M die Mol.-Gewichte., r die spezif. Verdampfungswärmen bedeuten. Das Verf. wird an *n-Octan* demonstriert, wo die Verdampfungswärmen von YOUNG aus den Dampfdrucken abgeleitet sind. Eine Zusammenstellung zeigt, daß die so abgeleiteten Verdampfungswärmen für *A.*, *Propylalkohol*, *Heptan*, *Hexan*, *Bzl.*, *n-Octan* von 7° bis fast zum krit. Punkt gut mit den Angaben von YOUNG, JAHN, REGNAULT u. anderen Forschern stimmen. In der Nähe der krit. Temp., wo $r = 0$ ist, kann man graph. korrigieren. Für die Alkohole wird nicht W., sondern Methanol als Bezugssubstanz gewählt. (Ind. engin. Chem. 21. 557—59. Juni. Ann Arbor, Mich., Univ.)

W. A. ROTH.

William A. Bone und Reginald P. Fraser, *Photographische Untersuchung der Flammenbewegungen bei Kohlenoxyd-Sauerstoffexplosionen*. Das theoret. Gemisch von $2CO + O_2$ wird verschieden stark getrocknet in verschiedenen langen Röhren vom Zentrum aus in verschiedener Weise gezündet u. die Flammerscheinungen auf gleich langen Filmen photographiert, die mit angepaßter Geschwindigkeit (0,25—100 m/Sek.) so abrollen, daß die Erscheinung vollständig übersehen werden kann. Die auf 11 Tafeln wiedergegebenen wundervollen Aufnahmen werden genau diskutiert. Trocknen setzt die Flammgeschwindigkeit u. die prozentuale Verbrennung herab, aber selbst bei 240-tägigem Trocknen über reinstem P_2O_5 tritt noch Zündung u. teilweise Verbrennung ein, wenn auch die Einzelercheinungen mit stärkerer Trocknung systemat. differieren. In einem Vers. mit extrem trockenem Gas waren nur 13,4% verbrannt, eine neue Zündung mit gleichem Funken löst keine weitere Verbrennung aus. Anlegen eines starken elektr. Feldes kurz von der Zündung verändert die Erscheinung deutlich: der Verbrennungsgrad wird stark erhöht, die Geschwindigkeit steigt in der Nähe der Elektroden stark, die Flamme füllt die ganze Röhre, während ohne Feld bei gleicher Trocknung ein großer, dunkler Kern blieb, u. die Flamme wird asymm., was sonst nie beobachtet wurde. — Bei schwachem Zünden (nur Glühen eines Drahtes oder Kondensatorentladung von kleiner Kapazität) ist eine deutliche Induktionsperiode zu beobachten; von einer gewissen Zündungsenergie an wird der allgemeine Charakter der Verbrennung wenig mehr durch wachsende Intensität des Funkens geändert. Wenn heftige Oszillationen auftreten, dauert die Verbrennung wegen des Interferierens von Kompressionswellen länger. — Diese Oszillationen werden näher untersucht, doch lassen sich die Resultate nicht kurz wiedergeben. — Schließlich werden durch Explosion von Sprengstoffen „Schockwellen“ überlagert, wobei mit W.-Dampf von 15° gesätt. Gasgemische verwendet werden. Während früher Geschwindigkeiten von 800 bis 1000 cm/sec beobachtet wurden, treten hier abrupte Steigerungen bis 29000 cm/sec auf; jede Welle steigert die Geschwindigkeit abrupt, bis fast die Geschwindigkeit der Zusatzwelle erreicht ist. Zwischen den verschiedenen Schocks hat man eine gleichförmige Bewegung, der Mechanismus wird an der Hand der Photographien eingehend diskutiert. Vor der Detonation hat die Flamme große Geschwindigkeit, die dann aber abnimmt, so daß die Schockwellen sie einholen u. die Detonation herbeiführen, wobei Geschwindigkeiten bis 1920 m/sec beobachtet werden, die zurückflutende Welle ist langsamer (höchstens 1300 m/sec). Die durch die beiden entgegengesetzten Bewegungen erzeugten Banden sind sehr deutlich. Das Blei des Explosionsgefäßes wird von der Sprengstoffwelle mitgerissen u. auf der Innenseite der Glasröhre, in der $2CO + O_2$ explodieren, abgesetzt. In einem Fall beobachten die Vff. einen ganz deutlichen schraubenförmigen Bleiabsatz, der den Weg der Schockwelle wiedergibt. (Geschwindigkeit 2160 m/sec, also ähnlich wie an den Gaswellen beobachtet.) (Philos. Trans. Roy. Soc. London Serie A. 228. 197—234. 27/5. London, South Kensington, Imp. Coll. of Sc. a. Techn.)

W. A. ROTH.

J. H. Vant Hoff and Svante Arrhenius, The foundations of the theory of dilute solutions:

Papers of osmotic pressure, by J. H. Vant Hoff; and on electrolytic dissociation, by Svante Arrhenius. London: Gurney & J. 1920. (68 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Bontaric, *Herstellung der kolloiden Lösungen*. (Papeterie 51. 182—90. 25/2. — C. 1929. I. 2861.) KRÜGER.

H. Zoher, *Über unsymmetrische Metallkolloide*. Wenn auch die kolloiden Metallteilchen gemäß ihrer Definition zu klein sind, als daß man mit Hilfe eines Mikroskopes imstande wäre, ihre Form zu erkennen, so gibt doch das polarisierte Licht wiederum die Mittel in die Hand, auch in kolloiden Systemen die Symmetrie der Form der aufbauenden Teilchen zu prüfen u. gewisse Aussagen darüber zu machen. Die Zahl der Beispiele u. der Erzeugungsmöglichkeiten für die als Anisotropie bezeichnete Unsymmetrie in Metallkolloiden ist sehr groß, wie an Hand des Schrifttums gezeigt wird. Dagegen ist nur ein einziges Beispiel u. nur eine Erzeugungsmöglichkeit für die andere Unsymmetrie, die Enantiomorphie, bei der das System keine Spiegelebene besitzt, bekannt. (Metall-Wirtschaft 8. 467—69. 17/5. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) WILKE.

Georg Placzek, *Zur Dichten- und Gestaltsbestimmung submikroskopischer Probekörper*. (Versuche im inhomogenen elektrischen Felde.) Es wird gezeigt, daß sich aus dem Verh. ungeladener metall. Probekörper im inhomogenen elektr. Felde ein Kriterium für Kugelgestalt u. kompakte Struktur gewinnen läßt. Ein geeignetes Feld wird hergestellt u. mit Ölteilchen unter Voraussetzung der Ladung ausgemessen. Messungen an Hg u. Ag werden zu den Messungen nach der Evakuierungsmethode in Beziehung gesetzt. Für dielektr. Kugeln ermöglicht das Verf. eine DE.-Best. Messungen an Öl zeigen, daß sich die Teilchen wie leitende Kugeln verhalten. (Ztschr. Physik 55. 81—118. 1/6. Wien, II. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Fahir Emir, *Neue Bestimmung der Dicke eines Ölsäurefilms in gesättigtem Zustande auf Wasser und des Sättigungsdruckes von diesem Film*. (Vgl. MARCELIN, C. 1926. I. 2890.) Vf. untersuchte die Geschwindigkeit, mit welcher die Oberflächenspannung eines Ölsäurefilms spontan abnimmt, in Abhängigkeit von der Temp. u. der Natur der Unterlage (neutral oder sauer). Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Der Film ist um so löslicher, je größer die Oberflächenspannung. Die Löslichkeit ist auf neutralem W. größer als auf angesäuertem W. Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. zu. Hieraus ergeben sich die günstigsten Bedingungen für die genaue Best. der Oberfläche eines gesätt. Films: angesäuertes W. ($\frac{1}{20}$ -n. HCl), 15°. Man geht aus von einem monomolekularen Film bei 1 Dyne/cm Oberflächenspannung u. komprimiert hintereinander auf 10, 20, 30 Dynen/cm. Der Vers. einschließlich der Messungen, ist in 30 Sek. durchgeführt. Es ergibt sich, daß der gesätt. Film eine Dicke von 23 Å besitzt. Der Sättigungsdruck wird gemessen, wenn der Film mit den schwimmenden Tröpfchen im Gleichgewicht ist. In dem Temperaturintervall von 15—30° nimmt die Sättigungsoberflächenspannung mit der Temp. von 30—33 Dynen/cm zu. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1284—86. 13/5.) K. WOLF.

E. Alexejewski und A. Awgustinik, *Einfluß einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf die Aktivität der Kohle*. Vf. untersuchten den Einfluß der Imprägnierung von Kohlen mit Lsgg. von Salzen des Ra, U u. Th u. der Imprägnierung von Holz vor der Verkohlung mit Salzen des U, Th, K, Ni, Co, Fe, Zn. Außerdem wurde der Einfluß einer Bestrahlung mit einer Quarzlampe auf die Aktivität der Kohle untersucht.

Versuche. Zur Unters. gelangten amerikan. Holzkohlepulver u. MERCKsche Tierkohle. Die Imprägnierung erfolgte mit Lsgg. von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ u. reinem RaBr_2 . Nach Abfiltrieren u. Trocknen der Kohle wurde deren Adsorptionsfähigkeit gegen Acetylen u. Essigsäure geprüft. Die geringste Adsorptionsfähigkeit der Kohlen ergab Th, die höchste Adsorptionsfähigkeit zeigten die nichtimprägnierten Kohlen. Die Imprägnierung von Holz erfolgte bei der Wasserbadtemp.; nach Filtration u. Trocknen wurde das Holz im N-Strom bei 800—850° geglüht. Die Kohlen wurden dann gegen Acetylen, Benzol, Essigsäure, Phenol u. Indigocarmin geprüft. Hinsichtlich der Acetylenadsorption aktiviert Ni das Holz am besten. Th aktiviert mehr als U. Verd. Lsgg. ($\frac{1}{10}$ -n.) ergeben aktivere Systeme als konz. (2-n.). Für die Indigocarminadsorption war die mit Co imprägnierte Kohle am aktivsten u. ebenso die mit Fe behandelte Kohle. U aktivierte stärker als Th. Konz. Lsgg. der Aktivierungsmittel (2-n.) ergeben aktivere Kohlen als verd. (0,1-n.). Benzol wird am besten von der mit

Ni aktivierten Kohle adsorbiert. U aktiviert mehr als Th. Für die Adsorption von Essigsäure war Ni (0,1-n.) das beste Aktivierungsmittel, ebenso Co (2-n.). Konz. Lsgg. von U u. Th vernichten die Aktivität der Kohle. Für Phenol sind die besten Aktivierungsmittel Fe, KOH (u. nachträgliches Auslaugen der Kohle). U vermindert die Aktivität. Bestrahlung mit der Quarzlampe erniedrigt das Adsorptionsvermögen der Kohlen für Acetylen u. Essigsäure. Sonnenlicht ist ohne Einw. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 131—41. Leningrad, Analyt. Lab. Technol. Inst.) SCHÖNFELD.

A. Okatow, Kolloide Kieselsäure und ihre Adsorptionsfähigkeit. Die Ergebnisse zahlreicher Verss. faßt Vf. wie folgt zusammen: Die Adsorptionsfähigkeit des Gels hängt nicht ab von der Temp., Koagulation u. Konz. der Kieselsäure im Sol. Oberhalb 25° ist es schwierig, Sole mit 12,5% u. mehr Kieselsäuregeh. zu erhalten. Die Koagulationsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Konz. der Kieselsäure im Sol u. der Koagulationstemp. Sättigung der Kieselsäuresole mit Salzen einbas. Säuren erhöht die Koagulationsgeschwindigkeit, erhöht aber nicht die innere Oberfläche des Gels. Die Menge des im Gel vor dem Auswaschen enthaltenen W. ist ohne Einfluß auf die Bldg. der inneren Gelstruktur. Im Maße der Erhöhung des Geh. des Sols an freier HCl u. bei hinreichendem Geh. an SiO₂ steigt die Koagulationsgeschwindigkeit. Schnell koagulierte Sole ergeben keine so gut durchgebildete innere Oberfläche wie langsam koagulierte. Die Feinheit der Gelstruktur hängt von der Koagulationszeit ab. In rasch koagulierten Solen entstehen Micellarkomplexe von weniger hohem Dispersitätsgrad, die innere Oberfläche ist weniger entwickelt, die Capillaröffnungen sind weiter. Jedes koagulierte Sol kann als ein System betrachtet werden, bestehend aus Komplexen kolloider Teilchen verschiedener Dispersitäts- u. Hydratationsstufe, der Koagulationsvorgang ist als ein kontinuierlicher Prozeß eines aggregativ-labilen Systems zu betrachten, das bestrebt ist, den aggregativ-stabilen Zustand zu erreichen. Deshalb ist dem Schema von QUINCKE über Bldg. von 2 Phasen im Gel mindestens eine dritte Phase hinzuzufügen. Das Gel besteht demnach a) aus der harten, schwach hydratisierten Phase, b) aus der halbfll., stark hydratisierten Phase u. c) aus der fl. Phase, bestehend aus dem Dispersionsmittel mit sehr geringem Geh. an dispergierter Phase. Zur objektiven Best. der Reife des Gels, d. h. seiner Eignung zur weiteren Bearbeitung, ist der Syneresisprozeß anzunehmen. Aus Verss. zur Koagulation der halbfll. Gelphase mit NH₃ u. Sulfaten folgt, daß mit überschüssigem NH₃ bearbeitete Gele geringe Adsorptionsgeschwindigkeit besitzen. Gele, erhalten mit zur Neutralisation ungenügenden NH₃-Mengen, zeigen befriedigende Aktivität, Adsorptionsgeschwindigkeit u. Härte. Mit NH₃ behandelte, verschiedene Wassermengen enthaltende Gele zeigen keine Unterschiede hinsichtlich der Entw. der inneren Gelstruktur, mit Ausnahme von Gelen mit 80% u. mehr H₂O. Behandlung der Gele mit W. erhöht nicht deren Adsorptionsfähigkeit, wohl aber die Adsorptionsgeschwindigkeit, infolge Bloßlegung der inneren Gelstruktur. Nicht mit aktivierenden Lsgg. behandelte Gele zeigen keine Unterschiede der Adsorptionsfähigkeit bei Änderung der Trocken- u. Aktivierungstemp. Das vom Vf. hergestellte Gel nimmt hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit eine Mittelstellung zwischen den Gelen von PATRICK u. HOLMES ein. Die Isothermen der Adsorption von Bzl., A. u. A. folgen der FREUNDLICHschen Formel. Die Isotherme der Adsorption von Wasserdampf ist nicht charakteristisch für Adsorptionskurven; sie ähnelt eher einer Löslichkeitskurve. Die 3 äußersten Punkte der Kurve liegen außerhalb der konstruierten logarithm. Geraden: $\log x/m = 0,50358 + 0,99 \log C$. Diese erhaltene Formel nähert sich sehr der Formel von HENRY für die Lsg. von Gasen in Fl. bei konstant zunehmendem Druck. Empir. Formel für die 3 äußeren Punkte: $\log x/m = -0,150 + 0,882 \log C$. Eine reine Adsorption findet demnach bei der Aufnahme von H₂O durch das Gel nicht statt. Verss. über die Adsorptionswärme von organ. Verbb. zeigen, daß bei der Adsorption durch Kohle etwas mehr Wärme entwickelt wird, als bei der Adsorption durch das Silicagel. Der größte Unterschied ist bei der Adsorption von Bzl. u. Athylbromid beobachtet worden. Bei der Adsorption von Br durch Kohle wird nur 62%, bei der Adsorption von Cl nur 146% mehr Wärme entwickelt als bei der Adsorption durch Silicagel. Nach der Cl-Adsorption werden von der Kohle 11% Cl zurückgehalten, die selbst bei 260—280° im Luftstrom nicht aus der Kohle entweichen. Bei erschöpfender Einw. auf Kohle verdrängt Cl nur 1/3 des darin enthaltenen H. Die Angabe von LE CHATELIER, daß der H aus der Kohle durch Cl erst bei Rotglut ganz entfernt werden kann, wird durch diese Verss. bestätigt. Nach der Chlorvergiftung zeigt Kohle geringeres Adsorptionsvermögen. In Analogie mit Silicagel stellt die Kohlestruktur ein Konglomerat von KW-stoffen dar, die das Kolloid-

gewebe der Kohle bilden. Deshalb kann der in der Kohle enthaltene H u. O nicht als „Verunreinigung“ (RUFF) betrachtet werden; H u. O sind vielmehr Bestandteile der kolloiden M. der Kohle. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 21—84. Techn. Kriegsakad.) SCHÖNFELD.

E. Alexejewski, *Zur Frage der Anwendbarkeit der thermischen Methode der Bestimmung des technischen Wertes von Adsorptionsmaterialien*. Vf. benutzte das BERLSche Verf. (Ztschr. angew. Chem. 35 [1922]. 722) zwecks Unters., ob die therm. Methode für die genaue Best. der Adsorptionsfähigkeit eines u. desselben Adsorptionsmaterials gegenüber verschiedenen adsorbierbaren Stoffen anwendbar ist.

Versuche. Zur Best. der Adsorptionswärme wurde ein Calorimeter nach BERL benutzt. Als Adsorptionsmittel wurden Tierkohlen MERCK mit 95,55% C u. mit 10,82% C verwendet. Untersucht wurde die Adsorption von Aceton, Chlf., A., C₂H₅Br, C₂H₄(OH)₂, C₂H₄Cl₂, C₂H₄Br₂, Isobutylalkohol, C₅H₁₀, Bzl., Pinen, Paracetaldehyd, Isoamylalkohol, Isobutylchlorid, Cyclo-C₆H₁₁Cl, Essigsäure, Isobuttersäure, H₂O. Bei Anwendung der C-reichen Tierkohle wurde eine Proportionalität zwischen dem Adsorptionsvermögen u. der Temperaturerhöhung nicht beobachtet. Eine gewisse Proportionalität wurde nur bei der Reihe:

Iso-C₅H₁₁OH → Iso-C₄H₉OH → (C₂H₅)₂O → C₂H₅Br → CHCl₃ → C₂H₄Br₂ festgestellt. Die mit C-ärmer Kohle erhaltenen Resultate zeigen, daß für die qualitative Best. des Adsorptionsmittels die therm. Methode sehr gut brauchbar sein kann. Zwecks weiterer Kontrolle der Methode wurde das Verh. von Tonerde geprüft. Auch hier konnte eine Proportionalität zwischen den adsorbierten Mengen u. der entwickelten Wärme nicht beobachtet werden. Für die quantitative Best. des Adsorptionsvermögens ist deshalb weiterhin die stat. u. dynam. Methode anzuwenden, während die BERLSche Methode nur zum Nachweis der Adsorptionsfähigkeit verwendbar ist. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 182—84. 1928.) SCHÖNFELD.

E. Alexejewski, *Untersuchung der Adsorption von Dämpfen durch faserige Stoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs*. Die Unters. der Adsorption von Chlorpikrin durch faserige Stoffe mittels der dynam. Methode ergab, daß verschiedene Gewebe verhältnismäßig wenig Chlorpikrin aufnehmen. Die Gewebe verlieren dabei nicht merklich ihre Festigkeit u. Färbung. In den meisten Fällen kann das Chlorpikrin durch einen Strom trockener Luft abfiltriert werden. Interess. nach der stat. Methode zeigten, daß AsCl₃ durch getrocknete Gewebe sehr stark adsorbiert wird, durch Wollgewebe sogar stärker als durch Kohle. Die Festigkeit von Baumwollgewebe geht durch die AsCl₃-Adsorption völlig verloren, das Gewebe wird dunkel gefärbt infolge Abscheidung von As; gefärbtes Gewebe wird verändert. In den meisten Fällen bleibt auf dem Gewebe mehr adsorbiertes As zurück, als dem aufgenommenen AsCl₃ entspricht, dies infolge einer chem. Rk. zwischen AsCl₃ u. dem Gewebe. Besonders stark wird AsCl₃ von Menschenhaaren u. grauem vulkanisiertem Kautschuk adsorbiert, infolgedessen könnten Haare als Adsorptionsmittel bei der Filtration AsCl₃-haltiger Gasmische dienen. Dimethylsulfat wird von Faserstoffen nur wenig adsorbiert, am meisten von Baumwollgeweben, am wenigsten von Wollgeweben. Benzylchlorid wird durch tier. Fasern besser adsorbiert als von pflanzlichen. Die Festigkeit der Pflanzenfasern wird stark herabgesetzt, die tier. Fasern erleiden keine Änderung. Absolut trockene Gewebe adsorbieren mehr Benzylchlorid als lufttrockene. Das Benzylchlorid läßt sich aus den Geweben durch Luftdurchblasen nur teilweise entfernen. Lufttrockene Gewebe adsorbieren mehr Bromaceton als absolut trockene. Die Adsorptionsfähigkeit ist bedeutend, ebenso die Änderung der Färbung u. der Festigkeit. Tier. Gewebe adsorbieren stärker als pflanzliche. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 184—89. Chem. Lab. med. Kriegsakad.) SCHÖNF.

B. Anorganische Chemie.

P. Daniltschenko und **M. Rawitsch**, *Umwandlung von Jod und Wasser in HJ in Gegenwart von Kohle*. Bei der Einw. von Wasserdampf auf Jod in Ggw. von Kohle findet eine Umwandlung des J in HJ ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2 \rightleftharpoons 4\text{HJ} + \text{O}_2$) u. Oxydation der Kohle durch den gebildeten O, sowie Bldg. von Wassergas statt, dessen H die Ausbeute an HJ beeinflußt. Außerdem finden beim Überleiten von Wasserdampf u. J über erhitze Kohle Nebenrkk. zwischen CO₂, CO, H₂O u. H₂ in Ggw. von J u. HJ statt, die nicht näher untersucht werden. Diese Umwandlung von J in HJ kann als bequeme Methode zur Darst. von gasförmigem HJ und konz. Jodwasserstoffsäure betrachtet

werden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 123—30. Chem. Lab. Russ. Forschungsinst.) SCHÖNFELD.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über eine neue Darstellungsart von Sauerstoff-Fluorid*. Vff. setzen ihre Unterss. über das Gas F_2O fort (vgl. C. 1928. I. 20). Nach der alten Darst.-Art erhielten sie ein Gasgemisch, das nur zu 30% aus F_2O bestand; der Rest war größtenteils O_2 . Nach vielen vergeblichen Reinigungsverss. fanden die Vff. schließlich ein neues Darst.-Verf. Sie ließen kleine Blasen von F_2 rasch eine NaOH-Lsg. passieren, deren Konz. 2% betrug. Das Rk.-Prod. enthielt dann bis zu 70% F_2O . Die Rk. soll nach der Gleichung: $2F_2 + 2NaOH = 2NaF + F_2O + H_2O$ verlaufen. Die genauen Vers-Bedingungen sind im Original angegeben. Das Gas enthielt noch eine geringe Menge von F_2 , das durch W. entfernt wurde. Zur endgültigen Reinigung wurde das Gas mit fl. Luft verflüssigt u. fraktioniert dest. Kp. $\sim -167^\circ$, D⁻¹⁶⁷ 1,836. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1253—55. 6/5.) FABER.

Ch. Bedel, *Über die Löslichkeit von Silicium in H_2F_2* . MOISSAN u. SIEMENS (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 138 [1904]. 1299) fanden, daß das aus Ag kristallisierte Si sich in H_2F_2 löst, während vorher Si als in H_2F_2 unl. gegolten hatte; sie vermuteten deshalb, daß sie eine neue Modifikation von Si in den Händen hätten. MANCHOT fand dann (vgl. C. 1923. I. 573), daß Si sich immer mehr oder weniger in H_2F_2 löst, eine besondere Modifikation also nicht anzunehmen ist. Der Vf. prüfte das Verh. von Si, das aus verschiedenen Metallen (Al, Zn, Ag) kristallisiert war, ebenso das von geschmolzenem u. von amorphem Si gegen H_2F_2 . Er fand, daß die Löslichkeit abhängt von der Vorbehandlung des Si (amorph, geschmolzen, aus welchem Metall auskristallisiert), weiter aber auch sehr von der Konz. des H_2F_2 ; so erreicht sie z. B. für Si aus Al ein Maximum bei 14%_{ig.} H_2F_2 , ein Minimum bei 40%_{ig.} H_2F_2 . — Die angewandte H_2F_2 war sehr rein; dagegen enthielten die Si-Proben immer Verunreinigungen von SiO_2 u. von je nach der Vorbehandlung verschiedenen Metallen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1255—57. 6/5.) FABER.

Ch. Bedel, *Einige Löslichkeitsbedingungen des Siliciums in Fluorwasserstoffsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Es zeigt sich, daß die Löslichkeit von Si nicht nur von der Konz. der angewandten Fluorwasserstoffsäure abhängt, sondern durch andere Faktoren erheblich beeinflußt wird, unter denen an erster Stelle die Oxydationserscheinungen u. die Erzeugung der EKK stehen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1294—96. 13/5.) K.WO.

E. Cornec, H. Krombach und A. Spack, *Gleichgewichte zwischen Wasser, den Nitraten und Sulfaten von Natrium und Kalium*. (Vgl. C. 1929. I. 2740. 2741.) Von HAMID (C. 1926. I. 2285) waren diese Gleichgewichte bei 90° u. bei 25° bestimmt worden. Vff. bestimmen diese in dem Temp.-Gebiet von 90° bis -2° . Die Ergebnisse bei 90° u. 25° stimmen mit denen von HAMID nicht überein, insbesondere finden sie bei 25° kein Tripelsalz. Die Vff. haben in dem angegebenen Temp.-Intervall so zahlreiche Messungen vorgenommen, daß sie die gesamten Verhältnisse in diesem Gebiet in Form von Diagrammen darstellen können. Die Ergebnisse sind in Form der üblichen Quadratdiagramme reziproker Salzpaare wiedergegeben. Es treten auf bei 90°: $NaNO_3$, KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 (wasserfrei) u. Glaserit; bei 74° erscheint noch das Doppelsalz $Na_2SO_4 \cdot NaNO_3 \cdot H_2O$, bei 32,4° das Glaubersalz. Die Einzelheiten sind im Original nachzusehen. — Unterhalb von $+1,4^\circ$ zerfällt das System in die zwei quaternären: $H_2O-NaNO_3-Na_2SO_4-KNO_3$ u. $H_2O-K_2SO_4-Na_2SO_4-KNO_3$. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1250—53. 6/5.) FABER.

W. Froehlich, *Neuere Forschungsergebnisse über das System $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$* . Einige neuere Unterss. über dieses System, besonders die Arbeit von BLASDALE u. ROBSON (C. 1928. I. 1513), welche auch das bisher nicht experimentell bearbeitete Temp.-Gebiet 100—210° umfaßt, veranlaßten Vf. zu einer Zusammenstellung aller bekannten Löslichkeitszahlen, welche in Molen Mg + $Na_2 = 100$ umgerechnet auf den Temp.-Intervallen entsprechenden Parallelen eingezeichnet sind. Gegenüber einer Zusammenstellung der damals bekannten Werte durch D'ANS (Kali 1915. 177) ergeben sich die folgenden wesentlichen Unterschiede. Die Thenardit-Astrakanitlinie ist über den bei 60° liegenden Dreisalzpunkt Thenardit-Astrakanit-Vanthoffit metastabil bis 90° in das Vanthoffitfeld fast geradlinig verfolgt. Der als Zweisalzpunkt Thenardit-Vanthoffit für 90° früher ermittelte Wert liegt auf dieser Linie. Der für diese Paragenese bei 90° jetzt ermittelte Wert enthält viel weniger Na, das mit weiterem Ansteigen der Temp. (175°) sich mehr u. mehr dem Nullwert nähert. Ebenso ist der früher für die Paragenese Löweit-Vanthoffit bei 90° ermittelte Wert wesentlich verschieden von dem jetzt erhaltenen, gleichfalls einem erheblich geringeren Na-Geh. entsprechend.

Die Zweisalzlinie ist verfolgt bis 180°. Bei weiterer Verlängerung bis zum Schnitt mit der Zweisalzlinie Kieserit-Löweit (180°), welche bis 210° in die Paragenese Kieserit-Vanthoffit übergeht, wird der Dreisalzpunkt Vanthoffit-Löweit-Kieserit bei ungefähr 190° erreicht, dessen Auftreten von JÄNECKE bei 120—130° angenommen wurde. Außer diesen das Vanthoffitfeld begrenzenden Löslichkeitszahlen zeigen die übrigen älteren Angaben nur unbedeutende Abweichungen von dem neu vorliegenden Zahlenmaterial. Insgesamt sind 100 Löslichkeitsangaben zusammengestellt u. eingezeichnet. (Ztschr. angew. Chem. 42. 660—62. 15/6. Berlin.) FRIEDRICH.

H. Gall, *Zur Chemie des Rutheniums*. Erwiderung auf die Ausführungen von KRAUSS (C. 1928. I. 2794). (Ztschr. angew. Chem. 41. 1070—71. 1928. München, Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

H. Remy, *Zur Chemie des Ruthens*. Bemerkungen zu F. KRAUSS (C. 1928. I. 2794) u. zu GALL (vorst. Ref.). (Ztschr. angew. Chem. 42. 289—90. 16/3.) BLOCH.

H. Gall, *Zur Chemie des Ruthens*. Erwiderung auf REMY (vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. angew. Chem. 42. 290—91. 16/3. München.) BLOCH.

H. Remy, *Zur Chemie des Ruthens*. Schlußwort gegenüber Gall (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. angew. Chem. 42. 291. 16/3. Hamburg.) BLOCH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Giuseppe Resegotti, *Heulandit und Stilbit von Prascorsano bei Cuorné (Piemont)*. Äußere Form, Winkel, D., Brechungsindex, Doppelbrechung, Analyse der zu den Zeolithen gehörigen Mineralien *Heulandit* u. *Stilbit*. 5 Abbildungen von Heulandit, Aufzählung u. kurze Beschreibung der übrigen am Fundort vorkommenden Mineralien. (Atti R. Accad. Scienze Torino 64. 105—20. Turin, Mineral. Inst. d. Univ.) HERTER.

Jun Yoshimura, *Die radioaktiven Bestandteile von Hokutolith und anderen Mineralien Japans*. Der Ra- u. Th-Geh. einiger Minerale Japans wurde mit der Emanationsmethode bestimmt. Zur Messung des Ra-Geh. diente ein SODDYsches Emanationselektroskop. Die Best. des Th-Geh. wurde mit der Konstantenstrommethode ausgeführt. Es wurden gefunden: beim *Hokutolith* $1,73 \cdot 10^{-7}\%$ Ra, $0,02\%$ Th; beim *Allanit* $4,87 \cdot 10^{-7}\%$ Ra, $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ U, $1,05\%$ Th; beim *Xenotim* $6,98 \cdot 10^{-5}\%$ Ra u. $2,42\%$ U-Gehalt. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 29; Bull. chem. Soc. Japan 4. 91—96. April.) G. SCHMIDT.

Józef Morozewicz, *Über die chemische Zusammensetzung des gesteinsbildenden Nephelins*. Eine Reihe von Nephelinen wurden untersucht u. zugleich das Nebengestein analysiert. Dabei ergab sich, daß die Nepheline immer ein Verhältnis von $K_2O:Na_2O$ wie 1:3,9—1:4,5 aufwiesen, während in den zugehörigen Magmen dieses Verhältnis zwischen 1:2,3 u. 1:23,6 schwankte, ebenso ist der Geh. an $SiO_2 + TiO_2$, welcher in der Orthosilicatformel des Nephelins immer einen Überschuß aufweist, nicht am höchsten in den sauersten Magmen, sondern schwankt. Aus den Analysen zieht Vf. die Folgerung, daß die Nepheline (Elaolithe) die Formel $K_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 4 Na_2Al_2Si_2O_8$ besitzen. Na u. K sind in diesem Falle nicht isomorph, dagegen ist eine gewisse Vertretbarkeit von Na durch Ca, wohl infolge des annähernd gleichen At.-Vol., zu beobachten. Die Formel entspricht der einer Doppelverb. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1928. 111—25. Warschau, Poln. Geol. Staatsinst.) ENSZ.

Georg Kalb und Leo Koch, *Die Krystalltracht des Olivin und Chrysoberyll in mineralogischer Betrachtung*. Ausgehend von der morpholog. Ähnlichkeit zwischen Olivin u. Chrysoberyll stellen Vf. vergleichende Betrachtungen über die Krystalltrachten vom mineralog. Standpunkt an. Der Olivin kommt in 3 Typen vor u. zwar protomagmat. in tafliger Ausbildung nach (010) u. meist gestreckt nach der c-Achse seltener nach der a-Achse (Typ I Sasbach) u. in 2 pneumatolyt. Typen. Typ II Monzoni in Kontaktgesteinen ein- u. aufgewachsen. Charakterist. sind die Formen (010) (120) u. (111). Typ III Triblizt kommt meist in Drusen von Eruptivgesteinen aufgewachsen vor u. hat die Hauptformen (100), (010) u. (011). Der Chrysoberyll, welcher nur in pneumatolyt. Bldgg. auftritt, findet sich in diesen in 2 Typen, welche genau dem Typ II u. III des Olivins entsprechen. Typ I Tokowaja u. Typ II Greenfield. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 169—74. Köln, Univ.) ENSZLIN.

Virginia Gennaro, *Thomsonit und Skolezit vom Hochtal von Ayas und den Talern von Lanzo*. Thomsonit u. Skolezit von obigen Fundorten werden nach äußerer Form, Winkel, Brechungsindex, Doppelbrechung u. chem. Zus. beschrieben u. eingehend

mit gleichen Mineralien anderer Herkunft teils auf Grund eigener Unterss., teils nach der Literatur verglichen. (Atti R. Accad. Scienze Torino 64. 133—43.) HERTER.

Wilhelm Georg Simon, *Dispersion und Absorption des Zircons*. Bericht über die Dispersions- u. Absorptionsmessungen von Zirkonen mit verschiedener Vorbehandlung mittels des Spektralphotometers im ultravioletten Licht. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 13. 68—70. Hamburg.) ENSZLIN.

Frederick Mac Coy, *Die Zinnlagerstätten von Mexiko*. Histor. Beschreibung über die Entdeckung der Zinnlagerstätten. Diese sind z. Zt. ohne größere Bedeutung, haben aber sicher in Zukunft größere Aussichten. (Mining and Metallurgy 10. 246—47. Mai. Mexico, D. F.) ENSZLIN.

Moustafa Khan Fatch, *Die Mineralschätze Persiens*. Aufzählung der Mineralogischer Lagerstätten u. ihres Schicksals. Der Hauptmangel für die rationelle Ausbeutung derselben ist das Fehlen moderner Verkehrsmittel. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 1. 270—72. 1/5. Konstantinopel.) ENSZLIN.

Satoyasu Iimori und Toyofumi Yoshimura, *Geographische Verbreitung gewisser Mineralien in Japan*. Tabellar. Zusammenstellung. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 10. Suppl. No. 9. 5—46. 15/4.) ENSZLIN.

Hans Breyer, *Die Elastizität von Gesteinen*. Die bas. Erstarrungsgesteine sind starrer, als die sauren. Außerdem beeinflussen Poren im Gestein, Verwitterung u. Größe der Mineralien, sowie die Verzahnung den Elastizitätsmodul bedeutend. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 13. 37. Berlin-Dahlem.) ENSZLIN.

K. H. Scheumann, *Ausländische Systematik, Klassifikation und Nomenklatur der Magmangesteine*. II. (I. vgl. C. 1926. I. 2181.) Besprechung der Einteilungssysteme der Gesteine von HODGE u. SHAND u. Fortsetzung des Nomenklaturverzeichnisses. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 13. 235—311. Leipzig.) ENSZLIN.

Carl Tolman, *Der Birch-See-Batholith, Ontario*. Petrograph. u. geolog. Beschreibung des präcambr. Granitbatholithen vom Birch-See. Die Mineralien desselben sind durch Dynamometamorphose weitgehend verändert. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 17. 403—24. Mai. St. Louis, Washington Univ.) ENSZLIN.

Peter Tschirwinsky, *Quarzdiorit von Kedabek, Gouv. Elisawetpol im Kaukasus*. Angabe der Art des Vork. u. Beschreibung desselben mit Analysen u. Messung des Mineralbestands. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 185—98. Nowotschekassk, Inst. f. angewandte Geologie u. Mineralogie d. Deruschen Polytechn.) ENSZ.

W. H. Bradley, *Neue Beobachtungen über Algen als Urmaterialien der Bogheadkohlen und -schiefer*. U. Mkr. können 2 Arten organ. Substanz in den Ölschiefern der Green River Formation unterschieden werden, eine durchscheinende citronengelbe bis rötlichbraune strukturlose M., welche die Matrix des Ölschiefers bildet u. eine zweite, welche aus den verschiedensten Organismen besteht (Algen, Pilze, Insekten usw.). Diese beiden machen zusammen 40—50% der reichsten Ölschiefer aus. Beschreibung einiger gut erhaltener Algen. Die strukturlose Grundmasse stammt wahrscheinlich von der teilweisen Zers. winziger aquat. Organismen her, welche größere Mengen fettiger Bestandteile geliefert haben. Diese Fette schützten wiederum die Algen vor der Fäulnis. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. B. 1929. 182—90. Washington, D. C.) ENSZ.

Walter Kaenhowen, *Paläogeographie und Erdölbildung, erläutert an den deutschen Erdölprovinzen*. Die Faziesverhältnisse der Erdölgebiete im Elsaß, Schweiz, Oberösterreich, Norddeutschland, Rumänien, Südwestpersien u. Birma werden miteinander verglichen u. daraus geolog. Folgerungen über ihre Entstehung gezogen. (Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 80. 521—34. 30/4. Shreveport [La.]) ENSZLIN.

A. Popow und W. Karnitzki, *Untersuchung der Mineralquellen des Tschetschnia-hochgebirges*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 291—99. 1928.) SCHÖNFELD.

N. Kuschianski, *Chemische Untersuchung unterirdischer Gewässer*. Bericht über die Unters. mehrerer Wasserquellen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 179—89. Owissowtschinsk.) SCHÖNFELD.

G. M. B. Dobson, D. N. Harrison und J. Lawrence, *Messungen des Betrages von Ozon in der Erdatmosphäre und seine Beziehung zu anderen physikalischen Verhältnissen*. III. (II. vgl. C. 1927. II. 408.) In Fortsetzung der früheren Unterss. berichten Vf. über Messungen des Ozongeh. zu verschiedenen Zeiten in Oxford, Arosa (gemessen von F. W. T. Götz), Lindenberg (durch Duckert), Abisko (durch Högberg), Lerwick (durch Lee), Valentia (durch Stewart), Montezuma, Chile (durch Freemann). Die Ausmessung der Spektrogramme erfolgte durch R. W. M. Gibbs.

Auch wurden zur Auswertung Messungen von BUISSON (C. 1928. II. 336) in Marseille herangezogen. Grundsätzlich wird zunächst auf die Kritik an der Meßmethode eingegangen u. gezeigt, daß Nebel auf die relative Intensität der Linien eines ganz anderen Einfluß haben würde als Ozon, so daß hierin keine Fehlerquelle liegt. — Die Auswertung der Ergebnisse zeigt einen gewissen Parallelismus zwischen Erdmagnetismus u. Ozongeh. an dem gleichen Ort im Verlauf einiger Monate. Ganz allgemein zeigte sich in Europa ein Maximum im Frühjahr u. ein Minimum im Herbst. In Einzelheiten zeigte sich aber eine gewisse Abhängigkeit vom Breitengrade. In den Tropen ist der Ozongeh. nahezu konstant. Bzgl. des früher schon stärker hervorgehobenen Zusammenhangs mit den Hochs u. Tiefs der Atmosphäre zeigte sich auch weiterhin, daß der Ozongeh. in Hochs geringer ist als in Tiefs; es lassen sich sogar innerhalb des Bereichs eines Hochs bzw. Tiefs noch gewisse Abstufungen angeben; im SW des Kerns ist das größte Minimum (beim Hoch) bzw. Maximum (beim Tief). Das wird an zahlreichen Tabellen u. Karten belegt. Vff. glauben, daß sich die atmosphär. Luftbewegungen bis in die Höhen erstrecken, in denen sich die Ozonschicht befindet ($\sim 40\text{--}50\text{ km}$) u. daß *Polarwinde großen, äquatoriale Winde geringen* Ozongeh. verursachen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Sonnenstrahlung nicht, wie man bisher annahm, zu einer Bildung, sondern zu einer Zerstörung des O_3 führt; wie die Bildung zu deuten ist, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben. Wie zu erwarten, bringt der *Föhn* keinen merklichen Einfluß auf den O_3 -Geh., da sich die Ozonschicht in so großer Höhe befindet. Weitere Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 122. 456—86. 4/2.) KLEMM.

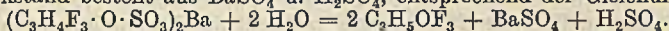
D. Organische Chemie.

Luis Bermejo und Luis Blas, *Elektrosynthese von Kohlenwasserstoffen*. Bei der Elektrosynthese von KW-stoffen nach KOLBE nehmen Vff. als Zwischenstufe nicht Oxydation an der Anode an, sondern Ionenbildg. (vgl. FAIRWEATHER u. WALKER, C. 1927. I. 1286). Bei der Elektrolyse von Na-Benzozat tritt anod. H_2O_2 auf, es wird jedoch kein Diphenyl gebildet. Von den Acetaten des Mg, Ca, Ba, Zn u. Cd eignet sich das Zn-Acetat in gesätt. Lsg. am besten zur Darst. von C_2H_6 , die Ausbeute ist quantitativ bei Temp. unter 20° u. Stromdichten von etwa 100 Amp./qdm. — Die elektrolyt. Darst. von *Pb-Tetraacetat* gelingt nur, wenn die W.-Konz. unter $0,5\%$ u. die Spannung unter 30 V gehalten wird. Kathod. wird krystallin. Pb abgeschieden. Als zweckmäßige Zus. des Bades wird angegeben: 100 g Eg., 10 g neutrales Pb-Acetat, 8 g Essigsäureanhydrid. Bei Ggw. von W. tritt an der Anode PbO_2 auf. Aus bas. Pb-Acetat entsteht anod. Pb_2O_3 . In keinem der untersuchten Fälle entsteht aus Pb-Acetat C_2H_6 . (Analocs Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 228—35. April. Madrid, Naturw. Fak., Org.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

Lespieau und Journaud, *Heptadiin-(1,6) und Nonadiin-(1,8)*. (Vgl. LESPIEAU, C. 1929. I. 739 u. früher.) Zur Gewinnung des erstgenannten KW-stoffs wollte LESPIEAU die Verb. $CH_2:CBr:[CH_2]_3:CBr:CH_2$ darstellen. Diese entsteht auch aus Epidibromhydrin u. dem Mg-Deriv. des Bromids $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, aber gemischt mit seinem höheren Homologen, welches sich bei der Darst. obigen Mg-Deriv. reichlich bildet. Die Trennung dieser beiden Bromide ist schwierig. — LEBEAU u. PICON (Compt. rend. Acad. Sciences 156 [1913]. 1077) haben echte Monoacetylene durch Einw. von prim. Halogeniden, $C_nH_{2n+1}Hal$, auf $CH:CNa$ dargestellt. Sie benutzten die Jodide u. mußten bei $n > 2$ unter Druck arbeiten. Vff. haben das Verf. auf Dibromide ausgedehnt u. gefunden, daß Tri- u. Pentamethylenbromid schon bei at-Druck reagieren. Als Hauptprodd. wurden erhalten: *Heptadiin-(1,6)*, $CH:C[CH_2]_3:C:CH$, Kp. $111,5\text{--}112,5^\circ$, $D_4^{17} 0,8164$, $n_D^{17} = 1,451$, $M_D = 30,34$ (ber. 30,52). Fällt ammoniakal. $CuCl$ -Lsg., wes. $HgCl_2$ -Lsg., ammoniakal. u. alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. Im letzteren Falle entsteht $C_7H_6Ag_2$, $2 AgNO_3$, welches mit J-KJ-Lsg. das *Hexajodid* $CJ_2:CJ[CH_2]_3:CJ:CJ_2$ liefert, aus Bzl., F. $75,5\text{--}76,5^\circ$. — *Nonadiin-(1,8)*, $CH:C[CH_2]_5:C:CH$, Kp. $133,5\text{--}134,5^\circ$, F. -21° , $D_4^{21} 0,8159$, $n_D^{21} = 1,452$, $M_D = 39,69$ (ber. 39,75). $C_9H_{10}Ag_2$, $2 AgNO_3$. *Hexajodid* $CJ_2:CJ[CH_2]_5:CJ:CJ_2$, F. $107\text{--}108^\circ$. — Als Nebenprodd. treten über 200° (15 mm) sd. Substanzen auf, ebenfalls echte Acetylene, wahrscheinlich infolge Bildg. der Na-Derivv. obiger Diacetylene. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1410—11. 27/5.) LINDENBAUM.

Fréd. Swarts, *Über trifluorierte Alkohole*. II. *Über Trifluorpropylalkohol*. (I. vgl. C. 1927. I. 2978.) *Trifluorpropylalkohol*, $CF_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (I), wurde durch Hy-

drierung des Trifluoracetons (dieses vgl. C. 1927. II. 42) unter Druck in einem besonders konstruierten emaillierten Autoklaven dargestellt. Dieser wurde auf -10° gekühlt, mit 70 g Trifluoracetone, 8 g Pt u. 2 g H unter 48 at beschickt u. geschüttelt, wobei die Temp. schnell auf ca. 50° stieg. Der Inhalt wurde direkt aus dem Autoklaven herausdest. Rohausbeute 94% . Reinigung durch Trocknen über CaCl_2 u. Rektifizieren. I ist eine angenehm, zugleich nach Isopropylalkohol u. Campher riechende Fl. von Kp. $77,4-77,45^{\circ}$. Er ist so widerstandsfähig gegen konz. H_2SO_4 , daß er aus einem Gemisch mit dieser (1:1) im Vakuum herausdest. werden kann. Er zeigte jetzt Kp.₇₅₄ $77,7^{\circ}$ (korr.) u. erstarrte auch in diesem absol. trockenem Zustand bei sehr tiefer Temp. (fl. Luft) nicht krystallin., sondern glasig. Als aber der Dampf in einer geeigneten Apparatur plötzlich stark gekühlt wurde (CO_2 -Ä.), bildete sich ein Raubreif von schönen Nadeln, deren F. zu -52° bestimmt wurde. Die jetzt äußerst viscosc Fl. krystallisierte nach Impfen auch bei -70° nicht. I besitzt D^{15} 1,2799, n_D^{15} = 1,3172, M_D = 17,59, η^{25} = 0,02590. Nur teilweise mit W. mischbar u. in k. W. löslicher als in w., nämlich bei 0° in 3,7, bei 25° in 4,3 Teilen. Ziemlich sauer; mol. Leitfähigkeit einer 0,1694-n. Lsg. = 0,42 bei 25° ; Dissoziationskoeffizient α = $1,07 \times 10^{-3}$; $[\text{H}^+]$ = $0,187 \times 10^{-3}$; Dissoziationskonstante = 2×10^{-7} , also höher wie die des Phenols. In Bertührung mit geschm. K_2CO_3 bildet sich das *K-Salz*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{OF}_3\text{K}$, sehr hygroskop. Krystalle. — I ist gegen dehydratisierende Agenzien, wie ZnCl_2 , wasserfreie Oxalsäure, konz. H_2SO_4 , äußerst beständig. Erhitzt man mit 4 Teilen letzterer $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf $180-190^{\circ}$ unter Rückfluß (keine Gasentw.) u. dest. dann, so wird über die Hälfte an I zurückgewonnen. Der Rückstand löst sich in Eiswasser völlig u. liefert nach Neutralisieren mit BaCO_3 u. Verdampfen des Filtrats, zuletzt im Exsiccator, durchsichtige Platten von *trifluorisopropylschwefelsaurem Barium*, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wird dieses im Trockenofen auf 110° oder auch auf dem W.-Bad erhitzt, so zers. es sich völlig. I entweicht, u. der Rückstand besteht aus BaSO_4 u. H_2SO_4 , entsprechend der Gleichung:



Die Zers. erfolgt auch beim längeren Aufbewahren im Exsiccator oder geschlossenen Rohr, nur mit dem Unterschied, daß sich I u. H_2SO_4 teilweise zum sauren Ester verbinden. Diese Zersetzlichkeit des festen Salzes (innere Verseifung) gegenüber der Beständigkeit seiner neutralen wss. Lsg. erklärt Vf. damit, daß in Lsg. ein beständiger Aquokomplex (wie nebensiehend) vorliegt.

I läßt sich durch HBr-Gas nicht verestern. Kocht man 23 g I mit 50 g PBr_3 , so entwickelt sich reichlich HBr. Die Rk. ist beendet, wenn die Fl. beim Abkühlen homogen bleibt (ca. 1 Stde.). Bei der Dest. geht gegen 40° sehr wenig eines sehr flüchtigen Prod. über. Dann folgt mit guter Ausbeute *Trifluorisopropylphosphorsäurebromid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PBr}_2$, stechend riechende Fl., Kp. $156-157^{\circ}$, E. 48° , D^{15} 1,988; reagiert heftig mit W., A. u. Br. — Diese Verb., mit 1 Mol. Br unter starker Kühlung versetzt, liefert eine bei -30° teilweise krystallisierte M., welche bei Raumtemp. zu einer fast farblosen Fl. schm. u. bei der Dest. unter teilweiser Br-Abspaltung zerfällt. Man erhält 2 Fraktionen: $47-65^{\circ}$ u. $160-180^{\circ}$. Erstere liefert nach Behandlung mit Sulfid u. Soda u. Trocknen über P_2O_5 *Trifluorisopropylbromid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{Br}$, Kp. 49° , D^{15} 1,633. Der Kp. liegt also 10° unter dem des $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$. Die höhere Fraktion liefert nach Gießen auf Eis, Neutralisieren mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Verdampfen des Filtrats, schließlich im Exsiccator, *trifluorisopropylphosphorsäures Barium*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}_2\text{Ba}$, unl. in A., zwl. in W., u. zwar in w. weniger als in k. Das Additionsprod. $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PBr}_4$ zers. sich also teils zu Br_2 u. $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PBr}_2$, teils zu POBr_3 u. $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{Br}$. — *Trifluorisopropylacetat*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus I u. $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$. Kp.₇₅ $85,6^{\circ}$, D^{15} 1,1823, n_D^{15} = 1,3314, M_D = 27,034, η^{20} = 0,00726. — *Trifluorisopropylallophanat*. Aus I u. Cyansäure. F. $159,7^{\circ}$ (Zers.), bei 170° wieder fest. — Ein Vergleich der physikal. Eigg. von I u. Trifluor-tert.-butylalkohol (I. Mitt.) mit denen der unsubstituierten Alkohole läßt folgendes erkennen: Die fluorierten Alkohole haben viel höhere D.D. u. viel niedrigere Indices. Die Mol.-Refr. von I ist für den Strahl α ein wenig höher, für die übrigen Strahlen ein wenig niedriger als die des Isopropylalkohols. Die Anomalie ist nicht so stark wie beim Trifluor-tert.-butylalkohol u. ist völlig aufgehoben beim Acetat von I, dessen Mol.-Refr. höher sind als die des Isopropylacetats. Die fluorierten Alkohole sd. etwas niedriger als die unsubstituierten. — Durch Zinkstaub u. 50% Essigsäure wird Trifluoracetone sehr langsam zu Aceton reduziert. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 99—109. April. Gent, Univ.)

LINDENBAUM.

I. E. Knaggs, Die Raumgruppe des Pentaerythrit-Tetraacetats. (Vgl. C. 1928.

II. 1298.) Eingehende Beweisführung an Dreh- u. Schaukeldiagrammen für die Raumgruppe C_{4h} des Pentaerythritetraacetats. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 185—86. April. London, Davy Faraday Lab.) LORENZ.

V. Ettel, *Über die Derivate des Volemits*. LA FORGE (C. 1920. III. 708; vgl. auch LA FORGE u. C. S. HUDSON, C. 1929. I. 37) hatte auf Grund verschiedener Beobachtungen (F., Drehungsvermögen usw.) die Identität von *Volemit* u. α -*Sedoheptit* festgestellt. Zur weiteren Charakterisierung untersuchte Vf. die Eigg. verschiedener Deriv., besonders des *Benzalderiv.* von BOURQUELOT (vgl. Bull. de Soc. myc. de France 5 [1891]. 132), das nach den Unterss. von BOUGAULT u. ALLARD (Compt. rend. Acad. Sciences 135 [1902]. 796) wahrscheinlich aus mit Mannit verunreinigtem Ausgangsmaterial erhalten war.

Versuche. *Volemit*. Durch Extraktion von *Lactarius volemus* mit A. u. Reinigen des Extraktes mit Pyridin u. Ä. Aus Äthylacetat F. 153—154°. Nadeln, ll. in sd. W. u. Pyridin, wl. in Aceton. In 3⁰/₁₀ig. wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +2,07^\circ$, in 10⁰/₁₀ig. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +2,07^\circ$. In wss. Boraxlsg. $[\alpha]_D = +20,71^\circ$ (BOUGAULT u. ALLARD $[\alpha]_D = +20,83^\circ$). In wss. Lsg. mit Uranylнитrat in KOH $[\alpha]_D^{20} = +43,3^\circ$, mit Ammoniummolybdat $[\alpha]_D^{20} = +39,8^\circ$. — *Triformalderiv.*, $C_{10}H_{16}O_7$. Durch Erhitzen von *Volemit* mit 40⁰/₁₀ig. Formalin u. konz. HCl. Aus sd. W. Nadeln, F. 212—213°. $[\alpha]_D$ in 1⁰/₁₀ig. Chlf.-Lsg. —13,84°, in 1⁰/₁₀ig. Pyridinlsg. —83,04°, in 1⁰/₁₀ig. Chinolinlsg. —186,84°. — *Triacetalderiv.*, $C_{13}H_{22}O_7$. Mit Paraldehyd u. *Volemit* in 50⁰/₁₀ig. H_2SO_4 -Lsg. Aus sd. W. oder Äthylacetat F. 161—162° (BOUGAULT u. ALLARD F. 206°, LA FORGE für das Acetal des α -*Sedoheptits* F. 191—194°). In 1⁰/₁₀ig. Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -72,35^\circ$, in Pyridin —117,6°, in Chinolin —225,2°. — *Tribenzalderiv.*, $C_{28}H_{50}O_7$. Aus *Volemit* in alkoh. HCl u. Benzaldehyd. Aus Pyridin u. Toluol F. 214—215°. Feine Nadeln, ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. In Chlf. $[\alpha]_D^{20} = -1,7^\circ$, in Pyridin —48,4°, in Chinolin —138,4°. Für den F. des *Benzalderiv.* des α -*Sedoheptits* geben LA FORGE u. HUDSON 225° an, was vielleicht auf Verunreinigungen durch das *Tribenzalderiv.* des β -*Heptits* (F. 272—275°) zurückzuführen ist. — *Heptaacetat*, $C_{21}H_{30}O_{14}$. Durch Kochen mit wasserfreiem Na-Acetat u. Acetanhydrid. Aus Toluol Plättchen, F. 120—121° (BOURQUELOT F. 119°, BOUGAULT F. 62°). In 1⁰/₁₀ig. Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +20,7^\circ$, in Pyridin u. Essigsäure ebenfalls +20,7° (BOURQUELOT +19,1°). — *Heptaphenylcarbammat*, $C_{56}H_{51}O_{14}N_7$. Durch Erhitzen von *Volemit* in Pyridin mit Phenylisocyanat. F. 266° (Zers.), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmm. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 288—93. Mai. Prag-Pohofelec, Lab. der organ. Chemie VTU.) POETSCH.

W. Nekrassow und A. Nekrassow, *Über β -chlorsubstituierte Arsenverbindungen*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 71—78. — C. 1928. II. 1997.) SCHÖNFELD.

W. Ipatjew, G. Rasuwajew und W. Stromski, *Einwirkung von Ammoniak auf halogensubstituierte Arsine*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 3—12. — C. 1929. I. 1926.) SCHÖNFELD.

Edward Józefowicz, *Kinetik der Oxydation von organischen Verbindungen mit Brom*. II. *Einwirkung von Brom auf Ameisensäure*. (I. vgl. C. 1928. I. 418.) Es wurde die Rk. zwischen Br u. Ameisensäure in verd. wss. Lsgg. untersucht, die sich durch die Gleichung: $d x/d t = K_1 (a - x)^2/2 x$ darstellen läßt. Diese Gleichung ist nur approximativ, u. die Werte für K_1 nehmen mit fortschreitender Rk. ab. Das Rk.-Prod., HBr, erniedrigt die Rk.-Geschwindigkeit; die Gleichung ist in Ggw. von überschüssigem HBr $d x/d t = K_1 (a - x)^2/(c + 2x)$. Zusatz starker Säuren wirkt ebenfalls hemmend. In Ggw. von Säuren gilt die Geschwindigkeitsformel: $d x/d t = K_1 (a - x)^2/(0,75 c + 2x)$. Bromide vermindern die Rk.-Geschwindigkeit nur unbedeutend, Chloride u. Nitrate wirken schwach beschleunigend. Zusatz von Na_2SO_4 wirkt, infolge der Red. der H-Ionenkonz., stark beschleunigend auf die Rk.-Geschwindigkeit. Licht hat keinen größeren Einfluß. Der Wert des Koeffizienten der therm. Beschleunigung bei 20—30° wurde = 2,26 befunden. Die Rk. spielt sich ab zwischen den Anionen der Ameisensäure u. den Brommolekülen. Das entstehende HBr wirkt hemmend in zweierlei Richtung: die H-Ionen vermindern die Dissoziation der Ameisensäure; die Br-Ionen vermindern die Konz. der Brommoleküle, indem sie mit ihnen Tribromionen bilden. (Roczniki Chemji 9. 309—25. Warschau, Techn. Hochsch.) SCHÖNFELD.

Jan Zawidzki und Jan Gustav Zawidzki, *Über die Geschwindigkeit der autokatalytischen Zersetzung von α -Brompropionsäure in wässrigen Lösungen*. (Roczniki Chemji 9. 211—45. — C. 1928. II. 2429.) SCHÖNFELD.

Anton Kailan und Adolfine Schachner, *Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Fettsäuren mit äthylenglykolischer Salzsäure*. Vff. ermitteln die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der durch HCl katalysierten Veresterung von *n*-Valerian- u. *n*-Buttersäure (KAHLBAUM-Präparate), sowie von Isovalerian-, Isobutter-, Capron- u. Caprylsäure (MERCCK-Präparate) in Äthylenglykol (experimentelle Durchführung durch A. Schachner). Gearbeitet wurde in Meßkolben mit eingeschlifften Stopfen bei 25° im Thermostaten, titriert wurde mit Barytlauge u. Phenolphthalein. Unter den Vers.-Bedingungen erfolgt prakt. vollständige Veresterung. Es ergaben sich für die untersuchten Säuren, ausgenommen Isovalerian- u. Isobuttersäure, innerhalb der Versuchsfehler die gleichen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, die sich auch durch dieselben Formeln als Funktion der W.- u. HCl-Konz. darstellen ließen. Bei fast völliger Unabhängigkeit von diesen Konz. erreichen hingegen die Konstanten der Isovalerian- bzw. Isobuttersäure im Mittel nur 22,4 bzw. 70% der für *n*-Buttersäure ermittelten Werte. Für alle Säuren zeigt sich bei Verwendung wasserarmen Glykols durchweg, bei wasserreicherem Glykol nur bis $\frac{1}{6}$ -n. HCl-Konz., Proportionalität zwischen dieser u. den Werten der Konstanten. Bei Steigerung der HCl-Konz. wachsen hingegen die Werte der Konstanten in wasserreicherem Glykol rascher an als die HCl-Konz. Die verzögernde Wrkg. des W. im Glykol wurde in Übereinstimmung mit früheren Messungen ungefähr gleich groß wie in Glycerin u. wesentlich kleiner als in A. gefunden. Bei 0,03—0,06 Mol. W. pro l (*w*) sind die Geschwindigkeitskonstanten in A. um 30—40% größer als in Glykol, in diesem aber ca. 2,5-mal so groß als in Glycerin. Hingegen sind sie bei *w* = 0,7 für HCl-Anfangskonz. $\frac{1}{6}$ Mol. pro l in A. nur mehr halb so groß wie in Glykol u. nur etwas größer als in Glycerin (Tabellen u. Formeln). (Monatsh. Chem. 52. 23—52. Juni. Wien, Univ.)

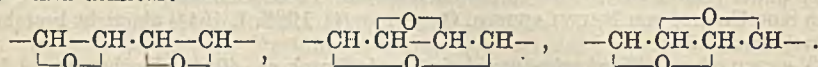
HERZOG.

P. Bruylants, *Die Ester der Butensäuren*. Vff. hat alle Ester der Formel $C_3H_5 \cdot CO_2C_2H_5$ rein dargestellt, um ihre opt. Eig., Mol.-Refr. u. Absorption im Ultraviolett (spätere Mitt.), mit denen der entsprechenden Nitrile zu vergleichen, u. besonders um eine Anomalie festzustellen, welche zwischen den Mol.-Refr. der geometr. isomeren Nitrile u. der Säuren bzw. Ester zu bestehen schien. Diese Anomalie ist aber inzwischen durch eine Unters. von BRUYLANTS u. CASTILLE (C. 1928. I. 1644) als nicht bestehend erkannt worden.

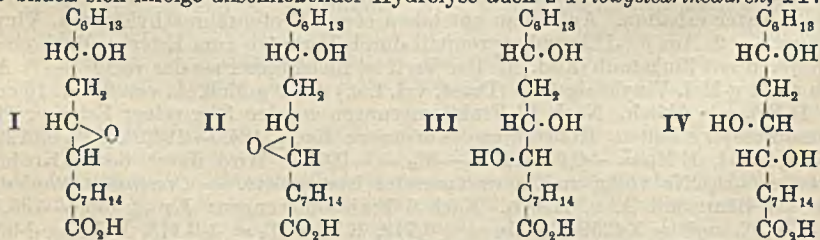
Versuche. Vinyllessigsäureäthylester. 1. Durch ca. 40-std. Kochen von 1 Mol. Vinylacetonitril, 1 Mol. konz. H_2SO_4 u. 3 moll. A. (vgl. dazu C. 1924. II. 1784), wobei das ausfallende $(NH_4)_2SO_4$ mehrmals entfernt wird. Man fällt mit W. u. zerlegt das Prod. durch zahlreiche Fraktionierungen. Die Hauptfraktion enthielt noch über 15% Nitril u. wurde nochmals 70 Stdn. mit A. u. H_2SO_4 gekocht. So wurde schließlich der reine Ester erhalten. Außerdem entstehen etwas Crotonsäureäthylester u. Vinyllessigsäure. — 2. Aus β, γ -Dibrombutyronitril durch Verseifen zum Ester u. Entbromen des letzteren mit Zinkstaub in sd. A. Das Verf. ist nicht besser als das vorige. — 3. Am besten aus 1 g-Mol. Vinyllessigsäure (Darst. vgl. l. c.) mit 3 g-Moll. A. von 98° u. 15 cem konz. H_2SO_4 wie üblich. Nach 13 Fraktionierungen wurden 39 g reiner Ester u. 11 g Crotonsäureester erhalten. Konstanten des ersteren: Kp_{755} 124,0—124,2°, D_{20}^4 0,91224, n_D^{20} = 1,41054, E_{M_D} = -0,077, $E_{M_\beta} - M_\alpha$ = -0,007. Wird durch 6-std. Kochen mit etwas C_6H_5ONa völlig zu Crotonsäureester isomerisiert. — *Crotonsäureäthylester*. 1. Aus der Säure mit A. u. H_2SO_4 . Nach 6 Fraktionierungen: Kp_{749} 136,6—136,8°, D_{20}^4 0,91752, n_D^{20} = 1,42524, E_{M_D} = +0,712, $E_{M_\beta} - M_\alpha$ = +0,113, E_{Σ_D} = +0,62 (vgl. v. AUWERS, C. 1923. III. 904). — 2. Weniger gut durch Dehydratisierung von β -Oxybuttersäureäthylester mit P_2O_5 in sd. Chlf., weil nebenbei reichlich Vinyllessigester entsteht. — *Isocrotonsäureäthylester*. Aus der Säure mit C_2H_5J u. $NaOC_2H_5$ in sd. A. (36 Stdn.), mit W. fällen usw. Kp_{740} 125,5—126°, D_{20}^4 0,91820, n_D^{20} = 1,42423, E_{M_D} = +0,624, $E_{M_\beta} - M_\alpha$ = +0,078, E_{Σ_D} = +0,55, also ziemlich stark abweichend von v. AUWERS (C. 1923. III. 901). — *Methacrylsäureäthylester*. 1. Aus β -Chlorisobuttersäureäthylester u. 1 Mol. Pyridin unter Zusatz von etwas NaJ (W.-Bad, 30 Stdn.). Das beim Erkalten völlig feste Rk.-Prod. wird trocken dest., Destillat mit ganz verd. H_2SO_4 gewaschen u. mehrfach rektifiziert, wobei sich jedesmal ein Teil polymerisiert. Spuren Cl werden schließlich durch Dest. über Ag-Pulver entfernt. Kp_{750} 118,4—118,6°, Kp_{758} 56,6°, D_{20}^4 0,91063, n_D^{20} = 1,41472, E_{M_D} = +0,246, $E_{M_\beta} - M_\alpha$ = +0,035, E_{Σ_D} = +0,21. — 2. Aus α -Bromisobuttersäureäthylester u. Diäthylanilin. Konstanten fast ebenso. Diese müssen möglichst gleich nach der Darst. bestimmt werden, weil der Ester sich auch bei Raumtemp. polymerisiert. — *Cyclopropancarbonsäureäthylester*. Aus der Säure mit A. u. H_2SO_4 . Nach 6 Rektifizierungen: Kp_{750} 132,4—132,6°,

D_4^{20} 0,96078, $n_D^{20} = 1,41902$, $E_{M_D} = +0,625$, $E_{M_\beta} - M_\alpha = +0,046$. — *Freie Säure*: D_4^{20} 1,0885, $n_D^{20} = 1,43901$, $E_{M_D} = +0,785$, $E_{M_\beta} - M_\alpha = +0,062$. — *Nitril*: D_4^{20} 0,89461, $n_D^{20} = 1,42293$, $E_{M_D} = +0,780$, $E_{M_\beta} - M_\alpha = +0,063$. — Die Exaltationen der Säure u. des Nitrils liegen sehr nahe denen der Alkylcyclopropylketone (C. 1927. II. 1019) u. sind viel höher als die der tert. Alkohole dieser Reihe (C. 1927. I. 2983), rühren also offenbar von der Konjugation der Cyclopropylgruppe mit den Gruppen CO bzw. CN her. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 133—45. April. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

J. Böeseken, W. C. Smit und Gaster, *Beobachtungen über die Einwirkung von Persäuren auf einige ungesättigte organische Substanzen und des Benzoylperoxyds auf ein Gemisch von Paraffinen*. Nach den Unterss. von BÖESEKEN u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 725. 1148. 1928. II. 145. 1929. I. 2400) liefern ungesätt. Verb. mit Perbenzoesäure bzw. Peressigsäure Äthylenoxyde bzw. α -Glykolacetate, bei deren Hydrolyse immer WALDENsche Umkehrung eintritt, d. h. trans-Diole entstehen. Nur wenn ein aromat. Rest direkt an der Doppelbindung haftet, bilden sich auch gewisse Mengen von cis-Diolen. Das Verf., kombiniert mit der alkal. $KMnO_4$ -Oxydation, bei der immer cis-Glykole entstehen, kann zur Best. der Konfiguration von Polyalkoholen u. Alkylenen dienen. — Das Gemisch der *9,12-Linolsäuren*, dargestellt durch Debromierung des Tetrabromids (F. 115°), wurde in die Methylster übergeführt. Diese lieferten mit Perbenzoe- u. Peressigsäure 40% eines *Dioxydstearinsäuremethylesters*, F. 31°, u. dieser durch Verseifung bei tiefer Temp. die *freie Säure*, F. 79°. Hydrolyse letzterer mit verd. H_2SO_4 bei 80° bzw. 80%ig. H_2SO_4 bei 0° ergab 2 *Tetraoxydstearinsäuren*, FF. 95° bzw. 148°, beide verschieden von den aus Linolsäure mit $KMnO_4$ erhaltenen Sativinsäuren. — *9,11-Linolsäure* wurde durch Vakuumdest. der Ricinlaidinsäure dargestellt u. ihre Konst. durch folgende Feststellungen gesichert: Mol.-Refr. bei 77° = 88,9 (ber. 85,9); JZ. (WIJS) 130 (ber. 181,1); Ozonisierung ergab Azelain-, Önantensäure, CO_2 , Spuren Acetaldehyd u. einen reduzierenden Sirup. Der Methylster lieferte mit Perbenzoesäure in Chlf. einen *Dioxydstearinsäuremethylester*, F. 47°, u. dieser durch Verseifung 2 *Säuren*, FF. 89 u. 75°, deren Hydrolyse nicht gelang. Folgende 3 Strukturen sind denkbar:



Ricinlaidinsäuremethylester lieferte mit Perbenzoesäure in Chlf. ein Prod., aus dem durch Verseifung 2 *Oxydstearinsäuren* von F. 64°, $[\alpha]_D^{17} = -17,2^\circ$ u. F. 59°, $[\alpha]_D^{17} = +3,4^\circ$ erhalten wurden. Man kann denselben etwa die Formeln I u. II erteilen. Oft bilden sich infolge anschließender Hydrolyse auch 2 *Trioxydstearinsäuren*, FF. 137°



u. 112°, vielleicht III u. IV. Diese sind keine opt. Antipoden, weil die ursprünglich vorhandene Gruppe $HC \cdot OH$ ein konstantes Asymmetriezentrum bildet. — Die stereoisomeren Säuren werden durch Peressigsäure verschieden schnell oxydiert. K_{13} betrug für Ölsäure 0,036, Elaidinsäure 0,023, Ricinolsäure 0,026, Ricinlaidinsäure 0,016. Bei Säuren mit mehreren Doppelbindungen wird ein konjugiertes System im Anfang schneller, später langsamer oxydiert als ein isoliertes. Merkwürdigerweise wird im ersteren Falle mehr als die berechnete Menge Peressigsäure verbraucht. Da die meisten natürlichen Öle u. Fette isolierte Doppelbindungen enthalten, kann der ungesätt. Grad außer durch die JZ. auch mit Peressigsäure bestimmt werden (Beispiele im Original). — (Mit M. Slooff.) Die 3-fache Bindung ist gegen Peressigsäure recht beständig. C_2H_2 , in 10%ig. Peressigsäure-Eg. geleitet, wird nicht angegriffen. *Stearolsäure* wird langsam oxydiert, verbraucht aber mehr als 1 O. Wahrscheinlich bildet sich eine Diketonsäure, welche sodann in 2 Säuren gespalten wird. Es entsteht aber auch eine Monoketonsäure, wohl infolge einfacher Hydratisierung. *Undecin-(2)-säure-(II)* wird etwa so schnell oxydiert wie Stearolsäure, dagegen *Undecin-(1)-säure-(II)* äußerst

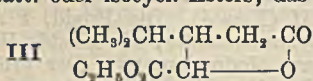
langsam. Das charakterist. H-Atom scheint schützend zu wirken. — Im Anschluß an die Unters. von GELISSEN u. HERMANS (C. 1926. I. 3318 u. früher) u. REYNHART (C. 1927. I. 2299 u. folgende) haben Vff. eine *Pae.-Fraktion* von Kp. 100—102° mit *Dibenzoylperoxyd* gekocht u. erhalten: 1 Mol. CO_2 , 60% *Benzoessäure*, einen *Benzoessäureheptylester*, ein *Benzolhomologes* u. Prodd. weiterer Einw. Der Ester lieferte durch Verseifung einen *tert. Alkohol*, woraus folgt, daß besonders ein Heptan mit *tert. C* angegriffen worden ist. In der Tat wurde *n-Octan* trotz höherer Temp. (124°) viel langsamer oxydiert. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 377—83. Delft.)

LINDENBAUM.

F. Oberhauser und J. Schormüller, *Über das aktive Molekül der Oxalsäure*. Die aktivierte Form der Oxalsäure (vgl. C. 1928. I. 1948), das Zwischenprod. vor ihrer völligen Zerstörung, bei der Red.-Wrkg. u. Peroxydbldg. auftreten, wird näher untersucht. Das Lösungs- u. Aktivierungs- (mit $KMnO_4$) belanglos. Geringe Mengen Ferrosalz, nach dem Zusatz von Oxalsäure u. $HgCl_2$ mit H_2O_2 behandelt, geben fast momentan Abscheidung von Hg_2Cl_2 . Es gibt eine bestimmte optimale Konz. der Oxalsäure; dagegen ist die Konz. des H_2O_2 ohne Einfluß. Die Menge Hg_2Cl_2 steht von einer Grenze an nicht mehr in Beziehung zum eingesetzten Quecksilber. — Die Aktivierung ist auch ohne Mangan erreichbar, was „Schwermetallkatalyse“ ausschließt, u. zwar mit Kalium- u. Ammoniumpersulfat, mit Nitriten u. durch anod. Oxydation der Oxalsäure, ebenso durch ultraviolette Bestrahlung. Die Aktivität der Oxalsäure verschwindet durch Erhitzen auf Siedetemp. Die Red.-Wrkg. ist viel geringer, wenn man das $HgCl_2$ nach der Aktivierung zusetzt, aber sie ist deutlich noch vorhanden. — Der Energieanreicherung bei der elektro- u. photochem. Aktivierung entspricht die Energiezufuhr durch die Übergänge von Mn^{III} in Mn^{II} , von Fe^{II} in dessen Primäroxid sowie aus den *labilen Peroxyden*; nur solche aktivieren, nicht aber z. B. „Perborate“. Die Persulfate (s. o.) geben die Rk. erst, wenn (durch Kochen) etwas Sulfomonopersäure gebildet ist; die Nitrite erst bei Zusatz von H_2O_2 (sonst erst in der Hitze), wobei nach RASCHIG (C. 1908. I. 204) Persalpetersäure (HNO_4) auftritt. — Eine Veränderung im Absorptionsspektrum war bei „aktivierten“ Präparaten nicht nachzuweisen; ebensowenig glückte die Abtrennung der akt. Form. Es wird daher unter Zugrundelegung der LEWISSchen Formulierung eine elektronentheoret. Deutung der Verhältnisse gegeben, wobei insbesondere angenommen wird, daß das Elektronenpaar erregt wird, das die Bindung von O u. H in der Hydroxylgruppe herstellt. (LIEBIGS Ann. 470. 111—28. 14/5. München. Techn. Hochschule.)

BERGMANN.

Charles Stanley Gibson und John Lionel Simonsen, *Die Konstitution von Guareschis Cyanbutadiensäuren*. Ein Versuch zur Synthese von β -Isopropylglutaconsäure. Vff. versuchten, die zum Vergleich mit *cis-Homocarovonsäure* benötigte β -Isopropylglutaconsäure, $HO_2C \cdot CH : C[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (I), durch Hydrolyse des von GUARESCHI (C. 1907. I. 459) beschriebenen Mononitrils $NC \cdot CH : C[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (II), darzustellen. Bei näherer Unters. der Verb. II u. analoger Verb. von GUARESCHI stellte sich heraus, daß diese als 2,6-Dioxy-4-alkylpyridine (bzw. Glutaconsäureimide) derselben Zus. zu formulieren sind. Hierauf deuten die hohen FF., die geringe Löslichkeit in organ. Mitteln, die Farbrkk. mit $FeCl_3$ u. KNO_3 u. die Blaufärbung beim Aufbewahren der alkal. Lsg. (vgl. ROGERSON u. THORPE, Journ. chem. Soc., London 87 [1905]. 1685). Außer beim Isopropylderiv. II wurde dies beim 2,6-Dioxy-4-methylpyridin von ROGERSON u. THORPE [von GUARESCHI (C. 1901. I. 821) als $NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ formuliert] durch direkten Vergleich nachgewiesen. Bei den Dimethyl- u. Methyläthylderiv. von GUARESCHI (C. 1907. I. 459) ergab sich die Identität mit Dimethyl- bzw. Methyläthyl-dioxy-pyridin von ROGERSON u. THORPE aus der Identität der FF. (nach GUARESCHI 175° u. 189°, nach ROGERSON u. THORPE 175—176° u. 191,5—192°). — Ein Vers. zur Darst. des Diäthylesters von I durch Behandlung von α -Brom- β -isopropylglutarsäurediäthylester, $C_2H_5O_2C \cdot CHBr \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, mit Diäthylanilin lieferte anscheinend keine Spur eines ungesätt. oder isocycl. Esters; das Hauptprod. der Rk. war der Lactonester III, dessen

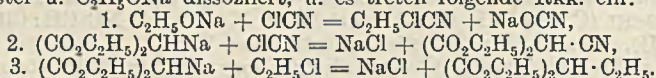


Konst. sich aus der Oxydation zu Isopropylbernsteinsäure ergibt. Neben III entsteht durch Ersatz von Br durch H Isopropylglutarsäureester u. ein flüchtiges Öl, wahrscheinlich C_2H_5Br . Veras. zur Darst. von β -Oxy- β -isopropylglutarsäurediäthylester durch Umsetzung von Acetondicarbonsäureester mit $C_3H_7 \cdot MgBr$ oder von Isobutyrylessigester mit Brom-

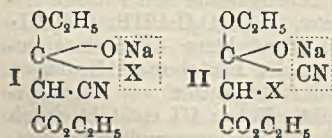
essigester u. Zn waren erfolglos, da die CO-Gruppe in beiden Fällen in der Enolform reagierte.

Versuche. Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-3,5-dicyan-4-methylpyridins. Darst. nach GUARESCHI. Prismen (aus W.). Gibt mit 60%ig. H_2SO_4 2,6-Dioxy-4-methylpyridin (von GUARESCHI analog I als β -Methylglutarsäuremononitril formuliert), Prismen mit $1 H_2O$ aus W., wird bei 110° wasserfrei, F. $193-194^\circ$ (mit u. ohne W.). Gibt violette $FeCl_3$ -Rk. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Oxim, gelbe Prismen, Zers. bei $174-175^\circ$. Dibenzoylderiv., F. 94° . — Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-3,5-dicyan-4-isopropylpyridins. Prismen aus W. Schm. nicht bis 295° . Wl. in h. W. Beim Kochen mit 60%ig. H_2SO_4 entstehen 2,6-Dioxy-3-cyan-4-isopropylpyridin u. 2,6-Dioxy-4-isopropylpyridin. 2,6-Dioxy-3-cyan-4-isopropylpyridin, $C_8H_{10}O_2N_2$. Nadeln mit $1 H_2O$ aus W. F. 248° . Wird bei 110° wasserfrei u. hat dann F. 273° . Swl. in W., II. in Ä., sonst unl. Gibt in W. mit $FeCl_3$ Purpurfärbung, die beim Erwärmen kirschrot wird. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erwärmen. Mit Alkali als einbas. Säure titrierbar. Die alkal. Lsg. wird an der Luft purpurn. — 2,6-Dioxy-4-isopropylpyridin, $C_8H_{11}O_2N$. Nadeln aus W. F. $213-214^\circ$. Swl. in W. u. in organ. Lösungsm., außer Methanol u. A. Gibt purpurne $FeCl_3$ -Rk., die beim Erwärmen verschwindet. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Als einbas. Säure titrierbar. Die alkal. Lsg. wird an der Luft purpurn. $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Tafeln aus konz. HCl. Bis-p-nitrobenzoylderiv., $C_{22}H_{17}O_5N_3$. Nadeln aus Eg. F. $200-201^\circ$. Oxim, $C_8H_{10}O_3N_2$. Durch Behandlung einer alkal. Lsg. mit $NaNO_2$ u. Essigsäure. Schwach gelbe Blättchen aus A. F. $123-124^\circ$. L. in Na_2CO_3 (fuchsinrot). — α -Brom- β -isopropylglutarsäurediäthylester, $C_{12}H_{21}O_4Br$. Man setzt β -Isopropylglutarsäure mit PCl_5 , behandelt das Säurechlorid auf dem Wasserbad mit Brom u. gießt das Rk.-Prod. in gut gekühlten A. Kp.₃₀ 178° . Gibt mit Diäthylanilin bei $190-200^\circ$ β -Isopropylglutarsäurediäthylester (β -Isopropylglutarsäure, F. 101 bis 102° , zwl. in k. Bzl., II. in Chlf., Semianilid, F. 121°) u. das Äthylesterlacton der d,l.- α -Oxy- β -isopropylglutarsäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (III), Kp.₂₆ 178° ; $n_D^{20} = 1,4466$. Lacton der d,l.- α -Oxy- β -isopropylglutarsäure, $C_8H_{12}O_4$. Zahes, unkrystallisierbares Öl. Äußerst II. außer in Pae. Gibt mit PbO_2 d,l.-Isopropylbernsteinsäure (F. $115-116^\circ$, aus Bzl.) (Journ. chem. Soc., London 1929. 1074—80. Mai. London, S. E. 1, GUYS Hospital Medical School.) OSTERTAG.

Georges Mignonac und Odd W. Rambeck, Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodcyan auf Natriummalonsäureäthylester. Synthese der Athan- und Äthylentetracarbon-säureester. Leitet man in eine alkoh. Lsg. von Na-Malonsäureäthylester bei $12-15^\circ$ einen sehr langsamen Strom von $CICN$ ein, so fällt reichlich Na-Cyanat aus, u. man erhält hauptsächlich Äthylmalonester. Bei schnellem Einleiten (nach HALLER) erhitzt sich die Lsg. zum Kochen, u. es bildet sich als Hauptprod. Cyanmalonester, ist jedoch schwer zu reinigen. Offenbar ist der Na-Malonester in alkoh. Lsg. teilweise zu Malonester u. C_2H_5ONa dissoziiert, u. es treten folgende Rkk. ein:



Unter gelinden Bedingungen herrschen die 1. u. 3., unter stärkeren die 2. Rk. vor. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, daß beim Einleiten von $CICN$ in die absol. äth. Suspension von trockenem Na-Malonester $80-90\%$ Cyanmalonester erhalten werden, u. zwar in reiner Form, Kp.₁₄ $138-140^\circ$, D.₂₀ $1,1128$, $n_D^{20} = 1,4295$. — $BrCN$ wirkt auf Na-Malonester in Ä. oder A. ganz anders. Man erhält nur wenig Cyanmalonester. Dagegen tritt HCN auf, u. als Hauptprod. entsteht Äthylentetracarbon-säureester, daneben etwas Äthantetracarbon-säureester. Ersterer läßt sich so vorzüglich darstellen (Ausbeute 60%). — Mit JCN entsteht fast nur Äthantetracarbon-säureester. — Die verschiedene Rk.-Weise der Halogenocyane hängt mit der verschiedenen Negativität der Halogene zusammen. Die Addition des Halogenocyans an den Na-Malonester (Enolform) wird durch das Na orientiert. Daher liefert $CICN$ als Zwischenprod. I ($X = Cl$), $BrCN$ ein Gemisch von I u. II ($X = Br$) u. JCN II ($X = J$). Die Prodd. I zerfallen in NaX u. Cyanmalonester, die Prodd. II in $NaCN$ u. Brom- bzw. Jodmalonester. Der größte



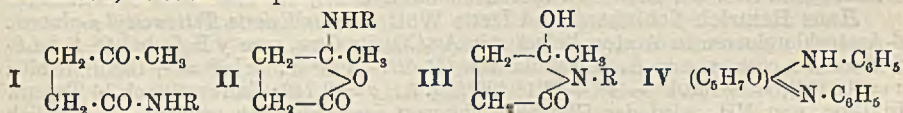
Teil des unbeständigen Bromesters geht unter HBr-Abspaltung in Äthylentetracarbon-säureester über, während sich ein kleiner Teil mit Na-Malonester zu Äthantetracarbon-säureester kondensiert. Beim beständigen Jodester tritt nur letztere Rk. ein, ebenso

wenn man BrCN mit Na-Malonsäuremethylester umsetzt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1298—1301. 13/5.)
LINDENBAUM.

M. Hönig und W. Ruziczka, *Zur Darstellung von d-Glucon- und Galaktonsäure*. Glucose u. Galaktose lassen sich mit Ba-Hypobromit in Ggw. von Ba(OH)₂ oder mit Chlorkalk in Ggw. von Ca(OH)₂ in ca. 1%ig. Lsg. u. bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder dem Licht einer Quecksilberlampe in guter Ausbeute zu Gluconsäure bzw. Galaktonsäure oxydieren. Auch nach dem ersten Verf. erfolgt die Abscheidung der Säuren als Ca-Salze durch Eintropfen ihrer konz. wss. Lsg. in A. Die Oxydation ist bei Anwendung von Ba-Hypobromit in 30 Min., bei Anwendung von Chlorkalk erst in 2—3 Stdn. beendet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1434—36. 5/6. Brünn, Techn. Hochsch.)
OHLE.

Fritz Weinmann, *Darstellung von d-Glykuronsäure aus arabischem Gummi*. Aus dem Gummi arabicum (Handelsmarke Kordofan) erhält man durch kurze Hydrolyse mit 2%ig. HCl bei 100° (1,5 Stdn., bis zum Konstantwerden der Drehung) die amorphe *Gummisäure*, in welcher die d-Glykuronsäure an Galaktose gebunden ist. Ausbeute etwa 40% des angewandten Gummis. Bei energ. Hydrolyse mit sd. n-H₂SO₄ (15 Stdn.) wird sie in d-Glykuronsäure u. Galaktose gespalten. Die Säure wird als Ba-Salz abgeschieden u. nach EHRlich u. REHORST (vgl. C. 1929. I. 2164) in die freie d-Glykuronsäure übergeführt. Ausbeute 5%, bezogen auf den angewandten Gummi. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1637—39. 5/6. Breslau, Univ.)
OHLE.

R. Lukeš und V. Prelog, *Über Lävulinsäurearylamide*. Zur Aufklärung der Konst. der Lävulinsäureamide haben Vff. Arylamide hergestellt, die sich durch ihre gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Durch Einw. von Anilin, p-Toluidin u. des α- u. β-Naphthylamins auf 2-Methyl-5-oxo-4,5-dihydrofuran (α-Angelicalacton) wurden die entsprechenden Lävulinsäurearylamide erhalten, die ebenfalls durch Rk. der Amine mit γ-Acetoxy-γ-valerolacton gewonnen werden konnten. In Analogie zum Lävulinsäureamid von WOLFF (LIEBIGS Ann. 229 [1885]. 260) oder nach BEILSTEIN (Handbuch der organ. Chemie, 4. Ausgabe, III, 676) würden diese Körper den Formeln I, II u. III entsprechen.



Das durch Einw. von CH₃MgBr auf N-Phenylsuccinimid erhaltene 1-Phenyl-2-methyl-2-oxo-5-oxotetrahydropyrrol (III, R = C₆H₅) erwies sich als verschieden von dem aus α-Angelicalacton erhaltenen Anilid, so daß für dieses nur die Formeln I oder II in Betracht kommen. Das Lävulinsäureanilid reagiert leicht mit einem weiteren Mol. Anilin unter Bldg. des Anils IV, während das Isomere (III, R = C₆H₅) unter den gleichen Bedingungen nicht in Rk. trat.

Versuche. Lävulinsäureanilid, C₁₁H₁₃O₂N. Aus molekularen Mengen Anilin u. 2-Methyl-5-oxo-4,5-dihydrofuran oder γ-Acetoxy-γ-valerolacton. Aus Bzl. Nadeln, F. 101—102°. — p-Toluidid, C₁₂H₁₅O₂N. Analog mit p-Toluidin. Weiße Schuppen, F. 108—109°. — α-Naphthylamid, C₁₅H₁₆O₂N. Mit α-Naphthylamin in Bzl. Aus Anisol kleine Krystalle, F. 105—106°. — β-Naphthylamid, C₁₅H₁₆O₂N. Aus Bzl. kleine Schuppen, F. 107—108°. — 1-Phenyl-2-methyl-2-oxo-5-oxotetrahydropyrrol, C₁₁H₁₃O₂N (III, R = C₆H₅). Durch Zusatz einer Lsg. von N-Phenylsuccinimid in Bzl. zu einer äth. Lsg. von CH₃MgBr. Aus Bzl. seidengänzende Nadeln, F. 101°. Bei der Verseifung mit H₂SO₄ nach Ausfällen der H₂SO₄ als BaSO₄ u. Abdstillieren des gebildeten Anilins u. Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat Isolierung von Lävulinsäureoxim, aus Bzl. F. 96°. — 2,3-Dimethyl-1-phenylpyrrol, C₁₂H₁₃N. Neben III (R = C₆H₅). F. 49—50°. — Anil des Lävulinsäureanilids, C₁₇H₁₉O₂N (IV). Aus dem Anilid mit Anilin in Toluol. Nach Umkrystallisieren aus Aceton kleine weiße Krystalle, F. 145° (teilweise Zers.). Beim Kochen mit W. Spaltung in Anilin u. Lävulinsäureanilid. — Verss. zur Kondensation von III (R = C₆H₅) mit Anilin lieferten das Ausgangsmaterial zurück. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 282—87. Mai. Prag, Techn. Hochsch.)
POETSCH.

Gakuji Takahashi und Tokuzo Yaginuma, *Physikochemische Untersuchungen über Aminosäuren*. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 134B bis 138B. Mai. — C. 1929. I. 991.)
LINDENBAUM.

Burckhardt Helferich und Joseph F. Leete, Trityläther der Mannose. Eine neue Tetracetylmannose. Vff. wenden ihre „Tritylmethode“ nunmehr auf die Mannose an u. gewinnen so die *1,2,3,4-Tetracetyl-β-d-mannose*. Für die Stellung der freien OH-Gruppe am C-Atom 6 sind folgende Punkte maßgebend: 1. Mit POCl_3 in Pyridin gibt die Verb. ein Chlorhydrin, das sehr reaktionsträge ist, das Cl also nicht in der noch in Frage kommenden 1-Stellung tragen kann. 2. SOCl_2 reagiert in Pyridin unter Bldg. eines Schwefligsäureesters, während Diacetonmannose mit freiem OH in 1-Stellung unter den gleichen Bedingungen nach FREUDENBERG das entsprechende 1-Chlorhydrin liefert. — Aus *Amygdalin* wurde nach der gleichen Methode ein *Hexacetal* dargestellt, in dem sich die freie OH-Gruppe vermutlich in 6'-Stellung befindet.

Versuche. *β-d-Mannose-6-trityläther*, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6$, aus viel W. Krystalle mit wechselnden Krystallwassergeh., die auch in getrocknetem Zustande unscharf zwischen $160-170^\circ$ schm. $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -2,0^\circ$ (Chlf.), $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = -3,7^\circ$ (Pyridin); Endwert nach 4 Stdn. $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +20,4^\circ$. Die Verb. ist ll. in Aceton, A., Chlf., Pyridin, Eg., zl. in Ä., wl. in W., swl. in PAe. — *β-Tetracetyl-d-mannose-6-trityläther*, $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid u. Pyridin neben dem α -Isomeren. Aus A. Krystalle vom F. $204-206^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -2,6^\circ$ (Chlf.); unl. in W., PAe., sonst ll. — *α-Tetracetyl-d-mannose-6-trityläther*, aus den Mutterlaugen der β -Verb. F. $130,5-131,5^\circ$. Daneben wurde mitunter eine isomorphe Form vom F. $123-124^\circ$ beobachtet. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +73,4^\circ$. — *1,2,3,4-Tetracetyl-β-d-mannose*, $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, aus vorst. Verb. mit HBr-Eg. Aus abs. A. Krystalle vom F. $135,5-136,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22,5^\circ$ (Chlf.). Die wss. Lsg. zeigt Mutation, die im Verlauf von mehreren Tagen von -15° über ein Maximum von -40 bis -45° auf etwa -13° geht. Sie ist, wenigstens zum Teil, auf Acetylwanderungen, die durch die Alkalität des Glases katalysiert werden, zurückzuführen. Mit Tritylchlorid in Pyridin gibt die Verb. das Ausgangsmaterial zurück. Mit Acetanhydrid in Pyridin entsteht *β-Pentacetyl-d-mannose* vom F. 116° u. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -24,1^\circ$. — *Tetracetyl-β-d-mannose-6-chlorhydrin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{Cl}$, aus abs. A. viereckige Tafelchen vom F. $142-143^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -7,6^\circ$ (Chlf.). — *Di-(tetracetyl-β-d-mannose-6)-sulfid*, aus abs. A. sechseckige Tafelchen vom F. $173-175^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -33,1^\circ$ (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1549—54. 5/6. Greifswald, Univ.) OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und Irene Wolf, Krystallisierte Tetraacetyl-α-glucose. β-Acetoethylglucose in Aceton liefert mit Ag_2CO_3 in Ggw. von $\gamma\text{H}_2\text{O}$ bei 0° *2,3,4,6-Tetraacetyl-α-glucose*, aus A. Krystalle vom F. $107-108^\circ$ u. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +138,9^\circ$ (Chlf.; $c = 0,8964$), $= +139,4^\circ \rightarrow +83,1^\circ$ (96% ig. A.; $c = 0,746$; Endwert nach 14 Tagen). In Ggw. von NH_3 wird der Gleichgewichtswert augenblicklich erreicht. Wesentlich für die Gewinnung der Tetraacetyl-α-glucose ist der W.-Geh. des Acetons. Die besten Ausbeuten erhält man in Ggw. von 10% W. Arbeitet man in Ggw. von Ä., so ist die Umsetzung nicht ganz vollständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1507—09. 5/6. Hamburg, Univ.) OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und Vilma Prochownik, Verschiebung des Lösungs-gleichgewichts zwischen n- und h-Galaktose. Nachdem von RIIBER u. MINSAS (C. 1927. I. 63) in wss. Galaktoselsgg. die Existenz einer dritten Galaktosemodifikation neben der bekannten α - u. β -Galaktose nachgewiesen worden ist, untersuchen Vff. die Lage des Gleichgewichts in Pyridinlsgg. β -Galaktose in Pyridin zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25^\circ \rightarrow +55^\circ$. Bei Temp.-Erhöhung fällt der Drehwert erheblich bis $[\alpha]_{\text{D}}^{90} = +32^\circ$. Diese Änderung ist nicht auf eine Verschiebung des Gleichgew. zugunsten der β -Galaktose-1,5, sondern auf die Bldg. der β -Galaktose-1,4 zurückzuführen. Durch Acetylierung dieser Gleichgewichtsmischungen läßt sich die Menge dieser Formen annähernd bestimmen. Die bei 20° bereitete Gleichgewichtsmischung lieferte bei der Acetylierung keine Pentacetyl-h-galaktose, die in sd. Pyridin hergestellte Gleichgewichtsmischung dagegen 23,4% dieser Verb., bezogen auf die Gesamtausbeute an Acetat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1502—07. 5/6.) OHLE.

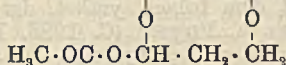
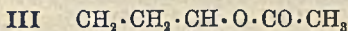
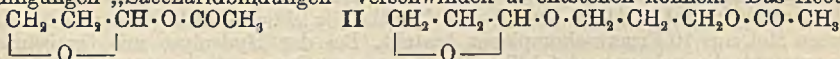
Wilhelm Schneider und Herbert Leonhardt, Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge. XIV. Zur Kenntnis der α -Glucosiose. (XIII. vgl. C. 1928. II. 542.) Vff. stellen durch Acetylierung der Gleichgewichtsmischung der *Glucosiose* in Pyridin ein Gemisch der Pentacetate dar, aus dem ihnen nunmehr die Isolierung des reinen α -Pentacetates, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}$, durch fraktionierte Krystallisation aus A. gelungen ist. Feine Nadelchen vom F. $128-129^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +132,6^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; $c = 0,988$), schwerer l. als das β -Pentacetat. Daraus durch Verseifung mit NaOCH_3 das *Na-Salz der α-Glucosiose*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{SNa}$, tetragonale Tafelchen vom F. $129-130^\circ$, wasserfrei, F. 155° (Zers.). Die α -Glucosiose verhält sich gegen Phenolphthalein wie eine schwache

Säure. Das Salz ist in wss. Lsg. bei Luftausschluß beständig. $[\alpha]_D^{18} = +142,93^{\circ}$ (W.; $c = 0,976$); für die in Freiheit gesetzte α -Glucithiose: $[\alpha]_D^{18} = +214,72^{\circ}$ ($1/500$ -n. wss. HCl; $c = 0,8825$) $\rightarrow +74,22^{\circ}$ (Endwert nach 6 Tagen). Der Endwert liegt um ca. 15° höher als der bei der Mutarotation bei der β -Glucithiose gefundene. Dies ist wahrscheinlich auf eine geringe Verunreinigung mit dem Disulfid zurückzuführen. — Durch Oxydation mit J läßt sich die β -Glucithiose glatt in das β, β -Diglucosylsulfid überführen. $[\alpha]_D^{18} = -149,3^{\circ}$ (W.; $c = 0,733$). Die Verb. wurde nicht isoliert. Ebenso reagiert α -Glucithiose. Für das α, α -Diglucosylsulfid: $[\alpha]_D^{18} = +535,5^{\circ}$ (W.; $c = 0,4714$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1384—89. 5/6. Jena, Univ.) OHLE.

Amé Pictet und Hans Vogel, Zur Synthese des Rohrzuckers. (Vgl. C. 1928. I. 2803.) Infolge der Notiz von ZEMPLÉN u. GERECS (C. 1929. I. 2525) über den gleichen Gegenstand geben Vff. die genauen Einzelheiten über Rohrzuckersynthesen bekannt. Wesentlich für das Gelingen derselben ist das Arbeiten mit sorgfältig gereinigten u. getrockneten Substanzen u. Lösungsm. Reinigung des Rohrzuckeracetats durch Auslaugen mit h. W. Bzgl. der weiteren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1418—22. 5/6. Genf, Univ.) OHLE.

Geza Zemplén und Eugen Pacsu, Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen. Zur Verseifung acetylierter, nicht reduzierender Zuckerderiv. oder mehrwertiger Alkohole empfehlen Vff. eine Abänderung der früher von ZEMPLÉN angegebenen Methode. Die Verseifung erfolgt katalyt. mit $1/500$ der theoret. Na-Menge in Form von Na-Methylat in CH_3OH ohne Anwendung von Chlf. Man erhält sogleich die analysenreinen acetylfreien Verbb. Das Verf. wurde erprobt zur Darst. von Mannit aus Hexacetylmannit, Lävoglucosan aus Triacetylävoglucosan, Rohrzucker aus Octacetylsaccharose, Thioisotrehalose aus ihrem Octacetat, Salicin aus Pentacetylsalicin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1613—14. 5/6. Budapest, Techn. Hochsch.; Washington.) OHLE.

M. Bergmann, Beitrag zur allgemeinen Strukturchemie höherer Kohlenhydrate. Aus der Umwandlung von Stärke zu Maltose z. B. hat man geschlossen, daß in ihr je zwei Glucosereste durch typ. Maltosebindungen zusammengefügt sind, wobei also angenommen wird, daß die betrachteten Atome auf dem Wege vom Ausgangs- zum Endprod. ihre relative Lage nicht ändern. Daß diese Annahme mit großer Vorsicht zu machen ist, zeige Verss. mit β -Milchaldehyd, bei dem auch unter sehr einfachen Bedingungen „Saccharidbindungen“ verschwinden u. entstehen können. Das Acetat I



der Cycloform, das in Lsgg. dimolekular ist u. nur beim Vergasen in gutem Vakuum I entspricht, gibt bei der Behandlung mit Pd u. H_2 nicht nur den Acetatrest ab, sondern wird mit einem zweiten reduzierten Aldehydmol. durch eine Sauerstoffbrücke zu II verbunden. Die Rk. kann weder durch intermediäre Blg. von Trimethylenoxyd gedeutet werden, an das sich I addiert — denn die letztere Rk. ist nicht durchführbar — noch durch die Annahme erklärt werden, daß das Acetat in Lsg. Formel III besitzt. Es muß eine Umlagerung von Sauerstoffbindungen stattgefunden haben, die in solchen Verbb. bekanntermaßen starke Additionsneigung zeigen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 139. 692—94. Dez. 1928.) BERGMANN.

Kurt Hess und Franklin Artell Smith, Zur Kenntnis der Kartoffelstärke. II. Mitt. über Stärke. (I. vgl. C. 1928. II. 2128.) 1. Zur Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Für die Acetylierbarkeit der Stärke ist der W.-Geh. des Rk.-Gemisches maßgebend. Völlig entwässerte Stärke quillt nicht in absol. Pyridin u. wird auch nicht acetyliert. Am stärksten ist die Quellung bei Anwendung völlig entwässertes Stärke in 80% ig. Pyridin. 14 Tage lang vorgequollene Stärke wird schon bei Zimmertemp. glatt u. vollständig acetyliert. Das Rk.-Gemisch gelatiniert schon nach 24 Stdn. vollständig. — 2. Über die Löslichkeit von Triacetylstärke. (Vgl. BRIGL u. SCHINLE, C. 1929. I. 2298.) Die Löslichkeit der nach dem früher beschriebenen Verf. hergestellten Acetylstärke in Chlf. ist sehr gering. Die Hauptmenge des Präparats geht nur in einen stark gequollenen Zustand über. Dagegen lassen sich mit dem nach BRIGL u. SCHINLE aus Amylose hergestellten Acetat leicht klare, 10% ig.

Lsgg. in Chlf. gewinnen. — 3. *Über das Verhalten von Stärke gegen warmes Wasser.* Bei der Extraktion mit w. W. gibt die Stärke kontinuierlich Substanz ab, wobei die einzelnen Stärkekörner allmählich kleiner werden, ohne jedoch ihre Struktur zu verändern. Die bei jeder Extraktion abgegebene Substanzmenge ist nur von der Vers.-Temp. abhängig. Das Maximum liegt bei 72°, der Quelltemp. der Stärkekörner. Dabei treten auch Änderungen im pH -Wert der Lsg. auf, die jedoch ganz unregelmäßig sind. — Bei fortgesetztem Kochen einer 1%ig. Stärkelsg. nimmt der pH -Wert erheblich ab, das Red.-Vermögen erheblich zu u. $[\alpha]_D$ sinkt innerhalb 23 Tagen von +141,9 auf +120°. Bei der Hydrolyse der Stärke mit h. W. tritt also eine erhebliche Säuerung ein, so daß diese Rk. den Charakter einer Autokatalyse besitzen dürfte. — Das aus dem früher beschriebenen Stärkeacetat regenerierte Kohlenhydrat wird von n. NaOH nur sehr langsam gel. im Gegensatz zu natürlicher Stärke. Dieser Unterschied ist nicht auf zu scharfes Trocknen zurückzuführen. Die Drehung ist die gleiche, wenn man beide Substanzen gleich lange mit NaOH behandelt (+150,95°). Frisch bereitete Lsgg. von natürlicher Stärke besitzen indessen ein größeres Drehungsvermögen. Die Abhängigkeit der Drehung von der Konz. der Stärke u. NaOH wird in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1619—26. 5/6. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.)

OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und **Werner Flörshiem**, *Die Konstitution des Sinistrins.* (Vgl. C. 1929. I. 45.) Aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) haben Vff. durch Extraktion mit W. zwei Kohlenhydrate extrahiert, die sie als *Sinistrin A* u. *B* unterscheiden (vgl. SCHMIEDEBERG, Ztschr. physiol. Chem. 3 [1879]. 114). Nach Enteiweißung der wss. Auszüge mit Bleiessig u. Entfernung des Pb mit H_2S erfolgte die Abscheidung u. Trennung der beiden Verbb. durch Einrühren von 99%ig. A. Dabei scheidet sich zuerst Sinistrin B ab, wenn die A.-Konz. ca. 70% erreicht hat. Aus den Mutterlaugen kann nach Eindampfen u. Aufnehmen mit wenig W. in analoger Weise das Sinistrin A bei einer A.-Konz. von 85% gefällt werden. Die durch mehrmaliges Umfällen gereinigten Prodd. sind amorphe, weiße, wenig hygroskop. Pulver von fadem Geschmack, die FEHLINGSche Lsg. nicht reduzieren u. von Hefe nicht vergoren werden, aber von Schimmelpilzen ausgenutzt werden. Sie enthalten stets noch geringe Mengen Asche, bestehend aus Na, K, Phosphorsäure u. SiO_2 . Sinistrin A ist ein dimeres Fructoseanhydrid- $\langle 1,2 \rangle \langle 2,5 \rangle$, während Sinistrin B das vierfache Molgew. des Grundkörpers besitzt. Sinistrin A liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali einen Trimethyläther, $[\alpha]_D^{20} = -41,5^{\circ}$ (Chlf.; $c = 1,3836$), dessen Mol. aus 10 Fructosekomplexen besteht. Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure in A. entsteht die bekannte *3,4,6-Trimethylfructose- $\langle 2,5 \rangle$* vom $Kp_{0,02} 110-112^{\circ}$, $n_D^{14} = 1,4570$, $[\alpha]_D^{20} = +25,7^{\circ}$ (Chlf.; $c = 0,9496$). Osazon, F. 79—81. Das Sinistrin A ist also wahrscheinlich ident. mit dem früher synthet. dargestellten Di-h-fructoseanhydrid u. mit dem von VOGEL u. PICTET (C. 1928. I. 1391) durch Depolymerisation von Inulin erhaltenen Difructoseanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1491—93. 5/6.)

OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und **Horst Elsner**, *Über die Natur des Inulins.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. schlagen für das von ihnen früher beschriebene *Fructoseanhydrid- $\langle 1,2 \rangle \langle 2,5 \rangle$* den Namen *Lävan* vor. Das Sinistrin A wäre danach als *Dilävan*, das Sinistrin B als *Tetralävan*, das Inulin als *Polylävan* zu bezeichnen. Vff. erörtern alsdann den Aufbau dieser Polyälavane, ohne jedoch zu einer Entscheidung zu kommen, ob dieselben als echte Polymere des Fructoseanhydrids oder als Assoziate aufzufassen sind. Sie stellen schließlich fest, daß das von Aschebestandteilen weitgehend befreite Inulin bei der Hydrolyse nicht nur Fructose, sondern auch *Glucose* liefert. Durch Spaltung des Triacetylulins mit Acetylbromid-Eg.-HBr konnte neben Tetracetyl-h-fructose α -Pentacetylglucose isoliert werden, ebenso bei der Spaltung mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 . Endlich führte der Vergleich der Red.-Werte der Hydrolysenprodd., die durch Spaltung des Inulins mit 0,05-n. H_2SO_4 erhalten wurden, einerseits nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL, andererseits nach BERTRAND zu der Auffassung, daß ca. 8% des resultierenden Zuckers aus Glucose besteht. Vff. sind daher der Ansicht, daß im Inulin auf je 12 Fructosereste ein Glucosrest enthalten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1493—1502. 5/6.)

OHLE.

Ichiro Sakurada, *Untersuchungen über die Allylcellulose.* (Ztschr. angew. Chem. 42. 549—50. 26/5. Tokyo-Komagomé, Inst. of Phys. and Chem. Res. — C. 1928. II. 1551.)

KRÜGER.

Tadashi Nakashima, *Über die Cellulosexanthogenessigsäure.* (Ztschr. angew.

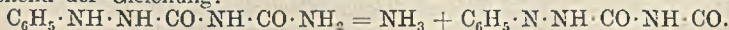
Chem. 42. 546—49. 26/5. Tokyo-Komagome, Inst. of Phys. and Chem. Res. — C. 1928. I. 2247.) KRÜGER.

J. Schtscherbakow, *Über die Gewinnung von rotem Blutlaugensalz aus gelbem Blutlaugensalz mittels Elektrolyse*. In Ergänzung der Arbeiten des Vfs. über die Anwendung der Hg-Kathode (vgl. C. 1929. I. 1429) für anod. Prozesse wurde die Elektrolyse von gelbem Blutlaugensalz genau untersucht. Die Elektrolyse verläuft ohne Schwierigkeiten, verglichen mit dem Diaphragmaverf., u. mit geringerer Stromausnutzung als mit der festen Kathode. Hierbei entstehen von Lauge u. gelbem Blutlaugensalz völlig freie Lsgg. des roten Blutlaugensalzes. Der anod. Prozeß unterscheidet sich in keiner Weise von der Elektrolyse mit harten Kathoden. Der kathod. Prozeß, in App. mit Tondiaphragma u. anliegender Hg-Kathode, erfordert höhere Spannungen als die Elektrolyse mit harter Kathode. Bei einer mittleren, für den Betrieb günstigen anod. Stromdichte von 1,5—2 Amp./qdm u. einer Elektrolyttemp. von 20—30° ändert eine Änderung der kathod. Stromdichte von 1—4 Amp./qdm die Stromausbeuten nicht merklich, ruft aber eine Erhöhung der Spannung des Bades von 4 auf 6 V hervor. Dies gilt für einen App., in dem die Zers. des Amalgams ebenfalls mittels Strom erfolgt. Allgemeiner Energieverbrauch: ca. 0,5 kW-Stde. für 1 kg rotes Blutlaugensalz in gesätt. Lsg. Fortsetzung der Elektrolyse nach Verschwinden des Gelbsalzes führt zur Bldg. saurer Salze. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 155—65.) SCHÖNFELD.

Ernst Terres und Heinrich Behrens, *Zur Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Harnstoffsynthese aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasser*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. 1921. III. 300), in der das ternäre System aus Ammoniak, Kohlensäure u. W. bis 60° untersucht wurde, werden Vers. bis 135° ausgeführt, wodurch die unter Lsgg. von Ammoniak u. Kohlensäure stabilen Bodenkörper ermittelt u. die Grundlagen der Harnstoffsynthese festgelegt werden. Es existieren fünf verschiedene Ammoniak-Kohlensäure-Verbb., bis zu 33° Ammoniumbicarbonat, ein Doppelsalz desselben mit Ammoniumcarbonat u. carbaminsaures Ammonium. Zwischen 33 u. 34° verschwindet das Feld des Ammoniumcarbonats u. das der Doppelverb.; es kann von einem pseudoternären Punkt mit vier Bodenkörpern unter ein u. derselben Lsg. gesprochen werden. Oberhalb 33° ist ein weiteres Doppelsalz zwischen Ammoniumbicarbonat u. carbaminsaurem Ammonium beständig, das bei 106° wieder verschwindet. Nur die Komponenten dieses letzten Doppelsalzes, deren Felder von 106° (F. des Ammoniumbicarbonats) direkt aneinander grenzen, sind in dem untersuchten Gebiet im Gleichgewicht mit den betreffenden Lsgg. stabil, oberhalb 135° gehen beide in Harnstoff über. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 139. 695—716. Dez. 1928. Braunschweig, Techn. Hochschule.) BERGMANN.

William John Howells, *Das binäre System Harnstoff-Ammoniumnitrat. Die molekulare Assoziation in jeder der Komponenten*. Die Gleichgewichtskurve des binären Systems Harnstoff-Ammoniumnitrat zeigt ein deutliches Eutektikum bei 44,7 u. 47% Harnstoff; eine Verb. der Komponenten konnte innerhalb des untersuchten Temp.-Intervalls nicht beobachtet werden. In verd. Lsgg. ist die molekulare Depression für 100 g Harnstoff annähernd 215; Ammoniumnitrat u. Acetamid sind in geschmolzenem Harnstoff stark assoziiert. Für verd. Lsgg. in geschmolzenem Ammoniumnitrat ist die molekulare Depression ca. 221 für 100 g Harnstoff. Lithiumnitrat u. W. verhalten sich annähernd n., Natriumnitrat u. Acetamid sind schwach assoziiert. Kaliumnitrat bewirkt eine unternormale Depression des Gefrierpunktes, beruhend auf der Bldg. von Mischkrystallen; Calciumnitrat ist schwach dissoziiert u. Ammoniumchlorid stark assoziiert. (Journ. chem. Soc., London 1929. 910—15. Mai. Quakers Yard, Municipal school.) TAUBE.

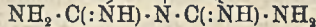
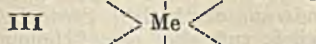
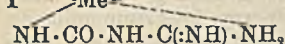
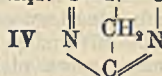
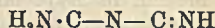
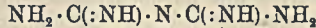
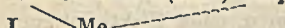
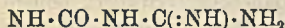
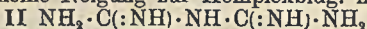
J. Bougault und J. Leboucq, *Wirkung der Wärme auf die Allophansäureamide*. Untersucht wurden das Anilid, *p*-Toluidid u. Phenylhydrazid der Allophansäure, dargestellt aus Allophansäurechlorid u. den Aminen, gereinigt durch Umfallen aus alkal. Lsg. u. Krystallisieren aus A. Das bisher unbekannte Phenylhydrazid besitzt F. 218°. — Auf 200—210° erhitzt, schm. das Anilid u. *p*-Toluidid, entwickeln NH₃ u. werden dann ganz oder teilweise wieder fest. Die Prodd. lassen sich mittels A. in einen l. u. unl. Anteil zerlegen. Ersterer ist Diphenyl- bzw. Di-*p*-kresylharnstoff; letzterer ist Cyanursäure. — Das Phenylhydrazid dagegen zerfällt in NH₃ u. *i*-Phenylurazol, F. 267°, entsprechend der Gleichung:



Das Phenylurazol wurde zum Vergleich aus Harnstoff u. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ dargestellt u. durch den *Dimethyläther*, F. 88—89°, gekennzeichnet. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1406—07. 27/5.)

LINDENBAUM.

K. H. Slotta und R. Tschesche, *Über Biguanide*. I. *Zur Konstitution der Schwermetallkomplexverbindungen des Biguanids*. In Analogie zu den Komplexverb. des Guanylharnstoffs (I) hatte TSCHUGAEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1975) für die Metallverb. des Biguanids (II) die entsprechende Konst. vermutet, während Vff. (C. 1929. I. 1681) schon beim N-Methyl-N-guanylharnstoff u. jetzt beim [*Methylguanyl*]-harnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3$, feststellten, daß diese infolge der substituierten Aminogruppe keine Neigung zur Komplexbldg. mehr zeigten.



Verss., aus Methylcarboxäthylecyanamid zum ms-Methylguanylharnstoff zu gelangen u. diesen auf die Fähigkeit zur Komplexbldg. zu untersuchen, führten zum *Methylcyanamid*, das sich sofort zum *Trimethylmelamin* polymerisierte. Wurde II in verschiedenen Stellungen substituiert u. die substituierten Deriv. auf die Bldg. von Metallverb. geprüft, ergab sich, daß bei Substitution in 1-, oder in 1- u. 2-Stellung u. weiter in 1- u. 5-Stellung die Fähigkeit zur Komplexbldg. gar nicht berührt wurde. Bei Substitution in 1-, 2- u. 3-Stellung dagegen wurde die Bldg. der Metallkomplexe vollständig verhindert, so daß Vff. für die Metallverb. die Formel III aufstellten, nach der das Metall in Stellung 3 den H ersetzt u. durch Nebenvalenzen mit den Iminogruppen verbunden ist. Um diese Konst. eindeutig zu beweisen, wurde die Rk.-Fähigkeit der 3-Stellung näher untersucht. Chloressigester reagierte dabei mit den endständigen NH_2 -Gruppen von II, lieferte aber außerdem eine Verb., in der der Ester unter HCl-Abspaltung an das mittlere N-Atom getreten war, die aber sofort unter gleichzeitiger H_2O -Abspaltung den Triazinring IV bildete. 1,1-Dimethylbiguanid lieferte mit dem Ester *1,1-Dimethylbiguanid-5-essigsäurehydrochlorid* u. den Triazinring in fast gleich großer Menge. Zur Darst. der Biguanide wurden die in 1-Stellung substituierten Deriv. durch Einlagerung von Aminen in Cyanguanidin, die 1- u. 5-substituierten Verb. durch Einlagerung in Dicyanamid gewonnen. Bei Äthylierung von Guanylalkylthioharnstoffen mit C_2H_5Br u. Behandlung der entstandenen S-Äthyl-deriv. mit Aminen ließen sich Verb. mit besetzter 1- u. 2-Stellung synthetisieren. Ein in den Stellungen 1, 2 u. 3 substituiertes Biguanid entstand aus symm. Triphenylguanidin u. Cyanamid.

Versuche. [*1-Methylguanyl*]-harnstoffsulfat, $C_6H_{10}O_6N_6S = [NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3]_2, H_2SO_4$. Aus Cyanharnstoff mit 33 $\frac{1}{2}$ ig. Methylaminlsg. durch Erhitzen in der Bombe auf 100°. Einengen der Lsg., Aufnehmen mit unversäuertem A. u. Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 lieferte neben polymerisiertem Cyanharnstoff Krystalle vom F. 228—230°. Ll. in W., unl. in A., bildet mit $CuSO_4$ -Lsg. keine Cu-Verb. — *Methylcarboxäthylecyanamid*, $C_5H_8O_2N_2 = NC \cdot N(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Na-Salz des Carboxäthylecyanamids mit $(CH_3)_2SO_4$. Kp. 100°. Wl. in h. u. kaum l. in k. W. Mit NH_3 unter Abspaltung des Carboxäthylrestes Bldg. von *Trimethylmelamin*, F. 115°. — *Saures 1,5-Dimethylbiguanidsulfat*, $C_4H_{13}O_4N_5S = CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3, H_2SO_4$. Aus Methylaminhydrochlorid u. Na-Dicyanamid bei 130°. Zers. bei 200°, ll. in W., unl. in A. — *Saures 1,5-Diallylbiguanidsulfat*, $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2, H_2SO_4$. Aus N-Dicyanamid u. Allylaminhydrochlorid. Zähle M., ll. in W. u. A., wl. in Aceton. — *Saures 1,1,5,5-Tetramethylbiguanidsulfat*, $C_6H_{17}O_4N_5S = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2, H_2SO_4$. Mit Cu-Dicyanamid u. Dimethylamin. Eisblumenartige Krystalle, Zers. bei 142° (nach Sintern bei 133—135°), in W. u. A. ll. — *N-Methyl-S-äthylguanylthioharnstoffhydrobromid*, $C_5H_{13}N_4BrS = CH_3 \cdot N \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2, HBr$. Aus N-Methylguanylthioharnstoff u. C_2H_5Br in A. Prismen, F. 173—175° (beginnende Zers.), ll. in A. u. W. — *1,2-Dimethylbiguanidhydrobromid*, $C_4H_{11}N_5Br = CH_3 \cdot NH \cdot C(:NCH_3) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2, HBr$. Aus vorigem mit Methylamin. Zers. bei 240—245°, ll. in W., wl. in A. u. kaum l. in Aceton. Mit $CuSO_4$ nur rotviolette Lsgg. — *1,1,2-Trimethylbiguanidhydrobromid*, $C_5H_{14}N_5Br = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2, HBr$. Aus vorvorigem mit Dimethylamin. F. 185—190°,

II. in W. u. A. — *1,2,3-Triphenylbiguanid* $C_{20}H_{19}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(:C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Aus symm. Triphenylguanidin u. Cyanamid in Ä. Prismen, Zers. bei 118—120°, swl. in W., wl. in Bzl., ll. in A. — *Saures symm. Trimethylguanidinsulfat*, $C_4H_{13}O_4N_3S$. Aus symm. Dimethylthioharnstoff durch Entschwefeln mit HgO in Ggw. von Methylamin. — Verss. zur Herst. von Methylidcyanamid aus Äg-Dicyanamid u. CH_3J nach MADELUNG u. KERN (C. 1922. III. 130) führten nur zu einem Polymeren des Methylidcyanamids vom F. 235—238°. *Biguanid* $C_2H_5N_5$ (II). Aus Cyanguanidin u. NH_4Cl nach SMOLKA u. FRIEDREICH (Monatsh. Chem. 10 [1889]. 86) über das Sulfat, das mit Na behandelt wurde. Lange Nadeln, Zers. bei 142°, in W. u. h. A. ll. — *Biguanid-5-essigsäurehydrochlorid* $C_4H_{10}O_2N_6Cl = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, HCl. Aus II mit Chloressigester. Prismen, Zers. bei 148°, ll. in W. u. A., kaum l. in Aceton. Mit $CuSO_4$ rote Cu-Verb. — *1,4-endo-Methylen-2-amino-6-imino-1,3,5-triazinhydrochlorid*, $C_4H_6N_5Cl$ (IV). Neben vorigem. Nadeln Zers. bei 215°, ll. in A., swl. in k. W. Keine Cu-Verb. — *1,1-Dimethylbiguanid-5-essigsäurehydrochlorid*, $C_6H_{14}O_2N_6Cl$. Aus dem Dimethylbiguanid mit Chloressigester. Derbe Prismen, Zers. bei 178—180°. Ll. in W., swl. in A., mit $CuSO_4$ rote Cu-Verb. — *1,4-endo-Methylen-2-[dimethylamino]-6-imino-1,3,5-triazinhydrochlorid*, $C_8H_{10}N_6Cl$. Neben vorigem. Sargeckelartige Krystalle vom F. 176°, swl. in W., wl. in A. u. Aceton. Keine Cu-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1390—98. 5/6. Breslau, Univ.) POETSCH.

K. H. Slotta und R. Tschesche, Über Biguanide. II. Die blutzuckersenkende Wirkung der Biguanide. (I. vgl. vorst. Ref.) Die pharmakolog. Unters. der beschriebenen Biguanide ergab eine stark blutzuckersenkende Wrkg. Dabei zeigte sich, daß zur Erhaltung dieser hypoglykäm. Eig. nur eine Aminogruppe im Mol. substituiert werden durfte, u. zwar lag das Maximum der Wirksamkeit beim Methylkörper. Die Wirksamkeit wurde durch Vergrößerung des Alkyls keineswegs gesteigert. In der Reihe der ungesätt. Alkyle u. der in 1-Stellung dialkylierten Verb. war ebenfalls das Anfangsglied der Reihe das wirksamste, während die Einführung arom. Reste keinen Vorteil brachte. Zur Darst. weiterer Biguanide wurde das durch Umsetzung von Guanylthioharnstoffcarbonat mit C_2H_5Br erhaltene *Guanyl-S-äthylthioharnstoffhydrobromid* mit Aminen behandelt; die erhaltenen Prodd. waren aber völlig wirkungslos.

Versuche. *1-Propylbiguanid-Sulfat*, $C_{10}H_{25}O_4N_{10}S = [C_3H_7 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$. Aus Propylamin u. Cyanguanidin über das *Propylbiguanidkupfer*. F. 193—196°, ll. in W., wl. in A. — *1-Isoamylbiguanid-Sulfat*, $C_{14}H_{35}O_4N_{10}S$. Mit Isoamylamin. F. 168—170°. — *1,1-Dimethylbiguanid-Hydrochlorid*. Mit Dimethylaminhydrochlorid. Derbe Prismen, F. 235°, ll. in W., wl. in A. — *Saures 1,1-Diäthylbiguanid-Sulfat*. Mit Diäthylaminhydrochlorid. Lange Nadeln, Zers. bei 202°. Ll. in W., wl. in A. — *1,1-Diallylbiguanid-Hydrochlorid*, $C_8H_{16}N_6Cl$. Mit Diallylaminhydrochlorid. Hygroskop. Krystalle, allmähliches Schmelzen von 100—110°, ll. in

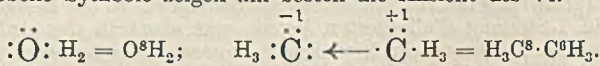
W. u. A., wl. in Aceton. — *N-Crotylphthalimid*, $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(:\text{NH}) \end{matrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2$.

CH:CH·CH₃. Aus Crotylbromid u. Phthalimidkalium bei 180°. Aus A. Nadeln, F. 76°, ll. in A., Ä. u. Lg. — *Crotylamin*. Aus vorigem mit Ba(OH)₂. — *1-Crotylbiguanid-Sulfat*, $C_{12}H_{25}O_4N_{10}S$. Mit Crotylaminhydrochlorid u. Cyanguanidin. F. 165—168°, ll. in W., wl. in Aceton. — *1-Isoamylenylbiguanid-Sulfat*, $C_{14}H_{32}O_4N_{10}S = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$. Mit Isoamylenylaminhydrochlorid. F. 153—154°, ll. in W., wl. in A. u. Aceton. — *1-Hexenylbiguanid-Sulfat*, $C_{16}H_{33}O_4N_{10}S = [CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$. Mit Hexenylaminhydrochlorid. Warzenförmige Krystalle oder Nadelbüschel, Zers. bei 226°. Ll. in h. W., l. in A. — *1-[p-Methoxyphenyl]-biguanid-Hydrochlorid*, $C_6H_4ON_6Cl$. Mit Anisidinhydrochlorid. Aus W. derbe Prismen, F. 235°, ll. in W., unl. in A. u. Aceton. — *Guanylthioharnstoff-Carbonat*, $[NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2 \cdot H_2CO_3$. Durch Behandeln von Cyanguanidin mit H₂S u. Sättigen des Rk.-Prod. mit CO₂. — *Guanyl-S-äthylthioharnstoff-Hydrobromid*, $C_4H_{11}N_4BrS$. Aus vorigem mit C₂H₅Br. Prismen, Zers. bei 166°, ll. in W. u. CH₃OH, l. in A., swl. in Aceton. — *1-[β-Oxyäthyl]-biguanid-Sulfat*, $C_5H_{21}O_6N_{10}S$. Aus β-Oxyäthylamin u. Guanyl-S-äthylthioharnstoffhydrobromid über das *1-Oxyäthylbiguanidkupfer*. Zers. bei 148°. — *Saures 1-[β-Mercaptoäthyl]-biguanid-Sulfat*, $C_4H_{13}O_4N_5S$. Mit β-Mercaptoäthylaminhydrochlorid über die Cu-Verb. Lanzettartige Krystalle, Zers. bei 201°, ll. in h. W., unl. in A. — *Äthylendibiguanid-Sulfat*, $C_6H_{18}O_4N_{10}S = NH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, H₂SO₄. Aus Guanyl-S-äthylthioharnstoffhydrobromid u. Äthylendiamin. Zers. bei

300°, II. in W., wl. in A. u. Aceton. — *Hexamethyldiamin-Hydrochlorid*. Aus Adipinsäure durch Überführen in *Adipinsäuredichlorid* mit Thionylchlorid u. Behandeln des Chlorids mit NH_3 . Das entstehende *Diamid* wird mit PCl_5 in das *Adipinsäurenitril* (Kp.₂₀ 180—182°) übergeführt u. dieses mit Na reduziert. Nadeln, F. 248°. — *Saures Hexamethyldibiguanid-Sulfat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_{10}\text{S}_2$. Aus vorigem u. Guanyl-S-äthylthioharnstoffhydrobromid über das Cu-Salz. Zers. bei 205—210° (nach Sintern bei 195°), II. in W., wl. in A. u. Aceton. — *Dekamethyldiamin-Hydrochlorid*. Aus Sebacinsäure über das Chlorid, Amid u. Nitril. — *Dekamethyldibiguanid-Sulfat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_{10}\text{S} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$. Aus vorigem mit Guanyl-S-äthylthioharnstoffhydrobromid über das Cu-Salz. Verfilzte Nadeln, F. 115° (Zers. bei 122°). Ll. in W., wl. in A. u. Aceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1398—1405. 5/6. Breslau, Univ.)

POETSCH.

Max Ullmann, *Bemerkungen zur elektronentheoretischen Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols*. Nach einem histor. Überblick über die bisher vorgeschlagenen Elektronensymbole organ. Verb. stellt sich Vf. auf den Standpunkt, daß nicht die Annahme zweier atomarer gemeinsamer Elektronen, sondern die Aufteilung der Moll. in in sich abgeschlossene, verschiedene Ladung tragende Teilsysteme eine gute Deutung der Tatsachen ermöglicht, wobei natürlich die Teilsysteme nicht unbedingt als Ionen zu denken sind. Trotz der neuen Vorstellungen der Wellenmechanik benutzt Vf. weiterhin eine Punktsymbolik, in der die Pfeile (wie in den bekannten Formeln von FRANK u. NELSON) die Richtung der Elektronenabgabe versinnbildlichen u. die H-Kerne in kleiner Schrift wiedergegeben sind, weil die H-Atome durchweg ihr Elektron an ein anderes Element abgeben u. mit letzterem ein geschlossenes Teilsystem bilden. Für W. u. Äthan angegebene Symbole zeigen am besten die Ansicht des Vf.



— Vf. geht weiterhin nochmals auf sein Benzolmodell ein (C. 1928. II. 754), wobei er die Einwände LÖWENS (C. 1929. I. 1925) zurückweist. Es erscheint Vf. richtiger, anzunehmen, daß Substituenten ihren Platz unter Erlangung eines stabilen Elektronenschemas wechseln können, als daß Ladungswechsel der einzelnen CH-Gruppen bei Substitution eintritt. Nach Ansicht des Vf. sollte Cyclohexan infolge der weniger hohen Ladungsgegensätze im Mol. eben sein. (Ztschr. Elektrochem. 35. 268—74. Mai. Berlin-Karlshorst.)

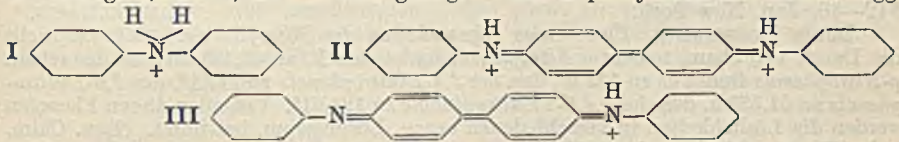
BERGMANN.

J. Böeseken und **A. A. Adler**, *Die Einwirkung von Acetylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Über diese Rk. finden sich in der Literatur widersprechende Angaben (VARET u. VIENNE, Compt. rend. Acad. Sciences 64 [1883]. 1375; PARONE, C. 1903. II. 662; COOK u. CHAMBERS, C. 1921. I. 901). Beim Einleiten von getrocknetem C_2H_2 in mit trockenem AlCl_3 versetztes Bzl. bei ca. 20° (Kühlung) reagierte je 1 Mol. Bzl. u. Acetylen; das mit W. zers. Rk.-Prod. bildete ein gelbliches, in allen Lösungsm. unl. Pulver der Zus. $(\text{CH})_n$. Beim Erhitzen im Kathodenvakuum dest. bei ca. 310° eine geringe Menge Styrol über. Dieses bildet aber nicht ein Zers.- oder Depolymerisationsprod. des Prod. $(\text{CH})_n$ u. tritt auch nicht als Zwischenprod. bei dessen Bldg. auf, denn bei Einw. von AlCl_3 auf Styrol in Bzl. tritt ein Prod. auf, das dem von BÖESEKEN u. BASTET (C. 1914. I. 647) aus Styrol u. Al-Amalgam u. von STAUDINGER (C. 1929. I. 1331) aus Styrol u. SnCl_4 erhaltenen Prod. ähnlich, vielleicht damit ident. ist. Wahrscheinlich sind die bei der Dest. des Prod. $(\text{CH})_n$ erhaltenen geringen Mengen Styrol in Micellen dieses Kondensationsprod. eingeschlossen gewesen. Nach Ansicht der Vff. bildet sich unter dem Einfluß des AlCl_3 aus C_2H_2 u. C_6H_6 eine sehr akt. Molekülverb. C_8H_8 („Protostyrol“), die sich zum größten Teil weiter in das sehr hochmolekulare Prod. $(\text{CH})_n$ polymerisiert, während geringe, in den Micellen von $(\text{CH})_n$ eingeschlossene Mengen von Protostyrol sich in Styrol umwandeln. Vers., Acetylen durch AlCl_3 in anderen Lösungsm. zu polymerisieren, waren erfolglos. Die dreifache Bindung des Acetylens polymerisiert sich also schwerer als die mit dem Benzolkern konjugierte Doppelbindung des Styrols. — Einw. von Acetylen auf Bzl. in Ggw. von Al-Amalgam lieferte bei unvollständiger Absorption des Acetylens ein bei 265—285° sd., stark fluoreszierendes Öl (vgl. COOK u. CHAMBERS), Styrol trat nicht auf. — Es wurde nun versucht, durch Anwendung des im Vergleich zum Bzl. weniger reaktionsfähigen Chlorbenzols l. Polymere von geringem Mol.-Gew. als das oben beschriebene Prod. $(\text{CH})_n$ zu isolieren. Beim Einleiten von C_2H_2 in Chlorbenzol +

$AlCl_3$ tritt Dunkelfärbung auf, es bildet sich aber kein festes Prod., es bleibt alles in Lsg. Nach Zers. mit W. u. Vertreiben des unveränderten Chlorbenzols erhält man eine halbste M., die im Exsiccator über Kautschuk u. Paraffin oberflächlich hart wird u. sich durch Entfernen der Oberfläche allmählich in ein trockenes Pulver der Zus. $(C_6H_7Cl)_n$ überführen läßt. Chlorstyrol tritt auch nicht in Spuren auf. Definierte Verb. ließen sich nicht isolieren, Dest. lieferte Polychlorstyrolfraktionen, die Bromwasser entfärbten, aber mit CrO_3 keine Chlorbenzoesäuren liefern. Hier ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Bldg. eines „Protochlorstyrols“. Vielmehr zeigte ein Vers. über Einw. von $AlCl_3$ auf *p*-Chlorstyrol, bei dem ein sehr ähnliches Prod. wie aus C_6H_5Cl , C_2H_2 u. $AlCl_3$ entstand, daß die Rk. höchstwahrscheinlich über Chlorstyrol selbst verläuft. — *p*-Aminobenzaldehyd. Man kocht 56 g Schwefelblumen $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 65 g NaOH in 480 cem W., setzt 60 g *p*-Nitrotoluol in 240 cem A. zu u. kocht weitere 2 Stdn. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 474—85. 15/4. Delft, Techn. Hochsch.) OST.

R. Lukeš und J. Fragner, Nitrierung von Bromanilinen in Schwefelsäure. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 294—301. Mai. — C. 1929. I. 1683.) POETSCH.

A. Thiel, Über Diphenylamin und Diphenylaminblau. Vf. bestimmt die Basenstärke des Diphenylamins durch Vergleich der Löslichkeit in reinem W. u. verd. Schwefelsäurelsg. von bekannter Säurestufe. Die Erhöhung der Löslichkeit in Säure (gegenüber der in W.) muß unter der Annahme, daß die Löslichkeit der undissoziierten Base sich nicht geändert hat, auf Rechnung der Bldg. von Diphenylammoniumkation gesetzt werden; es ergibt sich das Verhältnis $[AH^+]/[A]$ u. unter Berücksichtigung des Aussalzeffektes der Säure auf das undissoziierte Amin die Halbwertsstufe $pH_{1/2}$ in guter Konstanz zu 1,12. Die Basenstärke des Diphenylamins bei 15° beträgt $7,6 \cdot 10^{-14}$, ist also sehr gering. — Die Diphenylaminbest. in den Lsgg.

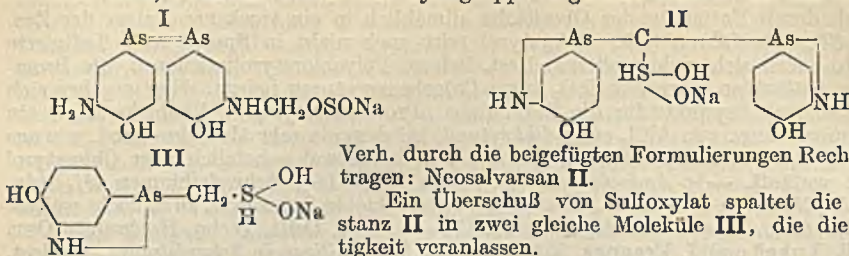


erfolgte colorimet. unter Benutzung der durch Oxydationsmittel bewirkten Blaufärbung. Als Oxydant diente Ferrisulfat in 50 vol.-%ig. H_2SO_4 , u. zwar bei 100° ; auf 1 Mol. Diphenylamin wurden 100—200 Moll. Eisensalz verwendet; doch ergibt auch Anwendung von 1000 Moll. einen konstanten Farbwert, der sich auch in Wochen bei Zimmertemp. nicht änderte. Zu vermeiden ist die Anwesenheit von HCl oder l. Chloriden. — Der blaue Farbstoff besitzt sein Absorptionsmaximum bei $587 m\mu$, die Kurve ist sehr flach. Der molare Extinktionskoeffizient ist beim Maximum nur $4,46 \cdot 10^{-3}$ qcm/Mmol., was das Vorliegen eines recht schwachen Farbstoffs erweist. — Die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs läßt sich — wenn man die Zeit in Min. zählt — durch die Gleichung $dx/dt = K \cdot [\text{Diphenylamin}] \cdot [\text{Ferrisalz}]^{0,8}$ wiedergeben. Die Oxydation vollzieht sich am Kation (I), das primär in II, durch partielle Hydrolyse weiter in III umgewandelt wird. (Ztschr. Elektrochem. 35. 274—78. Mai. Marburg, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

A. Leulier und Y. Dreyfuss, Über die Bromierung der 1,4-Aminophenylarsinsäure. Vf. haben *p*-Aminophenylarsinsäure nach dem Verf. von LEULIER u. Mitarbeitern (C. 1928. II. 1325 u. früher) bromiert u. je nach den Bedingungen ein Mono- oder Dibromderiv. oder 2,4,6-Tribromanilin mit vorzüglichen Ausbeuten erhalten. — Monobromderiv., $C_6H_4O_3NBrAs$. Lsg. von 3 g Atoxyl in 10 cem W. nach Zusatz von 3 cem 48% ig. HBr tropfenweise unter Schütteln mit 2 cem H_2O_2 von 100 Voll. versetzen, 24 Stdn. stehen lassen. Ausbeute an sofort reinem Prod. 2,8 g. Schwach rosafarbige Nadeln, nicht bis 255° schm., wl. in W. — Dibromderiv., $C_6H_2O_3NBr_2As$. Lsg. von 3 g Atoxyl in 25 cem H_2O_2 von 10 Voll. allmählich in 10 cem 92% ig. HBr eintragen, nach 24 Stdn. verd. Ausbeute an sofort reinem Prod. 3,05 g. — 2,4,6-Tribromanilin, $C_6H_3NBr_3$. Gemisch von 3 g Atoxyl, 10 g HBr u. 20 cem H_2O_2 von 10 Voll. mit 6 cem H_2O_2 von 50 Voll. versetzen. Ausbeute an sofort reinem Prod. 3,32 g. F. 119° (bloc). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1416—18. 27/5.) LINDENBAUM.

Bernard Salkin, Die Konstitution des Neosalvarsans. Vf. kommt aus folgenden Gründen zu dem Schluß, daß die bekannte Neosalvarsanformel I falsch ist: 1. Oxydiert man die Substanz mit Jod, so verbraucht das Arsenatom nur zwei Jodatome, um in den fünfwertigen Zustand überzugehen; nach der Formel wären aber vier verlangt, die beim Salvarsan in der Tat nötig sind. — 2. Wenn man Neosalvarsan mit HCl fällt,

bildet die Aminogruppe im Gegensatz zum Salvarsan kein Chlorhydrat. — 3. Man kann kaum einsehen, warum das Monosulfoxyolat, selbst ungiftig, zu einer stark tox. Substanz wird, wenn eine zweite Sulfoxyolatgruppe eingeführt wird. — Vf. will diesem



Verh. durch die beigefügten Formulierungen Rechnung tragen: Neosalvarsan II.

Ein Überschuß von Sulfoxyolat spaltet die Substanz II in zwei gleiche Moleküle III, die die Giftigkeit veranlassen.

Die Titration mit Jodlsg. in Stickstoffatmosphäre ermöglicht es, den Überschuß an Sulfoxyolat in einem Präparat zu bestimmen: a) Eine bestimmte Menge Neosalvarsan wird in saurer Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert. (Gesamtreduktionsvermögen.) b) Eine gleiche Menge wird gel., angesäuert, die freie Säure abfiltriert, das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. versetzt u. nach drei Minuten mit Thiosulfatlsg. zurücktitriert. (Freie red. Substanz.) c) In einer dritten Portion wird der Arsengeh. bestimmt u. daraus die zur Oxydation von As(III) zu As(V) nötige Jodmenge u. die theoret. entsprechende Sulfoxyolatmenge berechnet. $b + c - a =$ Gebundenes Sulfoxyolat (nach der Gleichung: $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O} + 4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_4 + \text{CH}_2\text{O} + 4\text{HJ}$). Gebundenes Sulfoxyolat — theoret. berechnetem Sulfoxyolat = Sulfoxyolatüberschuß. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 342—46. Jan. New York.)

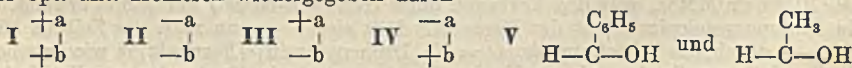
ZIMMERMANN.

Louis Desvergues, Über einige Eigenschaften der Nitrophenole. Vf. bespricht die Darst. von chem. reinem *o*-Nitrophenol, findet den F. zu 45,13°, den F. des reinen *p*-Nitrophenols findet er zu 113,6°, den des 2,4-Dinitrophenols zu 113,1°, den des 2,6-Dinitrophenols zu 61,53° u. den des 2,4,6-Trinitrophenols zu 121,61°. Von allen diesen Phenolen werden die Löslichkeiten in verschiedenen organ. Lösungsm. bestimmt. (Rev. Chim. ind. 36. 194—96. 224—26. 1927.)

BRAUNS.

Hermann Emde, Über Diastereomerie. I. Konfiguration des Ephedrins. Die

möglichen Stereoisomeren des Ephedrins $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) - \overset{\beta}{\text{C}}\text{H}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ sind von SPÄTH u. GÖRING (C. 1921. I. 241) synthetisiert worden; Vf. beschäftigt sich mit den stereochem. Beziehungen der Ephedrigruppe. Bezeichnet man das Drehungsvermögen des α -C-Atoms mit a , das des β -C-Atoms mit b , so sind die vier opt. akt. Isomeren wiedergegeben durch



Da naturgemäß der absolute Drehwert bei I u. II höher ist als bei III u. IV, gehört von den natürlich vorkommenden Isomeren (—)-Ephedrin ($[\text{M}]_D^{20} = -72^\circ$; diese Zahlen beziehen sich im theoret. Teil auf die Chlorhydrate) u. (+)-Pseudoephedrin ($[\text{M}]_D^{20} = +125$) (die bekanntlich diastereomer sind), letzteres zu I u. II, ersteres zu III u. IV. Ob Ephedrin III oder IV ist, hängt davon ab, ob $a > b$ oder $a < b$. Aus der Drehung $[\text{M}]_D^{20} = +33^\circ$ für Desoxyephedrin, die erheblich unter dem halben Wert des (+)-Pseudoephedrins liegt, folgt $a > b$. Also ist Ephedrin durch Schema IV wiedergegeben. — Es werden die Projektionsformeln der Isomeren angegeben, wobei die Konfigurationen V als rechtsdrehend angenommen werden, u. die Abstände von OH u. $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ diskutiert. Vf. nimmt an, daß die Gruppen im Ephedrin entfernt stehen, im Pseudoephedrin benachbart, weil nur ersteres ein Hydrat gibt, letzteres durch eine Art Betainbindung zwischen OH u. $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ daran verhindert ist.

Versuche. (—)-Ephedrinhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Aus dem natürlichen Chlorhydrat (MERCK) mit K_2CO_3 , Ausäthern u. Eindampfen. Bei jahrelangem Stehen krystallisieren farblose, ätherl. Krystalle, F. 39—40°, nebst einer Kohlensäureverb. vom F. 128°, unl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = -6,3^\circ$ (in Ä.), $= +11,2^\circ$ (in W.). — (+)-Pseudoephedrin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$. Aus dem Chlorhydrat mit NaOH. Aus Ä. oder Aceton F. 117,5°, $[\alpha]_D^{17} = +53^\circ$. Unl. in W., dagegen ist das Chlorhydrat des (—)-Ephedrins in W., Ä., CHCl_3 , Aceton viel leichter l. — (+)-1-Phenyl-2-methylaminpropan [(+)-Desoxyephedrin]. Durch katalyt. Red. von (+)-Brompseudoephedrinbromhydrat u. der

analogen Chlorverb. oder von (+)-Pseudoephedrin-O-schwefelsäureester in W. bei Ggw. von CH_3COONa u. Dest. mit W.-Dampf. *Chlorhydrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Glashelle Säulen aus A., F. 172°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 18^\circ$. — (+)-*Didesoxyephedrin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Neben Desoxyephedrin bei dessen Darst. Nicht flüchtig mit W.-Dampf. Bas. riechendes Öl, das zu weißen Nadeln erstarrt. F. 70°, $\text{Kp}_{0,0} 165^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +26,6^\circ$. *Chloroplatinat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$. Aus W. orangefarbene Drusen, F. 224—225° (Zers.). Die Base wirkt wie Apoephedrin peptisierend (vgl. drittnächstes Ref.). Ihre Anwesenheit in den bisher beschriebenen Präparaten von (+)-Desoxyephedrin dürfte der Grund zu anderen Drehwertsangaben sein. (Helv. chim. Acta 12. 365—76. 2/5. Basel, Pharmazeut. Anst. d. Univ.)

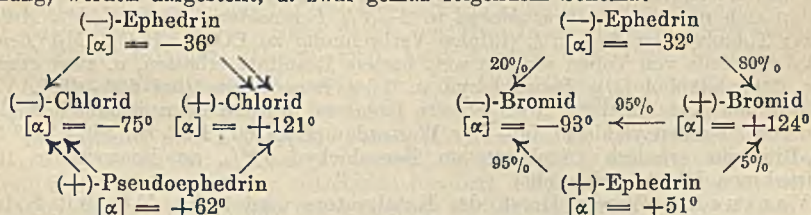
BERGMANN.

Hermann Emde, Über Diastereomerie. II. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Salzsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Umlagerung des (—)-Ephedrins in (+)-Pseudoephedrin (u. umgekehrt) mit HCl oder HBr besteht in partieller Racemisation (am α -C-Atom). Es wird festgestellt, daß sich das Gleichgewicht mit HBr viel langsamer einstellt als mit HCl u. daß die Säuren direkt an der Umlagerung beteiligt sind (nicht nur als Katalysatoren). Bei Anwendung von 38%_{ig.} HCl (statt der üblichen 25%_{ig.}) erhält man nämlich ein Gemisch von (+)- u. (—)-1-Phenyl-1-chlor-2-[methylamino]-propan.

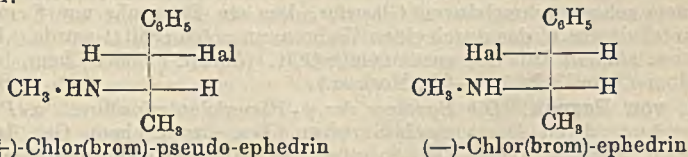
Versuche. (—)-Ephedrinbromhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Glasige Krystalle aus A., F. 204,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31,5^\circ$, in absol. A. bei Zimmertemp. 1:5 l. — (+)-Pseudoephedrinbromhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Durchsichtige Nadeln aus A., F. 179°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +39,7^\circ$ (gleichfalls in W.), in absol. A. bei Zimmertemp. 1:1 l. (Helv. chim. Acta 12. 377—84. 2/5.)

BERGMANN.

Hermann Emde, Über Diastereomerie. III. Chlor- und Bromephedrine. (II. vgl. vorst. Ref.) Die zwei verschiedenen Chlor- (bzw. Brom-)ephedrine (eines aus der (—)-Ephedrinreihe mit Links-, eines aus der (+)-Pseudoephedrinreihe mit Rechtsdrehung) werden dargestellt, u. zwar gemäß folgendem Schema:



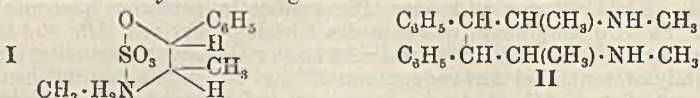
Bei der Hydrolyse, an der Mutarotation erkennbar, entsteht in allen Fällen ein Gemisch von (—)-Ephedrin u. (+)-Pseudoephedrin, letzteres stets überwiegend. Beide Basen liefern mit Thionylchlorid (+)-Chlorid, Ephedrin mit rauchender HCl (—)-Chlorid. Die Konfiguration der Halogenkörper ist (vgl. vorvorst. Ref.) durch folgende Formeln wiederzugeben:



Versuche. (+)-Chlorpseudoephedrinchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$. Aus (—)-Ephedrinchlorhydrat u. PCl_5 in Chlf. oder mit Thionylchlorid in Chlf. oder aus (+)-Pseudoephedrinchlorhydrat u. Thionylchlorid in Chlf. Aus A. durchsichtige Krystalle, F. 201°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +121^\circ$. Ll. in W. — (+)-Chlorpseudoephedrin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}$. Hellgelbes Öl. *Chloroplatinat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$. Aus dem Chlorhydrat mit PtCl_4 -Lsg. Orangrot, aus sd. W. F. 188° (Zers.). *Chloroaurat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_5\text{Au}$. Aus dem Chlorhydrat mit AuCl_3 -Lsg. Goldgelbe Nadeln aus alkoh. HCl. F. 128°, lichtempfindlich. — (—)-Chlorophedrinchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$. Aus (—)-Ephedrinchlorhydrat u. rauchender HCl bei 100° im Rohr; neben (+)-Chlorpseudoephedrinchlorhydrat aus (+)-Pseudoephedrinchlorhydrat u. PCl_5 in Chlf. Aus A. F. 197° (bei 199° Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -75,8^\circ$ (in W.). — (+)-Brompseudoephedrinbromhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$. Aus (—)-Ephedrinbromhydrat u. PBr_5 in Chlf. F. 174—175° (Zers.). — (—)-Bromephedrinbromhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$. Aus dem vorigen in Chlf. bei 60° in 20 Tagen im Rohr oder aus (+)-Pseudo-

ephedrinbromhydrat mit PBr_5 in Chlf. bei 0° . Glashelle Krystalle aus A. F. 175,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -93^\circ$. (Helv. chim. Acta 12. 384—99. 2/5.) BERGMANN.

Hermann Emde, Über Diastereomerie. IV. Sterische Umlagerung des Ephedrins mit Schwefelsäure. (III. vgl. vorst. Ref.) Aus (—)-Ephedrin u. (+)-Pseudoephedrin entsteht bei kurzer Einw. konz. H_2SO_4 das innere Salz (I) eines O-Schwefelsäureesters (F. 248—250°), der sich vom (+)-Pseudoephedrin konfigurativer ableitet, während es nicht gelang, das epimere (—)-Ephedrinderiv. darzustellen. Die Bldg. von I spricht für die in der I. Mitt. vertretene Ansicht, daß OH u. NHCH_3 im Pseudoephedrin benachbart sind. — Längere Einw. von konz. H_2SO_4 führt zu Apoe-phedrin, das als ein Gemisch von Substanzen erkannt wird u. nicht ident. ist mit dem gleichfalls mit HgCl_2 fallbaren (+)-Didesoxyephedrin. Für letzteres besitzt Formel II eines Dibenzylderiv. die größte Wahrscheinlichkeit.



Versuche. Darst. von Apoe-phedrin. Aus natürlichem (—)-Ephedrinchlorhydrat u. H_2SO_4 bei 15° während 5 Tagen. Nach Abstreifen von Methylamin, (+)-Pseudoephedrin u. (—)-Ephedrin mit W.-Dampf $\text{Kp.}_{0,7} 172^\circ$. Das Prod., ein bas. Harz, enthält im Gegensatz zu (+)-Didesoxyephedrin Sauerstoff (4,34%). (Helv. chim. Acta 12. 399—405. 2/5.) BERGMANN.

P. Schorigin, J. Kisber und E. Smoljankowa, Über die katalytische Herstellung von Benzaldehyd. WALTER (Journ. prakt. Chem. [2] 51 [1895]. 107) hat die Beobachtung gemacht, daß beim Überleiten eines Gemisches von Toluol u. Luft über h. V_2O_5 Benzaldehyd u. Benzoesäure entstehen. Vff. haben diese Rk. weiter verfolgt. Beim Überleiten von Toluol u. Luft über 33% V_2O_5 enthaltenden Bimstein bei 400° bildeten sich nur 4—5% Benzaldehyd u. 2—3% Benzoesäure, sowie 4—5% Anthrachinon; Toluolverlust 30—35% (infolge Verbrennung zu CO_2 u. H_2O). Mit Benzylalkohol an Stelle von Toluol wurden weit bessere Resultate erhalten, u. zwar ergaben 150 g Benzylalkohol 50 g Benzaldehyd u. 1,5 g Benzoesäure (bei $400\text{—}480^\circ$, V_2O_5 -Bimstein als Katalysator). Noch bessere Resultate wurden beim stündlichen Überleiten von 30 g Benzylchlorid, 50—80 g Wasserdampf u. 160 l Luft bei $360\text{—}380^\circ$ über V_2O_5 -Bimstein erhalten (Ausbeute an Benzaldehyd 74%, an Benzoesäure 10%; Anthrachinon bildete sich nicht).

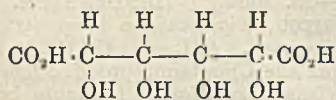
Versuche. Zwecks Herst. des Katalysators wird techn. V_2O_5 mit Soda u. KNO_3 geschmolzen, die Schmelze mit W. ausgelaugt u. die Vanadinsäure mit HCl gefällt; der Nd. wird mit W. vermischt u. erbsengroße Bimsteinstücke zugesetzt. Trocknen u. Glühen im Luftstrom, dann im O-Strom bei 450° ; die M. enthält 30—40% V_2O_5 . Zwecks Wiederbelebung wird die Kontaktmasse geglüht, mit etwas konz. HNO_3 angefeuchtet, getrocknet u. im Luft- u. O-Strom ausgeglüht. Die Apparatur bestand aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr, dem ein Eisenrohr von 8 cm Durchmesser als Mantel diente u. das durch einen Verbrennungssofen erhitzt wurde. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen zusammengestellt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 149—54. Moskau.) SCHÖNFELD.

A. von Beznák, Die Synthese der γ -Phenylglutaminsäure. α -Phenyl- β -chlorpropionsäure (deren Darst. nach SPIEGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14 [1881]. 235, empfohlen wird) wird in Lsg. in absol. A. mit Natriumäthylmalonat 18 Stdn. am Rückflußkühler gekocht u. das Kondensationsprod. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6$, ein in 57—60% Ausbeute erhaltenes, süßlich riechendes, dickflüssiges Öl ($\text{Kp.}_{15} 215^\circ$), mit A. extrahiert. Aus diesem wird durch Stehenlassen (15 Stdn. — 7°) mit Natriumäthylmalonat u. Äthylnitrit der γ -Phenyl- α -oximinoglutarsäureäthylester erhalten; aus der durch Hydrolyse erhaltenen γ -Phenyl- α -oximinoglutarsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (Nadeln aus Ä., F. 143,5°) wird mit Na-Amalgam γ -Phenylglutaminsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, rhomb. Krystalle, F. 185° unter Zers., wl. in W., erhalten. Aus dieser Säure wurden dargestellt: γ -Phenolpyrrolidincarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, F. 198° , durch Kochen der wss. Lsg. im Vakuum, sowie das Benzoylderiv. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, lange Nadeln, F. $173\text{—}175^\circ$. — Dosen von 0,5 g γ -Phenylglutaminsäure pro kg Körpergewicht subcutan gegeben sind bei Hunden u. Kaninchen tödlich, während von der β -Phenylglutaminsäure mindestens die 3-fache Menge schadlos gegeben werden kann. (Biochem. Ztschr. 205. 414—19. 13/2. Debreczen, Univ.) HESSE.

Swigel Posternak und Théodore Posternak, *Über die Konfiguration des inaktiven Inosits*. Für den inakt. Inosit kommen theoret. 7 symm. stereoisomere Formen in Frage, welche man nach MAQUENNE wie folgt wiedergeben kann: $\frac{123456}{0}$, $\frac{12345}{6}$,

$\frac{1234}{56}$, $\frac{1235}{46}$, $\frac{1245}{36}$, $\frac{123}{456}$, $\frac{135}{246}$. Die Existenz des linksdrehenden Tetraphosphats (vgl. C. 1928. I. 2265) u. des ebenfalls linksdrehenden, neuerdings dargestellten Diphosphats schließt Formel $\frac{123456}{0}$, u. die Inaktivität des Monophosphats (vgl. ANDERSON, Journ.

biol. Chemistry 18 [1914]. 44) schließt Formel $\frac{1234}{56}$ aus. Vff. haben jetzt den Ring oxydativ geöffnet. Ein Gemisch von Mono- u. Diphosphat lieferte mit rauchender HNO₃ ein Weinsäuremonophosphat u. dieses durch Hydrolyse *rac.* u. *Mesoweinsäure*, welche letztere Formel $\frac{136}{246}$ ausschließt. Mit alkal. KMnO₄ (2,15 O pro Mol. bei 0°) lieferte freier Inosit ein Gemisch von Dicarbonsäuren, u. zwar fanden sich ca. 6% als Oxal- u. Weinsäure, fast 30% als komplexes Gemisch von Trioxyglutar- u. Tetraoxyadipin-



säuren, aus welchem 2—3% *Alloschleimsäure* [Tafeln aus W., F. 176° (Zers.)] isoliert werden konnten. Da diese nebenstehende Konfiguration besitzt, so muß dem inakt. Inosit Formel $\frac{12345}{6}$

zugeschrieben werden. Im Monophosphat befindet sich das Phosphoryl am C₃ oder C₆, im Diphosphat das 2. Phosphoryl in o oder p zum ersten. Die Alloschleimsäure bildet sich durch Öffnung des Ringes zwischen C₅ u. C₆ oder C₁ u. C₆. Der Ring wird aber wohl auch an anderen Stellen geöffnet unter Bldg. von Taloschleimsäure, Zuckersäure u. weiter Trioxyglutarsäuren. — Im Getreidekorn unterliegt der Inosit während der Keimung einer Decyclisierung. Das Hexaphosphat verliert einen großen Teil der H₃PO₄, u. die niederen Phosphate wandeln sich durch Ringöffnung in andere Verb. um. Das Inosit erscheint somit als Kohlenhydrat-Reservesubstanz. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1296—98. 13/5.) LB.

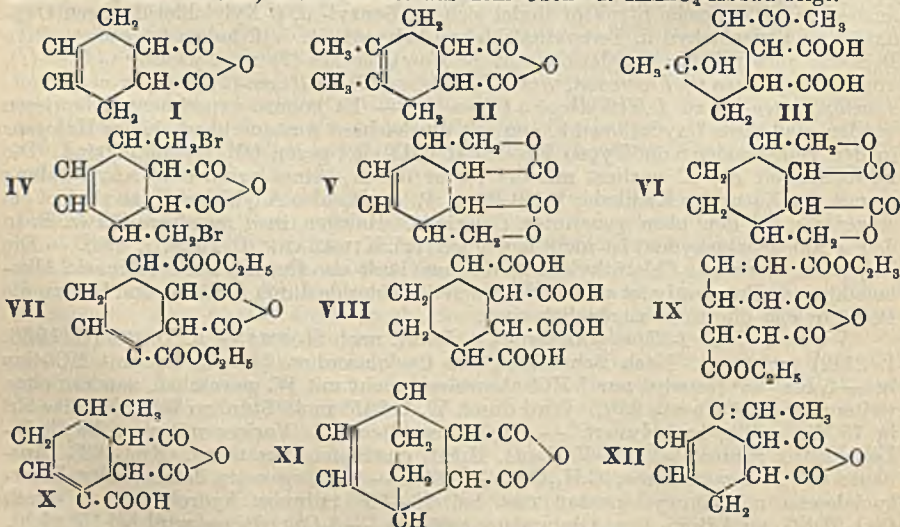
E. Venus-Danilowa, *Isomerisation des Dicyclohexylacetaldehyds* zum Keton. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 53—70. — C. 1928. II. 2354.) SCHÖNFELD.

Ch. Courtot und J. Pierron, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydation der organischen Halogenide*. COURTOT u. KROLIKOWSKI (C. 1926. I. 2698) fanden, daß α-Chlorindan durch CrO₃-H₂SO₄ direkt zu α-Indanon oxydiert wird. Der Funfring ist nicht die Ursache, da Chlorcyclopentan unter gleichen Bedingungen kein Cyclopentanon liefert. Als wesentlicher Faktor ist vielmehr die Stellung des Cl in α zu einer Doppelbindung anzusehen. Die gleiche Struktur findet sich im Benzyl- u. p-Xylylchlorid, deren Oxydation zu Benzaldehyd u. Terephthalaldehyd bekannt ist. Vff. haben folgende weitere Beispiele verwirklicht: Oxydation von 1-Chlorcyclohexen-(2) zu Cyclohexen-(2)-on-(1), von 9-Chlorfluoren zu Fluorenon, von 4-Chlorhexen-(2) zu Hexen-(2)-on-(4), von 5-Chlor-4-methylhepten-(3) zu 4-Methylhepten-(3)-on-(5). — Es konnte experimentell bewiesen werden, daß diese Oxydationsrkk. eng mit der leichten Austauschbarkeit des Halogens in den Halogeniden vom Typus RR'C:CH·CHX·R' gegen OH verknüpft sind. Die Beweglichkeit des X variiert mit der Natur des X, seiner prim. oder sek. Bindung u. mit der Natur der Radikale; bei R,R' u. R'' = H, also Allylchlorid, ist sie viel geringer als bei den oben genannten Chloriden. Halogen in α zu einem CO (z. B. in den α-Halogenaldehyden) ist nicht beweglich (vgl. KIRRMANN, C. 1928. I. 898). — Die Oxydation der sek. α-Chloräthylene zu Ketonen läuft also theoret. auf die der sek. Alkohole hinaus. Präparativ ist sie wertvoll, weil die Chloride durch Addition von HCl an die Polyäthylene oft leicht zugänglich sind.

Versuche. 1-Chlorcyclohexen-(2). Darst. nach HOFMANN u. DAMM (C. 1926. I. 2342) verbessert. Nach Behandlung des Cyclohexadiens-(1,3) in Eg. mit HCl-Gas bei —5 bis —8° (es wird nur 1 HCl absorbiert) nicht mit W. gewaschen, sondern ohne weiteres dest. Ausbeute 93%. Wird durch W. bei 15° in 48 Stdn. zu 95%, bei 60—65° in 75 Min. völlig hydrolysiert. — Cyclohexen-(2)-on-(1). Voriges mit wss. Na₂Cr₂O₇-Lsg. kräftig rühren, bei 60—65° konz. H₂SO₄ eintropfen, ausäthern. Kp₁₄ 63°. Ausbeute 60%. Semicarbazon, C₇H₁₁ON₃, F. 161°. — Im Gegensatz dazu werden Chlorcyclohexan u. Chlorcyclopentan erst bei 90—95° teilweise hydrolysiert u. durch CrO₃-H₂SO₄ zu Adipin- bzw. Glutarsäure oxydiert. — 9-Chlorfluoren wird bei 15° nicht, bei 95—97° in 1 Stde. völlig hydrolysiert u. bei derselben Temp. zu Fluorenon oxydiert.

— 4-Chlorhexen-(2). Durch Sättigen von Hexen-(2)-ol-(4) (REIF, Diss. Lyon 1907) mit HCl bei 0°. Kp.₁₁₀ 65—67°. Wird bei 15° in 48 Stdn. zu 81%, bei 40° in 90 Min. völlig hydrolysiert. — Hexen-(2)-on-(4), C₆H₁₀O. Oxydation bei 40°. Ausbeute 55%. Kp. 137—140°, D.¹⁴ 0,8838, n_D¹⁴ = 1,4380, EM_D = -0,34. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₄O₄N₂, F. 100—101°. Hydrierung des Ketons (+ Pt) ergab Hexanon-(3), Kp. 122 bis 124°; Semicarbazon, F. 112°. — 5-Chlor-4-methylhepten-(3). Durch Sättigen von 4-Methylhepten-(3)-ol-(5) (BJELOUSS, Diss. Nancy 1911) mit HCl bei 0°. Kp.₅₃ 75—78°. Wird bei 15° in 48 Stdn. zu 93%, bei 45—50° in 75 Min. zu 90% hydrolysiert. — 4-Methylhepten-(3)-on-(5), C₈H₁₄O. Oxydation bei 45—50°. Kp.₇₀ 96—98°, Kp.₇₅ 170—172°, D.¹⁵ 0,8773, n_D¹⁵ = 1,4510, EM_D = -0,03. Semicarbazon, C₈H₁₇ON₃, F. 167°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₈O₄N₄, ziegelrote Krystalle, F. 147°. Ausbeute an Keton geringer wie sonst, weil sich nebenbei 4-Methylheptadien-(3,5) (Kp. 131 bis 132°) bildet. Dieses u. voriges Keton geben mit CH₃MgJ keine Gasentw. bei Raumtemp., scheinen also kein Enol zu enthalten. — Bemerkenswert ist noch, daß die Doppelbindungen in diesen ungesätt. Chloriden durch CrO₃-H₂SO₄ nicht angegriffen werden, woraus man schließen darf, daß die Gruppe CH(OH) unter den gewählten Bedingungen oxydabler ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 286—93. März.) LINDENBAUM.

Ernest Harold Farmer und Frank Louis Warren, *Eigenschaften konjugierter Verbindungen*. VII. Die additive Bildung von Cyclohexenen. (VI. vgl. C. 1929. I. 2171.) Die von DIELS u. ALDER (C. 1928. I. 1186) für alle Umsetzungsprodd. offener u. cycl. Butadiene mit Maleinsäureanhydrid angegebene Grundformel I konnte bestätigt werden; die Oxydation von I liefert β,β'-Dicarboxydipinsäure, wodurch die Lage der Doppelbindung festgelegt ist. β,γ-Dimethylbutadien gibt Verb. II, welche durch Ozon zur Ketosäure CH₃·CO·CH₂·CH(COOH)·CH(COOH)·CH₂·CO·CH₃ bzw. ihrem cycl. Isomeren III abgebaut wird. α,ζ-Dibrom-Δ^{βδ}-hexadien gibt mit Maleinsäureanhydrid erhitzt ein Deriv. der Formel IV, von dem sich ein Dilacton V u. ein gesätt. Lacton VI ableiten; letztere Verb. konnte nicht zur Hexahydroprehnitsäure (VIII) oxydiert werden. Schleimsäureäthylester reagiert mit Maleinanhydrid unter Bldg. einer Verb., deren außerordentlich leichte Oxydierbarkeit zu Oxalsäure für VII spricht. Im Gegensatz hierzu läßt sich die Substanz durch Red. u. Verseifung in eine beständige vierbas. Säure überführen, welche mit Acetylchlorid ein destillierbares Dianhydrid liefert; für den Ester fällt die DICKMANNsche Rk. mit Na negativ aus. Obwohl die Eigg. nicht eindeutig für VIII sprechen, schließen sie die Möglichkeit IX aus. Dem Rk.-Prod. des Maleinanhydrids mit Sorbinsäure kommt vermutlich Formel X zu. Das Additionsprod. an Cyclohexadien ist nach XI zu formulieren, da durch Oxydation die Säure VIII entsteht. Die Addition an ROMBURGHs trans-Hexatrien führt zu XII, dessen Konst aus dem Ozon- u. KMnO₄-Abbau folgt.



Versuche. Aus β,γ-Dimethylbutadien u. Maleinanhydrid 4,5-Dimethyl-cis-

Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, $C_{10}H_{12}O_3$ (II), aus PAe. F. 78°; mit W. erhitzt entsteht 4,5-Dimethyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, aus verd. A. F. 180 bis 192° (?). — Der Ozonabbau führt zu 3-Acetyl-4-methylcyclopentan-4-ol-1,2-dicarbon-säure, $C_{10}H_{14}O_6$ (III), aus wenig W. F. 186°. α,ζ -Dibrom- $\Delta^{\beta,\delta}$ -hexadien reagiert mit Maleinanhydrid bei 100° zu 3,6-Dibrommethyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$ (IV), aus PAe. F. 98°; aus der alkal. Lsg. das Dilacton, $C_{10}H_{10}O_4$ (V), aus W. F. 159—163°, u. hieraus durch katalyt. Red. 3,6-Dioxyethylhexahydrophthalsäurelacton, $C_{10}H_{12}O_4$ (VI), aus verd. A. F. 119—120°. Aus trans-trans-Schleimsäure-äthylester u. Maleinanhydrid bei 100° 3,6-Dicarboäthoxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, $C_{14}H_{18}O_7$ (VII), aus Chlf. F. 185—188°. Die katalyt. Hydrierung des Esters mit nachfolgender Verseifung liefert 3,6-Dicarboxyhexahydrophthalsäure (Hexahydro-prehnitsäure), $C_{10}H_{12}O_8, H_2O$ (VIII), aus W., F. ca. 168°; Tetraäthylester, $C_{18}H_{28}O_8$, Kp.₁₅ 238°; Dianhydrid, $C_{10}H_8O_6$, F. 223—225°. Aus Maleinanhydrid u. Sorbinsäure in Bzl. bei 100° 6-Carboxy-3-methyl-cis- Δ^5 -tetrahydrophthalsäure, $C_{10}H_{12}O_6$ (X), F. 194°. Die katalyt. Red. gibt 6-Carboxy-3-methyl-cis-tetrahydrophthalsäure, $C_{10}H_{16}O_7$ (aus W. mit 1 H₂O, F. 194—196°), trans-Hexatrien reagiert mit Maleinanhydrid in benzol. Lsg. bei Zimmertemp. zu 3-Äthyliden-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, $C_{10}H_{10}O_3$, aus PAe. F. 51,5°, Kp.₆ 148°; mit Anilin eine Anilsäure, $C_{16}H_{17}O_3N$, F. 174°. Verseift entsteht 3-Äthyliden-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, aus W., F. 164—166°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 897—909. Mai. London, Imp. Coll.) TAUBE.

L. Ruzicka, H. W. Huysler, M. Pfeiffer und C. F. Seidel, *Höhere Terpen-verbindingen*. XXXVIII. *Zur Kenntnis der Amyrine und des Lupeols*. (XXXVII. vgl. C. 1929. I. 2757.) Da die beiden Triterpenalkohole α - u. β -Amyrin weder Br anlagern noch $KMnO_4$ entfärben, nahm man bisher an, daß sie gesätt. u. somit hexacycl. Verb. seien. Da man jedoch neuerdings mehrfach auf Verb. gestoßen ist, die gegen $KMnO_4$ fast gesätt. sind u. trotzdem eine reaktionsfähige Doppelbindung enthalten, haben Vff. die Amyrine noch nach anderen Verff. geprüft u. folgendes festgestellt: 1. Die Amyrine lassen sich nicht hydrieren, selbst nicht bei 280° u. 80 at Druck, woraus gleichzeitig ihre große Beständigkeit folgt, da sie unverändert zurückgewonnen werden. — 2. Beide Amyrine geben mit Ozon in CCl_4 Prodd. der Zus. $C_{30}H_{50}O \cdot O_{15}$, welche jahrelang beständig sind. Ob es sich um Ozonide der unveränderten Alkohole handelt, bleibt dahingestellt. Jedenfalls darf man erfahrungsgemäß aus der Zahl der angelagerten O_3 -Moll. keinen Rückschluß auf die Zahl der Doppelbindungen ziehen. — 3. Im Gegensatz dazu nehmen die Amyrine aus Benzopersäure in Chlf. nur ca. 0,4 O auf. Ebenso verhält sich die zum Vergleich untersuchte gesätt. Tetrahydroabietinsäure (diese vgl. C. 1922. III. 363), während Abietin- u. Dextropimarsäure 2 O verbrauchen (vgl. XXXI. Mitt.). — 4. Es wurden die Mol.-Refr. der nach VESTERBERG u. WESTERLIND (C. 1922. III. 1007) dargestellten Amyrilene, $C_{30}H_{48}$, bestimmt, weil die Amyrine zu hoch schm., u. zwar wurden nicht die umkristallisierten, noch oberhalb 100° schm. Verb. benutzt, sondern die durch Hochvakuumdest. über Na analysenrein erhaltenen Isomergemische, welche bei ca. 38° genügend fl. sind. In beiden Fällen weisen die Mol.-Refr. auf 3-fach ungesätt. u. demnach tetracycl. Verb. hin. Danach sollten die Amyrine tetracycl., 2-fach ungesätt. Alkohole sein. Trotzdem lassen Vff. die Frage noch offen, ob wirklich 2 oder vielleicht nur 1 Doppelbindung anwesend ist. — 5. Für die ungesätt. Natur der Amyrine spricht auch die Gelbfärbung, welche sie mit Tetranitromethan in Chlf. geben. Näheres über die Zuverlässigkeit dieser Rk. vgl. Original. — Ob die Amyrine nun 1 oder 2 Doppelbindungen enthalten, diese sind jedenfalls reaktionsträger als die schwerer reagierende der 2 Doppelbindungen der Abietin- u. Dextropimarsäure (Zusammenstellung im Original). — Anschließend wurde die Hydrierung des mit den Amyrinen isomeren Lupeols untersucht, welches ebenfalls mit $C(NO_2)_4$ Gelbfärbung gibt. Es nimmt leicht 2 H auf, u. das Dihydrolupeol gibt die Farbrk. nicht mehr. Lupeol ist also vielleicht eine pentacycl., einfach ungesätt. Verb. — Einen weiteren Einblick in die Konst. der Amyrine ergab ihre trockene Dest. u. Dehydrierung, welche mit einem Gemisch beider Isomeren ausgeführt wurden. Bei der trockenen Dest. wurde ein KW-stoffgemisch erhalten, dessen Hauptanteil etwa die Zus. $C_{15}H_{20}$ besitzt, vielleicht aber auch weniger C-Atome enthält u. bei der Dehydrierung mit S oder besser Se einen Naphthalin-KW-stoff $C_{13}H_{14}$ lieferte, der mit besserer Ausbeute durch Dehydrierung des Amyringemisches selbst erhalten wurde. Daß ein Naphthalin-KW-stoff vorliegt, geht sicher aus den Exaltationen der Mol.-Refr. hervor. Oxydation desselben ergab eine Naphthalin-tricarbonsäure, deren Ester gut kristallisieren. Der KW-stoff ist also ein Trimethyl-

naphthalin. Er wurde auch aus Gypsogenin u. anderen Sapogeninen erhalten (spätere Mitt.).

Versuche. Darst. von α - u. β -Amyrin im wesentlichen nach VESTERBERG u. WESTERLIND (l. c.). Aus dem Benzoatgemisch ist das β -Benzoat, F. 230°, leicht rein zu erhalten, sehr schwierig dagegen das α -Benzoat. Eine Lg.-Lsg. des unter 195° schm. Rohbenzoats schied bei monatelangem Stehen derbe Krystalle ab, welche dann zum Impfen benutzt wurden. F. 192°, $[\alpha]_D = +87,3^\circ$ in Bzl. α -Amyrin, aus A., F. 176 bis 177°, $[\alpha]_D = +93,3^\circ$ in Bzl. β -Amyrin, aus A., F. 194—195°, $[\alpha]_D = +99^\circ$ in Bzl. — α - u. β -Amyrinozolid, $C_{30}H_{50}O \cdot O_{15}$, farblose, sandige Pulver, Zers. bei ca. 100°. Zers. mit W. lieferte nur saure Spaltprod.: (spätere Mitt.). — β -Amyrinen, $C_{30}H_{48}$, zähe, fast glasige M., Kp._{0,1} 235°, D.₄³⁸ 0,9811, $n_D^{38} = 1,5410$, $M_D = 130,8$ (ber. 130,5 für $\overline{13}$). — α -Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, Kp._{0,1} 235°, D.₄³⁸ 0,9857, $n_D^{38} = 1,5420$, $M_D = 130,3$. — Trockene Dest. des Amyrins durch Erhitzen im Metallbad auf 440—460° im CO₂-Strom, Destillat nach Entfernung von W. über Na dest. Hauptfraktion, $C_{15}H_{26}$ (?), zeigte Kp.₁₅ 115 bis 125°, D.₄¹⁵ 0,924, $n_D^{15} = 1,500$. Dehydrierung der Fraktionen 75—160° (15 mm) mit Se nach DIELS u. KARSTENS (C. 1928. I. 794) ergab ein Prod. von Kp.₁₅ 130—170°, aus welchem das unten beschriebene Pikrat u. Styphnat abgeschieden wurden. — Dehydrierung des Amyrins mit Se bei 320—340°, wobei für Abdest. der gebildeten flüchtigen Prodd. zu sorgen ist. Fraktion 140—160° (35 mm) lieferte das meiste Pikrat. Ausbeute jedoch sehr gering. — Trimethylnaphthalin-pikrat, $C_{15}H_{17}O_7N_3$, hellorangerote Nadelchen aus A., F. 127—128°. — Styphnat, $C_{19}H_{17}O_8N_3$, hellere Krystalle, F. 153 bis 154°. — Trimethylnaphthalin, $C_{13}H_{14}$. Aus dem Pikrat mit w. NaOH, über Na dest. Kp.₁₆ 147—149°, D.₄¹⁵ 1,0095, $n_D^{15} = 1,6093$, $M_D = 58,32$ (ber. 55,50 für $\overline{15}$), $E_{M_D} = 2,82$, $E_{S_D} = 1,66$. — Naphthalintricarbonsäure. Durch 10-tägiges Röhren des vorigen mit alk. K₂FeCy₆. Die rohe Säure läßt sich schwer umkrystallisieren. Liefert über das Ag-Salz den Trimethylester, $C_{10}H_{14}O_6$, aus CH₃OH, F. 153—154°, mit sd. 10%_{ig}. alkoh. H₂SO₄ (3 Tage) den Triäthylester, aus A., F. 80—81°. — Dihydrolupeol, $C_{10}H_{22}O$. Durch Hydrieren von Lupeol (aus A., F. 210—211°) in Eg. (+ PtO₂) bei 60—70°. Aus A., F. 201—202°, $[\alpha]_D = -17,5^\circ$ in Chlf. — Cholatrisäureäthylester, $C_{26}H_{38}O_2$. Die Säure wurde durch Erhitzen u. Dest. der Cholsäure dargestellt u. mit sd. alkoh. H₂SO₄ verestert. Dickes Öl, Kp._{0,1} 225—227°, D.₄¹⁸ 1,03, $n_D^{18} = 1,5355$, $M_D = 114,2$ (ber. 113,72 für $\overline{15}$). Die Mol.-Refr. ist also n. für eine tetracycl. Verb. (LIEBIGS Ann. 471. 21—39. 17/6.)

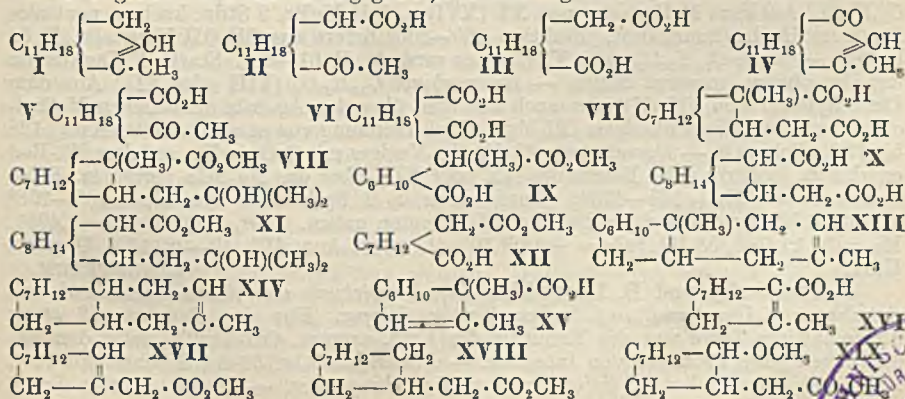
LINDENBAUM.

L. Ruzicka und J. A. van Melsen, *Höhere Terpenverbindungen*. XXXIX. Zur Kenntnis des Cedrens. (XXXVIII. vgl. vorst. Ref.) Die bisherigen Unters. über das tricycl. Sesquiterpen Cedren, $C_{15}H_{24}$, werden besprochen. Eine neuere Arbeit vgl. DEUSSEN (C. 1928. I. 337). Die Annahme dieses Autors, daß die bei der Oxydation des Cedrens mit MnO₂ u. H₂SO₄ erhaltene o-Phthalsäure durch CO₂-Abspaltung aus Trimellitsäure entstanden sei, ist unerlaubt, weil nach Ruzicka u. RUDOLPH (C. 1928. I. 689) letztere bei dieser Behandlung keine o-Phthalsäure liefert. Die Unters. der Vff. haben ergeben, daß weder die von DEUSSEN noch die von SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 2558) für Cedren aufgestellte Formel richtig ist. — Zunächst wurde versucht, eine 2. Doppelbindung in das Cedren einzuführen. Dieses wurde mit Br in A. in das Bromid übergeführt u. nach Zusatz von KOH gekocht. Teilweise wurde tricycl. Sesquiterpen regeneriert. Das Hauptprod. (Kp.₁₂ 155—160°) war anscheinend ein Gemisch von Bromcedren u. Oxyisocedren (mit anders gelagerter Doppelbindung), welches nach Red. mit Na u. A. eine dem Br-Geh. entsprechende Menge Cedren zurücklieferte. — Cyclisierungsverss. mit der Cedrendicarbonsäure u. einige andere Verss. (vgl. Versuchsteil) waren erfolglos.

Brauchbare Resultate wurden vom Cedron, $C_{15}H_{22}O$, aus erhalten. Im Gegensatz zu SEMMLER u. HOFFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 3525) nehmen Vff. an, daß dasselbe durch Oxydation einer der Doppelbindung benachbarten CH₂-Gruppe entsteht. Sie lösen Cedren nach Formel I auf. Dann erhalten Cedrenketosäure, Cedrendicarbonsäure u. Cedron die Formeln II, III u. IV. Ozonisierung von rohem IV führte zur Ketosäure V, Norcedrenketosäure genannt. Diese lieferte bei weiterer Oxydation die Norcedrendicarbonsäure genannte Säure VI. — Folgende Umsetzungen sprechen dafür, daß in III die beiden CO₂H gleichartig, in VI ungleichartig gebunden sind: 1. III liefert mit alkoh. H₂SO₄ leicht einen Diester, der durch sd. 0,1-n. alkoh. Lauge leicht völlig verseift wird, VI unter gleichen Bedingungen nur einen Monoester. 2. Der über das Ag-Salz erhaltliche Diester von VI wird durch dieselbe Lauge nur halb verseift. 3. III liefert leicht ein Di-, VI nur ein Monobromderiv. 4. Der Diester von III reagiert

mit CH_3MgJ mit beiden Estergruppen unter Bldg. eines *Glykols*, der von VI nur mit 1 Gruppe unter Bldg. eines *Estercarbinols*, dessen Estergruppe wieder sehr schwer verseift wird. — Da aus den weiteren Unters. folgt, daß der die Doppelbindung enthaltende Ring in I höchstens 6-gliedrig sein kann, so kämen für VI 4 weiter aufgelöste Formeltypen in Betracht (vgl. Original), von denen aber auf Grund der Oxydation des oben erwähnten Estercarbinols 2 ausgeschlossen werden konnten. In den verbleibenden Formeln VII u. X ist das ringständige CO_2H als das reaktionsträgere anzusehen. Das Estercarbinol erhält also Formel VIII oder XI. Dessen Oxydation führte zu einem sauren, stark OCH_3 -haltigen Prod., welches über das Ag-Salz in den *Dimethylester einer Dicarbonsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ übergeführt wurde. Letztere ist nach der Mol.-Refr. des Esters monocycl. In dem ursprünglichen Oxydationsprod. muß also die *Estersäure* IX oder XII vorliegen. Danach wäre die schwer verseifbare ringständige Estergruppe des Estercarbinols in eine an einer Seitenkette stehende u. also leicht verseifbare Estergruppe umgewandelt worden. In der Tat läßt sich die Estersäure schon durch sd. 0,1-n. alkoh. Lauge völlig verseifen. In dem Dimethylester der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ sind die Estergruppen ungleichartig gebunden, denn die eine wird schon durch sd. 0,1-n., die andere erst durch n. alkoh. Lauge verseift. Letztere entspricht dem bei der Oxydation neu entstandenen CO_2H . — Aus der Zus. von IX bzw. XII folgt, daß das CO_2H aus einer CH_2 -Gruppe hervorgegangen sein muß. Daraus ergeben sich für Cedren die Formeln XIII oder XIV. Die noch unaufgeklärte Gruppe C_6H_{10} oder C_7H_{12} muß den 3. Ring enthalten, u. dieser muß auch in der Dicarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ vorhanden sein, wenn sich deren Bldg., wie anzunehmen, ohne Umlagerung vollzieht. Wegen ihrer Isomerie mit der Camphersäure bezeichnen Vff. diese Säure als *Cedrocampfersäure*.

Die Formeln VII u. X würden beide erklären, weshalb diese Säure nur ein Monobromderiv. liefert, denn die α -CH-Gruppe in X kann als Ringglied ster. gehindert sein. Während nun das Dibromderiv. von III auch durch konz. KOH bei 180° nicht völlig debromiert wird, gibt das Bromderiv. von VII (X) leicht HBr u. gleichzeitig CO_2 ab unter Bldg. einer ungesätt. Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Da diese durch alkohol. H_2SO_4 schwer verestert u. der Ester schwer verseift wird, so ist das reaktionsfähigere CO_2H aus VII (X) entfernt worden. Für die ungesätt. Säure kommen die Formeln XV u. XVI in Frage. Denn bei ihrer Ozonisierung wird kein H·CHO gebildet. Unter den Ozonidsplattprod. ist eine *Monocarbonsäure* $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (F. 166 — 167°) charakteristisch, welche kein alkoh. OH enthält u. zum Unterschied von den anderen, teilweise gleich zusammengesetzten Prodd. keine Peroxydrk. gibt u. gegen sd. Lauge beständig ist. Weitere Oxydation dieser Spaltprod. oder auch direkte Oxydation von XV (XVI) ergaben keine brauchbaren Prodd. — XV (XVI) liefert bei der Hydrierung ein Gemisch von *Dihydrosäuren*, deren eine kristallisiert. Der Ester derselben reagiert nicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, dagegen leicht der Ester von XV (XVI) selbst. Das *Athylamid der Dihydrosäure* wird durch PCl_5 nach v. BRAUN u. HEYMONS (C. 1928. II. 444) in das Cl-freie *Nitril* übergeführt, eine weitere Stütze dafür, daß sich an dem das CO_2H tragenden C kein oder ein sehr reaktionsträger H befindet. — Schließlich wurde noch das Na-Salz des Halbesters von VII (X) in CH_3OH elektrolysiert u. ein Estergemisch erhalten, nach der Analyse bestehend aus XVII, XVIII, XIX u. dem entsprechenden Oxyderiv. (es sind nur die von X abgeleiteten Formeln angegeben). Verseifung des Gemisches mit sd. alkoh.



Lauge, dann HJ u. Ozonisierung des sauren Prod. ergab unter Zerstörung der ungesätt. Säure die reine gesätt. Säure (nach XVIII), welche zufällig denselben F. aufweist wie das isomere Dihydroderiv. von XV (XVI).

Versuche. *Cedren*, nach Dest. über Na Kp.₁₂ 119—125°, D.¹⁷₄ 0,9361, n_D¹⁷ = 1,5030, [α]_D = -52,8°. — *Dibromcedrendicarbonsäurediäthylester*, C₁₈H₂₈O₄Br₂. III mit PBr₃ bis zur Verflüssigung erwärmen, Br zusetzen, 1 Stde. erhitzen, in A. gießen, im Vakuum verdampfen, in Ä. mit Lauge schütteln. Kp. im Hochvakuum 190—192°, dickes Öl. — *Glykol* C₁₈H₃₄O₂. Aus dem Diäthylester von III u. CH₃MgJ, nach 2-std. Kochen auf Eis gießen. Kp._{0,5} 158—160°. Oxydation mit CrO₃-Eg. ergab nichts Brauchbares. — *Cedron* (IV). Aus Cedren mit CrO₃ in Eg. unter W.-Kühlung u. Rühren. Die neutralen Anteile ergaben nach Fraktionierung ein ziemlich reines Prod. von Kp.₁₂ 152 bis 160°. *Semicarbazon*, aus verd. A., F. 242—243°. Daraus regeneriertes Keton erstarrte beim Impfen u. zeigte F. 31—32°. — Die sauren Anteile lieferten nach Fraktionierung ziemlich reine *Cedrenketosäure* (II), Kp._{0,5} 175—185°. Mit sd. alkoh. H₂SO₄: *Äthylester*, C₁₇H₂₆O₃, Kp._{0,5} 140—144°; *Semicarbazon*, C₁₅H₂₁O₃N₃, aus verd. A., F. 162°. Oxydation von II mit Bromlauge ergab III, F. 181—182°. — *Norcedrenketosäure*, C₁₄H₂₂O₃ (V). 1. Durch Ozonisierung von IV in Eg. u. nachfolgende Oxydation mit CrO₃. 2. Einfacher durch Ozonisierung allein, Spaltung des Ozonids durch 3-std. Erhitzen auf sd. W.-Bad, Entfernung des Eg. im Vakuum, Behandlung mit 5%_{ig}. NaOH. Die sauren Anteile ergaben nach Fraktionierung im Hochvakuum rohe V, Kp._{0,3} 170 bis 185°. Übergeführt in das *Semicarbazon*, C₁₅H₂₅O₃N₃, Krystalle aus verd. A. oder CH₃OH, F. 242—244°. Daraus mit 20%_{ig}. HCl bei 60—70° reine V, Kp._{0,4} 174—175°, dickes Öl, teilweise erstarrend, nach Auskochen mit PAe. aus verd. CH₃OH, F. 113 bis 114°. — *Norcedrendicarbonsäure*, C₁₃H₂₀O₄ (VII oder X). Lsg. von V in verd. NaOH unter Eiskühlung mit NaOBr-Lsg. versetzen, nach einigem Stehen ausäthern, Bisulfit zusetzen, mit H₂SO₄ ansäuern, ausäthern. Aus verd. A., F. 209°. Liefert mit sd. methylalkoh. H₂SO₄ nach Trennung in saure u. neutrale Anteile den *Monomethylester*, C₁₄H₂₂O₄, aus PAe. oder verd. A., F. 97°, über das Ag-Salz den *Dimethylester*, Kp._{0,1} 157°. — *Bromderiv.*, C₁₃H₁₉O₄Br. Mit PBr₃ u. Br wie oben, nach beendeter Rk. in sd. W. gießen, Bisulfit zusetzen, nach 24 Stdn. Krystalle mit Bzl. waschen. Aus verd. CH₃OH, F. 213 bis 214°. — *Säure* C₁₂H₁₈O₂ (XV oder XVI). Aus vorigem durch kurzes Kochen mit stark verd. NaOH (Kohle) u. Fällen mit Säure, weniger gut durch Kochen mit verd. HCl. Aus verd. A., F. 90—91°, D.¹⁰⁴₄ 0,9781, n_D¹⁰⁴ = 1,4637, M_D = 54,64 (ber. 54,29 für $\overline{\text{I}}$). Aus dem Ag-Salz mit C₂H₅J: *Äthylester*, C₁₄H₂₂O₂, Kp._{0,5} 90°. — Ozonisierung der Säure in CCl₄ u. Zers. des Ozonids mit W. bei 110° ergab ein Gemisch von fl. u. festen Prodd. Aus letzteren durch fraktioniertes Krystallisieren aus verd. A. isoliert: 2 *Monocarbonsäuren* C₁₂H₁₈O₅, FF. 187—189° u. 166—167°. Nur erstere gab mit KJ in A. Peroxydrk. u. mit sd. 0,1-n. Ba(OH)₂-Lsg. starke Braunfärbung unter Verbrauch von ca. 2 Moll. Ba(OH)₂. — *Säure* C₁₂H₂₀O₂. Durch Hydrieren von C₁₂H₁₈O₂ in Eg. (+ PtO₂). Dickes Öl, Kp._{0,5} 121°, teilweise krystallisierend, aus verd. A., F. 61—62°. — *Äthylamid*. Vorige mit SOCl₂ u. PAe. 14 Stdn. stehen lassen, 3 Stdn. kochen, Vakuumrückstand in Bzl. mit NH₂·C₂H₅ versetzen. Kp. im Hochvakuum 122—124°. — *Nitril*, C₁₂H₁₉N. Voriges mit überschüssigem PCl₅ bis zur beendeten HCl-Entw. erwärmen, mit W. zers., saure Prodd. in Ä. entfernen. Kp. im Hochvakuum 78—80°. — *Carbinol* C₂₄H₃₈O. Aus dem Methylester von XV (XVI) u. C₆H₅MgBr, 2 Stdn. kochen, neutrales Prod. im Hochvakuum dest. Fraktion 180—200° liefert aus CH₃OH Krystalle, F. 82 bis 83°. — *Säure* C₁₂H₂₀O₂ (nach XVIII), aus verd. A., F. 61—62°. Starke F.-Depression mit der obigen isomeren Säure. — *Estercarbinol* C₁₆H₂₆O₃ (VIII oder XI). Aus dem Dimethylester von VII (X) oder auch aus dem über das Ag-Salz erhältlichen Methylester von V mit überschüssigem CH₃MgJ. Nach Trennung von sauren Anteilen Kp._{0,3} 128 bis 130°, dickes Öl. — *Dimethylester* C₁₂H₂₀O₄. Voriges mit CrO₃ in Eg. auf dem W.-Bad oxydieren, isolierte rohe Estersäure (IX oder XII) über das Ag-Salz verestern, Prod. fraktionieren. Kp.₁₂ 165—170°. Wurde noch in 2 Fraktionen von Kp.₁₂ 165—168° u. 168—170° zerlegt, welche dieselben Konstanten gaben. D.¹³₄ 1,107, n_D¹³ = 1,4751, M_D = 58,14 (ber. 58,48), [α]_D = +128° 30'. (LIEBIGS Ann. 471. 40—72. 17/6. Utrecht, Univ.)

LINDENBAUM.

J. Postowsky und B. Lugowkin, *Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und metallischem Aluminium auf hydroxylhaltige Körper*. Für den Crackprozeß stark phenolhaltiger Teere war die Kenntnis des Verh. arom. OH-Verbb. unter den Bedingungen jenes Prozesses von Interesse. — *Phenol* blieb bei 50-std. Kochen mit 10%_{ig}. AlCl₃ fast unverändert u. lieferte nur wenig *Phenyläther*. — Wurde aber *m-Kresol*

derselben Behandlung bis zur beendeten HCl-Entw. unterworfen, dann mit NaOH u. Ä. aufgearbeitet, so hinterließ die äth. Lsg. ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Die Krystalle waren 3,6-Dimethylxanthen, $C_{15}H_{11}O$, silberglänzende Blättchen aus A., F. 200—201°. Ausbeute bis 5%. Durch CrO_3 -Eg. oxydiert zu 3,6-Dimethylxanthon, $C_{15}H_{11}O_2$, Nadelchen aus PAc., F. 166—167°. Das Öl war *m*-Kresyläther, $C_{14}H_{14}O$, Kp. 282—287°. Wahrscheinlich wird ein Teil des *m*-Kresols zerstört unter Abspaltung von CH_3 -Gruppen, welche sich mit *m*-Kresyläther unter Dehydrierung zu 3,6-Dimethylxanthen kondensieren. Die ebenfalls denkbaren 1,8- u. 1,6-Isomeren wurden nicht aufgefunden. — Benzhydrol mit 10% Al-Pulver 6 Stdn. gekocht, mit Bzl. aufgenommen, verdampft u. A. zugesetzt. Der ungel. Teil lieferte aus Bzl., dann Eg. Kryställchen von *symm.* Tetraphenyläthan, $C_{26}H_{22}$, F. 207—208°. Ausbeute bis 30%. Die benzol. Mutterlaugen ergaben nach Fraktionierung ca. 5% Diphenylmethan. Anscheinend wird das Benzhydrol dehydroxyliert zu $(C_6H_5)_2CH-$, welches sich zum größten Teil dimerisiert, zu einem kleinen Teil hydriert. Die Bldg. des Tetraphenyläthans kann nicht über das Diphenylmethan verlaufen, da letzteres bei 16-std. Kochen mit Al nur 3% des ersteren lieferte. — Benzoin mit Al 10 Stdn. gekocht, mit A. im Soxhlet extrahiert, ausgefallene Schmierer — in Lsg. bleiben Benzil u. Desoxybenzil — mehrfach mit A. ausgekocht. Auszüge lieferten ca. 15% Tetraphenylsuran (Lepidin), $C_{28}H_{20}O$, Kryställchen, F. 172°. Bldg. wahrscheinlich durch Dehydroxylierung des Benzoids zu Bidesyl u. Ringschluß des letzteren unter H_2O -Abspaltung. — Al scheint nicht nur auf OH-Verbb., sondern auch dehydrierend zu wirken. So lieferte Benzylanilin, 8 Stdn. mit 20% Al gekocht, bei der Aufarbeitung durch Dampfdest. Benzaldehyd u. Anilin, d. h. die Spaltprodd. des Benzylidenanilins. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 141—46. Mai. Polytechn. Inst. am Ural.) LINDENBAUM.

Henri Moureu, Über die Tautomerie der α -Diketone. Untersuchung der Gleichgewichtszustände. (Vgl. C. 1929. I. 2047 u. früher.) Vf. hat untersucht, ob man von den reinen tautomeren Formen der α -Diketone zu demselben Gleichgewichtsgemisch gelangt, gleich ob man von der Form A oder B ausgeht. Dies ist in der Tat der Fall. Erhitzt man z. B. B auf eine bestimmte Temp. u. verfolgt die Umwandlung mittels des Brechungsindex, so zeigt sich, daß dieser regelmäßig bis zu einem bestimmten Höchstwert steigt. Umgekehrt fällt der Index bis fast genau zu dem gleichen Punkt, wenn man von A ausgeht. Es muß also in beiden Fällen derselbe Gleichgewichtszustand vorliegen. Für Methylbenzylglyoxal zeigt z. B. das bei 80° hergestellte Gleichgewichtsgemisch $n_D^{16} = 1,592$, wenn man von A, u. 1,595, wenn man von B ausgeht, während die Indices der reinen Formen 1,627 u. 1,519 betragen. Aus dem Index des Gemisches kann man dessen Zus. berechnen. Eine Kurve im Original läßt erkennen, daß die Gemische zwischen 70 u. 110° ca. 70—60% A enthalten. Beim Phenylbenzylglyoxal ist dagegen das Gleichgewicht stark zugunsten von B verschoben. Um die Einstellungsdauer abzukürzen, ist ein Katalysator erforderlich. Manchmal genügt die Alkalinität des Glases; sonst gibt man eine Spur Piperidin zu, welche man zur Stabilisierung des Gleichgewichts durch eine Spur Oxalsäure wieder unwirksam macht. Die Übereinstimmung der beiden Umwandlungen im entgegengesetzten Sinne ist überraschend, wenn man bedenkt, daß eine große M. (z. B. oben 70%) in wenigen Augenblicken tautomerisiert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1413—16. 27/5.) LINDENBAUM.

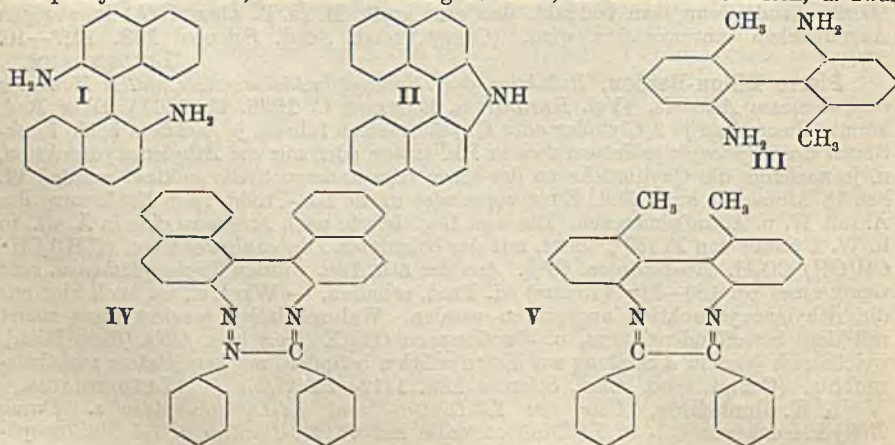
Pierre Billon-Bardon, Reduktion des Diphenylglycidsäureesters mittels Natriums und absoluten Alkohols. (Vgl. BARDON u. RAMART, C. 1926. II. 1263.) Diese Red. konnte theoret. zu je 2 Glykolen oder Oxysäureestern führen, je nachdem beide Funktionen des Diphenylglycidsäureesters in Rk. traten oder nur die Äthylenoxydfunktion, u. je nachdem die Oxydbrücke an der einen oder anderen Stelle geöffnet wurde. Vf. hat 18 Atome Na auf 1 Mol. Ester verwendet u. die Rk.-Prodd. nach Entfernung des A. mit W. u. Ä. aufgenommen. Die wss. Lsg. lieferte nach Ansäuern eine in Ä. wl., in h. W. l. Säure von F. 159°, ident. mit der bekannten Diphenylmilchsäure, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Ausbeute ca. 60%. Aus der äth. Lsg. wurden Diphenyläthan u. sehr wenig eines bei 180—215° (15 mm) sd. Prod. erhalten. — Wie l. c., ist auch hier nur die Äthylenoxydfunktion angegriffen worden. Wahrscheinlich reagiert diese zuerst mit dem betreffenden Agens, u. die Gruppen $OMgX$ (l. c.) bzw. ONa (diese Mitt.), welche sich jetzt in α -Stellung zur Esterfunktion befinden, machen letztere reaktionsunfähig. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1412—13. 27/5.) LINDENBAUM.

L. K. Chudožilov, Über das 2,3-Dinitro- und 1,4-Dinitronaphthalin. Durch Dehydrierung von 6,7- u. 5,8-Dinitrotetralin hat Vf. 2,3-Dinitro- u. 1,4-Dinitronaph-

thalin hergestellt. Die beiden Tetralinderivv. wurden aus den entsprechenden Nitraminen nach VESELY u. DVORAK (C. 1923. I. 50) über die Diazoniumsalze erhalten. Verss. zur Herst. des 2,7-Dinitronaphthalins aus der 2-Amino-7-nitronaphthalin-5-sulfonsäure oder dem 2,7-Diaminonaphthalin bzw. 2-Amino-7-methoxynaphthalin führten nicht zum Ziel.

Versuche. 6,7-Dinitrotetralin, $C_{10}H_{10}O_4N_2$. Aus 6-Amino-7-nitrotetralin in H_2SO_4 -Lsg. durch Diazotieren u. Versetzen des Diazoniumsalzes mit $NaNO_2$ u. Cu-Bronze. Aus CH_3OH u. Tierkohle rote Nadeln, F. 98—99°, ll. in A. u. Ä. — 2,3-Dinitronaphthalin, $C_{10}H_6O_4N_2$. Durch Dehydrieren des vorigen mit Br unter Erhitzen auf 190°. Aus CH_3OH kleine gelbe Nadeln, F. 170,5—171°, ll. in A. — 6-Nitrotetralol-7, $C_{10}H_{11}O_3N$. Neben 6,7-Dinitrotetralin. Aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 83—84°. — 5,8-Dinitrotetralin, $C_{10}H_{10}O_4N_2$. Aus 5-Amino-8-nitrotetralin. Aus A. rhomb. Plättchen, F. 87—88°. — 1,4-Dinitronaphthalin. Durch Dehydrieren des vorigen oder aus 4-Nitro-1-naphthylamin in Eg. unter Zusatz von H_2SO_4 , durch Diazotieren u. Behandeln der entstehenden Diazoniumverb. mit $NaNO_2$ u. Cu-Bronze. Aus CH_3OH feine hellgelbe Nadeln, F. 131—132°. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 302—05. Mai. Brünn, Techn. Hochschule.) POETSCH.

Richard Kuhn und Paul Goldfinger, *Optisch aktive Heterocyclusen und optisch aktive Azofarbstoffe der Dinaphthylreihe. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen.* VIII. (VII. vgl. C. 1923. II. 1881.) Die Stabilität opt. akt. Diaryle ist durch die Raumbanspruchung (Wechselwrg. der Elektronenhüllen) der o-ständigen Substituenten bedingt. Dieser Satz kann geprüft werden mit Hilfe der Aktivierungswärmen (vgl. C. 1927. II. 937) der Racemisierung einer homologen Reihe von F, Cl, Br, J-Verbb. Als Ausgangsmaterial sollte das von Vff. untersuchte 2,2'-Diaminodinaphthyl (I) dienen, das mit d-Camphersulfosäure in einem Gemisch von 20% Alkohol u. 80% Chlorbz. in opt. Antipoden zerlegt werden kann, was MASCARELLI (C. 1929. I. 650) nicht gelang. Wie beim 6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl (III) (vgl. C. 1927. II. 565) ist die Bldg. des Chlorhydrats u. der Diacetylverb. von einer Umkehr des Drehungsinnes begleitet, beim Lösen in Eisessig nur beim Ditolylderiv., was mit der geringeren Basenstärke des Diaminodinaphthyls zusammenhängt. Die opt. akt. Form des letzteren ließ sich in n. HCl bei 100° während 6 Stdn. nicht racemisieren; bei 140° bildete sich unter Ammoniakabspaltung Naphthocarbazol (II). Letzteres war inakt.; die beiden Naphthalinringsysteme liegen also in dieser Verb. symm. zu einer durch den Stickstoff u. senkrecht durch die Biphenylbindung gehenden Spiegelebene. Es ergibt sich, daß die Aminogruppen weder aneinander noch an den ana-Stellungen der Naphthalinringe vorüberschwingen können. Noch beständiger als I ist III, von dem nach 17-std. Erhitzen auf 150° mit 2-n. HCl noch 60% unverändert waren. — Die Inaktivierung der opt. akt. Basen I u. III gelang durch katalyt. Hydrierung; denn beim Übergang vom Biphenyl zum Dicyclohexyl entfernen sich o-Substituenten wesentlich voneinander. Während das Naphthocarbazol II opt. inakt. erhalten wurde — vermutlich wegen des ebenen Baues des Fünfringes —, bleibt beim Ringschluß vom Diaminodinaphthyl mit Benzil, der zum Achtring IV führt, die Aktivität erhalten, u. zwar



zeichnet sich IV durch enormes Drehvermögen aus. Der Grund für die Aktivität von IV ist in dessen unebenem Bau zu suchen; Hydrierung mit Platinoxyd lieferte nach Aufnahme von 24 H-Atomen ein inakt. Prod. Diaminodinaphthyl kuppelt im Gegensatz zum Diaminoditolyl (freie p-Stellungen zu den NH_2 -Gruppen) nicht mit diazotierter Sulfanilsäure u. diazotiertem p-Nitranilin. Hingegen kuppeln die Diazoniumsalze der beiden Diamine I u. III leicht, mit H-Säure zu violetten, mit Resorcin und R-Salz zu leuchtend roten Azofarbstoffen. Bei der Kuppelung findet Umkehr des Drehungssinnes statt; in den erhaltenen kupferglänzenden roten Nadeln liegt der erste opt. akt. Azofarbstoff ohne asymm. Kohlenstoffatom vor.

Versuche. *2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl.* Darst. aus Azo-2,2'-naphthalin (hellbraune sechsstellige Tafeln vom F. 208—209°) in A. mit SnCl_2 u. HCl-Gas, Zersetzen des Zinnchlorürdoppelsalzes mit H_2S . Ausbeute 36,5% der Theorie, F. 193°. Es gelang nicht, ein Tartrat zu erhalten, noch auch die Base mittels Helicin zu spalten. Das α - π -Bromcamphersulfonat, aus Bzl. mit Ä. fraktioniert gefällt, lieferte in den äußersten Fraktionen Präparate vom Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 2,5^{\circ}$ bzw. $3,1^{\circ}$ (in 2-n. HCl). Spaltung mit d-Camphersulfonsäure in Chlorbzl.-A. *Das Salz der d-Base* $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ fällt aus. Schneeweisse, beiderseits zugespitzte rhomb. Prismen, F. 243°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in Pyridin = $95,3^{\circ}$. — *d-2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Aus dem Camphersulfonat durch Lösen in Pyridin u. Zusatz von W. F. 242,5—243°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 149,5^{\circ}$ (in Pyridin), andere Werte im Original. — *l-Diaminodinaphthyl.* Durch Eindampfen der Mutterlauge des d-Salzes, Behandeln mit Pyridin u. Fällen mit W. Aus A. F. 243°. — *Schiffsche Base V* aus 6,6'-Diamino-2,2'-ditolyl und Benzil, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Aus der d,l-Base u. Benzil bei 180—200°. Aus Eg. schwefelgelbe flache Prismen, F. 213°. Ll. in Pyridin u. Chlf., wl. in A., Bzl., Ä. — *Schiffsche Base IV* aus 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl u. Benzil, $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Aus der d,l-Base u. Benzil wie oben. Aus Bzl., Ligroin oder Eg. gelbe Prismen, trübe Schmelze bei 275,5°, klar bei 291,5°. Ll. in Pyridin u. Chlf., sonst unl. Die tiefrote Lsg. in konz. H_2SO_4 absorbiert von 550 μm an. Ausgehend vom l-Diaminodinaphthyl erhält man die rechtsdrehende SCHIFFSche Base; aus Eg. u. Essigsäureanhydrid, F. 281°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +823,4^{\circ}$ in Pyridin. Vom d-Diaminodinaphthyl aus wurde die linksdrehende SCHIFFSche Base gewonnen, F. 295°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -1900^{\circ}$ (in Pyridin). — *Schiffsche Base aus d-Diaminodinaphthyl u. Dinitrobenzil.* Aus Eg. F. 335°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -1611^{\circ}$ (in Pyridin). — *Dibenzal-d-2,2'-diamino-1,1'-dinaphthyl*, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2$. Aus den Komponenten in A. Strohgelbe Platten, F. 146°, ll. in Chlf., CCl_4 , Pyridin u. Bzl., wl. in Eg., Ä., Lg. u. Essigsäureanhydrid. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +129^{\circ}$ (in Pyridin), -130° in H_2SO_4 . — *Diäcetyl-l-2,2'-diamino-1,1'-dinaphthyl.* Durch Acetylierung der Base mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. F. 237°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = 151,6^{\circ}$ (in Eg.). — Hydrierung mit Platinoxyd u. H_2 in Eg. lieferte eine inakt. Lsg., ebenso Hydrierung der SCHIFFSchen Base aus dem d-Diamin u. Benzil. — *Naphthocarbazol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}$ (II). Aus der d-Base mit HCl im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. bei 136°. Aus A., F. 157°; Pikrat stahlblaue Nadeln aus M., F. 221°. — *Azofarbstoff aus diazotiertem d-Diaminodinaphthyl u. Resorcin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$. Durch Kuppelung der Komponenten in sodaalkal. Lsg. Aus A. kupferrote doppelbrechende Nadeln, ll. Pyridin, Ä., Eg., Methylalkohol, 2-n. NaOH, unl. Bzl., Chlf., 2-n. Soda. Zers.-Punkt 300°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1730^{\circ}$ (in Pyridin). — Schließlich wurde die Rotationsdispersion einer Reihe der vorstehend beschriebenen Verbb. ermittelt, Tabelle im Original. (LIEBIGS Ann. 470. 183—200. 14/5. Zürich, Techn. Hochsch.) BERGMANN.

Konrad Funke und Herbert Wolf, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. XXIII. Mitt. (XXII. vgl. C. 1929. I. 2981.) Es wird die Red. von 3,9-Dichlor- bzw. 3,9-Dibrom-4,10-dinitroperylen (I bzw. II) mittels Phenylhydrazin (III) zu den entsprechenden 3,9-Dihalogen-4,10-diaminoperylenen IV beschrieben. Hierbei ergab sich bei Reinigung von IV aus h. Anilin der allmähliche Ersatz von Halogen durch H (Schwierigkeit der Reindarst. von I u. II, auch infolge ähnlicher Wrkg. von III bei der Red.) u. bei längerem Kochen mit Anilin vollständige Substitution von Halogen unter Bldg. von 4,10-Diaminoperylen (V) (vgl. hierzu JUNGHANS, LIEBIGS Ann. 399 [1913]. 316). Auch bei der Acetylierung u. Benzoylierung von IV findet teilweiser oder vollständiger Ersatz von Halogen durch H statt, vermutlich unter katalysierender Wrkg. des gebildeten Halogenwasserstoffs. Durch die Auffindung von V erscheint die Konst. des früher dargestellten Diaminoperylens, dessen entsprechende Dinitroverb. sowohl wie I bei Oxydation das 3,4,9,10-Perylendichinon liefern, als 3,10-Diaminoperylen erwiesen.

Versuche. 3,9-Dichlor-4,10-diaminoperylen, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ca. 3,5-stdg. Er-

hitzen von I (Darst. nach ZINKE, FUNKE u. LORBER, C. 1927. I. 1834) mit mit Xylol (ca. 1:1) verd. III zum schwachen Sd. bis zum Auftreten hellblauer Fluorescenz mit konz. H_2SO_4 (nach $\frac{3}{4}$ -std. Erhitzen scheidet sich vorübergehend ein in Blättchen krystallisierendes, in der Konst. ungeklärtes Zwischenprod. ab), Verd. mit Xylol, Waschen der Ausscheidung mit Xylol u. A. u. Trocknen. Krystallisiert aus der 800-fachen Menge Xylol in orangeroten Nadeln; Lsg.-Farbe in k. konz. H_2SO_4 braunrot mit himmelblauer Fluorescenz, beim Erwärmen granatrot mit roter Fluorescenz. — 3,9-Dichlor-4,10-diacetyldiaminoperylen, $C_{24}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Gelbbraune Nadeln aus Nitroblz., Lsg.-Farbe in k. H_2SO_4 grün mit ebensolcher Fluorescenz, beim Erwärmen granatrot mit



roter Fluorescenz. — 3,9-Dichlor-4,10-dibenzoyldiaminoperylen, $C_{34}H_{20}O_2N_2Cl_2$. Benzoylierung in Xylol. Gelbe Nadeln aus Nitroblz., Lsg.-Farbe in k. H_2SO_4 himmelblau, dann grün mit schwach roter Fluorescenz, beim Erwärmen granatrot mit roter Fluorescenz. — 3,9-Dibrom-4,10-dinitroperylen, $C_{20}H_8O_4N_2Br_2$. Tropfenweise Zugabe von H_2SO_4 -Eg.-Lsg. zu einer auf dem W.-Bad erwärmten, mit KNO_3 -Lsg. versetzten Suspension von 3,9-Dibromperylen in Eg. unter Rühren (1,5 Stdn.). Der nach Erkalten mit Eg. u. W. gewaschene u. getrocknete Nd. bildet aus der 20-fachen Menge Nitroblz. lange hellrote Nadeln. Lsg.-Farbe in k. H_2SO_4 violett, beim Erwärmen bordeauxrot. — 3,9-Dibrom-4,10-diaminoperylen, $C_{20}H_{12}N_2Br_2$. Darst. wie bei der entsprechenden Dichlorverb. u. Krystallisation aus der 1500-fachen Menge Xylol. Die braunrote Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blaugrün. — 4,10-Diaminoperylen, $C_{20}H_{14}N_2$. 1-std. Kochen von IV in überschüssigem Anilin. Tief stahlblaue Stäbchen (auch aus Xylol oder Pyridin) von gelbbrauner Farbe im durchfallenden Licht u. braunem Strich. Weitere Mengen durch Fällung der Mutterlauge mit A. Lsg.-Farbe in k. H_2SO_4 hellviolett, beim Erwärmen hellbraune Fluorescenz. 4,10-Dibenzoyldiaminoperylen, $C_{34}H_{22}O_2N_2$. 10 Min. langes Kochen von 3,9-Dibrom-4,10-diaminoperylen in Xylol nach tropfenweisem Zusatz von C_6H_5COCl (Entbromung). Gelbe Nadeln aus Nitroblz., Lsg.-Farbe in k. H_2SO_4 grün, beim Erwärmen rotviolett (in dicker Schicht) bzw. grünblau (in dünner Schicht) mit rotvioletter Fluorescenz. — 4,10-Di-p-brombenzoyldiaminoperylen, $C_{34}H_{20}O_2N_2Br_2$. Gelbe Nadeln aus Nitroblz., Lsg.-Farbe in H_2SO_4 wie bei der Benzoylverb. (Monatsh. Chem. 52. 1—6. Juni. Graz, Univ.) HERZOG.

Alfred Pongratz, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. XXIV. Mitt. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die aus dem Dicyanperylen (aus den entsprechenden Dihalogenperylenen mit $CuCN$) durch Verseifung erhaltliche Perylendicarbonsäure I in das entsprechende Säurechlorid II übergeführt u. dieses nach FRIEDEL-CRAFTS mit Bzl. zum Dibenzoylperylen kondensiert, das sich mit dem früher dargestellten 3,9-Dibenzoylperylen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2208) als ident. erwies. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, daß die Halogene bzw. Benzoyle in den Dihalogen- bzw. im Dibenzoylperylen die gleichen Stellungen einnehmen. Die analoge Kondensation von II mit Toluol führt zum Di-(m- oder p)-toluylperylen, mit Naphthalin zum Dinaphthoylperylen.

Versuche. Chlorid der Perylen-3,9-dicarbonsäure, $C_{22}H_{10}O_2Cl_2$. Chlorierung von I a) mit PCl_5 (das hier nicht kernchlorierend wirkt) in trockenem Nitroblz. unter langsamem Anstieg auf 150° (30 Min.) u. neuerliche analoge Behandlung des noch h. Filtrats im Falle vorzeitiger Ausscheidung von II oder I. Das nach Erkalten abgeschiedene Rohprod. wird mit Bzl. gewaschen u. aus der 60-fachen Menge Nitroblz. (+ etwas PCl_5) bei Temp. unter 150° umgelöst. Dunkelrote Nadeln, II. in Alkalien beim Erwärmen. b) mit $SOCl_2$ durch 30 Min. langes Erwärmen am W.-Bad. Umlösen des Rückstands aus C_6H_5COCl oder einer Mischung aus 50 g Nitroblz. u. 10 g C_6H_5COCl . — 3,9-Dibenzoylperylen, $C_{34}H_{20}O_2$. Erhitzen von II mit Bzl. u. $AlCl_3$ unter Rühren durch 3—4 Min. auf 80° , Zers. des nach Abgießen des Bzl. verbleibenden Rückstandes mit Eis-W. u. Waschen mit h. sehr verd. HCl , W. u. schließlich wss. $2\%ig. NH_3$. Krystallisation aus Xylol, Anilin u. einem Gemisch von Anilin + Xylol. F. $291—292^\circ$. Lsg.-Farbe in H_2SO_4 blau. — 3,9-Ditoluylperylen, $C_{36}H_{24}O_2$. Darst. wie bei vorst. Verb., nur bei Zimmertemp. Wiederholte Krystallisation aus Xylol u. einer Mischung von Xylol + Anilin. Hellgelbe Blättchen, F. $309—310^\circ$, Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 blau. — 3,9-Dinaphthoylperylen, $C_{42}H_{24}O_2$. Aus Naphthalin in CS_2 u. II + $AlCl_3$ unter Rühren bei Zimmertemp. (5 Min.). Aufarbeitung wie vorhin u. Krystallisation des Rohprod. aus Xylol, Xylol + Anilin u. Anilin. Orangefarbige Nadeln, F. $311—322^\circ$, Lsg.-Farbe

in H_2SO_4 blau. Durch Behandlung der Verb. in schwefelsaurer Lsg. mit MnO_2 u. Fällung mit W. werden violettblaue Flocken, vermutlich ein *Dibenzisoviolanthron*, erhalten. Färbt aus der Hydrosulfitküpe Baumwolle blautichiger als Isoviolanthron. (Monatsh. Chem. 52. 7—12. Juni. Graz, Univ.) HERZOG.

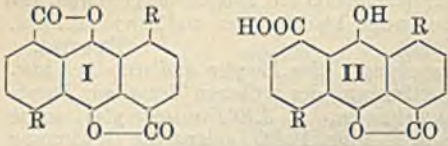
Alois Zinke und **Walter Hirsch**, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*. XXV. Mitt. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der früheren Verss. zur Darst. von *3,4,9,10-Perylendichinon* (I) aus *3,4,9,10-Tetranitro-* u. *3,10-Dinitroperylen*, sowie *3,9-Dichlor-4,10-dinitroperylen* durch Einw. von h. konz. H_2SO_4 gelang die Gewinnung von I auch durch analoge Behandlung von *Tetrachlorperylen* (II), wodurch der Ort der Cl-Atome in II sichergestellt erscheint. Während aber das *Hexachlorperylen* auf diesem Wege ein zwar verküppbares, aber nicht krystallisierendes Rk.-Prod. liefert, reagieren *3,9-Diacetyl-* bzw. *3,9-Dibenzoyl-4,10-dichlorperylen* (III bzw. IV) unter Abspaltung von HCl u. SO_2 , ferner von Essigsäure bzw. Benzoesäure (Ersatz der Acetyl- bzw. Benzoylreste durch H) unter Bldg. eines Chinons (besondere Rk.-Fähigkeit der peri-Substituenten im Perylen), das sich mit dem von ZINKE, SPRINGER u. SCHMID (C. 1926. I. 928) durch H_2SO_4 -Behandlung vom *3,9-Dihalogenperylenen* V erhältlichen *3,9-Perylenchinon* (VI) ident. erwies. Während aber das aus V (u. auch aus IV) gewonnene Prod. VI infolge Weiteroxydation durch die H_2SO_4 stets durch geringe Mengen von I verunreinigt ist, was zur irrigen Annahme einer nunmehr auf Grund der spektrograph. Unters. von **A. Dadiou** aus der Literatur zu streichenden Mol.-Verb. ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$) $\cdot\text{H}_2\text{O}$ führte, ist die aus III erhältliche Verb. VI, die durch das *Benzoat* u. *p-Brombenzoat* (VII) des *3,9-Perylenhydrochinons* charakterisiert werden konnte, vollkommen rein. Allerdings geht VI bei forcierter Einw. von H_2SO_4 (8 Stdn. auf 180°) teilweise auch in I über. Es scheint sich bei Gewinnung von VI aus III um eine gewisse Schutzwrkg. der abgespaltenen Essigsäure zu handeln, was durch die Darst. eines wesentlich reineren Chinons VI aus *3,9-Dichlorperylen* mit einer ca. $\frac{1}{9}$ des Vol. Eg. enthaltenden H_2SO_4 (7 Stdn. auf 140 — 150°) erwiesen wurde. Vollkommen frei von I gelingt die Bldg. von VI auch aus *3,9-Dichlorperylen* bei Herabsetzung der H_2SO_4 -Temp. auf 120° (10 Stdn.).

Versuche. (Bearbeitet von **Hans Kolmayr**.) *3,4,9,10-Perylendichinon*, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4$. Erhitzen von II in überschüssiger konz. H_2SO_4 unter Durchleiten von CO_2 auf 150° im Ölbad (ca. 25 Stdn.), Fällung mit W., Waschen u. Trocknen. Rote Nadeln aus Nitroblz. — *3,9-Perylenchinon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Erwärmen von III in viel konz. H_2SO_4 durch 4 Stdn. im Ölbad auf 120 — 125° u. Fällung des Rk.-Prod. mit W. Violette Nadeln aus Nitroblz.; zieht auf Baumwolle aus roter Küpe (dunkelgrüne Fluorescenz) mit hellroter Farbe, die nach Vergrünen nach lila bis violett geht. (Nachweis der Essigsäure im schwefelsauren Filtrat nach Neutralisation u. Eindampfen durch Geruchs-, Ester-, FeCl_3 - u. Kakodylprobe). — *Dibenzoat des 3,9-Perylenhydrochinons*, $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Benzoylierung in natronalkal., filtrierter Hydrosulfitküpe vorst. Verb. Goldgelbe Nadeln oder Spieße aus sd. Nitroblz., F. 312 — 314° . Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 , die beim Erwärmen rasch zu VI verseift, karmoisinrot mit dunkelroter Fluorescenz. — *Di-p-brombenzoat des 3,9-Perylenhydrochinons*. Darst. wie beim Benzoat. Krystallisation des mit sehr verd. hydrosulfithaltiger NaOH gewaschenen Rohprod. aus sd. Nitroblz. Goldgelbe Nadeln, F. 359° ; Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 violett. Bei Behandlung von IV mit überschüssiger konz. H_2SO_4 durch 8 Stdn. auf 120 — 130° u. Aufarbeitung wie bei dem aus III gewonnenen Prod. ergeben sich violettschwarze Nadeln aus sd. Nitroblz., deren Analyse auf die durch I verunreinigte Verb. VI hinweist (Identifizierung der Benzoesäure im schwefelsauren Filtrat.) Aus der Küpe dieses Prod. konnte indes durch wiederholte Krystallisation aus Nitroblz. VII rein erhalten werden. (Monatsh. Chem. 52. 13—22. Juni. Graz, Univ.) HERZOG.

Roland Scholl und **Lothar Wanka**, *Über Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäuredilactone*. (Vgl. C. 1929. I. 3101.) Zur Herst. von Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäuredilactonen (I) erwies sich als bester Weg die Behandlung der Anthrachinon-1,5-dicarbonensäure bzw. verschiedener 4,8-Derivv. mit Cu u. konz. H_2SO_4 u. Anhydroisierung der entstehenden Anthrahydrochinonverb. *4,8-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonensäure*, die aus dem 4,8-Dichlor-1,5-diamin über das *Nitril* erhalten wurde, ließ sich durch Einw. von Phenolen, Mercaptanen u. Anilinen in weitere 4,8-Derivv. überführen, die auf gleiche Weise Dilactone bildeten. Die roten, schön krystallisierenden Dilactone wurden verhältnismäßig leicht durch Alkali aufgespalten, wobei zuerst die Lacton-carbonsäuren (II), bei längerer Einw. die Anthrahydrochinondicarbonensäuren entstanden.

Versuche. *Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonensäuredilacton*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$ (I, R = H).

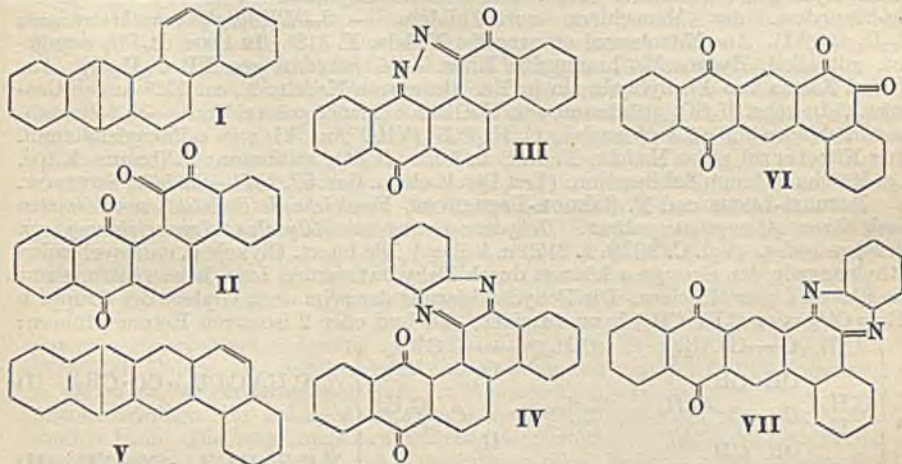
Aus Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure in konz. H_2SO_4 mit Cu-Pulver („Naturkupfer C“) bei gewöhnlicher Temp. Rote, stabchenförmige Krystalle aus Nitrobenzol. Bei kürzerer Einw.-Dauer Bldg. des Anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuremonolactons (II, R = H), in NH_3 mit blauer Farbe l., das ebenfalls aus dem Dilacton mit wenig NaOH erhalten



wurde. — 4,8-Dichlor-1,5-bis-[acetyl-amino]-anthrachinon, $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$. Aus 1,5-Bis-[acetyl-amino]-anthrachinon mit Cl unter Vermeidung direkten Sonnenlichtes. Gelbe Krystalle, die bis 300° nicht schmolzen. — 4,8-Dichlor-1,5-diaminoanthrachinon, $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$. Aus vorigem mit H_2SO_4 . Aus Nitrobenzol rote Nadeln, F. 305° . — (Bearbeitet von **Herbert Häble**.) 4,8-Dichlor-1,5-dicyananthrachinon, $C_{16}H_4O_2N_2Cl_2$. Aus vorigem mit NaN_2 u. H_2SO_4 u. Behandeln des entstehenden Diazoniumsalzes mit Kaliumkupfercyanürslg. Aus Nitrobenzol silberglänzende Krystallblätter, bei 360° noch nicht geschmolzen, swl. in Eg., ll. in Pyridin. Grüne alkal. Hydrosulfittküpe. — 4,8-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{16}H_6O_6Cl_2$. Durch Kochen des vorigen mit konz. H_2SO_4 u. W. (3:1). Zur Reinigung des Rohprod. Auskochen mit konz. HNO_3 . Aus Eg. Molekülverb. mit Eg. in gelben Nadeln. Diäthylester, $C_{20}H_{14}O_6Cl_2$. Blaßgelbe Krystalle, F. 154° . Mit h. alkal. Hydrosulfit rotbraune Küpe. — 4,8-Dichloranthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäurelacton, $C_{16}H_4O_4Cl_2$ (I, R = Cl). Aus der vorigen Säure mit Cu-Pulver in konz. H_2SO_4 . Aus Nitrobenzol dunkelrote Stäbchen. Unl. in wss. NaOH. In alkoh. NaOH Verseifung zum 4,8-Dichloranthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuremonolacton (II, R = Cl). — 4,8-Diphenoxyanthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{28}H_{16}O_8$. Aus der Dichlorverb. mit K-Phenolat bei $140\text{--}150^\circ$. Aus Nitrobenzol u. Eg. dunkelgelbe Krystalle, bei ca. 273° beginnende Zers. Dichlorid, $C_{28}H_{14}O_6Cl_2$. — 4,8-Bis-[p-nitrophenoxy]-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{28}H_{14}O_{12}N_2$. Durch Nitrierung des vorigen. Hellgelbe Blätter. Zers. bei $325\text{--}326^\circ$, in NH_3 gelb, in NaOH orange-rot l. — 4,8-Diphenoxyanthracen-1,5-dicarbonsäure, $C_{26}H_{18}O_6$. Durch Red. von II (R = OC_6H_5) mit Zn-Staub u. NH_3 . Aus Nitrobenzol gelbe Krystalle. F. $344\text{--}345^\circ$. Ll. in Pyridin. Pyridiniumsalz. — (Bearbeitet von **Walter Leonhardt**.) 4,8-Bis-[p-tolyloxy]-anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{30}H_{20}O_8$. Aus der 4,8-Dichlorverb. mit p-Kresol u. Ätzkali durch Schmelzen. Aus Eg. orangefelbe, rhombenförmige Krystallblätter. Von 280° an Dunkelfärbung, bei 317° schwarz. In konz. H_2SO_4 unter Sulfonierung Dunkelgrünfärbung. Rote alkal. Hydrosulfittküpe. — 4,8-Diphenoxyanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuredilacton, $C_{28}H_{14}O_6$ (I, R = $O \cdot C_6H_5$). Aus der Säure mit Cu in konz. H_2SO_4 . Aus Nitrobenzol-Eg. braunrote Nadeln, unl. in wss. KOH. Mit alkoh. NaOH Bldg. der blauen Lsg. des Na-Salzes der Lactoncarbonsäure (II, R = $O \cdot C_6H_5$). — 4,8-Diphenylmercaptoanthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{28}H_{16}O_6S_2$. Mit Phenylmercaptan, Ätzkali u. W. Aus Nitrobenzol gelbe Stäbchen, Zers. bei ca. 312° , in konz. H_2SO_4 tiefblau l. — 4,8-Diphenylmercaptoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuredilacton, $C_{28}H_{14}O_4S_2$ (I, R = $S \cdot C_6H_5$). Aus Nitrobenzol-Eg. dunkelrote Nadeln. Unl. in wss. Alkali, mit alkoh. Kali das K-Salz der 4,8-Diphenylmercaptoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure. — 4,8-Di-p-tolylmercaptoanthrachinon-1,5-dicarbonsäure, $C_{30}H_{20}O_6S_2$. Mit p-Tolylmercaptan. Aus Nitrobenzol orangefelbe Plättchen, F. 308° . Bei 310° Zers., in konz. H_2SO_4 blau l. — 4,8-Di-p-tolylmercaptoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäuredilacton, $C_{30}H_{18}O_4S_2$ (I, R = $S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus Nitrobenzol dunkelrote Nadeln. Unl. in h. wss. KOH, mit alkoh. KOH das K-Salz der Di-p-tolylmercaptoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure. — 4,8-Dianilinoanthrachinon-1,5-dicarbonsäurediäthylester, $C_{32}H_{26}O_6N_2$. Aus dem 4,8-Dichlordiäthylester mit Anilin. Violette Blätter. Durch Kochen mit alkoh. Kali über das blaue K-Salz die freie Säure, $C_{28}H_{18}O_6N_2$. Aus Nitrobenzol dunkelviolette Nadeln, F. 320° (unter Aufschäumen). In NH_3 u. Alkali mit blauroter Farbe l., in konz. H_2SO_4 bei 80° Bldg. einer Sulfonsäure eines Kondensationsprod. Mit Hydrosulfit gelbe, luftbeständige Küpe. — 4,8-Dianilinoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäurelacton, $C_{28}H_{16}O_4N_2$ (I, R = $NH \cdot C_6H_5$). Aus Nitrobenzol-Eg. große, rote Blätter, F. nach vorherigem Sintern 348° . In konz. H_2SO_4 kalt rot, bei 100° blau unter Bldg. einer Sulfonsäure. Mit h. wss. NaOH blaue Lsg. der Lactoncarbonsäure (II, R = $NH \cdot C_6H_5$), die rasch in das Na-Salz der 4,8-Dianilinoanthrahydrochinon-1,5-dicarbonsäure übergeht. Bldg. des gleichen Dilactons durch Verköpen der Dianilinoanthrachinondicarbonsäure mit alkal. Hydrosulfit u. durch Kochen von 4,8-Dianilinoanthrahydrochinondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. — 4,8-Di-p-toluidinoanthra-

chinon-1,5-dicarbonsturediäthylester, $C_{34}H_{30}O_6N_2$. Aus dem Dichlorester u. p-Toluidin. F. 248°. Daraus mit alkoh. Kali die freie Säure, $C_{30}H_{22}O_6N_2$. Aus Nitrobenzol dunkelviolette Nadeln. F. 312—313° (Zers.). In konz. H_2SO_4 k. blaßgrün, bei 70—80° dunkelblau unter Bldg. einer Sulfonsäure eines Kondensationsprod. — 4,8-Di-p-toluidino-anthrahydrochinon-1,5-dicarbonsturedilacton (I, R = NH·C₆H₄·CH₃). Dunkelviolette stabförmige Krystalle, unl. in wss. Alkali, mit alkoh. Kali blaue Lsg. der Lactonsäure (II), dann braunrot unter Bldg. von Ditoluidinoanthrahydrochinondicarbonsture. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1424—33. 5/6. Dresden, Techn. Hochschule.) POETSCH.

E. Clar, Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. IV. Mitt. Naphthophenanthrene und ihre Chinone. (III. vgl. C. 1929. I. 2770.) Das bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Fluoren erhaltene Rk.-Prod., das neben dem o-Tolyl-9-phenanthrylketon weitere isomere Verb. enthielt, hatte beim Erhitzen ein Gemisch von KW-stoffen geliefert, aus dem als Hauptbestandteil 1,2,3,4-Dibenzanthracen erhalten worden war (vgl. 1. Mitt. C. 1929. I. 1341). Aus diesem Gemisch konnte Vf. als weitere Kondensationsprod. Naphtho-2',3':2,3-phenanthren (V) u. Naphtho-2',3':1,2-phenanthren (I) isolieren, von denen das unreine Form erhaltene V aus dem zunächst gebildeten o-Tolyl-3-phenanthrylketon entstanden sein dürfte, während I auf ein im Kondensationsprod. enthaltenes o-Tolyl-2-phenanthrylketon zurückzuführen ist.

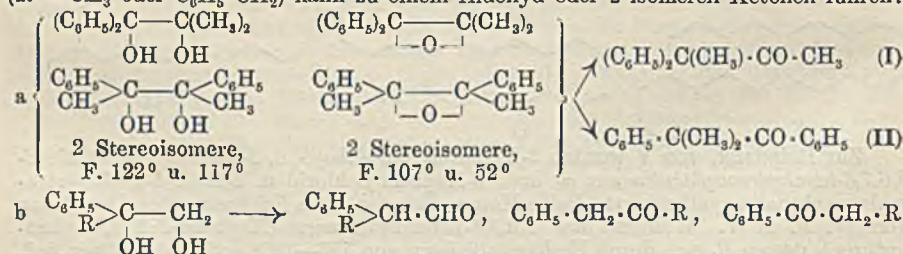


Zur Reindarst. von V wurden 2-Methyl-3- α -naphthoyl- u. 2-Methyl-3- β -naphthoyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin aus α - bzw. β -Naphthoylchlorid u. 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin synthetisiert. Beide Ketone lieferten beim Erhitzen unter Abspaltung von W. u. H V. Während das 1,2,3,4-Dibenzanthracen (Naphtho-2',3',9,10-phenanthren), dessen F. sich durch Umkrystallisieren von 196—197° auf 205° erhöhen ließ, leicht ein Pikrat bildete, vereinigten sich I u. V nur zu sehr leicht zersetzlichen Pikraten, was Vf. durch die Annahme erklärt, daß die KW-stoffe räumlich *cis-bis-angular* im Sinne von SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 888) aufgebaut sind. — Bei der Oxydation von I u. V mit CrO_3 entstanden je ein Mono- u. Dichinon nebeneinander, die durch Herauslösen der Monochinone mit sd. Eg. getrennt werden konnten. Mitgelöste Dichinone wurden mit o-Phenylendiamin als swl. Phenazinderivv. (IV u. VII) ausgefällt. Mit Hydrazinhydrat lieferte das 1,2-Phthalylphenanthrenchinon (II) das o-Diazin III, mit Phenylhydrazin ein blaui violettes, leicht zersetzliches Kondensationsprod. 2,3-Phthalylphenanthrenchinon (VI) gab mit Phenylhydrazin ein braunrotes Chinhydran, das Vf. als ein inneres Chinhydran anspricht.

Versuche. Naphtho-2',3':1,2-phenanthren, $C_{22}H_{14}$ (I). Aus dem KW-stoffdestillat (vgl. 1. Mitt., l. c.) durch häufiges Umkrystallisieren aus Xylol. Schwach grünlichgelbe Blättchen, F. 293—294°. V konnte nicht in reiner Form isoliert werden. — 1,2-Phthalylphenanthren, $C_{22}H_{12}O_2$. Durch Oxydation der KW-stofffraktion vom F. 275—280° u. Auskochen der rohen Chinone mit h. Eg. Nach Entfernen vom mitgelöstem II mit o-Phenylendiamin als IV Umlösen aus Eg. Gelbe Nadeln, F. 269—270°, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. Bei weiterer Oxydation Bldg. von II, das bei der

Zn-Staubdest. 1,2-Phthalylphenanthren zurücklieferte. — 1,2-Phthalylphenanthrenchinon, $C_{22}H_{10}O_4$ (II). Aus dem Rückstand von der Extraktion mit Eg. Aus Nitrobenzol goldgelbe Nadeln, F. 355°, in konz. H_2SO_4 orangerot l. Mit alkal. Hydrosulfit rote Küpe. — *o*-Diazin von II, $C_{22}H_{10}O_2N_2$. Aus II in Pyridin mit Hydrazinhydrat. Aus der *Leukoverb.* beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unter Oxydation hellbraune Nadeln, die sich in konz. H_2SO_4 rotviolett lösten u. bis 375° noch nicht geschmolzen waren. Mit alkal. Hydrosulfit dunkelgrüne Küpe. — 1,2-Benzolo-[anthrachinono-2',1':3,4-phenazin], $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (IV). Aus II mit *o*-Phenylendiamin. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 350°, in konz. H_2SO_4 hellbraun l. Mit alkal. Hydrosulfit blutrote Küpe, bei ca. 300° im Vakuum im CO_2 -Strom Sublimation in moosgrünen Nadeln. — 2-Methyl-3- α -naphthoyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, $C_{22}H_{20}O$. Aus 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin u. α -Naphthoylchlorid (+ $AlCl_3$). Aus A. Nadeln, F. 142°, in konz. H_2SO_4 orangegelb l. — 2-Methyl-3- β -naphthoyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, $C_{22}H_{20}O$. Analog mit β -Naphthoylchlorid. F. 103—104°. — Naphtho-2',3':2,3-phenanthren, $C_{22}H_{14}$ (V). Aus vorigem oder vorvorigem durch Erhitzen mit „Naturkupfer C“. Aus Xylol gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 263—264°, in konz. H_2SO_4 erst violettrot, schmutzigbraun u. dann olivgrün l. — 2,3-Phthalylphenanthren, $C_{22}H_{12}O_2$. Durch Oxydation von V. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 272—273°, in konz. H_2SO_4 blau l.; mit alkal. Hydrosulfit braunrote Küpe. Bei weiterer Oxydation Bldg. von VI, das bei Zn-Staubdest. das Monochinon zurückbildete. — 2,3-Phthalylphenanthrenchinon, $C_{22}H_{10}O_4$ (VI). Aus Nitrobenzol orangegelbe Nadeln, F. 318°. In konz. H_2SO_4 orangefarbig, mit alkal. Hydrosulfit braungelbe Küpe. — Chinhydrone von VI, $C_{22}H_{12}O_4$. Aus VI bei Zusatz von Phenylhydrazin in Eg. Braunrote Nadeln, F. ca. 375° (unter Gasentw.). In konz. H_2SO_4 grünbraun, mit NaOH Bldg. einer grünen Verb. — 1,2-Benzolo-[anthrachinono-2',3':3,4-phenazin], $C_{22}H_{14}O_2N_2$ (VII). Aus VI mit *o*-Phenylendiamin. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 373°, in konz. H_2SO_4 gelbbraun; hellbraune Küpe. Bei 300° im Vakuum Sublimation. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1574—82. 5/6.) POETSCH.

Ramart-Lucas und F. Salmon-Legagneur, Vergleichende Stabilität von Isomeren nach ihren Absorptionsspektren. Dehydratisierung von Glykolen, Isomerisierung von Äthylenoxyden. (Vgl. C. 1929. I. 2170 u. früher.) Die bitert. Glykole u. entsprechenden Äthylenoxyde der Gruppe a können durch Dehydratisierung bzw. Isomerisierung nur die Ketone I oder II liefern. Die Dehydratisierung der prim.-tert. Glykole der Gruppe b ($R = CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2$) kann zu einem Aldehyd oder 2 isomeren Ketonen führen:



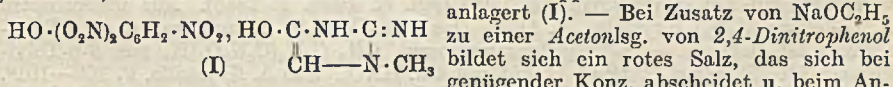
Vff. haben die Absorption aller Verb. gemessen. Die Kurven der Ketone u. Aldehyde liegen dem sichtbaren Teil näher als die der Glykole u. Äthylenoxyde; die Kurve von II liegt dem sichtbaren Teil näher als die von I; in Gruppe b verschieben sich die Kurven nach dem sichtbaren Teil beim Übergang von den Aldehyden zu den Ketonen. Wenn man also bei einer gewissen Temp. aus den Verb. a das Keton I u. aus den Glykolen b die Aldehyde erhält, so muß man bei höherer Temp. II bzw. die Ketone erhalten. Alle Verb. wurden bei 200—300° im Vakuum über Infusorienerde dest. Alle Verb. a lieferten I, die Glykole b die Aldehyde. Bei 400—500° dagegen lieferten alle Verb. a einen KW-stoff, der bei gleicher Temp. auch aus I u. II entsteht u. dessen Kurve dem sichtbaren Teil sehr nahe liegt. Die Glykole b gaben Ketone oder KW-stoffe. — Diese u. die früheren Resultate führen zu folgenden Schlüssen: 1. Wenn mehrere Isomere A_1, A_2, A_3, \dots steigenden Temp. unterworfen werden u. dabei in die Verb. B, C, D \dots übergehen, so erscheinen diese in einer solchen Reihenfolge, daß der aufsteigende Ast ihrer Absorptionskurven im Ultraviolett sich nach dem sichtbaren Teil verschiebt. 2. Die Bldg. der einen oder anderen der Verb. B, C, D \dots wird weniger von der Struktur der Verb. A als von der Umwandlungstemp. abhängen. — Man kann ferner verschiedene Resultate erwarten, wenn man die Umwandlungen nicht

durch Wärme, sondern durch ein Reagens bewirkt. In der Tat liefern die beiden oberen Verb. a mit konz. H_2SO_4 I, mit Acetanhydrid + Spur H_2SO_4 II, die beiden unteren Verb. a mit beiden Agenzien I. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1301—03. 13/5.) LI.

R. Lukeš, *Über alkylierte Pyrrolone, Synthese von γ -Ketonsäuren und Fettsäuren*. Die Herst. u. der Rk.-Mechanismus der Bldg. der alkylierten Pyrrolone u. die Darst. der γ -Ketonsäuren ist bereits C. 1929. I. 523. 1454 referiert. Nachzutragen ist: Zur Herst. von Fettsäuren wurden die betreffenden Pyrrolone durch Kochen mit 50⁰/₀ig. H_2SO_4 verseift u. die entstehenden γ -Ketonsäuren in derselben Lsg. nach TAFEL u. EMMERT (Ztschr. Elektrochem. 17 [1911]. 569) elektrolyt. reduziert. Auf diese Weise stellte Vf. *Capronsäure, Onanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure u. Caprinsäure* her.

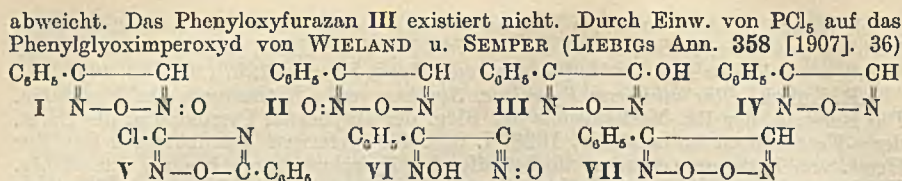
Versuche. *Capronsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Durch Verseifen von 1-Methyl-5-äthylpyrrolon-2 mit 50⁰/₀ig. H_2SO_4 u. elektrolyt. Red. des Rk.-Prod. Kp. 201⁰ (unkorr.). *Ag-Salz.* — *Onanthsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Analog aus 1-Methyl-5-propylpyrrolon-2. Kp. 217 bis 218⁰ (unkorr.). *Ag-Salz.* — *Caprylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus 1-Methyl-5-n-butylpyrrolon-2. Kp. 230—238⁰. — *1-Methyl-5-n-amylypyrrolon-2*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$. Aus N-Methylsuccinimid u. Amyl-MgBr. Kp.₁₀ 143—148⁰. — *γ -Ketopelargonsäure (4-Ketononansäure-1)*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Durch Verseifen des vorigen. F. 69—70⁰. — *Pelargonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Durch elektrolyt. Red. des vorigen. Kp. 250⁰. *Ag-Salz.* — *1-Methyl-5-n-hexylpyrrolon-2*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON}$. Kp.₁₀ 148—150⁰. — *4-Ketodecansäure-1*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Aus PAC. u. verd. a. F. 71⁰. *Ag-Salz.* — *Caprinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Kp. 260—265⁰. F. 30⁰. *Ag-Salz.* (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 119—36. Febr. Prag, Techn. Hochsch.) **POETSCH.**

Winston Kennay Anslow und Harold King, *Die Konstitution des roten Isomeren des Kreatininpikrats, das die Farbreaktion von Jaffé verursacht*. Kreatininpikrat existiert in einer gelben u. einer roten Form. Die bei Zusatz von Pikrinsäure u. Alkali zu Kreatininlsgg. auftretende Rotfärbung (JAFFÉ, Ztschr. physiol. Chem. 10 [1886]. 399) beruht auf der Bldg. von Alkalisalzen des roten Kreatininpikrats, das sich z. B. gegen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wie eine zweibas. Säure verhält, deren eines Aciditätszentrum mit überschüssigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bas. Salze bildet. Über die Konst. des roten Kreatininpikrats wird angenommen, daß sich die Pikrinsäure an die OH-Gruppe des enolisierten Kreatinins



bildet sich ein rotes Salz, das sich bei genügender Konz. abscheidet u. beim Ansäuern vorübergehend violettrot wird (REISSERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 837). Die Unters. des Salzes zeigte, daß ein Gemisch von 2,4-Dinitrophenolnatrium u. bis zu 84,5⁰/₀ Dinatriumsalz einer Additionsverb. aus Dinitrophenol u. enolisierem Aceton vorliegt, die analog I als $\text{HO}(\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2, \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$ formuliert werden kann. Die beim Ansäuern auftretende Färbung ist der freien Additionsverb. zuzuschreiben. — Auf Zusatz von Kreatinin zu alkal. Lsgg. von 2,4-Dinitrophenol u. 3-Methylpikrinsäure treten nach einigen Min. orangerote Färbungen auf. Versetzt man Kreatinin enthaltende alkal. Lsgg. von 2,4- u. 2,6-Dinitrophenol, 3-Methylpikrinsäure u. 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure langsam mit 1-n. HCl, so tritt beim Neutralitätspunkt eine unbeständige Rotfärbung auf, die beim Zusatz von Alkali zu sauren Lsgg. nicht erreichbar ist. — *Rotes Kreatininpikrat*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Man versetzt 5 g Kreatinin in 50 ccm W. mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm sd. W. u. macht die abgekühlte Lsg., die gelbes Kreatininpikrat enthält, mit 50 ccm 2-n. NaOH alkal., kühlt in Eis u. versetzt, bevor Na-Pikrat krystallisiert, auf einmal mit 50 ccm konz. HCl. Karminrotes, krystallin. Pulver. Wird bei 160—170⁰ gelb, F. ca. 213⁰. Umwandlung in das gelbe Pikrat durch Kochen mit W.; F. 220—221⁰. *Ba-Salze des roten Pikrats* s. Original. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1210—16. Juni. Hampstead.) **OSTERTAG.**

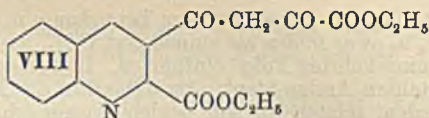
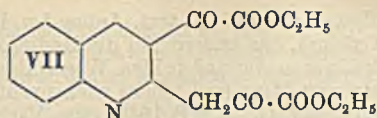
M. Milone, *Untersuchungen über Dioxime*. LIII. (LII. Mitt., C. 1929. I. 1826.) Im Verlauf früherer Unters. war festgestellt worden, daß die von WIELAND (C. 1921. III. 1246) aus Phenylacetylen u. N_2O_3 erhaltene Verb. vom F. 105—108⁰, die auch aus α -Phenylglyoxim direkt entsteht, u. die Verb. vom F. 96—97⁰, aus ersterer durch Umkrystallisieren aus organ. Lösungsm. erhalten, die von ihm als α - u. β -Phenylfuroxan angesprochen wurden (vgl. I u. II), nichts anderes sind, als ein u. dasselbe, mehr oder weniger reine Phenylglyoximperoxyd. Weder dem einen noch dem anderen der beiden Prodd. aus den beiden Phenylglyoximen kann die Formel I oder II zukommen. Beim Dehydrieren von α -Phenylglyoxim mit N_2O_4 entsteht eine Verb. vom F. 112⁰, die in allen ihren Eig. von dem Isomeren vom F. 108⁰ aus β -Phenylglyoxim



entsteht nicht das Phenylfurazan IV, sondern 3-Chlor-5-phenylfurodiazol (V). Nachdem in der 47. Mitt. über Dioxime (C. 1928. I. 3071) die Gründe dargelegt worden sind, die zur Annahme der Struktur VI für das Deriv. aus α -Phenylglyoxim u. der Struktur VII für die Verb. aus β -Phenylglyoxim führten, gibt Vf. in der vorliegenden Arbeit einen neuen, aus rein physikal. Daten abgeleiteten Beweis zur Sicherstellung der vorgeschlagenen Formeln. Es wird die Mol.-Gew.-Best. nach der kryoskop. Methode herangezogen, da hierbei aus der Anomalie des Mol.-Gew. auf die Analogie der Konst. von Gelöstem u. Lösungsm. geschlossen werden kann. (Vgl. BRUNI, Sammlung Chemisch-Technischer Vorträge 6 [1901]. 415.) Verbb. VI u. VII müssen demnach n. Mol.-Gew. in dem Phenylfurazan IV haben, was sich durch den Versuch als richtig erwies. Somit können die Verbb. aus α - u. β -Phenylglyoxim den Furanzring nicht enthalten. *Phenylfurazan*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})\text{H}$ (IV), durch Kochen des Diacetylderiv. des α -Phenylglyoxims mit W. Aus A. F. 35—36°. Kryoskop. Konstante in Naphthalin u. Benzil: $K = 56,80$. — *p-Tolylfurazan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})\text{H}$, analog der vorigen Verb. aus der Diacetylverb. des α -p-Tolyglyoxims, F. 52°. Kryoskop. Konstante in Naphthalin u. Benzil: $K = 65,11$. — *N-Oxyd des Oximinophenyllessigsäurenitrils*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CNO}$ (VI), durch Einw. von N_2O_4 auf α -Phenylglyoxim. Aus wasserfreiem Ä. (+ etwas N_2O_4) F. 112°. Das Mol.-Gew. in Phenylfurazan u. p-Tolylfurazan ist normal. — *Phenylglyoximperoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{H}$ (VII), aus β -Phenylglyoxim mit 4-n. HNO_3 . Aus A. F. 108—109°. Das Mol.-Gew. in Phenylfurazan u. in p-Tolylfurazan ist normal. — *N-Oxyd des Oximino-p-tolyllessigsäurenitrils*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CNO}$, durch Einw. von N_2O_4 auf α -p-Tolyglyoxim (F. 170°) (vgl. C. 1924. I. 2345). Aus wasserfreiem Ä. (+ etwas N_2O_4) Krystalle, F. 117°. Das Mol.-Gew. in Phenylfurazan u. p-Tolylfurazan ist normal. — *p-Tolyglyoximperoxyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2)\text{H}$, aus β -p-Tolyglyoxim (F. 192°) (vgl. C. 1927. II. 55), mit 4-n. HNO_3 . Aus A. Krystalle, F. 100—101°. Das Mol.-Gew. in Phenylfurazan u. p-Tolylfurazan ist normal. (Gazz. chim. Ital. 59. 266—72. April. Turin, Univ.) FIEDLER.

Georg Koller, Über die Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit Ketodicarbonsäureestern und Diketocarbonsäureestern. Mitbearbeitet von Hildegard Ruppertsberg und Else Strang. In Fortführung früherer Unterrs. (C. 1928. II. 1332. 2467) werden nunmehr kompliziertere Ketocarbonsäureester mit *o*-Aminobenzaldehyd (I) kondensiert. Die Kondensation von I mit Acetondicarbonsäurediäthylester II führte zum 3-Carbothoxychinolin-2-essigsäureäthylester (2-Homoacridinsäurediäthylester), was durch dessen Überführung in 2-Methylchinolin-3-carbonsäure, die bei der Zn-Staubdest. Chinaldin ergibt, bei der Verseifung erwiesen wurde. Das Kondensationsprod. von I mit Acetonmonooxalsäureester, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (III), lieferte bei der Verseifung eine Carbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, die beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung in eine beständige Verb. mit Carboxylfunktion, vermutlich ein 3-Chinolylmethylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$ (IV), überging. Der exakte Konst.-Nachweis von IV auf synthet. Wege durch Dest. von 3-chinolin-carbonsäurem Calcium mit Ca-Acetat, ferner durch Grignardierung von 3-Cyanchinolin (V) (mit CH_3MgJ in der Kälte bis zu 48 Stdn. u. in der Wärme) mißlang indes. Die Synthese von V erfolgte durch Red. von 2,4-Dichlor-3-cyanchinolin, sowie aus dem 3-Chinolin-carbonsäureamid. Oxydation von IV führte zu 3-Chinolin-carbonsäure, die durch Erhitzen für sich oder durch Dest. mit Zn-Staub Chinolin ergab. Die Anwesenheit einer reaktiven CH_2 - oder CH_3 -Gruppe in IV erwies sich durch die Kondensationsfähigkeit mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in alkal. Mitteln bei Zimmertemp., unter welchen Bedingungen eine CH_2 -Gruppe in 2-Stellung am Pyridin- oder Chinolinring niemals mit Aldehyden reagiert. Durch Kondensation von Acetondioxalsäureester (VI) mit I resultiert die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, der mutmaßlich Konst. VII oder VIII zukommt.

Versuche. 2-Homoacridinsäurediäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$. Kondensation von je 1 Mol. I u. II mit NaOH in A. (10 Tage) u. Umlösen des nach Entfernung von A. im Vakuum erstarrenden Öles aus verd. A. F. (nach Sintern) 64—65°, ist im Vakuum unzers. destillierbar. — 2-Methylchinolin-3-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. 3-std. Verseifung



vorst. Verb. mit verd. alkoh. KOH auf dem W.-Bad. Fällung des Filtrats mit HCl (die letzten Reste aus der Mutterlauge durch Ä.-Extraktion) u. Umlösen aus A., F. 230° (Zers.). Liefert bei der Zn-Staubdest. eine ölige Base, deren Pikrat, F. 192°, mit dem 2-Methylchinolinpikrat ident. ist. — Verb. $C_{14}H_{13}O_3N$. Kondensation von I u. III mit alkoh. KOH u. Krystallisation der nach mehreren Tagen ausfallenden weißen Nadeln aus A., F. 92—93°. — Carbonsäure $C_{12}H_9O_3N$. Verseifung vorst. Esters durch 3 Stdn. am W.-Bad mit 4%_{ig}. KOH-Lsg., dann vorsichtiges Einengen der schwach salzsauer gemachten Lsg. im Vakuum u. Umlösen der weißen Nadeln aus W., F. (Zers.) 141°. — Verb. $C_{11}H_9ON$ (3-Chinolylmethylketon?) (IV). Erhitzen vorst. Säure über den F., Dest. im Vakuum, Umlösen des erstarrenden Öles aus W. u. Sublimation. F. 100—101°, Kp.₁₂ 182°. — Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 165—166°. — Oxim, $C_{11}H_{10}ON_2$. Glasglänzende Nadeln aus A., F. 206—207°. — 3-Chinolin-carbonsäure. Erhitzen von IV in verd. H_2SO_4 unter langsamer Zugabe (3 Tage) von wss. CrO_3 -Lsg. auf dem W.-Bad, dann Übersättigung mit NH_3 , Einengen des Filtrats am W.-Bad u. Umlösen des Rohprod. — die letzten Reste werden durch Fällung mit verd. HCl gewonnen — aus verd. A., F. 274—275° (Zers.). — Benzylidenverb. von IV, $C_{16}H_{13}ON$. Kondensation von IV u. C_6H_5COH in verd. A. mit KOH (15%) u. Einengen nach 48 Stdn. im Exsiccator. Verreiben mit Aceton u. Umlösen aus Cumol, Nadeln, F. 223—224°. — 2,4-Dioxychinolin-3-carbonsäureamid, $C_{10}H_8O_3N_2$. Aus 2,4-Dioxychinolin-3-carbonsäure-ester mit alkoh. NH_3 im Rohr (10 Stdn.). Gelbliche Nadelchen aus Cumol, F. 295°. — 2,4-Dichlor-3-cyanchinolin, $C_{10}H_4N_2Cl_2$. Erhitzen vorst. Verb. mit $POCl_3$ im Rohr durch 24 Stdn. im sd. W.-Bad, Extraktion des durch Versetzen mit W. u. K_2CO_3 erhaltenen Nd. mit Ä., Umlösen des Ä.-Rückstands aus A. u. Sublimation im Vakuum. F. 167—168°. Die Verb. entbindet bei Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton große Mengen von HCN. — 3-Cyanchinolin, $C_{10}H_6N_2$. Darst. 1. 48-std. Red. vorst. Verb. in der Hydrierente in alkoh. Lsg. mit 3%_{ig}. Pd-Tierkohle in Ggw. von Na-Acetat auf dem späterem Erwärmen auf 30—35°, Ausäthern des mit der doppelten Menge W. verd. Filtrats, Umlösen des Ä.-Rückstands aus W. u. A. u. Sublimation, F. 107° (geringe Ausbeute). Ist mit W.-Dämpfen flüchtig u. unzers. destillierbar. 2. Überführung von 3-Chinolin-carbonsäure mit $SOCl_2$ im W.-Bad (1 Stde.) in das Säurechlorid, Behandlung desselben nach Überschichtung mit Bzl. mit trockenem NH_3 , Verreiben des Rückstandes mit wenig W., Umlösen aus Bzl. u. Sublimation im Vakuum. Das so erhaltene Chinolin-3-carbonsäureamid, $C_{10}H_8ON_2$, sandiges Pulver, F. 195°, wird durch 14 Stdn. im Rohr mit $POCl_3$ im sd. W.-Bad behandelt u. dann wie bei 1. aufgearbeitet, F. 107 bis 108°. — Verb. $C_{15}H_{17}O_6N$ (VII oder VIII). Kondensation von I + VI mit alkoh. NaOH (24 Stdn.), Umlösen der Ausscheidung + jener der eingeengten Mutterlauge aus A., F. 129°. Daneben ergeben sich noch geringe Mengen einer Verb. vom F. 142° (Monatsh. Chem. 52. 59—67. Juni. Wien, Univ.)

HERZOG.

Edgar Wedekind und Ernst Bruch, *Isomerieerscheinungen bei substituierten aromatischen Phenacylaminen*. (Zugleich ein Beitrag zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffatoms.) Vorliegende Unters. gehen von der bis vor kurzem noch unaufgeklärten Isomerie des Methylconhydrinons u. Methylsopelletierins aus. Da diese Verbb. ein asymm. C-Atom u. ein asymm. 3-wertiges N-Atom enthalten, bezeichnete HESS (C. 1925. I. 1319 u. früher) sie als stereoisomere Racemformen im Sinne einer von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 862) entwickelten Anschauung. Die Stabilität der Isomerie erwies sich als abhängig von einer in der Seitenkette befindlichen CO- oder CH(OH)-Gruppe. Da HESS auch für a c y c l. 3-wertigen asymm. N derartige Isomerieerscheinungen forderte, haben Vff. eine Prüfung dieser Frage unternommen. — Zuerst wurde untersucht, ob sich auch dann Isomere aufgefunden lassen, wenn außer dem asymm. N kein weiteres Asymmetriezentrum vorhanden ist. MISS (Dissert., Kiel 1922) hat aus Cyclohexylamin durch Einführung von CH_3 u. β -Oxäthyl in verschiedener Reihenfolge das betreffende tert. Amin dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Amine waren nach dem Kp. ident., aber die Jodmethylate schmolzen bei 160° bzw. 172,5°. Als Vff. daraufhin Glykolchlorhydrin auf Methylanilin wirken ließen, um den β -Oxäthylrest einzuführen, erhielten sie *N,N'*-Diphenylpiperazin. Sie sahen daher von N Alkylanilinen wegen der Beweglichkeit

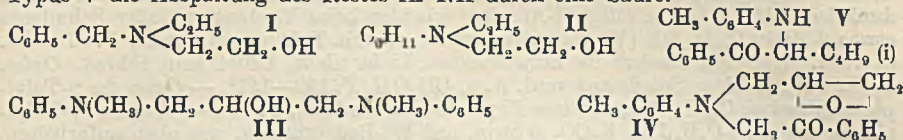
der Alkyle ab u. stellten vom Benzylamin u. Cyclohexylamin aus die tert. Amine I u. II dar, u. zwar indem sie einmal erst C_2H_5 , dann β -Oxäthyl, das andere Mal die Radikale in umgekehrter Folge einführten. In beiden Fällen waren die auf beiden Wegen dargestellten Amine ident. Als daraufhin die Angaben von MISS (vgl. oben) nachgeprüft wurden, zeigten die auf beiden Wegen erhaltenen Jodmethylate F. 161°; eine Verb. 172,5° wurde nicht beobachtet. — Sodann gingen Vff. zu Aminen über, welche außer dem asymm. N einen asymm. C enthielten, u. wählten als geeignetes Radikal den Glycidrest. $\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2$. Aber dessen Einführung verlief nicht glatt. So wurde



aus Methylanilin u. Epichlorhydrin nicht das erwartete tert. Amin, sondern das Diamin III erhalten, u. ein größerer Anteil des Rk.-Prod. war Cl-haltig. In der Tat haben COHN u. FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 3034) aus p-Toluidin u. Epichlorhydrin als 1. Rk.-Stufe α -p-Toluidino- β -oxy- γ -chlorpropan, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, erhalten. Diese Verb. benutzten Vff. daher als Ausgangsmaterial für ihre weiteren Verss. Als 3. Radikal, welches entsprechend den HESSSchen Basen ein CO enthalten sollte, wählten sie den Phenacylrest. Die COHN-FRIEDLÄNDERSche Verb. lieferte mit Phenacylbromid u. K_2CO_3 das Amin IV, indem gleichzeitig der Oxychlorpropylrest in den Glycidrest übergang (Weg A). Ein isomeres Amin wurde bei diesem Verf. nicht beobachtet. p-Tolylphenacylamin reagiert nicht mit Epichlorhydrin, lieferte aber mit Epijodhydrin (Weg B) 2 Amine, von denen das eine mit dem auf Weg A erhaltenen Amin IV ident. war u. als α -Amin $C_{18}H_{19}O_2N$ bezeichnet sei. Das andere war isomer mit diesem u. sei als β -Amin $C_{18}H_{19}O_2N$ bezeichnet. Beide erwiesen sich als monomolekular, schienen nach ihren sehr schwach bas. Eigg. tert. Natur zu sein u. gaben keine $FeCl_3$ -Rk. Es lag somit nahe, Stereoisomerie anzunehmen. Vff. waren jedoch inzwischen auf Grund einer Unters. von MILLS u. Mitarbeitern (C. 1928. I. 64) zu der Überzeugung gelangt, daß die Verschiedenheit der HESSSchen Jodmethylate des Methylconhydrinons u. Methylisopelletierins u. damit auch die Isomerie dieser Basen selbst nicht auf N-Asymmetrie beruhen könne. Waren aber die Basen nicht stereoisomer im Sinne der LADENBURG-HESSSchen Theorie, so mußte der asymm. C unwesentlich sein u. die Isomerie anders erklärt werden.

Vff. haben zur Klärung dieser Frage den Glycidrest in IV durch Isobutyl ersetzt, welches einerseits keinen asymm. C enthält, andererseits ebenso schwer ist wie der Glycidrest. Zur Darst. dienten wieder 2 Wege: aus p-Tolylisobutylamin u. Phenacylbromid (A) u. aus p-Tolylphenacylamin u. Isobutyljodid (B); letzterer Weg wurde variiert durch Verwendung von KOH (B_1) bzw. K_2CO_3 (B_2). A u. B_2 lieferten α -Amin, B_1 dagegen β -Amin $C_{19}H_{23}ON$. Als Nebenprodd. entstanden bei B_1 Phenacyliden-p-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, welches leicht in $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC$ u. $C_6H_5 \cdot CHO$ zerfällt, bei B_2 eine unbekannte Verb. $C_{22}H_{19}O_2N$. Die Bldg. der „Isobutylisomeren“ beweist, daß bei den „Glycidisomeren“ Strukturisomerie des Glycidrestes nicht in Frage kommt. Da beide „Isobutylisomeren“ Oxime bilden, welche verschieden sind, ist auch Ketoenolisomerie ausgeschlossen. Da die Isomerie vom asymm. C unabhängig ist, demnach durch die LADENBURG-HESSSche Theorie nicht erklärt werden kann, so kann sie auch nicht durch N-Asymmetrie bedingt sein. Zudem haben inzwischen MEISENHEIMER u. MAHLER (C. 1928. II. 149) bewiesen, daß Methylconhydrinon u. Methylisopelletierin strukturisomer sind. — Vff. haben sodann versucht, die „Isobutylisomeren“ durch Kochen in Eg. ineinander umzulagern. Das α -Amin ging dabei unter H_2O -Verlust in ein Indolderiv., wahrscheinlich 1-Isobutyl-3-phenyl-5-methylindol, über, doch ist die Stellung des C_6H_5 nicht sicher. Das β -Amin wurde dagegen zers. unter Bldg. von Acet-p-toluidid u. einem Öl. Daraus u. aus der Tatsache, daß die β -Amine nur aus p-Tolylphenacylamin entstehen, folgt, daß sie nicht tertiär, sondern sekundär sein müssen, was nur denkbar ist, wenn das aliphatische Radikal in die CH_2 -Gruppe eintritt. Das β -Amin $C_{19}H_{23}ON$ würde also Formel V erhalten, deren Richtigkeit durch folgende Synthese bewiesen wurde: α -Bromisocapronylbromid u. Bzl. lieferten α -Bromisocaprophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_4H_9$ (i), u. dieses mit p-Toluidin ein Rk.-Prod., welches zu 80% aus dem β -Amin $C_{19}H_{23}ON$ bestand u. daneben eine isomere Verb. enthielt, deren Konst. noch aufzuklären ist. — Auch die vom [p-Chlorphenyl]-phenacylamin abgeleiteten „Isobutylisomeren“ wurden dargestellt. — Das chem. Verh. der sek. arom. Phenacylamine wird durch die lockere Bindung der H-Atome am N u. an der CH_2 -Gruppe u. ferner durch ihre Fähigkeit zur Enolisierung bedingt. Sie gehören somit zur Klasse der Verbb. mit reaktionsfähiger CH_2 -Gruppe zwischen 2 negativen Gruppen. Die Gruppierung $Ar \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO$ ist eine neue

dieser Art; der ganze Rest Ar·NH ist als negative Gruppe zu werten. Der Säurespaltung des Acetessigesters durch Alkali entspricht bei den Phenacylaminen vom Typus V die Abspaltung des Restes Ar·NH durch eine Säure.



Versuche. *N,N'*-Diphenylpiperazin, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Durch 12-std. Kochen von 1,5—2 Moll. Methylanilin mit 1 Mol. Glykolchlorhydrin. Krystalle aus CH_3OH , dann Chlf. + CH_3OH , F. 164—165°. — Benzyläthyl- β -oxäthylamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ (I). 1. Je 1 Mol. Benzyläthylamin u. Glykolchlorhydrin 5 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, $\frac{1}{2}$ Stde. mit NaOH erwärmen, in Ä. aufnehmen, mit NaOH trocknen. 2. Aus Benzyl- β -oxäthylamin (annähernd reine Fraktion von Kp.₁₀ 142—146°) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, nach eingetretener Rk. mit W. kühlen, dann 1 Stde. erhitzen, mit NaOH u. Ä. isolieren. Schwach bas. riechendes Öl, Kp.₉ 132°. Liefert kein Oxalat, öliges Pikrat. Jodmethylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONJ}$, Krystalle aus CH_3OH + Ä., F. 104°. Jodäthylat, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ONJ}$, Krystalle aus CH_3OH , F. 106—107°. — Cyclohexyläthylamin. Aus Cyclohexylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ u. überschüssigem KOH-Pulver, erst kühlen, dann 1 Stde. W.-Bad. Kp. 160—170°. — Cyclohexyl- β -oxäthylamin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$. Durch 1-std. Kochen von Cyclohexylamin mit Glykolchlorhydrin. Kp.₇₅₂ 234—236°, Kp.₁₁ 119°. Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, Rhomben aus Ä., F. 129°. — Cyclohexyläthyl- β -oxäthylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$ (II). 1. Aus Cyclohexyläthylamin u. Glykolchlorhydrin analog I. 2. Aus Cyclohexyl- β -oxäthylamin u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (50°, 3 Stdn.), Rohprod. in verd. H_2SO_4 mit NaNO_2 versetzen, Nitrosamin mit Ä. entfernen, nach Zusatz von mehr H_2SO_4 2 Stdn. kochen, alkalisieren. Dicke, schwach lauchartig riechende Fl., Kp.₁₄ 120°, Kp.₇₅₀ 240—241°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$, aus Ä., F. 79—80°. Jodäthylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONJ}$, Krystalle aus Ä.-Ä., F. 180°. — Cyclohexylmethyl- β -oxäthylamin (Miss). 1. Aus Cyclohexyl- β -oxäthylamin u. CH_3J . 2. Aus Cyclohexylmethylamin [dieses aus Cyclohexylamin u. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$] u. Glykolchlorhydrin. Kp.₁₀ 106°. Jodmethylat, aus absol. Ä., F. 160—161°. — α,γ -Di-[phenylmethylamino]- β -oxypropan, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ (III). Aus Methylanilin u. Epichlorhydrin (W.-Bad, 4 Stdn.), mit NaOH u. Ä. isolieren. Fraktion 180—240° (20 mm) schied allmählich Krystalle aus. Aus verd. CH_3OH , F. 82°, an der Luft blau, mit HNO_3 rot. — α,γ -Di-[cyclohexylamino]- β -oxypropan, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Analog mit Cyclohexylamin. Rk. heftiger, schließlich mit W. erwärmen, in Ä. aufnehmen. Spieße aus Pae., F. 72—73°. Dinitrosamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4$, Krystalle aus Bzl., F. 115—116°. — *p*-Tolylphenacylglycidamin (α -Amin), $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (IV). Weg A: α -*p*-Toluidino- β -oxy- γ -chlorpropan u. Phenacylbromid mit überschüssigem wasserfreiem K_2CO_3 verreiben, auf 100°, dann 110—120°, schließlich 140° erhitzen, nach Erkalten mit W. u. Ä. isolieren, Rohprod. mit CH_3OH verreiben. Schüppchen aus CH_3OH -Ä., F. 145°, unl. in verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4 (dunkelgrün), HCl (hellgrün). Bildet kein Pikrat. — Epijodhydrin. Aus Epichlorhydrin u. NaJ in sd. Aceton (21 Stdn.). Kp.₂₁ 64°. — Cyclohexyläthyl- β -oxäthylglycidammoniumjodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NJ}$. Aus II u. vorigem (Raumtemp., 3 Wochen). Krystalle aus Ä., F. 216—217°, sl. in W. — β -Amin $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Weg B: *p*-Tolylphenacylamin mit überschüssigem K_2CO_3 verreiben, Epijodhydrin zutropfen, weiter wie bei IV. Das in CH_3OH wl. Prod. ist IV. Die k.-Methylalkoh. Auszüge lieferten beim Verdunsten schwarze Brocken, welche, mit Ä.-Pae. verrührt, in verteilte Nadeln übergangen. Gelbliche Spieße aus CH_3OH , F. 157°. Lsg. in organ. Solvenzien tiefgelb. Fluoresciert im ultravioletten Licht strahlend gelb. Ist unl. in verd., l. in konz. Säuren (farblos), bildet kein Pikrat.

p-Tolylisobutylamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$. Aus *p*-Toluidin u. *i*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (W.-Bad, 6 $\frac{1}{2}$ Stdn.), mit Ä. u. W. isolieren, Fraktion 230—250° (at-Druck) im Vakuum fraktionieren. Kp.₁₉ 135°. — *p*-Tolylphenacylisobutylamin (α -Amin), $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$. Weg A: Phenacylbromid mit K_2CO_3 verreiben, voriges zugeben, nach spontaner Rk. u. Erstarren 10 Min. erwärmen, mit W. u. viel Ä. isolieren. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 128°, l. in organ. Solvenzien unter Farbvertiefung. Fluoresciert im ultravioletten Licht strahlend gelb. Bildet kein Pikrat. Oxim, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, farblose Krystalle aus Ä., F. 97°. — Weg B₁: Gemisch von *p*-Tolylphenacylamin u. KOH-Pulver tropfenweise mit *i*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ versetzen, 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen (Isonitrilgeruch), mit W. u. Ä. verarbeiten, wobei ein röthliches Prod. ungel. bleibt. Äth. Lsg. hinterläßt dunkelrotes, teilweise

erstarrendes Öl, welches mit Pae. verrührt wird. Ungel. Anteil liefert nach Verrühren mit CH_3OH zusammen mit obigem rötlichen Prod. aus A. reines *Phenacyliden-p-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$, orangefarbene Spieße, Zers. bei 215° . Lsgg. in organ. Solvenzien dunkelrot. Die Pae.- u. CH_3OH -Auszüge scheiden beim Verdunsten außer Schmierien etwas β -Amin $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$ (V) aus, citronengelbe rhomb. Tafeln aus CH_3OH , F. 67° , unl. in verd. HCl. Fluoresciert im ultravioletten Licht nicht, bildet kein Pikrat. *Oxim*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, farblose Spieße aus verd. A. u. CH_3OH , F. $130-131^\circ$. — *Oxim des p-Tolylphenacylamins*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 94° . — Weg B₂: p-Tolylphenacylamin, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{J}$ u. K_2CO_3 6 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, wie oben aufarbeiten, Rohprod. mit k. CH_3OH behandeln, Krystallgemisch in Ä. lösen. Pikrinsäure fällt *p-Tolylphenacylaminpikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$, aus, aus CH_3OH , F. $108-109^\circ$ (Zers.). Filtrat mit Soda ausschütteln, trocknen, verdampfen, Prod. mehrmals mit wenig CH_3OH auskochen. Die Auszüge liefern α -Amin. Der wl. Anteil ist *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, F. 156° . — *1-Isobutyl-3(?)-phenyl-5-methylindol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$. α -Amin 3 Stdn. in Eg. kochen, in W. gießen, ausäthern, Ä.-Lsg. mit konz. K_2CO_3 -Lsg. schütteln, trocknen usw., Prod. mit Pae. verrühren, Flocken abfiltrieren, verdunsten. Aus A. + W., F. 52° . — *Acet-p-toluidid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$. Aus dem β -Amin im wesentlichen wie vorst. Spieße aus W., F. $151-152^\circ$. — Synthese des β -Amins: α -Bromisocaprophenon, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OBr}$. Aus α -Bromisocapronylbromid, Bzl. u. AlCl_3 in CS_2 . Hellgelbes Öl, Kp.₁₂ $151-153^\circ$. — Gemisch gleicher Teile von vorigem u. p-Toluidin an w. Platz 15 Stdn. stehen lassen, mit Ä. u. verd. HCl aufarbeiten, halbfestes Rohprod. mit Pae. behandeln, ungel. Teil aus wenig CH_3OH umkrystallisieren. Die ausfallende relativ wl. unbekannt *Verb.* $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$ bildet Nadelchen aus CH_3OH , F. $111-112^\circ$. Aus der 1. Mutterlauge schied sich beim Einengen im Vakuum erst noch die gleiche *Verb.*, darauf das β -Amin $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$ ab, welches, da schwer ganz rein zu erhalten, durch sein Oxim charakterisiert wurde. — [*p-Chlorphenyl*]-isobutylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$. Aus p-Chloranilin u. $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (W.-Bad, 12 Stdn.). Kp.₁₂ $135-136^\circ$. — [*p-Chlorphenyl*]-phenacylisobutylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ONCl}$. Aus vorigem mit Phenacylbromid u. konz. K_2CO_3 -Lsg. (W.-Bad, 1 Stde.). Gelbliche Krystalle aus reinem, dann verd. CH_3OH , F. $109-110^\circ$. — α -[*p-Chloranilino*]-isocaprophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ONCl}$. Aus [*p-Chlorphenyl*]-phenacylamin, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{J}$ u. KOH wie oben (Weg B₁). Citronengelbe rhomb. Tafeln aus CH_3OH , F. $80,5^\circ$. Nebenprod.: Orangefarbig, wl. in Ä., aus Bzl., Zers. bei $235-236^\circ$. — *Acet-p-chloranilid*. Aus vorigem in sd. Eg. (4 Stdn.). Spieße aus W., F. 176° . — *Phenacyliden-p-chloranilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONCl}$. Entstand bei 6-std. Erhitzen von [*p-Chlorphenyl*]-phenacylamin, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{J}$ u. K_2CO_3 . Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 196° . (LIEBIGS Ann. 471. 73—112. 176. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.)

LINDENBAUM.

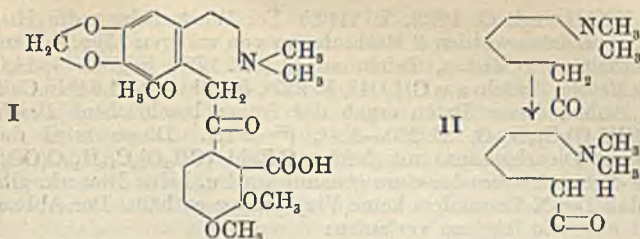
Max und Michel Polonovski, *Belladonnin, Bellatropin und Chlortropan*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1929. I. 1005. Nachzutragen ist: *Belladonnin* ist ein Ester des Tropins mit polymerisierter Atropasäure, welcher wegen seiner Schwerlöslichkeit durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ weniger leicht verseift wird als die anderen Tropinester. Darst. desselben durch Erhitzen von 25 g Apotropinhydrobromid mit h. gesätt. wss. Lsg. von 25 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf dem W.-Bad. Nach 48 Stdn. Lsg. abdekantieren, viscosen Rückstand mit W. waschen, mit Ä. extrahieren, Extrakt mit H_2SO_4 ausschütteln, saure Lsg. mit K_2CO_3 alkalisieren, wieder ausäthern. Die äth. Lsg. hinterläßt einen durchsichtigen Firnis, frei von Tropin. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 304—11. März.)

LINDENBAUM.

J. J. L. Zwikker, *Eine Verunreinigung in Handelsnarcein, die die Farbreaktion mit Natriumnitroprussid liefert*. Eine frühere Bemerkung des Vf., daß Narcein die Farbkr. nach BITO liefert, wurde nur bei einem Teil der Proben, die den Forderungen der Nederl. Pharmacopoe V entsprachen, bestätigt gefunden. Aus diesen war eine geringe Menge eines Stoffes zu isolieren, der sich als Methylnarcein, infolge zu weit geführter Methylierung erwies. Die Empfindlichkeit der Rk. auf diesen Stoff mit Na-Nitroprussid ermöglicht einen Nachweis von 2% in 50 mg Narcein-HCl. (Pharmac. Weekbl. 66. 445—49. 5/5.)

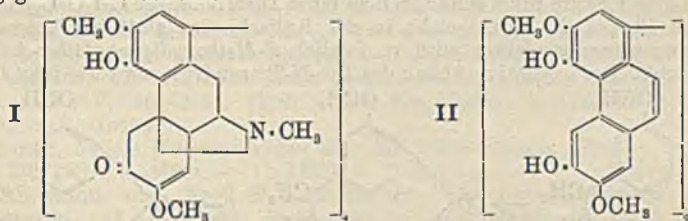
GROSZFELD.

J. J. L. Zwikker, *Die Struktur des Narceins*. Aus dem Eintreten der sehr starken Nitroprussidrk. (vgl. vorst. Ref.) bei Ersatz eines der akt. H-Atome in der CH_2 -Gruppe nach der Formel von FREUND (I) durch CH_3 leitet Vf. die Annahme ab, daß die Gruppe $\text{CH}_3\text{-CO}$ nicht als solche im Narceinmolekül besteht. Da das eine H einen ausgesprochen sauren Charakter besitzt, die daneben gelegene Gruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ stark bas. ist, kann man annehmen, daß dieses H-Atom ionogen abgespalten u. durch die Aminogruppe aufgenommen wird (Formel II). Die Rk. mit Nitroprussid bleibt



aus, weil die Ketogruppe, weil zwischen 2 Kernen befindlich, nicht reagieren kann. Bei Ersatz des sauren H durch CH_3 ist Ringbildg. nicht mehr möglich, u. der Stoff verhält sich wie Benzylphenylketon. (Pharmac. Weekbl. **66**. 461—64. 1/6.) GROSZF.

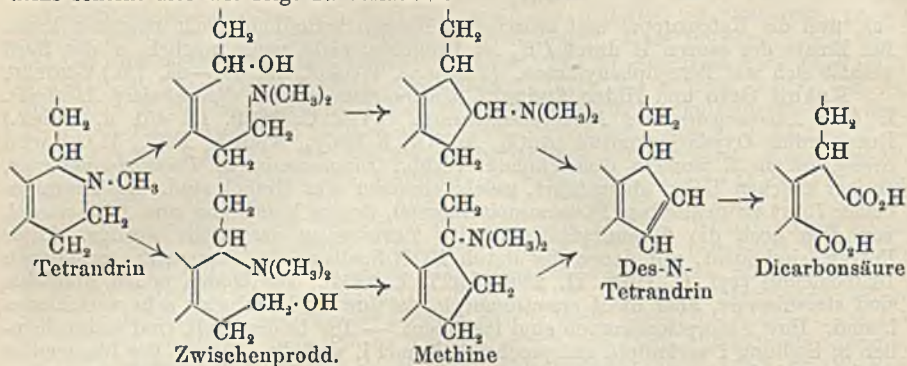
Kakuji Goto und **Hideo Sudzuki**, *Untersuchungen über dimolekulare Alkaloide*. I. Über *Disinomenin* und *Pseudodisinomenin*. (Vgl. C. 1929. II. 431 u. früher.) Durch milde Oxydationsmittel (AuCl_3 , AgNO_3 , K_2FeCy_6 , KMnO_4 , FeCl_3 , H_2O_2) wird *Sinomenin* in 2 isomere dimolekulare Verb., *Disinomenin* u. *Pseudodisinomenin*, zu fast gleichen Teilen übergeführt, welche einander sehr ähnlich sind. Die Acetolyse beider führt zu demselben *Disinomenolltetraacetat*, dessen Verfeinerung zum *Disinomenol*, von dem noch die *Tetraalkyläther* u. das *Tetrabenzoat* dargestellt wurden. Diese Derivv. sind ident. mit denen des durch KOH -Spaltung des *Sinomenins* erhaltenen *Disinomenols* (vgl. C. 1926. II. 2308. 1927. I. 1304). Die beiden neuen Alkaloide sind stereoisomer, aber nicht enantiomorph, da ihre Hydrochloride sehr verschiedene l. sind. Ihre Absorptionskurven sind fast ident. — Die beiden Moll. sind wahrscheinlich in Stellung 1 verknüpft, entsprechend Formel I, weil die Diazork. des *Sinomenins* stark vermindert ist, u. weil das Bromsinomenin, dessen Diazork. ähnlich vermindert ist, woraus man auf die 1-Stellung des Br schließen darf, kein dimolekulares Prod. gibt. *Disinomenol* erhält jetzt Formel II. — *Disinomenin* kommt in der Natur vor, nicht dagegen die Pseudoverb.



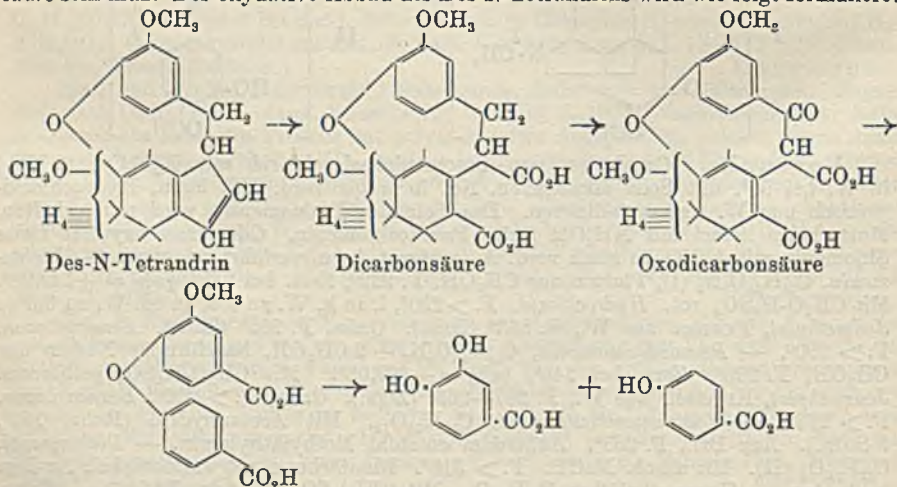
Versuche. Oxydation von *Sinomeninhydrochlorid* mit K_2FeCy_6 (1 Mol.) in W. bei 50° , mit Soda alkalisieren, Nd. in wenig verd. HCl lösen, Hydrochloridgemisch aus W. umkrystallisieren. Das Salz des *Disinomenins* wird rein erhalten. Mutterlauge liefert mit NH_4OH freies *Pseudodisinomenin*. Oder man oxydiert freies *Sinomenin* mit AgNO_3 in stark verd. A., entfernt Ag u. verfährt wie vorst. — *Disinomenin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2$ (I), Platten aus CH_3OH , F. 222° , Zers. bei 245° , $[\alpha]_D = +149,98^\circ$. Mit $\text{CH}_2\text{O}\text{-H}_2\text{SO}_4$ rot. *Hydrochlorid*, F. $> 290^\circ$, l. in k. W. zu 0,6, in sd. W. zu 3,3%. *Jodmethylat*, Prismen aus W., F. 263° (Zers.). *Oxim*, F. 265° (Zers.). *Semicarbazon*, F. $> 290^\circ$. — *Pseudodisinomenin*, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$, haarförmige Nadeln aus CH_3OH , F. 228° , Zers. bei 245° , $[\alpha]_D = -127,03^\circ$. Mit $\text{CH}_2\text{O}\text{-H}_2\text{SO}_4$ gelbbraun. *Jodmethylat*, Krystalle aus W., F. $267\text{--}268^\circ$ (Zers.). *Oxim*, F. $> 290^\circ$. *Semicarbazon*, F. $> 290^\circ$. — *Disinomenolltetraacetat*, $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$. Mit Acetanhydrid (Rohr, 180° , 8 Stdn.). Aus Bzl., F. 253° . Außerdem entsteht Methyläthylamin. — *Disinomenol*, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (II). Mit alkoh. NaOH . F. $> 310^\circ$. Blaufärbung mit ammoniakal. Ag -Lsg. in Aceton. — *Tetramethyläther*, $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_8$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Nadeln, F. 240° . — *Tetraäthyläther*, $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_8$. Mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$. F. 177° , sehr rein 184° . — *Tetrabenzoat*, $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$ u. NaOH in Benzoesäureäthylester oder mit Benzoesäureanhydrid bei $180\text{--}200^\circ$ (6 Stdn.). Nadeln, F. 280° . — Färbungen in k. konz. H_2SO_4 : *Sinomenol* u. Derivv. gelb, mit W. farblos; II u. Derivv. braun, mit W. purpurne Flocken. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 107—11. Mai. Tokio, KITASATO-Inst.) LINDENBAUM.

K. Yano, Über die Alkaloide von *Stephania tetrandra*, S. Moore. II. XXV. Mitt. über die Alkaloide von *Sinomenium*- und *Cocculus*arten von H. Kondo. (I. vgl. C. 1928.

I. 2407. — XXIII. vgl. C. 1929. I. 1112.) Bei Wiederholung des HOFMANN'schen Abbaus des *Tetrandrins* wurden 2 Methinbasen von anderen Eigg., als in der I. Mitt. angegeben, erhalten: α -*Methin*, Tafeln aus Ä., F. 172°, $[\alpha]_D^{14} = +11,09^\circ$ in Chlf., $\bar{F} = 0,92$; β -*Methin*, Nadeln aus CH_3OH , F. 227°, $[\alpha]_D^{18} = +14,64^\circ$ in Chlf., $\bar{F} = 1,13$. Der weitere Abbau dieser Basen ergab das früher beschriebene *Des-N-Tetrandrin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$, F. 220—221°, $\bar{F} = 1,1$. Dieses wird durch KMnO_4 oxydiert zu einer Dicarbonsäure mit gleicher C-Zahl, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2$, F. 130°, welche *Des-N-Tetrandrindicarbonsäure* genannt wird u. keine Diazork. gibt. Aus ihrer Bldg. folgt, daß *Des-N-Tetrandrin* keine Vinylgruppe enthält. Der Abbau des *Tetrandrins* scheint also wie folgt zu verlaufen:



Diese Dicarbonsäure liefert bei weiterer Oxydation eine Ketondicarbonsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, F. 145°, welche *Des-N-Tetrandrinoxodicarbonsäure* genannt wird, deutliche Diazork. gibt u. ein *Semicarbazon*, Zers. bei 200°, liefert. Weitere Oxydation dieser Säure führt schließlich zu einer Dicarbonsäure $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Nadeln aus Phenol, F. 305°, welche in der Kalischmelze glatt in *Protocatechusäure* u. *p-Oxybenzoesäure* gespalten wird u. folglich *2-Methoxydiphenyläther-4,4'-dicarbonsäure* sein muß. Der oxydative Abbau des *Des-N-Tetrandrins* wird wie folgt formuliert:

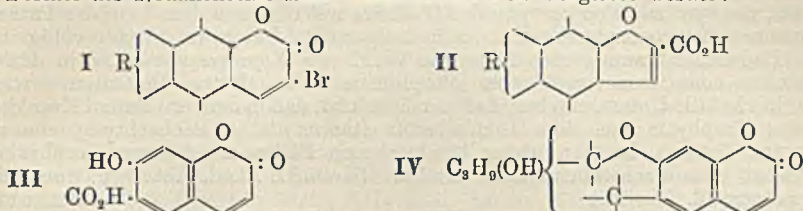


2-Methoxydiphenyläther-4,4'-dicarbonsäure

Im Original sind die Absorptionskurven des *Tetrandrins*, *Coelaurins* u. der *Homoveratrum*säure angeführt. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 51—54. April.) LB.

Junzo Arima, Über die Konstitution des *Nodakenins*, eines neuen Glykosids von *Peucedanum decursivum Maxim.* II. (I. vgl. C. 1929. I. 1698.) *Nodakenin* liefert ein *Monobromderiv.*, welches durch alkoh. Alkali in eine einbas. Saure $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ übergeführt wird. Diese besitzt keine Lacton- oder phenol. OH-Gruppe u. gibt einen Mono-

methylester. Die Rk. entspricht der Umwandlung von Cumarin in Cumarilsäure. Das Bromnodakenetin kann daher einseitigen nach I u. die neue Säure, welche Vf. *Nodakilsäure* nennt, nach II formuliert werden. — Oxydation des Nodakenetins mit CrO_3 führte zu einer einbas. Phenolcarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6$, welche eine Lactongruppe enthält, violette FeCl_3 -Rk. u. ein Dimethylderiv. gibt. Zweifellos lag eine Oxy-cumarincarbonsäure vor, die aber mit keiner der bekannten Säuren identifiziert werden konnte. Aufklärung lieferte die Synthese aus β -Resorecylsäure u. Äpfelsäure. Hierbei resultierte in der Tat eine mit obiger Abbausäure ident. Säure, welche durch Abbau zum 7-Oxy-cumarin (*Umbelliferon*) als 7-Oxycumarin-6-carbonsäure (III) sicher erkannt wurde. — Die Formel des Nodakenetins kann nunmehr nach IV aufgelöst werden.



Versuche. *Bromnodakenetin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ (I). Mit Br in Chlf. Nach Reinigen mit etwas Ä. Prismen aus Chlf., F. 230—231°. — *Nodakilsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (II). I mit alkoh. KOH 15 Min. kochen, nach Zusatz von W. u. Abdampfen des Ä. mit H_2SO_4 fällen. Prismen aus verd. A., F. 214—215°. *Methylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, mit Diazomethan, Prismen aus Ä., F. 133—134°. — 7-Oxycumarin-6-carbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (III). Lsg. von Nodakenetin in sd. 2%/ig. H_2SO_4 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. versetzen, 3 Stdn. kochen, Filtrat ausäthern, mit NaOH alkalisieren, wieder ansäuern u. stehen lassen. Nadeln aus 50%/ig. A., F. 244—246°, bei langsamem Erhitzen 260—261° (Zers.). Alkal. Lsgg. fluorescieren blau. *Dimethylätherester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$, mit Diazomethan, blaßgelbe Nadeln aus Ä.- CH_3OH , F. 165—166°. — Synthese von III: Inniges Gemisch von β -Resorecylsäure u. Äpfelsäure mit konz. H_2SO_4 rasch bis zum beginnenden Schäumen erhitzen, Flamme entfernen, nach beendeter Rk. in Eiswasser gießen, ausfallendes Prod. mit Ä. waschen, aus 50%/ig. A. umkristallisieren. — 7-Oxycumarin (*Umbelliferon*), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$. III 20 Min. auf 260—270° erhitzen. Nach Verdampfen des alkoh., dann äth. Extrakts Krystalle aus W., F. 230—231°. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 113—19. Mai. Tokio, Univ. u. KITASATO-Inst.)

LINDENBAUM.

K. Rehorst, *Neuere Untersuchungen über das Rübensaponin*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 155—75. März. — C. 1929. I. 2059.)

LINDENBAUM.

R. J. Anderson und Fred P. Nabenhauer, *Chemische Untersuchungen von Traubenpigmenten*. II. Über die Anthocyane in Clintontrauben. (Bull. New York State agric. Exper. Stat. 1928. Techn. Bull. Nr. 146. 3—12. — C. 1924. II. 2170.)

LINDENBAUM.

R. J. Anderson, *Chemische Untersuchungen von Traubenpigmenten*. III. Über die Anthocyane in Seibeltrauben. (Bull. New York State agric. Exper. Stat. 1928. Techn. Bull. Nr. 146. 13—21. — C. 1925. I. 238.)

LINDENBAUM.

Kurt Noack und Wilhelm Kießling, *Zur Entstehung des Chlorophylls und seiner Beziehung zum Blutfarbstoff*. I. Mitt. Zum Ref. in C. 1929. I. 1472 ist nachzutragen, daß die durch Säurebehandlung von Protochlorophyll erhaltene Mg-freie Substanz als *Protophäophytin* bezeichnet wird. Für das mit ihr sehr nahe verwandte *Phylloerythrin* wurde ein neues Verf. zur Gewinnung aus Rindergalle ausgearbeitet, in der es mindestens zum großen Teil als Leukoverb. vorhanden ist. Die Einführung von Mg in Phylloerythrin gelang mittels p-Joddimethylanilin-Mg, einmal auch mit Methyl-MgJ. Ausführlicher ist die Red. des *Chlorophylls a + b* zu Protophäophytin behandelt. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 13—49. 15/4. Erlangen, Univ.)

BEHRLE.

A. A. Hijmans v. d. Bergh, *Über Porphyrinmodifikationen*. Unter Mitarbeit von P. Müller u. A. Hijmans. Nach FISCHER leiten sich alle in der Natur vorkommenden Kopro- u. Uroporphyrine vom Ätioporphyrin I ab. Andererseits schien es ihm, als ob der Blutfarbstoff ein Deriv. des Ätioporphyrins III sein müsse. Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß sich die beiden Isomeren ineinander umwandeln können, glaubte FISCHER, daß bei angeborener Porphyrinurie der durch die Krankheit vermehrte Farbstoff nicht aus einer Zers. des Hämoglobins stammen könne, sondern anderen Ursprungs sei. Im folgenden berichten

Vff. über 2 Fälle angeborener Porphyrinurie, die insofern besonderes Interesse verdienen, da sich in dem Urin der beiden Patienten ätherl. Koproporphyrin fand, während in den bisher bekannten Krankheitsfällen dieser Art das in Ä. unl. Uroporphyrin festgestellt wurde. Der aus dem Urin isolierte Farbstoff war, obwohl er das typ. Spektrum zeigte u. 4 Carboxylgruppen aufwies, nicht ident. mit dem sonst in der Natur vorkommenden Koproporphyrin. Der F. des *Methylesters* (169 bis 170°) war völlig verschieden von dem des bekannten natürlichen Koproporphyrins, dessen F. wie der des von FISCHER synthet. dargestellten *Koproporphyrins I-Methylesters* bei 251° gefunden worden war. Dagegen liefert das aus *Ätioporphyrin III* dargestellte Koproporphyrin einen bei 171° schm. Methylester. Durch vergleichende Unterss. des synthet. *Koproporphyrin III-Esters* mit dem aus dem Urin des Patienten gewonnenen Koproporphyrinester wurde festgestellt, daß beide Prodd. völlig ident. sind. Dadurch ist zum ersten Male das Vork. von *Koproporphyrin III* in den Exkrementen eines mit angeborener Porphyrinurie behafteten Patienten erwiesen. Weiterhin hat die Unters. ergeben, daß es möglich ist, daß in dem erwähnten Krankheitsfall das Porphyrin aus dem Blutfarbstoff stammt; eine Beobachtung, die nach FISCHERS Unterss. bei den bisher beschriebenen Fällen angeborener Porphyrinurie als höchst unwahrscheinlich gelten mußte. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 15—19.) HILLGER.

Isidor Morris Heilbron und Wilfred Archibald Sexton, *Untersuchungen in der Steringruppe. III. Die Acetylierung und katalytische Hydrierung des Ergosterins.* (II. vgl. C. 1928. I. 2507.) Die Hydrierung des freien Ergosterins in Ä. bei Zimmer-temp. u. in A. bei 70° mit Pd-Schwarz gibt, vollständig zu Ende geführt, das α -*Ergostanol* von REINDEL u. WALTER (C. 1928. I. 1777). Die Hydrierungskurve zeigt einen scharfen Knick bei der Aufnahme von zwei Atomen u. bei der Unterbrechung der Operation an dieser Stelle läßt sich das *Dihydroergosterin* von WINDAUS u. BRÜNKEN (C. 1928. I. 1879) fassen. Die Hydrierung in Eg. bei 70° führt zu dem gesätt. *Allo- α -ergostanolacetat* von REINDEL u. WALTER (l. c.). Durch Einw. von Eg. in einer inerten Atmosphäre auf das Sterin läßt sich ein neues Acetat gewinnen; das *Ergosteryl- α -acetat* besitzt ein mit Ergosterin u. dessen bereits bekanntem Acetat ident. Absorptionsspektrum. Über den F. erhitzt oder mit Acetanhydrid gekocht, lagert sich die Verb. in das bekannte β -Acetat um, die Verseifung mit alkoh. Kali liefert das bekannte Ergosterin zurück.

Versuche. Ergosterin liefert mit Eg. u. wasserfreiem K-Acetat in einer CO₂-Atmosphäre auf 100° 5—6 Stdn. erhitzt *Ergosteryl- α -acetat*, C₂₉H₄₄O₂, aus absol. A., F. 132—133°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 921—26. Mai.) TAUBE.

Isidor Morris Heilbron, Wilfred Archibald Sexton und Frank Stuart Spring, *Untersuchungen in der Steringruppe. IV. Die Existenz isomerer Ergosterine.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. Mitt. an einem Ergosterin von BÖHRINGER & SÖHNE ausgeführte Hydrierung zum Tetrahydroderiv. versagte bei einem Präparat von Messrs. BOOT, bei dem die Wasserstoffaufnahme bei ca. 2 Atomen stehen blieb. Ein Katalysatorgift konnte nicht festgestellt werden, die Homogenität der beiden Präparate konnte durch dreimalige fraktionierte Krystallisation aus A.-Bzl. erhärtet werden. BOOTS Ergosterin zeigte $[\alpha]_{5461}^{22} = -171^{\circ}$, BÖHRINGERS $[\alpha]_{5461}^{22} = -159,3^{\circ}$. Auch nach der Umwandlung in die Acetate blieb der Unterschied in der H₂-Aufnahme erhalten. Nach der Verseifung des Acetats aus BOOTS Ergosterin resultierte jedoch ein Präparat mit $[\alpha]_{5461}^{22} = -160^{\circ}$, u. in der Hydrierung vollkommen ident. mit BÖHRINGERS Ergosterin. Ferner wurde gefunden, daß der F. des Ergosteryl- β -acetats von der Dauer des Erhitzens mit Acetanhydrid abhängig ist, u. zwar mit der Zeit abfällt, während die Drehung ansteigt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 926—31. Mai. Liverpool, Univ.) TAUBE.

Alice Mary Copping, *Die Jodwerte einiger Sterine nach der Methode von Dam.* Mit der Pyridin-Sulfat-Dibromidmethode von ROSENMUND-KÜHNHEIM in der Ausführung nach DAM (C. 1925. I. 730) geben einige Sterine abnorme Werte. *Ergosterin* zeigt einen hohen Jodwert, der wahrscheinlich auf Substitution u. nicht auf Ggw. einer vierten Doppelbindung zurückzuführen ist. Das Vorhandensein einer Ketogruppe bewirkt einen niedrigen Jodwert. (Biochemical Journ. 22. 1142—44. 1928. London, Univ. College.) HESSE.

K. Felix und A. Lang, *Über die Fraktionierung partieller Eiweißhydrolysate.* *Permutit* setzt sich ähnlich wie mit anderen organ. Basen (WHITEHORN, C. 1923. IV. 634) auch mit *Arginin*, *Histidin*, *Ornithin* u. *Clupeinsulfat* um. Die Rk. mit *Arginin*

verläuft nicht nach dem Massenwirkungsgesetz, sondern ändert sich mit der Konz. bzw. der absolut vorhandenen Menge von Arginin u. erfüllt die von ROTHMUND u. KORNFIELD (C. 1920. II. 523) für den Austausch des Na im Permutit gegen andere anorgan. Basen aufgestellte Gleichung, welche für den vorliegenden Fall auf nachstehende Form umgerechnet wurde: $\log(b-x)/x = \beta \log x/(a-x) + \log K$, wobei a die anfangs in der Lsg. vorhandene Argininkonz., b die anfangs vorhandene Na-Konz. im Permutit, x die nach eingetretener Gleichgewichts umgetauschten Moll. von Na u. Arginin bedeuten. β ist ein Exponent < 1 , was bedeutet, daß eine Verdoppelung der Konz. des Arginins in der Lsg. nicht auch eine Verdoppelung im Permutit, sondern nur eine kleinere Zunahme bewirkt. Damit die Hälfte Arginin vom Permutit aufgenommen wird, muß dieser in der 25-fachen Menge angewendet werden. Bei 32° war das Gleichgewicht zwischen Argininchlorid u. Na-Permutit nach etwa 5 Stdn. erreicht, wobei etwas mehr als die Hälfte der angewandten Base ausgetauscht wird, 80% davon bereits in den ersten 10 Min. Bei 0° verläuft die Rk. langsamer, der Temp.-Koeffizient für 10° beträgt 1,8. Die Rk. des Permutits mit Ornithin u. Histidin, sowie mit Ammonchlorid läßt sich ebenfalls nach der angegebenen Gleichung darstellen. Nach den Werten von β ordnen sich die Basen in folgende Reihe: NH_4 0,717, Arginin 0,6055, Histidin 0,3075 u. Ornithin 0,2652. Der Wert für K beträgt für Histidin 54,2, Arginin 45,8, Ornithin 42,02, NH_4 0,61. In der Konstante K drückt sich die Affinitätsgröße der Basen zum Permutit aus. Je kleiner K ist, um so leichter tauschen sie das Na im Permutit aus. Da bei NH_4 K etwa 75-mal kleiner ist als bei den Hexonbasen, werden diese durch NH_3 aus dem Permutit ausgetrieben. Aus einem Gemisch von Ornithin u. Argininchlorid wird erstere Base in viel stärkerem Maße ausgetauscht. Die gesamten ausgetauschten bas. Äquivalente Ornithin + Arginin sind annähernd so groß, wie wenn man Ornithin in gleicher Konz. allein mit Permutit reagieren läßt. Ornithin u. Arginin können also durch Permutit weitgehend voneinander getrennt werden. Clupeinsulfat verhält sich gegenüber Permutit ebenfalls wie eine einsäurige Base. Bei Anwendung der Permutitfraktionierung auf ein Pepsinhydrolysat der Gelatine läßt sich bas. Pepton aus dem Verdauungsgemisch abtrennen. Letzteres wurde zu diesem Zwecke nach der Entfernung der HCl mit Ag_2O durch 6 Röhren mit je 50 g Permutit filtriert. Die Filtration wurde 8-mal wiederholt, d. h. bis keine N-haltige Substanz mehr aufgenommen wurde. Von 58,7 g Gesamt-N wurden 11,7 g vom Permutit aufgenommen. Die Elution des Permutits läßt sich mit KCl-Lsg. oder noch besser mit wss. NH_3 durchführen. Aus der ammoniakal. Lsg. wurden die Peptone mit A. + Ä. abgeschieden u. in verschiedene Fraktionen mit wechselndem Hexonbasengeh. zerlegt. (Ztschr. physiol. Chem. 182. 125—40. 15/5. München, Univ.) GUGGENHEIM.

P. A. Levene und Lawrence W. Bass, *Studien über Racemisierung*. VIII. Die Wirkung von Alkali auf Proteine: Racemisierung und Hydrolyse. (VII. vgl. C. 1928. II. 1673.) Die früher beschriebenen Verss. wurden wiederholt, jedoch unter solchen Bedingungen, daß das Verf. auf alle untersuchten Proteine in völlig gleicher Weise anwendbar ist u. somit die Resultate direkt vergleichbar sind. Die früheren Ergebnisse wurden bestätigt, insbesondere daß Gelatine gegenüber den anderen Proteinen: Albumin, Casein, Edestin u. Fibrin eine Sonderstellung einnimmt. Die Geschwindigkeit der Racemisierung u. Hydrolyse läßt bei den letztgenannten Eiweißstoffen keinen Raum für die Annahme einer Ketopiperazinstruktur der Proteine. Die bei der Gelatine gewonnenen Ergebnisse schließen dagegen das Vork. von Ketopiperazingruppen im Eiweißmol. nicht aus. (Journ. biol. Chemistry 82. 171—90. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) OHLE.

Einar Hammarsten und Greta Hammarsten, *Über Nucleinsäure-Eiweißverbindungen*. Die gegenseitige Ausfällung von Eiweiß u. Thymonucleinsäure tritt stets ein, wenn das Eiweiß hinreichende positive Ladungen besitzt, um mit dem Nucleinsäureanion einen elektr. neutralen oder relativ schwachgeladenen Komplex zu geben. Die Ausfällung durch H^+ -Ionen hängt nicht allein von pH , sondern auch von dem Verhältnis der Eiweiß- u. Nucleinsäurekonz. u. dem Geh. der Lsg. an anderen Elektrolyten ab. Bei hoher Nucleinsäurekonz. wirken schwache Säuren (Essigsäure) überhaupt nicht mehr fällend; Fällung erst bei $[\text{H}^+] = \text{ca. } 10^{-2}$, u. die Fällung enthält dann sehr wenig Eiweiß. Bei hoher Konz. an Eiweiß im Verhältnis zur Nucleinsäure bei nur etwas saurerer Rk. als der isoelekt. des Eiweißes die eiweißreichsten Fällungen, bei stark saurer Rk. eiweißarme Fällungen. Innerhalb sehr weiter Grenzen des Verhältnisses Eiweiß:Nucleinsäure ist jedoch vollständige gegenseitige Ausfällung zu erzielen. In Ggw. anderer Elektrolyte in hoher Konz., z. B. NaCl, werden durch H^+ -Ionen

überhaupt keine eiweißreichen Fällungen mehr erzeugt; Fällungen nur bei sehr stark saurer Rk. Relativ eiweißarme Nucleinsäure-Eiweißverb. können in A. lange Zeit ohne Einbuße an Löslichkeit bei neutraler oder schwach saurer Rk. aufbewahrt werden. Die eiweißarmen Verb. koagulieren beim Kochen (p_H ca. 4,8) nicht. — Lsgg. von kristallisiertem *Eialbumin* + Tetranatriumsalz der Thymonucleinsäure mit verschiedenem Verhältnis Eiweiß: Nucleinsäure (Z) wurden mit wechselnden Mengen HCl versetzt u. P u. N in Nd. u. Mutterlauge bestimmt. Vollständigste gegenseitige Ausfällung bei $p_H = 2-3$ u. $Z =$ ca. 20—100 g-Atom Eiweiß-N auf 1 Mol. Nucleinsäure in der Fl. vor der Fällung. Bei Lsgg. mit $Z = 150$ u. 200 bleiben große Mengen Eiweiß in den Mutterlauge bei vollständiger Ausfällung des P. Werden für $Z = 92$ in der Stammlsg. die Z-Werte der Fällungen gegen p_H aufgetragen, so entsteht eine Kurve mit einem Wendepunkt, der damit erklärt werden konnte, daß die Nucleinsäure im Bereich $p_H = 3,2-4,5$ alle 4 Phosphorsäureradikale mit Eiweiß beladen hat, bei saurer Rk. nur die 2 stärkeren. In der Kurve für $Z = 16$ in der Stammlsg. verteilt sich das Eiweiß auf Fällung u. Mutterlauge so, daß bis $p_H =$ ca. 4,3 nur die stärkeren Phosphorsäureradikale mit Eiweiß beladen sind. (Acta medica Scandinavica 68. 6 Seiten. 1928. Stockholm, Karolin. Inst. Sep.) KRÜGER.

Einar Hammarsten, Greta Hammarsten und Torsten Teorell, Versuche über mikrochemische Reaktionen. I. Farbstoffverbindungen mit Eiweiß-Nucleinsäure. II. Ausfällungen von Eiweiß-Nucleinsäure mit Lanthan- und Sulfosalicylsäureionen. Eine positive Ladung von Eiweiß kann auch bei niedrigerer $[H^+]$ als der isoelekt. durch hochakt. Kationen (z. B. La^{+++}) bewirkt werden. La -Salze fallen Eiweiß-Nucleinsäure aus diesem Grunde u. deswegen, weil La^{+++} -Ionen das Nucleinsäureion dehydratisieren. — Vff. untersuchen 1. die Färbung von elektrodialysiertem *Serumalbumin*, *Thymonucleinsäure* u. Gemischen beider durch *Jodeosin*, *Lichtgrün*, *Safranin*, *Ros-anilin*, *Malachitgrün* u. *Methylviolett* in 50% A.-haltigen Pufferlsgg. Die Nucleinsäure wird bei $p_H = 2-10$ von den bas. Farbstoffen gefärbt. Die Verb. sind nur bei saurer Rk. unl., mit Ausnahme von Malachitgrün, bei dem eine wl., stark gefärbte Verb. (maximal gefärbt bei $p_H = 9,7$) auch bei alkal. Rk. auftritt. Die sauren Farbstoffe geben bei $p_H = 2-4$ eine schwache, nicht auswaschbare Oberflächenfärbung. Das Eiweiß wird von den bas. Farbstoffen erst bei $p_H = 8,8-9$ gefärbt (mit Methylviolett wl. Verb. schon von $p_H = 7$ an) u. f.ing bei p_H ca. 9 an, in Lsg. zu gehen, Malachitgrün u. Methylviolett liefern aber auch bei $p_H = 2-3$ wl., stark gefärbte Verb., treten also hier plötzlich als saure Farbstoffe auf. Mit den sauren Farbstoffen wl. Verb. nur bei stark saurer Rk. ($p_H = 2-3$), Waschl. nie farbstofffrei. Eiweiß-Nucleinsäuremischungen werden wie Eiweiß gefärbt, nur kommt keine „Rückläufigkeit“ vor. Auch kleine Eiweißmengen verhindern die Färbung der Nucleinsäure bei saurer Rk. In Leukocyt- u. Fibroplastkulturen werden die Zellen von sauren Farbstoffen bei stark saurer Rk. gefärbt, die Zellkerne bei saurer bis neutraler Rk. von bas. Farbstoffen nicht gefärbt. — 2. Die fallende Wrkg. von Sulfosalicylsäure u. $La(NO_3)_3$ auf Lsgg. von elektrodialysierter *Gelatine*, *Thymonucleinsäure* u. Gemische beider wird bei verschiedenem p_H quantitativ untersucht. Eiweißlsgg. werden bei stark saurer Rk. von Sulfosalicylsäure gefällt, Nucleinsäure nicht. Nucleinsäure wird bei neutraler Rk. von $La(NO_3)_3$ gefällt, das Eiweißlsgg. überhaupt nicht fällt. Aus Eiweiß-Nucleinsäuregemischen fällt Sulfosalicylsäure bei stark saurer Rk. u. $La(NO_3)_3$ bei schwach saurer bis neutraler Rk. immer Eiweißnucleinsäureverb. aus. Mit gepufferten Lsgg. von Sulfosalicylsäure u. $La(NO_3)_3$ wird gezeigt, daß rote *Blutkörperchen* von Eidechsen in einem gewissen Funktionsstadium, das vielleicht mit der Zellteilung zu tun hat, eiweißfreie oder sehr eiweißarme Zellkerne hatten, während die Zellkerne der eigentlichen Zellteilungsprozesse stark eiweißhaltig waren. (Acta medica Scandinavica 68. 219—38. 1928. Stockholm, Karolin. Inst. Sep.) KRÜGER.

Einar Hammarsten, Über die Anwendung des Donnanefektes auf Nucleinsäureverbindungen. (Vgl. vorst. Ref.) Salzsäure, NaCl-haltige *Thymonucleinsäure*lsgg. wurden mit verschiedenen Mengen einer Lsg. von kristallisiertem *Eialbumin* vermischt u. dialysiert. Nach der Dialyse ist p_H u. osmot. Druck in fast allen Proben von derselben Größenordnung. Bei dem fast isoelekt. Zustand in den dialysierten Lsgg. wird der osmot. Druck hauptsächlich durch die Nucleinsäureionen bestimmt. — Wenn im System: eine schwache Säure in konstanter Konz. im Gleichgewicht mit dem Na-Salz einer stärkeren die Anionen der schwachen Säure im Gleichgewicht mit Na^+ oder die Anionen der stärkeren Säure im Gleichgewicht mit H^+ kontinuierlich aus dem System entfernt werden, kann die stärkere Säure von der schwächeren aus ihrem

Alkalisalz vollkommen ausgetrieben werden. Wurde durch eine wss. *Na-Salicylat*-Lsg. ein Strom von Bzl.-Tropfchen u. CO_2 -Blasen geleitet, so ging ein erheblicher Teil Salicylsäure in das Bzl. über. Vf. zeigt mathemat., daß die Umsetzung in diesem Falle mit der Zeit vollständig werden muß. Durch Einw. von CO_2 auf das *Na-Salicylat* kann die p_H einer entsprechenden Salicylsäurelsg. erreicht werden, wenn Na^+ u. HCO_3^- aus dem System entfernt würden; durch einen ähnlichen Prozeß könnte CO_2 in den Zellkernen weit höhere $[H^+]$ zustande bringen, als im allgemeinen angenommen wird. Die Nucleinsäure in den Zellkernen hat eine außerordentlich geringe Diffusionsgeschwindigkeit; in der Nähe des Neutralpunktes ist sie ausschließlich als Anion vorhanden im Gleichgewicht mit Alkalien u. Erdalkalien. Bei CO_2 -Entw. in diesem System, z. B. bei der Verbrennung, wird die CO_2 einen Teil der vorhandenen diffusiblen Ionen fortführen, wobei die dadurch mögliche Erhöhung der $[H^+]$ von der Diffusibilität der HCO_3^- -Ionen u. der Kationen, den Konz.-Verhältnissen, besonders von der Ggw. von sehr stark pufferndem Eiweiß abhängt. Die Ausscheidung von stark HCO_3^- -haltigem Pankreassaft ist ein physiolog. Prozeß der in dieser Weise zustande kommen könnte (HAMMARSTEN u. JORPES, *Acta medica Scandinavica* 68 [1928]). In vitro wurde gefunden, daß das neutrale *Na-Salz* der Thymonucleinsäure bei Einw. von CO_2 u. Dialyse gegen W. bis zu beginnender Zers. immer saurer wurde. Wenn nicht zuviel Nucleinsäure im Verhältnis zum Eiweiß vorhanden ist, kann CO_2 bei der Dialyse Eiweißsalze der Nucleinsäure ausfällen. (*Acta medica Scandinavica* 68. 10 Seiten. 1928. Stockholm, Karolin. Inst. Sep.) KRÜGER.

Dorothy Jordan-Lloyd und **Winnifred Bertha Pleass**, *Die Absorption von Wasser durch Gelatine. II. Das Nitratsystem.* (I. vgl. C. 1928. II. 1781.) Untersucht wird der Einfluß von Salzen auf das Verh. der Gelatine bei $p_H = 2,6$, $p_H = 10,0$, $p_H = 5,0$ (isoelekt. Zone) u. $p_H = 7,0$. Bis zu einer Konz. von 0,6 Mol. unterdrückt $NaNO_3$ die durch HNO_3 bewirkte Quellung der Gelatine. Bei größeren Konz. hängt die Wrkg. vom p_H ab. Bei $p_H = 4,0$ — $3,5$ bewirken wachsende Salzkonz. Quellung, bei $p_H = 3,0$ dagegen Koagulation. Bei 2 Moll. erfolgt bei allen unter $p_H = 2,3$ liegenden p_H -Werten Koagulation, während bei Werten von $p_H > 2,3$ Lsg. eintritt. Bei $p_H = 4,1$ haben bis zu 0,7 Mol. Nitrat keinen Einfluß auf die Quellung; bei höheren Konz. erfolgt Lsg. der Gelatine. — Die durch Alkali bewirkte Quellung der Gelatine wird durch 0,1 Mol. $NaNO_3$ herabgesetzt. Höhere Konz. bewirken eine Verstärkung der Quellung, welche direkt proportional der Salzkonz. ist. In Lsgg. mit mehr als 1 Mol. $NaNO_3$ wird die Gelatine bei 18° gel. — Die durch HNO_3 bzw. $NaOH$ bewirkte Quellung wächst als Exponentialfunktion der Temp. Beim isoelekt. Punkt ($p_H = 5$) befördert $NaNO_3$ die Absorption von W., wobei die Quellung bis zu einer Konz. von 0,1 mol. proportional dem Logarithmus der Salzkonz. ist; bei höheren Konz. ist die Quellung der Salzkonz. direkt proportional. Zwischen $p_H = 5$ u. 10 u. bei Salzkonz. $> 0,1$ mol. ist die Quellung in Nitratlsgg. nur durch die Nitratkonz. beeinflußt u. unabhängig vom p_H . — Bei $p_H = 5,0$ ist eine Temperatursteigerung von 0 bis 12° von einer Erhöhung der Quellung begleitet. In Abwesenheit von Salz liegt das Quellungsmaximum bei 12°, in verd. Nitratlsgg. bei 15—18°. Bei höheren Konz. wird kein Quellungsmaximum beobachtet, da die Gelatine bei Temperaturerhöhung in Lsg. geht. Die Lösungstemp. ist um so niedriger, je größer die Nitratkonz. ist. — Bei $p_H = 7,0$ ist der Temperatureinfluß ähnlich wie bei $p_H = 5$. (*Biochemical Journ.* 22. 1007—18. 1928. Brit. Leather Manufact. Res. Assoc.) HESSE.

Organic syntheses, V. 9; an annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals; ed. by James B. Conant and others. New York: Wiley 1929. (108 S.) § 1.74.

E. Biochemie.

A. C. Chibnall und **John Pryde**, *Biochemie.* Fortschrittsbericht. (*Annual Reports Progress Chemistry* 25. 222—74.) POETSCH.

V. Cofman, *Biophysikalische Chemie.* I. Durch Kombination von Angaben aus Chemie, Physik u. Biologie will Vf. einiges Licht auf das Verh. der kolloiden Substanzen werfen, aus denen lebende Gewebe zusammengesetzt sind u. behandelt zunächst Adsorption, Orientierung, Thixotropie, Dehnbarkeit, Photosensibilität, Stellung im Vergleich zu chem. Verb. u. elektr. Verh. der Biokolloide. (*Journ. chem. Education* 6. 858—67. Mai. Wilmington [Del.], Du Pont de Nemours & Co.) BEHRLE.

Karl Spiro, *Einleitungsvortrag.* Überblick über einige für die Biologie wichtigen

neueren Erkenntnisse der Elektrizitätslehre. Hinweis auf die außerordentliche Bedeutung der elektrostat. Kräfte im anorgan. u. organ. Geschehen. (Kolloidchem. Beih. 28. 208—19. 15/4. Basel.) KRÜGER.

Rudolf Keller, *Elektrostatik als eigenes Arbeitsgebiet in der Biochemie*. Überblick über die Arbeitsmethoden der Bioelektrostatik unter besonderer Berücksichtigung der Vitalfärbung. — Nach meist negativen unveröffentlichten Verss. von **Josef Mayer** (1925), in der verdunkelten Schließzelle von *Tradescantia* eine zur belichteten gegensätzliche Polarität färber. nachzuweisen, konnte **GICKLHOVN** zwar keine direkt entgegengesetzte Färbung der Schließzellen nachweisen, aber eine Kontrastfärbung des Systems: Schließzellen—Epidermiszellen bei Licht u. bei Verdunklung feststellen. (Kolloidchem. Beih. 28. 219—34. 15/4. Prag.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Atomphysik und Elektrobiologie*. Ausgehend von den Erkenntnissen der modernen Atomphysik behandelt Vf. die Entstehung von Kontaktpotentialen im allgemeinen u. von elektr. Potentialdifferenzen im Organismus insbesondere u. bespricht die Möglichkeiten zur Erforschung der Stromerscheinungen im Organismus u. der Zell- u. Organpotentiale. Letzten Endes sind alle vitalen Vorgänge elektr. Ursprungs u. durch elektr. Vorgänge charakterisiert. (Ergebnisse der Physiologie 27. 864—81. 1928. Prag, Sep.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Die physikalischen Grundlagen elektrischer Potentiale im Organismus und die direkten Methoden ihrer Messung (Elektrometrie)*. Die Entstehung von Potentialdifferenzen im Organismus wird besprochen u. eine etwas modifizierte Ausführung des *Röhrenpotentiometers* (vgl. C. 1928. I. 380) ausführlich beschrieben. (Kolloidchem. Beih. 28. 235—45. 15/4. Prag.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Die elektrische Charakteristik der Lösungen, Farbstoffe und Biokolloide*. Vf. geht auf die Bldg. u. Eigg. der elektr. Doppelschicht an der Oberfläche eines Teilchens in einer Fl., die Erscheinungen der Kataphorese u. Elektroosmose u. die früher angegebene Methode zur Best. des Ladungssinnes (C. 1926. I. 443) der Teilchen ein. (Kolloidchem. Beih. 28. 285—92. 15/4. Prag.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Dispersität und Teilchengröße*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die Bedeutung des Dispersitätsgrades für die Wanderung von Stoffen im Organismus u. — neben der elektr. Ladung der Teilchen — für die histolog. Färbung. Zur Ermittlung der Teilchengröße ist die Messung der freien Diffusion besonders geeignet. (Kolloidchem. Beih. 28. 293—95. 15/4. Prag.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Die für die Biologie verwendbaren Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstanten*. (C. 1927. II. 1595.) Die für biolog. Unterss. geeigneten Methoden zur Best. der DE. u. ihre wichtigsten Ergebnisse werden besprochen. — Nach Messungen von **A. Slama** an CuCl_2 - u. AlCl_3 -Lsgg. weist die Kurve: DE. gegen Konz. mehrere Maxima u. Minima auf. Lage u. Anzahl der Extrema steht scheinbar im gesetzmäßigen Zusammenhange mit der Wertigkeit der Elektrolyte im period. System. (Kolloidchem. Beih. 28. 314—22. 15/4. Prag.) KRÜGER.

Reinhold Fürth, *Die Dielektrizitätskonstante*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung physikal. Tatsachen. (Kolloidchem. Beih. 28. 322—28. 15/4. Prag.) KRÜGER.

H. Bechhold, *Die Kolloide in Biologie und Medizin*. 5. umgearb. Aufl. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1929. XII, 586 S. 8°. Geh. M. 32.—; geb. M. 35.—.

E₂. Pflanzenchemie.

William L. Nelson und **Leonard H. Cretcher**, *Die Alginsäure aus *Macrocystis pyrifera**. Vff. isolierten das Algin aus *Laminaria agardhii* u. *Macrocystis* u. trockneten die reinen, nur Spuren Asche u. Stickstoff enthaltenden Substanzen über P_2O_5 . Sie gaben starken Naphthoresorintest. Titration mit Alkali gab Neutralisationsäquivalente, die zwischen 176—184° lagcn. C- u. H-Best. deuteten auf die Formel $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$, während Kochen mit HCl CO_2 in Freiheit setzte (24—25%). Die reinen Säuren reduzieren nicht FEHLINGSche Lsg. Das Algin von *Macrocystis* wurde zur freien C₆-Aldehydsäure hydrolysiert, die aber nicht in krystalliner Form erhalten wurde. Sie hat weder die Eigg. der d-Galakturonsäure, noch der d-Glucuronsäure. Nach der Oxydation mit Brom oder HNO_3 wurde weder Schleim-, noch Zuckersäure erhalten, u. das reine Cinchoninsalz der Aldehydsäure zeigte nicht die Eigg. der Salze der Galakturonsäure oder der Glucuronsäure. Da d-Mannose weit in der Natur verbreitet ist, u. *Mannit* zu 4—5% in *Macrocystis* gefunden wurde, nehmen die Vff. an, daß das Algin d-Mannuronsäure enthält.

Versuche. Alginsäure. Isolierung aus mit 0,5%ig. HCl behandelten *Macrocystis* mittels 2%ig. Na₂CO₃-Lsg. Ausbeute 15%. Nimmt über 200% W. auf. Opt. Drehung des *Na-Salzes* $[\alpha]_{D}^{20} = -133^{\circ}$. Hydrolyse der Säure mit 80%ig. H₂SO₄ liefert eine C₆-Aldehydzuckersäure, die ein *Cinchoninsalz*, C₂₅H₃₂O₈N₂, vom F. 152° (korr.) u. bei der Oxydation eine zweibas. Zuckersäure ergab, die in den Eigg. ihres *Diamids*, C₆H₁₂O₆N₂, vom F. 189° unter Zers. u. $[\alpha]_{D}^{20} = -24,46^{\circ}$, sowie ihres *Diphenylhydrazids* vom F. 212° unter Zers. mit den aus reinem *d-Mannosaccharinsäuredilacton* hergestellten entsprechenden Verb. übereinstimmen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1914—22. Juni. Pittsburgh [Penn.], Univ.)

KINDSCHER.

Bunsuke Suzuki und Yasuji Hamamura, Untersuchungen über Bios. III. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 6—10. 1928. Sep. — C. 1928. I. 708.)

L. Rosenthaler, Über Arbutin. III. (II. vgl. C. 1927. II. 2766.) Die Unters. von *Arctostaphylos uva ursi* aus dem Berner Ober- u. Mittelland ergab einen *Methylarbutingeh.* von 30,9 bzw. 31,3%. Es folgt daraus u. aus den Resultaten früherer Unters., daß die Bärentraubenblätter des gesamten Alpengebietes zum Unterschied von anderen Sorten sämtlich neben dem Arbutin Methylarbutin erzeugen. (Pharmac. Acta Helv. 4. 55—56. 27/4. Bern.)

L. JOSEPHY.

P. Konowalow und O. Magidson, Alkaloide aus *Hyoscyamus reticulatus*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 180—81. 1928. — C. 1928. II. 2732.)

SCHÖNFELD.

Joaquin M. Maraon, Ein Alkaloidbestandteil von *Artabotrys suaveolens* Blume. Stamm- u. Wurzelrinde der Pflanze (Anonacee) enthalten das Alkaloid *Artabotrin*, C₃₆H₅₅O₆N. Würfel aus Ä., Nadeln aus Chlf. Schmeckt schwach bitter. F. 187°. Sll. in Chlf., zl. in Ä., Aceton, A., wl. in Essigester, Methanol, PAE., unl. in W. Gibt Ndd. mit den üblichen Alkaloidfällungsmitteln. Die farblose Lsg. in konz. H₂SO₄ wird auf Zusatz von HNO₃ erst rot, dann gelb, mit Zucker rötlich, dann rotlichviolett, mit K₂Cr₂O₇ grün. FRÖHDES Reagenz gibt eine grüne bis blaue Färbung. Die Lsg. in konz. HNO₃ ist erst rot, dann grünlichgelb, zuletzt gelb. HCl- u. HBr-Salz sind krystallin. Einige mg HBr-Salz, einem Meerschweinchen subcutan injiziert, bewirken Atemnot, Ausstrecken der Beine, Pupillenerweiterung u. Konvulsionen. (Philippine Journ. Science 38. 259—65. Mit 2 Tafeln. März. Manila, Univ.)

OSTERTAG.

Richard H. F. Manske, *Calycanthin*. I. Die Isolierung von *Calycanthin* aus *Meratia praecox*. Vf. gelang es, das Alkaloid *Calycanthin* aus *Meratia praecox* Rehd. u. Wils, einem in Asien heim. Strauch, zu isolieren u. seine Identität mit dem aus *Calycanthus floridus* L. festzustellen. Daneben konnten 2 andere Alkaloide in kleinen Mengen festgestellt werden, deren Unters. aber noch aussteht. Weiterhin zeigte der Vf., daß die Samen *Glucose*, oder einen Zucker enthalten, der *Glucosamin* gibt. Die Fruchthaut lieferte bei der Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ *Xylose*. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1836—39. Juni. New Haven [Connect.], Univ.)

KINDSCHER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

M. C. Potter, Elektrische Effekte, die den Abbau organischer Verbindungen begleiten; ihre Beziehung zur Photosynthese und zur Pflanzenernährung. Katalyse u. Synthese in lebenden Pflanzen sind stets durch EKK. begleitet. Die EK. ist ein Kennzeichen der Vitalität der Pflanze. Die Gase, die bei der Katalyse organ. Verb. freiwerden, sind ebenso wie die in der atmosphär. u. der physiol. Verbrennung aktiviert. Für die Photosynthese ist die Menge des ionisierten CO₂ wesentlich; darauf beruht auch die Änderung des atmosphär. Potentials in der Nähe belaubter Bäume. — Katalyt. Enzyme, die kinet. Energie liefern, müssen verschieden sein von synthet. Enzymen, die potentielle Energie geben. Deshalb werden endoelekt. u. exoelekt. Rkk. angenommen, ferner, daß die verschiedenen Formen der Energien in den Rkk. teils elektr., teils Wärmeenergie sind. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 56—65. 27/5. Durham, Univ.) ENGEL.

P. Rosen und S. Sajewa, Über das Durchdringen von Mikroben durch feste kolloide Medien (Gele). Vf. prüften verschiedene Bakterien (Typhus, Paratyphus, Coli, Proteus, Pyocyaneus, Cholera, Scharlachstreptokokken) auf ihre Fähigkeit, ein Gel ohne Nährboden eig. (2%ig. Wasseragar oder 10%ig. Gelatine) zu durchdringen. Sie konstruierten dazu ein besonderes, einfach herzustellendes Röhrchen, dessen Verwendung die Fehlerquelle des Durchkommens zwischen Agarsäule u. Glaswand verhindert. 38 der geprüften Stämme „diffundierten“ durch die Gele, u. zwar auch solche Keime, denen akt. Beweglichkeit fehlte. Bei diesem Prozeß können biolog. Änderungen der Keime auftreten: z. B. Verlust des Schwärmens von *Proteus* u. atyp. Verh. der Typhus-

Paratyphusgruppe bei den Vergärungsrrk. Vff. nehmen an, daß die Durchdringung der Gelle eine Auswrkg. mol. Kräfte ist u. daß ultrafiltrable Formen der Keime die Eig. der Durchdringung besitzen. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 61. 410—21. 6/5. Moskau, METSCHNIKOFF-Inst.) SCHNITZER.

Robert Graham und Frank Thorp jr., *Wirkung von Formalin auf Botulinustoxin A, B, C.* Zur Entgiftung von Toxin A u. B erwies sich eine Konz. von 0,5%/ Formalin als günstig, die bei 37° in 42 Tagen die Entgiftung unter Erhaltung der Antigenität herbeiführte. Für Toxin C bewährte sich 0,3% Formalin, das in diesem Falle auch zur Abtötung der Sporen ausreichte. Die Toxine enthielten 10 000 (A, B) bzw. 4000 tödliche Meerschweinchendosen pro 1 ccm. Die Schutzwrgk. des entgifteten Toxins wurde an Meerschweinchen, sowie an Pferden u. Maultieren ausgewertet. Die Tiere erwarben, ohne Vergiftungserscheinungen darzubieten, gute Immunität. Bei großen Tieren ist eine 2—3-malige Impfung mit polyvalentem Toxoid zu empfehlen, wenn auch die Prüfung unter natürlichen Infektionsbedingungen noch aussteht. (Journ. Immunology 16. 391—401. April. Urbana, Univ. of Illinois.) SCHNITZER.

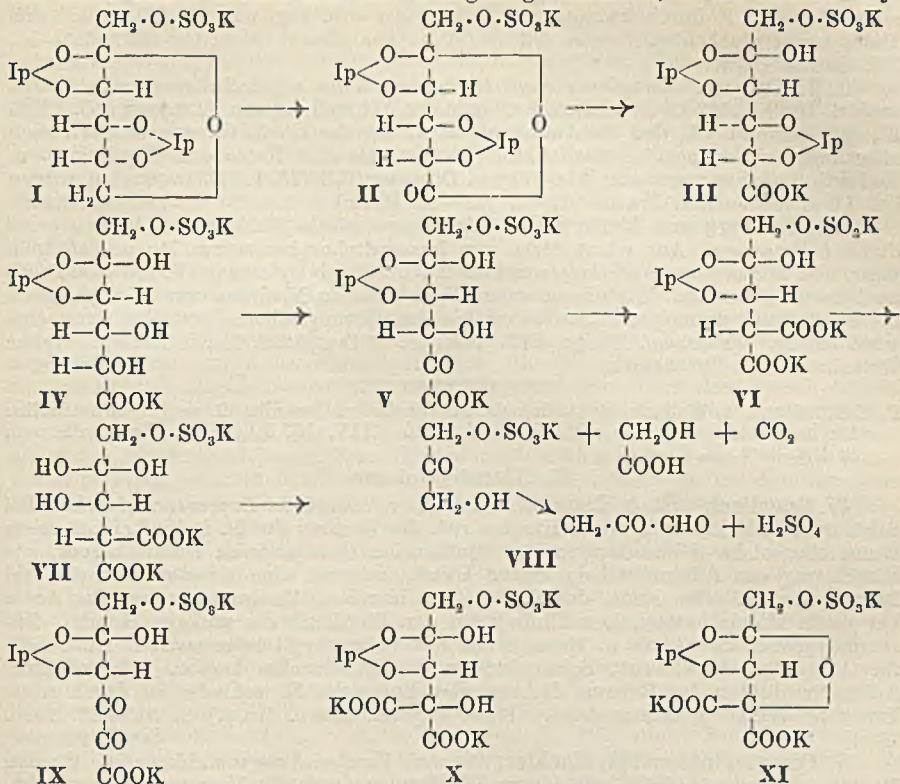
Yoshikadzu Emoto, *Über drei neue Arten der schwefeloxydierenden Bakterien.* Beschreibung von Morphologie u. Kultur der 3 aus dem Schlamm von Schwefelthermen in Japan gezüchteten neuen Formen: *Thiobacillus lobatus*, *Thiobac. crenatus* u. *Thiobac. umbonatus*, deren Bezeichnung von dem Aussehen der Kolonieoberfläche hergeleitet ist. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 148—51. März. Tokugawa, Biolog. Inst.) SCHNITZER.

A. Minenkov, *Adsorption von Bakterien durch verschiedene Bodentypen.* Die Adsorption von Bact. prodigiosum schwankte zwischen 93,7 u. 6,2% u. von Bac. mycoides zwischen 99 u. 12,8%. — Boden, der schlammreich ist oder der mittleren u. feinen Staub enthält, adsorbiert Bakterien stärker, während sandiger Staub (von 0,25 bis 0,05 mm) sich umgekehrt verhält. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 109—12. 27/5. Nishnii Nowgorod, Univ., Bakteriolog. Lab.) ENGEL.

B. Schwarzberg und P. Gindis, *Zur Frage der Milchsäurebakterien aus Gerbbrühen.* In Ergänzung der Arbeit von ANDREASCH „Gärungserscheinungen in Gerbbrühen“ (Gerber, 1895—1897) untersuchten Vff. die Lebenstätigkeit der Milchsäurebakterien aus Gerbbrühen. Die Mikroben sind fakultativ anaerob; ihr Temp.-Optimum liegt bei 30—35°, das Maximum bei 45°, das Minimum bei 8°. Sie färben sich mit Anilin u. nach Gram. — Der Säuregrad steigt parallel dem Peptongeh.; in einigen Proben im Medium Fleisch-Pepton-Bouillon + 2% Glykose + 1% Pepton stieg er bis 1%. Gut vergoren wurden Glykose, Lävulose, Galaktose, Maltose, Saccharose, Xylose, Mannit, Dextrin u. Stärke; sicher nicht vergoren wurden Rhamnose u. Arabinose. — In Gerstenabsud mit Glykose dienten als N-Quelle: Pepton, Fibrin, Asparagin, Leucin, Alanin, Tyrosin u. Glykokoll. — 5% Gerbstoff wirkt unterdrückend auf die Mikroben, geringere Konz. nicht. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 96—105. 27/5. Odessa, Ukraine, Mikrobiolog. u. chem. Laboratorien d. Wissenschaftl. Forschungsinstitutes.) ENGEL.

Heinz Ohle und Johanna Neuscheller, *Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung. I. Der Abbau der β -Diacetonfructoseschwefelsäure.* Vff. gehen aus von der Annahme, daß bei der Gärung der Zerfall der 6-C-Kette der Zucker in Verb. der 3-C-Reihe vorbereitet wird durch eine Dehydrierung der Hexose bzw. Derivv. derselben, die mit einem Hydrierungsprozeß gekuppelt ist, ebenso wie in den Endrrk. der alkoh. Gärung nach NEUBERG die CANNIZZAROSCHE Rk. die Hauptrolle spielt. Es müßten sich dann aus der Glucose oder Fructose Oxydationsprod. gewinnen lassen, die auch ohne Mitwrg. von Fermenten unter relativ milden Bedingungen einen analogen Zerfall erleiden. Vff. haben nun in dem Schwefelsäurehalbest. der β -Diacetonfructose ein geeignetes Ausgangsmaterial für derartige Vers. aufgefunden. Oxydiert man das K-Salz dieses sauren Esters (I) in neutraler, wss. Lsg. mit KMnO_4 bei 100°, so läßt sich die intermediäre Bldg. eines opt. akt. Oxydationsprod. nachweisen. Die optimale Ausbeute daran entsteht bei Anwendung von 6 Atomen akt.O. Neben glykolsäureschwefelsaurem K, $\text{COOK} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, konnte das Trikaliumsalz einer Säure $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{S}$ oder $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{S}$ isoliert werden. Vff. machen sich daher vom Rk.-Verlauf folgende Vorstellung: Die 6-ständige CH_2 -Gruppe wird in eine CO-Gruppe umgewandelt u. das entstehende K-Salz des Schwefelsäurehalbesters des Diacetonfructuronsäurelactons (II) durch das aus dem KMnO_4 stammende Alkali zum K-Salz der entsprechenden Carbonsäure (III) hydrolysiert. Dieses wird weiter hydrolyt. aufgespalten zu dem Monoacetonderiv. IV, das dem KMnO_4 in den freigelegten OH-Gruppen zwei neue Angriffspunkte bietet. Die Oxydation dieser Verb.

kann mithin zu der Monoketosäure V oder zu der Diketonsäure IX führen. In einem von diesen beiden Stadien muß eine Umlagerung stattfinden, da das isolierte Oxy-



dationsprod. eine verzweigte Kette besitzt. V kann nach dem Schema der Saccharinsäureumlagerung in das Trikaliumsalz VI übergehen, IX eine Benzilsäureumlagerung erleiden, die zu der Verb. X u. nach Abspaltung von H₂O zu dem Lactol XI führen müßte. Eine Entscheidung zwischen VI u. IX konnte durch die Hydrolyse des Trikaliumsalzes mit verd. Mineralsäuren getroffen werden. Dabei wird nicht nur Aceton abgespalten, sondern es tritt gleichzeitig völliger Zerfall des Mol. unter Auflösung von C-C-Bindungen ein. Außer Aceton u. H₂SO₄ treten als Spaltprod. auf: *Methylglyoxal*, *Glykolsäure* u. CO₂. Danach muß dem Trikaliumsalz Formel VI zukommen. Es ist mithin zu bezeichnen als das Salz des *Schwefelsäurehalbesters eines Isopropyliden-deriv.*, das sich von der *Hydratform der Dioxyacetonylmalonsäure* ableitet. Bei der Spaltung von VI mit n. HCl bei 100° beträgt die Ausbeute an Methylglyoxal 75 bis 80% der Theorie, isoliert als *Bis-Semicarbazon*. Bei 40° erhält man dagegen nur ca. 30% Ausbeute, wenn man die Rk. unterbricht, sobald die Lsg. opt. inakt. geworden ist. Vf. nehmen daher an, daß das Methylglyoxal nicht als primäres Zerfallsprod. gebildet wird, sondern daß zunächst der *Schwefelsäurehalbester des Dioxyacetons* entsteht. Vf. vermuten daher, daß eine wesentliche Bedingung für den Zerfall der Dioxyacetonylmalonsäure die Veresterung derselben mit einer starken Säure, z. B. H₂SO₄ oder H₃PO₄ ist. In dem Trikaliumsalz VI liegt also das erste Umwandlungsprod. der Fructose vor, das unter milden Bedingungen u. ohne Mitwrg. von Fermenten glatt nach dem Schema der 2. Vergärungsform von NEUBERG zerfällt. Vf. glauben daher, daß auch der biochem. Abbau der Zucker auf Wegen verläuft, die den hier eingeschlagenen im Prinzip ähnlich sind.

Versuche. β -Diacetonfructoseschwefelsäure, C₁₂H₂₀O₆S, aus β -Diacetonfructose u. Cl-SO₃H in Pyridin. *K-Salz*, aus A. Krystalle mit 1/2 H₂O, das schon bei 40° allmählich abgegeben wird. $[\alpha]_D^{20} = -21,91^{\circ}$ (W.; c = 3,657). *Na-Salz*, aus A. oder

Amylalkohol, Zers. bei ca. 200°, $[\alpha]_D^{20} = -22,53^\circ$ (W.; c = 5,06). Ist leichter l. als das K-Salz. — *Trikaliumsalz*, $C_6H_{11}O_{11}SK_3 + 2H_2O$ (IV), Trennung von glykolsäure-schwefelsaurem K durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit CH_3OH , wobei sich dieses zuerst abscheidet. $[\alpha]_D = +30,5^\circ$ (W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1651—58. 5/6. Berlin, Univ.) OHLE.

A. J. Kluyver, *Bemerkung zum Mechanismus der alkoholischen Gärung*. (Vgl. auch C. 1929. I. 1953.) Zu einigen Stellen in der Abhandlung von FAWORSKI (C. 1928. II. 342) bemerkt Vf., daß die Auffassung nicht nur der alkoh. Gärung, sondern auch aller anderen Gärungs- u. dissimilator. Prozesse als eine Kette von Oxydations- u. Reduktionsgängen zuerst von KLUYVER u. DONKER (C. 1925. I. 1617) vertreten worden ist. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 311—12. März.) LINDENBAUM.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Die desmolytische Bildung von Methylglyoxal durch Hefenzym*. Aus Garansätzen von hexosediphosphorsaurem Mg u. $CaCO_3$ in Ggw. von Toluol konnte *Methylglyoxal* als 2,4-Dinitrophenylsazon (F. 293 statt 298°) nachgewiesen werden. Mit diesem erstmaligen sicheren Nachweis von Methylglyoxal als Prod. eines desmolyt. Prozesses erfährt das Gärungsschema von NEUBERG eine neue Stütze. (Biochem. Ztschr. 203. 463—68. 9. Dez. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

F. Kahfeld und A. Wahlich, *Bakteriologische Nährboden-Technik*. 2. verb. Aufl. Berlin: Fischers medizin. Buchh.; H. Kornfeld 1929. (XIV, 167 S.) kl. 8°. Durchschossen, in Lw. kart. M. 8.—.

E₅. Tierphysiologie.

W. Ssawitsch und A. Tonkich, *Über die reflektorische Suprarenalsekretion*. Bei gekreuztem Blutkreislauf von 2 Hunden ruft die Reizung des N. ischiadici bei einem Hund ebensolche Schwankungen des Blutdruckes beim anderen Hunde hervor, wie Einführung von Adrenalin beim ersten Hunde, was auf eine *Adrenalinsekretion* bei Reizung des zentralen Endes des N. ischiadici hinweist. Zusammenpressen der Aorta bei einem Hunde hatte keinen Einfluß auf den Blutdruck des anderen Hundes. Zusammenpressen der Aorta u. Massage der Nebennieren ruft beim zweiten Hunde die für Adrenalin charakterist. Schwankungen des Blutdruckes hervor. Die reflektor. Adrenalinsekretion bei Reizung des zentralen Endes des N. ischiadici ist durch große Unregelmäßigkeit gekennzeichnet. (Russ. Physiol. Journ. [russ.] 9. 315—22. 1926. Sep.) SCHÖNFELD.

G. Giragossintz und H. Mackler, *Die orale Verabreichung von Adrenalin*. Werden 10 cem Adrenalin (1:1000) mit 40 cem W. Hunden durch die Magensonde verabfolgt, so beginnt der Blutzucker nach Verlauf $\frac{1}{2}$ Stde. anzusteigen; er erreicht seinen Höhepunkt nach 1 Stde. u. bleibt etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. über der Norm. In 12 Fällen stieg der Blutzucker von durchschnittlich 97 mg/‰ auf 146 mg/‰. Der Blutdruck blieb unverändert. — Injektionen von Adrenalin in die Jugularis u. in die Vena cava hatten stärkeren Anstieg des Blutdruckes zur Folge, als Injektionen in die Vena porta oder in die Leber. Die Leber scheint den pressor. Effekt des Adrenalins, wenn es durch die Magensonde verabfolgt wird, zu beseitigen. (Endocrinology 13. 88—92. Jan.-Febr. Berkeley, Univ. of Columbia, RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) WADEHN.

Maud L. Menten und Helen M. Krugh, *Der Insulingehalt des Pankreas nach Infektion von Kaninchen mit Paratyphus B-Filtrat und Dysenteriebazillen*. Einmalige intravenöse, subletale Injektion von Paratyphusfiltrat ändert nichts am Pankreas-Insulingeh., der aber vermindert ist bei Tieren, die auf Dysenterieinfektion eine tödliche Toxämie mit Hyperglykämie bekommen haben. (Journ. infect. Diseases 43. 5 Seiten. 1928. Pittsburgh, Univ., Pathol. Lab. Sep.) OPPENHEIMER.

T. Suzuki, *Über den Einfluß des Insulins auf natürliche und erworbene Immunität*. I. Mitt. *Das Studium über das Normalhämolyisin, das hämolytische Komplement und die Immunhämolyisinbildung*. Einmalige Insulininjektion beeinflusst das Normalhämolyisin u. das hämolyt. Komplement im Blut nicht. Wiederholte Injektion kleiner Mengen senkt den Hämolyisintiter nach 1—2 Wochen. Bei Vorbehandlung mit einem Antigen wird unter Insulininjektionen (mehrmals täglich, mehrere Tage hintereinander) die Immunhämolyisineubldg. verstärkt. Noch stärker wird die Vermehrung der Antikörperbildg., wenn außer Insulin auch *Dextrose* injiziert wird. (Folia endocrinologica Japonica 3. 30—32. 1927. Kioto, I. med. Klin. d. Kais. Univ.) OPP.

S. Omura, *Der Einfluß von Insulin bei den B-Avitaminosen auf den Fettstoffwechsel*. Werden Ratten vitamin-B-frei ernährt u. gleichzeitig Insulin injiziert, so ist

anfänglich die Gewichtsabnahme geringer als bei den Kontrollen; später setzt die Insulinwirkg. aus. (*Folia endocrinologica Japonica* 4. 97—98. 20/3. Kyoto, I. med. Klin., Univ.)

S. Neumark, *Über Insulinbehandlung einiger Hauterkrankungen*. Vf. erzielte gute Erfolge mit *Insulin* bei ausgedehnten u. veralteten Unterschenkelgeschwüren (lokale Verbände zu 20—30 Einheiten), Hautkrankheiten auf diabet. Grundlage (Furunkel, Nackenkarbunkel usw.), Psoriasis generalisata (Injektionen von zusammen 250 I. E. Insulin Höchst innerhalb 3 Wochen; 1 Fall), universellem Hautjucken, Neurodermatitiden. Aussichtsreich ist die Insulinbehandlung von Hautleiden bei erhöhtem Blutzuckerspiegel oder relativer Acidose. In 1 Fall wurde der *Cholesterinspiegel* (s. Psoriasis oben) von 132 auf 97,3 mg-% gesenkt. Wahrscheinlich wirkt das Insulin auf den gesamten innersekretor. Drüsenapparat. (*Pharmaz. Ber.* 4. 48 bis 49.)

WADEHN.

HARMS.

John L. Ulrich und Vladimir A. Shternov, *Die Wirkung von Chloraten, insbesondere Kaliumchlorat, auf Tierblut*. *Natriumchlorat* bildet in bestimmten Dosen in vivo im Blut von Tieren unveränderlich Methämoglobin, *Kaliumchlorat* dagegen selten, *Calcium- u. Magnesiumchlorat* in vivo kein Methämoglobin. Die Folgeerscheinungen nach Einnahme von Kaliumchlorat sind auf die Giftigkeit der Kationkomponente zurückzuführen; das Chloration wirkt höchstens verstärkend, aber nicht kausal. (*Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics* 34. 391—406. Dez. 1928. Bloomfield, New Jersey.) ZIMM.

Edward J. Stieglitz, *Die Pharmakodynamik und der Wert von basischem Wismutnitrat bei Blutdruckerhöhung*. Bas. *Wismutnitrat* bewirkt schrittweise Vasodilatation durch geringen Geh. an Nitriten u. eine Red. des Chloridgeh. im Blut durch die Diurese, die durch die Nitrationen hervorgerufen wird. (*Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics* 34. 407—43. Dez. 1928. Chicago.)

ZIMMERMANN.

Z. Stary und R. Winternitz, *Über das physikalisch-chemische Verhalten des Magnesiums im Serum*. Die Cerebrospinalfl., die gewöhnlich als Ultrafiltrat des Serums aufgefaßt wird, besitzt einen Mg-Geh. von 2,2—4,0 mg-%, während der Mg-Geh. des Serums nur 1,8—2,8 mg-% beträgt. Nur bei Meningitis, wo die Cerebrospinalfl. einen höheren Eiweiß- u. geringeren NaCl-Geh. aufweist als unter n. Verhältnissen, besteht dieser Unterschied nicht mehr. Zur Erklärung dieses auffallenden Verh. sollte entschieden werden, bis zu welchem Anteil das Mg des Serums die Dialysemembran passiert u. ob es dem DONNANSchen Gesetz als Kation folgt. Vom gesamten Mg des Serums erweisen sich 28,1%, vom Ca 43%, vom K 100% durch Kollodiummembran nicht dialysierbar, während nahezu das gesamte K in das Ultrafiltrat übergeht. In Übereinstimmung mit diesen durch Ultrafiltration erzielten Werten ergab sich bei der Kompensationsdialyse beim Menschen Serum ein nicht dialysierbarer Anteil von 34,4%, beim Pferdeserum von 30,6% des gesamten Mg. Kompensationsdialysen bei verschiedenem p_H zeigten, daß das Mg bei saurer Rk. im Dialysat, bei alkal. Rk. im Dialysenrückstand des Serums in höherer Konz. anzutreffen ist. Der als Wendepunkt bezeichnete Punkt des völligen Ausgleichs zwischen Serum u. Außenfl. liegt bei p_H = 5,5. Das Mg im Serum folgt daher trotz seiner Vermehrung in der Cerebrospinalfl. gegenüber dem Serum dem DONNANSchen Gesetz. (*Ztschr. physiol. Chem.* 182. 107—16. 15/5. Prag, Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Konikow, *Elektroosmose als Hauptfaktor der spezifischen Hämolyse*. Die Hämolyse unter der Einw. des Komplements auf sensibilisierte Erythrocyten findet nur in Ggw. von Salzen statt, deren gleich wirksame Konz. sich wie ihre Äquivalente verhalten. Daraus ist auf eine rein chem. Bindung zwischen Salz u. Komplement zu schließen. Osmot. Kräfte nehmen bei der Hämolyse nicht teil. Das Optimum der Hämolyse liegt bei p_H = 7,0. Die Beziehungen zwischen Hämolyse einerseits u. der [H⁺], der Natur u. Konz. des Salzes andererseits lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß das Komplement sich an der Erythrocytenoberfläche konz. u. hier eine dicke Schicht von Albumin, mit dem isoelekt. Punkt bei p_H = 4,7 bildet. Dabei entsteht nach dem DONNANSchen Gesetz zwischen Erythrocyteninhalt u. der umhüllenden Komplementschicht eine Potentialdifferenz u. ein elektr. Feld. Den Kraftlinien dieses Feldes folgend, wird W. elektroosmot. durch die Stromaporen getrieben, setzt den osmot. Druck im Erythrocyteninnern herab u. erzeugt Hämolyse. Die spezif. Hämolyse läßt sich durch ein Modell veranschaulichen: teilweise dialysiertes Hämoglobin wird in Kollodiumsäckchen in eine konz. isoton. Serumalbuminslg. gebracht. Trotz der Isotonie dringt W. ins Säckchen, was der Hämolyse entspricht. (*Journ. exp. Biologie u. Medizin* [russ.] 1928. 368—84. Tula, Chem. bakt. Inst. Sep.)

SCHÖNFELD.

H. Vollmer, *Experimentelle und klinische Untersuchungen mit bestrahltem Ergosterin*. Vf. konnte die experimentelle Rattenrachitis (Fütterung mit Steenbock 2965) auch durch parenterale (subcutan, intramuskulär u. intraperitoneal) Zufuhr von bestrahltem Ergosterin verhüten resp. heilen. Hierbei war es ganz gleichgültig, ob zur Injektion ölige Lsgg. oder ölig-äth. Lsgg. ($\frac{1}{1000}$ — $\frac{10}{1000}$ mg Vigantol in 0,05 ccm Olivenöl + 5 ccm Äther) verwandt wurden. Selbst durch eine einmalige Injektion von 1 mg Ergosterin wurde derselbe Erfolg erzielt, ein Zeichen, daß die Ratte antirachit. Vitamin zu retinieren vermag. Die Wrkg. auf den Serumphosphatgeh. nach subcutaner Vigantolinjektion wurde bei n. Kaninchen studiert u. nach einem initialen Anstieg ein mäßiges Absinken der Kurve festgestellt. Der Backprozeß schädigt das antirachit. Vitamin nicht, das erst nach Erhitzen auf 280° (12 Min. lang) zerstört wird, während es z. B. beim Erhitzen auf 200° (25 Min. lang) in seiner Wirksamkeit nicht beeinträchtigt wird. Mit subcutaner Vigantolinjektion behandelte rachit. Ratten scheiden in den Exkrementen wirksames Ergosterin aus; die Rachitis unbehandelter Ratten, die mit den behandelten im gleichen Käfig gehalten werden, heilt ebenfalls aus. Diesen tierexperimentellen Befunden wurden Unters. am rachit. Kinde gegenübergestellt. Mit täglichen Dosen von 2—10 mg Vigantol 3—6 Wochen lang wurde ein ähnliches günstiges Resultat erzielt wie bei intensiver Bestrahlungsdauer, nur wird die Craniotabes bei beginnender oder leichter Rachitis durch Vigantol oft auffallend langsam beeinflußt. Mit der parenteralen Vigantolbehandlung wird beim rachit. Kinde nur selten eine Wirksamkeit erzielt. Ebenso kann der Säugling nicht zugeführtes antirachit. Vitamin stapeln, wie es die Ratte tut. Ein überschüssiges Angebot geht für die Wrkg. verloren. Eine parenterale Einverleibung bestrahlten Ergosterins hat auch keinen sicheren Erfolg. Für eine wirksame Rachitisprophylaxe bei Frühgeborenen sind Tagesdosen von mindestens 1 mg Vigantol notwendig. Die Anämie rachit. Kinder wird durch Vigantol nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Kinderheilkunde 45. 265—88. 1928. Sep.) HIRSCH-K.

S. N. Blackberg, *Die Wirkung verschiedener Avitaminosen auf den Immunisierungsmechanismus*. Die experimentell erwiesene Verminderung der Resistenz gegen bakterielle Invasion u. bakterielle Toxine bei vorhandener Avitaminose wurde auch für das Tetanustoxin festgestellt. — Das Serum avitaminoser Tiere weist nach Injektion von abgetöteten Typhusbacillen einen geringeren Agglutinintiter u. eine verminderte bakteriolyt. Fähigkeit auf. Spritzt man lebende Typhusbacillen ein, so steigen beide Faktoren entsprechend den eingespritzten Mengen an. Gewichtszunahme u. Allgemeinbefinden der avitaminösen Tiere lassen darauf schließen, daß mit der Einführung größerer Dosen lebender Bakterien genügende Mengen Vitamin zugeführt werden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 25. 770—71. 1928. Sep.) MURSCHHAUSER.

Barnett Sure, unter Mitarbeit von **Dorothy J. Walker** und **E. H. Stuart**, *Diäterfordernisse für Fruchtbarkeit und Laktation*. XIX. *Bildet Kupfer eine Vitamin B-Ergänzung für die Laktation?* (XVI. vgl. C. 1929. II. 322.) Kupfer kann das Vitamin B bei der Lactation nicht ergänzen. (Journ. biol. Chemistry 80. 289—95. 1928 Fayetville, Lab. f. Agricultural Chemistry, Univ. Arkansas.) HIRSCH-K.

Barnett Sure, unter Mitarbeit von **Dorothy J. Walker** und **E. H. Stuart**, *Diäterfordernisse für Fruchtbarkeit und Laktation*. XX. *Eine Unterscheidung des Vitamin B-Komplexes in poliertem Reis, wie sie sich deutlich bei Lactationsstudien zeigt*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Polierter Reis enthält außer großen Mengen von Vitamin B eine beträchtliche Menge von *Vitamin A* für das Wachstum. Für die Lactation reichte die Vitamin F-Menge nicht aus, während Vitamin B im Überfluß vorhanden war. (Journ. biol. Chemistry 80. 297—307. Nov. 1928.) HIRSCH-K.

K. Nitta, *Studien über den Einfluß der Fütterung mit Nebenschilddrüse auf die B-Avitaminose*. Die Körpergewichtsabnahme von B-vitaminfrei ernährten Ratten, die Nebenschilddrüsensubstanz verfüttert erhalten, ist langsamer u. nicht so schwer als die von Kontrollen. Die motor. Lähmung tritt langsamer auf. Der Fettgeh. der Organe der mit Nebenschilddrüsensubstanz gefütterten Tiere ist größer als der der Kontrollen. (Folia endocrinologica Japonica 4. 63—64. 1928. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

K. Nitta, *Studien über den Einfluß der Nebenniere auf die B-Avitaminose*. Die experimentelle B-Avitaminose von Ratten wird durch Nebennierenfütterung (besonders mit Nebennierenrinde) in ihrem Verlauf verlangsamt u. gemildert, durch Injektion von Adrenalin beschleunigt. (Folia endocrinologica Japonica 4. 71—73. 20/12. 1928. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

Hermann Brown und **John A. Kolmer**, *Die Wirkung von Arsenverbindungen auf den Glutathiongehalt tierischer Gewebe*. Da As zu den Giften gehört, die den Glutathion-Oxydat.-Red.-Mechanismus der Zelle stören, wird untersucht, ob die in der Syphilis-therapie gebrauchten As-Verbb. Arsphenamin u. Neoarsphenamin in therapeut. u. tox. Dosen den Geh. der Gewebe an reduziertem Glutathion ändern. Verss. an Kaninchen. Therapeut. Dosen haben keinen Einfluß auf den Glutathiongeh. der Gewebe (geringe Wrkg. auf die Niere), tox. Mengen setzen ihn herab, viele kleine Dosen jedoch haben keine Wrkg. auf den Glutathiongehalt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 417—24. April. Philadelphia, Res. Inst. of Cutaneous Med.) KOLL.

T. Umeda, *Der Einfluß struktureller Veränderung einiger chemischer Substanzen auf die Flimmerepithelbewegung*. (Untersuchungen über Gewebekultur.) Vf. untersucht den bewegungshemmenden Einfluß einer Reihe chem. Substanzen auf das im Glase gezüchtete Flimmerepithel des Froschpharynx. Die Giftigkeit steigt in folgenden Reihen: *o*-Kresol, *p*-Kresol (*m*-Kresol beschleunigt die Flimmerbewegung); *Thymol*, *Kresol*, *Phenol*; α -Naphthol, β -Naphthol; *l*-Menthol, *l*-Borneol, *d*-Borneol, *Cyclohexanol*; *Cyclohexan*, *d*- α -Pinen, *Dipenten*, *Menthen*, *Camphen*; *Cyclohexan*, *Cyclohexanol*; *Cyclohexan*, *Cyclohexen*, *Benzol*; *Cyclohexanol*, *Phenol*; *Thymol*, *l*-Menthol; *Menthen*, *p*-Cymol; *l*-Menthol; *Menthon*; *Borneol*; *Campher*. — Bicycl. Substanzen sind weniger giftig als monocycl.; Doppelbindung in Kern oder Seitenkette erhöht die Giftigkeit, ebenso Ersatz von Wasserstoff durch eine Ketogruppe.

Die Fähigkeit, Cilien zu beschleunigen, fällt in folgender Reihe: *Borneol*, *d*-*Campher*, *Camphen*, *Menthen*, *Cyclohexan*, *l*-*Menthol*, *d*- α -*Pinen*, *Thymol* u. *l*-*Menthon*. *m*-*Kresol*, *Benzol* u. *Phenol* beschleunigen die Bewegung der Cilien wenig, dann folgt plötzlich Verzögerung durch die Giftwrkg. *o*-*Kresol*, *p*-*Kresol*, *Naphthalin*, α -*Naphthol*, β -*Naphthol* verzögern die Ciliarbewegung stufenweise bis zum schließlichen Stillstand. (Acta Dermatologica 1928. 501—04. Kyoto Imp. Univ. Japan. Sep.) ZIMMERMANN.

T. Umeda, *Über die Wirkung des Pyridins und seiner Alkylderivate auf die Flimmerepithelien*. (Untersuchungen über Gewebekultur.) Vf. untersucht den Einfluß von Pyridin u. seinen Alkylderivv. auf winzig kleine Flimmerepithelstücke des Froschrachens, deren Flimmerbewegung nach der Gewebekulturmethode im Plasmamedium erhalten ist. Je nach der Toxizität nimmt die Flimmerbewegung, eventl. mit deutlichen Schwankungen, mit der Zeit ab u. sistiert schließlich. Zeitdauer = Toxizität. Die Giftigkeit steigt in folgender Reihe: α , α' -*Dimethylpyridin*, α , α' -*Methyläthylpyridin*, α , γ -*Dimethylpyridin*, α , γ , α' -*Trimethylpyridin*, α -*Methylpyridin*, *Pyridin*; die flimmerbeschleunigende Kraft steigt vom α -Methylpyridin über α , α' -Dimethylpyridin, α , α' -Methyläthylpyridin zum α , γ , α' -Trimethylpyridin. (Acta Dermatologica 1928. 277—78. Kyoto Imp. Univ. Japan. Sep.) ZIMMERMANN.

Michael G. Mulinos, *Isoamyläthylbarbitursäure (Amytal) als Laboratoriumsanästhetikum für Katzen*. *Isoamyläthylbarbitursäure* ist ein wirksames Anästhetikum für Katzen. (Günstigste Dosis: 0,100 g pro kg Körpergewicht.) Es bewirkt keine Störung der Blutzuckererhöhung nach sympath. Reizung u. beeinflußt die Blutzucker reduzierenden Kräfte des Insulins nicht.

Experimentelles: Amytal ist unl. in W. Zur Injektion wird es wie folgt in Lsg. gebracht: a) 1 g Amytal + 8,85 cem $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge werden zum Sieden erhitzt oder $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80° erwärmt bis zur Lsg., dann auf 10 cem verdünnt (10% ig. Lsg.). — b) 1 g Amytal in 5 cem dest. W. suspendieren, auf dem Wasserbad erhitzen u. tropfenweise Natronlauge zugeben bis zur Lsg., auf 10 cem verdünnen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 425—45. Dez. 1928. New York, Columbia Univ.) ZIMMERMANN.

János Szloczey, *Über die Wirkung des Coffeins auf das Wasserbindungsvermögen der Kolloide*. Verss. zur Aufklärung der Coffeindiursee. Ggw. von Coffein erniedrigt den Sol-Gel-Umwandlungspunkt von *Gelatine*, was auf Herabsetzung des W.-Bindungsvermögens der *Gelatine* zurückgeführt wird; diese Herabsetzung ist von der Coffeinkonz. abhängig, aber nicht mit ihr proportional. In dest. W. verhindert Coffein die Quellung von *Serumalbumin*lamellen sehr bedeutend; die Quellungsverhinderung ist der Coffeinkonz. nicht proportional, sondern nimmt mit steigender Konz. ab. In Tyrodelsg. (pH = 7,3) gequollenes Serumalbumin zeigt in Ggw. von Coffein in verschiedener Konz. nicht so große Unterschiede wie in reinem W.; auch nicht mit Coffein behandeltes quillt hierin weniger. Nur geringe Quellungs-hemmung von *Gelatine* in Tyrodelsg. durch Coffein. Schon stark gequollenes Serumalbumin zeigt bei Einw. von Coffein Gewichtsabnahme. Serumalbumin, aus dem das Coffein wieder ausgewaschen worden

ist, quillt zunächst mehr als n., die Quellunszunahme gleicht sich aber nach einiger Zeit aus. Dieselbe Coffeinkonz. vermindert die Viscosität einer Peptonlsg. unterhalb $p_H = 6,8$, einer Gelatinelsg. unterhalb $p_H = 7,8$ u. einer Serumalbuminlsg. unterhalb $p_H = 8,3$; bei 6,8 bzw. 7,8 kein Einfluß auf die Viscosität der Pepton- bzw. Gelatinelsg., bei höheren p_H Viscositätserhöhung. — Beschreibung eines einfachen App. zur Best. des Schmelzpunktes einer Gelatinegallerte. (Biochem. Ztschr. 206. 290—300. 9/3. Budapest, „PÁZMÁNY PÉTER“-Univ.) KRÜGER.

M. Tausch, *Erfahrungen über ein neues Uterinum: Gravitol*. Gravitol bewährte sich dem Vf. bei intramuskulärer Injektion von 1 ccm in der Nachgeburtperiode bei Gefahr der Uterusatonie u. -blutung prophylakt., sowie therapeut. bei bestehender Atonie bzw. mangelhafter Rückbildung des Uterus (125 Fälle). Keine Nebenwrkkg. Auch die Beeinflussung des Blutdrucks war prakt. bedeutungslos. Die Wrkg. tritt sicher u. prompt ein. Eine erhöhte Reizbarkeit des Uterus bleibt ca. $\frac{3}{4}$ —1 Stde. bestehen. (Pharmaz. Ber. 4. 47. Bamberg, Hebammenschule.) HARMS.

Johannes Müller, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Verteilung des Quecksilbers im Organismus und klinische Erfahrungen über die Ausscheidung desselben nach Salyrganinjektionen*. Unter besonderer Berücksichtigung der Pathologie und Therapie der Typhusbazillenträger. Analyse einer Reihe von Hundeorganen nach intravenöser Injektion genannten Hg-Präparates. In Gallenblase, Nebenniere, Niere u. Dickdarm ist prozentualiter die größte Hg-Menge zu finden. Knochenmark, Liquor u. Gehirn sind Hg-frei. Nach intravenöser Injektion beim Menschen (herz- u. nieren-gesund) ist die Hg-Ausscheidung nach 24 Stdn. beendet. Bei Mensch wie Tier wird die größte Hg-Menge mit den Nieren u. nur eine kleinere mit den Faeces ausgeschieden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 141. 1—18. April. Münster, med. Univ.-Klin.) OPP.

J. Gautrelet und Olimpia Vechiu, *Wirkung von Formaldehyd auf das vegetative Nervensystem*. 0,02—0,039 g Formaldehyd, intravenös pro kg Hund injiziert, verlangsamten den Herzschlag, senken den Blutdruck (Wrkg. auf medulläre Zentren). Die gleichzeitig auftretende Nierengefaßkontraktion ist Folge einer Vaguserrregung, die ihrerseits, wie auch die Herz- u. Blutdruckerscheinung, von einer Unterdrückung der Nebennierensekretion abhängt. Eine periphere, unmittelbar die parasymph. Endapp. erregende, die sympath. Endorgane lähmende Wrkg. ist dem Formaldehyd ebenfalls eigen. Das Handels-„Formol“ ist mit Trioxymethylen, Methylalkohol, Spuren von Essigsäure u. Ameisensäure verunreinigt. Sie haben keinen Einfluß auf den Wirkungscharakter des Formaldehyd, können höchstens dessen abs. Toxizität in quantitativer Hinsicht etwas beeinflussen. (Ann. Physiologie et Physicochemie biolog. 1928. 129—81. 52 Seiten. Sep.) OPPENHEIMER.

Viktor Stark, *Wirkung von Enzypan bei Gallenleiden*. Enzypan (Herst. D t s c h. P h a r m a z e u t. G e s. N o r g i n e, Berlin) ist ein Präparat in Tablettenform, dessen äußere Tablettenhülle (Magenfermente) nur in saurer Lsg. verdauend wirkt, während der durch Fettsäuren gegen HCl resistente innere Tablettenanteil, der außer Darmfermenten noch in ihrer Zus. nicht alterierte Gesamtgalle enthält, prompt in alkal. Medium seine Wrkg. entfaltet. Die klin. Erfolge waren gut, das Präparat bedeutet einen wesentlichen Fortschritt in der konservativen Therapie von Gallenerkrankungen. (Med. Klinik 25. 913—14. 7/6. Karlsbad.) FRANK.

Anna Lānczos, *Giftgewöhnung der Nervenfasern*. Am Nervenstamm kann Gewöhnung an Urethan (Aethyl-) bzw. Erholung in der narkot. wirksamen Lsg. eintreten. Am motor. Endapp. ließen sich derartige Erscheinungen nicht finden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 141. 248—56. April. Pécs, Pharmacol. Inst.) OPPENHEIMER.

Rhoda Erdmann und E. Haagen, *Krebsentstehung und Ernährung*. Durch eine wechselnde Ernährung von Vitamin B-betonter Nahrung u. einer Diät, die reichlich Proteine u. Fette enthält, gelang es bei Ratten Tumoren in 7% der Fälle zu erzeugen. Die Zellen der Tiere, die fehlerhaft ernährt worden sind, zeigten dauernd eine erniedrigte Atmungsgröße. (Verhandl. d. dtsh. Ges. f. innere Medizin 40. Kongreß 1928. 48—57. Sep.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Waro Nakahara und Eiichi Somekawa, *Kein Verbrauch von Vitamin B durch wachsende Sarkome beim Huhn*. Die Vitamin B-Reserven erschöpfen sich bei gesunden Tieren ebenso rasch wie bei Tieren, die ein wachsendes Sarkom aufweisen. Vitamin B erscheint mithin für das Wachstum von Hühnertumoren nicht notwendig. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 10. 211—20. 24/3. Hongo, Tokyo, Inst. of Physical and Chemical Research Komagone.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Fritz Lasch und Alfred Neumann, *Über die Wismutbehandlung des Carcinoms nach der Methode von H. Kahn*. Abgesehen von 2 Fällen konnte durch Injektion von *Wismut-Diasporal*, durch welches nach H. KAHN eine günstige Beeinflussung inoperabler Carcinome erzielt werden kann, mit u. ohne gleichzeitige Röntgenbestrahlung niemals eine Beeinflussung des malignen Prozesses im günstigen Sinne beobachtet werden. Das Präparat ist in der von KAHN angegebenen Form anscheinend gut verträglich. (Klin. Wechschr. 8. 1021. 28/5. Lainz, Versprungsspital.) FRANK.

Kurt Henius und Wissing, *Die Behandlung bestimmter Formen von Lungentuberkulose des Menschen mit Loption (Goldthioharnstoffverbindung)*. Vff. behandelten 2 Kranke mit aktiver, hochfieberhafter Tuberkulose u. 8 Kranke mit chron.-indurativer, produktiver Lungentuberkulose mit steigenden Dosen (0,05 g; 0,1; 0,2 usw. bis 1 g) *Lopim*. Hautausschläge u. bedrohliche Nebenerscheinungen wurden nie beobachtet. Im Verhältnis zur Schwere der tuberkulösen Erkrankung waren die Erfolge befriedigend. Vff. halten Loption für die bis bis jetzt am besten verträgliche Au-Verb. Das Präparat dürfte indirekt auf dem Umwege über den Gesamtorganismus auf den tuberkulösen Herd einwirken. (Pharmaz. Ber. 4. 38—39. Berlin, Charité.) HARMS.

Hermann Bergmann, *Unspezifische Reizkörpertherapie mit Lipatren und Helpin. Insulin- und Traubenzuckermaskur bei chronischen Lungentuberkulosen*. Klin. Bericht über Verss. mit *Lipatren* u. *Helpin*. Mit *Lipatren* A wurden günstige Erfolge erzielt, jedoch nicht in dem Maße wie von anderer Seite in der *Lipatrenliteratur* angegeben wird. *Helpin* ist als milder Lipoidreizkörper für die Lipoidzufuhrtherapie der Tuberkulose sehr geeignet. Vf. konnte ferner die Angaben in der Literatur über den Wert einer *Insulinmaskur* bei Tuberkulose auch bei schweren Erkrankungen, die eine vorsichtigere Dosierung verlangen, bestätigen. (Med. Welt 3. 726—29. 18/5. Kottbus, Lungenheilstätte.) FRANK.

Petr Petrovič Lasareff (Lazarev), *Physikalisch-chemische Theorie der Tätigkeit der Nervenzentren*. Halle: M. Niemeyer 1928. (IV, 11 S.) 4°. = Schriften d. Königsberger Gelehrten Gesellschaft Naturwissenschaftl. Klasse. Jahr 5, H. 5. M. 1.20.

Riser, *Le liquide céphalo-rachidien. Physiologie et exploration du système ventriculo-méningé*. Paris: Masson et Cie. 1929. (250 S.) Br. 28 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ivor Griffith, *Was ist Pharmazie?* (Amer. Journ. Pharmac. 101. 233—35. April.) HARMS.

W. Sartorius, *Petrolätherheizung für kleinere Apotheken*. Beschreibung einer Heizvorrichtung mit P.Ae. für das Laboratorium kleinerer Apotheken. 1 kg P.Ae. reichte ca. 1 Monat. Die Apparatur ist abgebildet. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 350. 7/6. Ochsenhausen.) HARMS.

M. Bridel und M. Desmarest, *Über die Darstellung der Gentianose aus Enzianwurzeln, die ohne Gärung an der Luft getrocknet wurden*. Vff. untersuchten an der Luft getrocknete, nicht vergorene *Enzianwurzeln* (27,88% Trockensubstanz), in der durch das Trocknen 72,08% Saccharose u. 11,64% Gentianose verschwunden waren, so daß das Verhältnis Gentianose: Saccharose 7,67 (frisch 2,43) ist. Nach eingehender Beschreibung orientierender Extraktionsverss. mit 90- u. 95%ig. A. kommen sie zu dem Ergebnis, daß man mit 90%ig. A. 95,95% der im Pulver enthaltenen Gentianose (24 g in 100 g), mit 95%ig. A. 36,50% der vorhandenen Menge extrahieren kann, wenn man auf k. Wege rasch perkoliert. Die so erhaltenen Lsgg. sind übersätt. u. kristallisieren bald aus. Vielleicht löst sich primär ein unbeständiger Komplex, der beim Zerfall die Gentianose auskristallisieren läßt. Es gelingt mit Leichtigkeit, derart 50 g Gentianose aus 1 kg Enzianwurzelpulver zu isolieren. Bei 90%ig. A. muß die 10-fache, von 95%ig. A. die 20-fache Menge zum Perkolieren genommen werden. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 9. 465—79. 16/5.) HARMS.

C. Hahmann, *Über Drogen und Drogenverfälschungen aus dem Jahre 1927*. Unters.-Ergebnisse eines „Tees aus Südwest-Afrika“ von *Ocimum fruticulosum* BUSCH nebst eingehender pharmakognost. Beschreibung. *Waldflora* bestand statt aus *Fucus vesiculosus* L. zur Hauptsache aus ungeschälter *Radix Liquiritiae*, aus größeren Mengen *Flores Chamomillae*, geringen Mengen *Flores Tiliae* u. Fragmenten einer Umbelliferenfrucht. *Fucus vesiculosus* nur in unbedeutenden Mengen. Asche 14,0%, Sand 6,32% (*Fucus* 17,41% bzw. 2,69%). Weiterhin Unterss. über *Cubeben* (80%ig. H₂SO₄ gibt

beste Rotfärbung bzw. Differenzierung von falscher Droge. Unter der Analysenquartzlampe erscheinen echte Cubeben grau, mit schwachem kupfergrünem Schimmer, falsche stumpf gelblichgrau, Pulver [echt]: stumpf hellbraun [falsch]: grau mit schwach violettem Schimmer, der auch in Mischpulvern erkennbar ist u. von der Fruchtwand stammt), Moosbeeren, Strophantussamen, Sabadilla, *Fevilleasamen* (die geschälten Kerne enthalten 60—65% eines festen weißen Fettes, VZ. 196,8—198,3. Schale: Kern = 28:72 (vgl. C. 1915. I. 551), Lycopodium, Mutterkorn, Kamala, Teepilz, *Yohimbe*- u. *Coccillanarinde*, verschiedene Holz-, Rhizom-, Wurzel- u. Knollendrogen. Ausführliche pharmakognost. Beschreibung von *Albizziarinde* (*Albizzia anthelmintica*), *-blätter* u. *-blüten*. (Apoth.-Ztg. 44. 561—63. 8/5. 589—92. 15/5. Hamburg, Inst. f. angew. Bot.)

HARMS.

Lucien Leroux, *Das Ricinusöl und seine Verwendung*. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 67. 265—67. 8/6.)

HARMS.

P. Schütz, *Quecksilberhaltige Sommersprossensalben und Hautcremes*. Unters. Ergebnisse einer Anzahl Hg-haltiger *Sommersprossensalben* u. *Hautcremes*: *Haliflor-Creme* (Haliflor Comp., Rostock, Mecklenburg): enthielt 4,8% Hg-Präcipitat u. 4,2% Bi-Subnitrat. — *Haut- u. Bleichcreme „Marke Morgenstern“*, verstärkt (Parfümerie MORGENSTERN, Frankfurt a. M.): 6,7% Hg-Präcipitat; 6,1% Bi-Subnitrat; *Leschnitzers Sommersprossensalbe, verstärkt* (Mohren-Apothek, Breslau): 8,0% Hg-Präcipitat; 2,7% Bi-Subnitrat; 3,3% ZnO. — *Venus B* (WALTER KOLBE, Stettin): 5,2% Hg-Präcipitat, 2,8% Bi-Subnitrat; *Apoth. Otto Klements Alpenblüten-Creme* (KLEMENT u. SPAETH, Ravensburg, Württemberg): 13,8% Hg-Präcipitat; 13,3% Bi-Subnitrat. — *Creme Rispa* (Herst. ders.): 12,8% Hg-Präcipitat; 12,5% Bi-Subnitrat. — *Wunder-Sommersprossen-Creme* (Teras-Haus MAX SCHWARZLOSE, Berlin): 2,9% Hg-Präcipitat, 6,2% Bi-Subnitrat, 43,2% H₂O u. a. bei 100° flüchtige Stoffe. — *Lionin* (*Sommersprossencreme*) (RICHARD PALLUCH, Königsberg): 12,4% Hg-Präcipitat, 7,3% Bi-Subnitrat. — *Apotheker Altmanns Sommersprossen-Creme* (Kneiphof-Drogerie u. Parfümerie, Königsberg i. Pr.): 7,6% Hg-Präcipitat, 7,1% Bi-Subnitrat. (Pharmaz. Ztg. 74. 784—85. 15/6. Königsberg, Univ.)

HARMS.

E. Merck, Darmstadt, *Herstellung antirachitisch wirkender Präparate*. Zu dem Ref. E. P. 286 665; C. 1929. I. 773 ist folgendes nachzutragen: Als Bestrahlungsquelle sind auch gewöhnliche sogenannte „Halbwattlampen“, die zweckmäßig in die alkoh. Lsg. d. Ergosterins (I) eingetaucht werden, geeignet. — Z. B. wird I in 0,1%ig. alkoh. Lsg. bei Ggw. von *Erythrosin* (5%), berechnet auf I) mit einer 60 Wattlampe bestrahlt, in 2 Stdn. völlig umgewandelt. — Durch Bestrahlung einer 0,2%ig. Lsg. von I in A. bei Ggw. von *Dibromdinitrofluorescein* unter Durchleiten von N u. Kühlung, bis die rote Färbung der Lsg. fast völlig verschwunden ist (etwa 10—12 Stdn. mit 200 Wattlampe), erfolgt zu 80—90% Umwandlung des I. Nach Abtrennung des als Nebenprod. entstandenen *Ergopinakons* (Dehydrierungsprod. von I) wird unter Luftabschluß im Vakuum eingedampft. Der Rückstand muß in PAe. I. sein; anderenfalls ist während der Bestrahlung Luft zugegen gewesen, so daß Oxydation von I erfolgte. (Oe. P. 113 123 vom 22/2. 1928, ausg. 10/5. 1929. D. Prior. 8/3. 1927.)

ALTPETER.

Matro G. m. b. H., Heilbronn a. Neckar, *Herstellung von Trockenhefe zu pharmazeutischen Zwecken*. W.-haltige Hefe wird mit A. bei etwa 55—65° extrahiert, hierauf abgepreßt, mit A. nachgewaschen u. während 2—3 Stdn. bei 65—70° getrocknet, worauf zwecks Entfernung der letzten Reste des Lösungsm. 1—2 Stdn. auf 150—160° erhitzt wird. Das so erhaltene Prod. besitzt noch den vollen ursprünglichen Vitamingeh., wie die Prüfung an Beri-Beri-kranken Tauben ergibt. Als Nebenprod. werden P.-haltige Verb., wie *Lecithin* u. *Fette*, sowie P- u. S-haltige Stoffe gewonnen. — Die Extraktion mit A. kann auch nach vorgängigem Wässern oder Trocknen der Hefe vorgenommen werden. — Die Prodd. wirken bei angenehmem Geschmack günstig bei organ. Erkrankungen u. Störungen der Körperfunktionen. (E. P. 300 039 vom 24/12. 1927, ausg. 29/11. 1928.)

ALTPETER.

Matro G. m. b. H., Heilbronn a. Neckar, übert. von: **Cornelius Massatsch**, Berlin, *Herstellung von therapeutisch wirksamen Eisen-Hefepreparaten*. *Trockenhefe* oder sogenannte *Acetondauerhefe* wird in der 10-fachen Menge W. angeschlämmt u. FeCl₃-Lsg. zugesetzt. Nach etwa 12 Stdn. wird filtriert, der Rückstand mittels A. u. Ä. vom W. befreit u. bei niedriger Temp. getrocknet. Die so erhältlichen, bis zu 5,87% Fe enthaltenden Prodd. sollen *therapeut.* Verwendung finden. (A. P. 1 710 584

vom 21/12. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 12/11. 1925. E. P. 304 895 vom 24/12. 1927, ausg. 21/2. 1929.)

ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden (Erfinder: **Carl Hermann von Hoessle**, Radebeul), *Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Lösungen von Verbindungen von Metallen und Metalloiden in Ölen, Fetten, Wacharten, Lanolin, Vaseline, Paraffinen und Gemischen dieser Substanzen*. Weitere Ausbildung der Verff. der D. R. PP. 432 717, 446 353 u. 459 378, dad. gek., daß man zwecks Herst. von Metallsalzozeosolen auf Metalle oder Metalloxyde, die in Ölen, Fetten, Wacharten, Lanolin, Vaseline, Paraffinen oder geeigneten Gemischen dieser Stoffe suspendiert werden, mit oder ohne vorherige Überführung in ihre Oleosole Stoffe sauren Charakters oder von säurebildenden Eigg., z. B. H_2S , HCl-Gas, J usw., unter Ausschluß von W. einwirken läßt. (D. R. P. 476 926 Kl. 30 h vom 23/12. 1922, ausg. 27/5. 1929. Zus. zu D. R. P. 432 717; C. 1926. II. 1666.)

ENGEROFF.

Heyl & Co., Chemisch-pharmazeutische Fabrik Akt.-Ges., Berlin, und **Erich Freund**, Werdar a. d. Havel, *Herstellung blutstillender und wundheilender Verbände und Pflaster*, dad. gek., daß man Verbandzeug, Pflaster u. dgl. mit Hilfe geeigneter Bindemittel mit Fibrinkörpern, wie sie aus Blut, Exsudaten usw. gewonnen werden, oder mit Fibrinkörper enthaltenden Gemischen oder Verb. mit oder ohne Zusatz anderer therapeut. wirksamer oder indifferenten Stoffe versieht. — Z. B. wird Heftpflasterseide mit einer Klebstofflg. überzogen, welche 5% *Exsudatfibrin* suspendiert enthält, u. bei tiefer Temp. getrocknet. — Verbandmull wird mit Gelatinelsg. imprägniert, in welcher 10% *Blutfibrin* suspendiert sind, u. hierauf vorsichtig getrocknet. (D. R. P. 474 093 Kl. 30i vom 30/7. 1927, ausg. 26/3. 1929.)

ALTPETER.

F. Crolas et B. Moreau, *Précis de pharmacie chimique*. 6^e éd. revue par **A. Leulier**. Paris: N. Maloine 1929. (897 S.) Br. 65 fr.

Norman Evers and G. D. Elsdon, *The analysis of drugs and chemicals*. London: Griffin 1929. (372 S.) 8^s. 25 s. net.

Therapeutisches Vademecum. Übersicht über die Literatur d. J. 1928 auf d. Gebiete der medikamentösen Therapie. Jg. 25. Mannheim: C. F. Boehringer & Söhne 1929. (135 S.) 16^o. Preis nicht geteilt.

G. Analyse. Laboratorium.

B. A. Ellis und J. J. Fox, *Analytische Chemie*. Fortschrittsbericht. (Annual Reports Progress Chemistry 25. 198—221.)

POETSCH.

Ray N. Allen, *Ein Hilfsmittel zum Biegen von Glasröhren im Laboratorium*. Vf. empfiehlt weniger geübten Glasbläsern, beim Biegen von Glasröhren die zu biegende Stelle mit Asbestfasern auszustopfen, um namentlich bei kurzen Biegungen das Zusammendrücken der Röhre zu vermeiden. Asbest schm. mit dem Glas nicht zusammen u. läßt sich leicht wieder entfernen. (Philippine Journ. Science 38. 299. März. Manila, Bureau of Science.)

OSTERTAG.

Rudolf Sewig, *Eine zweckmäßige Bauart von Widerstandsthermometern*. Die bei den meisten gebräuchlichen Instrumenten unvermeidlichen Fehler lassen sich ausschalten, wenn der Vergleichswiderstand mit dem Thermometerwiderstand möglichst auf einem gemeinsamen Träger so angeordnet ist, daß beide der zu messenden Temp. ausgesetzt sind. Dann geht die Temp. des Vergleichswiderstandes in die Eichung ein u. braucht bei der Messung nicht berücksichtigt zu werden. (Ztschr. Instrumentenkunde 49. 305—06. Juni. Berlin.)

K. WOLF.

Irving C. Matthews und Alasco M. Burgess, *Laboratoriums-Feuchtigkeitskammer*. Es wird eine aus Alberinstein gebaute, mit thermostat. kontrollierter Dampfschlange geheizte Kammer mit Feuchtigkeitszuführung durch einen Dampf injektor beschrieben. (Ind. engin. Chem. 20. 1239—40. Nov. 1928. Rochester, Eastman Kodak Co.)

BLOCH.

—, *Über einen neuen Trockenapparat für elektrische Heizung*. Beschreibung eines von der Firma H. SEIBERT, Berlin N 20, Wollankstr. 64, hergestellten elektr. geheizten Trockenschrankes für Laboratoriumszwecke. (Chem.-Ztg. 53. 470. 15/6.) TYPKE.

Ludwig Ramberg, *Praktische Tiegelzangen für analytische Zwecke*. Vf. beschreibt ein neues Modell von Tiegelzangen, mit denen man nicht, wie bisher, den Rand des Tiegels einkneift, sondern den Tiegel umfaßt. Dadurch wird die Gefahr der Deformierung kleiner Pt-Tiegel bedeutend vermindert. Abb. im Original. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 78—79. April.)

WILLSTAEDT.

Stefan Gärtner, *Das Pulfrichsche Stufenphotometer als Trübungsmesser*. Es werden Abänderungen der Originalvorschrift empfohlen: Bei kleinen Flüssigkeitsmengen wird der vorgeschriebene Trog durch 2 gleiche zylindr. Küvetten ersetzt. — Die Farbänderung des durch die Fl. gegangenen Lichtes wird durch ein v o r gelegtes grünelbes Filter eliminiert. — An Glykogensgg. wird die Brauchbarkeit dieser Verbesserungen demonstriert. (Kolloid-Ztschr. 48. 10—15. Mai. Debreczen, Hygieneinst. d. Tisza-István-Univ.) SCHMIED.

Fritz Kästner, *Die Technik der Röntgenmethoden*. Vf. gibt ein anschauliches, durch viele Abbildungen u. Schnitte erläutertes Bild der modernen Röntgenapparatur. (Sprechsaal 62. 263—65. 274—77. 294—96. 316—17. 335—38.) SALMANG.

Kurt Heller, und **Paul Krumholz**, *Beiträge zur systematischen Tüpfelanalyse*. Im Sinne von F. FEIGL, nach dem die „Erfassungsgrenze“ das charakteristische eines mikrochem. Nachweises ist, kann man auch die Tüpfelanalyse, den Nachweis unter Anwendung von Makrotropfen, bei welcher ebenfalls mikrochem. Erfassungsgrenzen erzielt werden, als eine mikrochem. Methode ansehen, sofern nur der Nachweis weitgehend spezif. u. empfindlich ist. Die Vff. führen eine Anzahl derartiger Tropfenrkk. auf Porzellantüpfelplatten durch u. stellen wesentliche Vorteile der Benutzung nicht poröser Unterlagen gegenüber der Durchführung auf Filtrierpapier fest. Unter der Angabe der Erfassungsgrenzen u. Empfindlichkeit werden beschrieben ein neuer Nachweis — mittels Tüpfelanalyse — des Hg mittels p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin u. des Cd neben Cu, der darauf beruht, daß aus komplexen Cd- u. Cu-Cyanidlsgg. das Cd durch Formaldehyd als Cd(OH)₂ ausgefällt wird, während der Kupfercyanatkomplex gegen Formaldehyd beständig ist, u. daß Dinitrodiphenylcarbazid ausfallendes Cd(OH)₂ blau anfärbt. Verbessert werden die Rkk. auf Ag mittels p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, von Ni mittels Dimethylglyoxim u. von Cr mittels Diphenylcarbazid nach Überführung in Chromat. Ferner werden angeben Tüpfelanalysen des Bi mittels alkl. Stannitls. u. Bleisalzen, des Cu durch gleichzeitige Bldg. von Cu- u. Zn-Quecksilberrhodanid, des Fe mittels K-Rhodanid, des Zn mittels (NH₄)₂[Hg(CNS)₄] u. Cu-Salzen u. des Al mittels Alizarinsulfonsäure. (Mikrochemie 7. 213—22. Prag, Deutsche Univ., Chem. Inst.) BLOCH.

Douglas Vernon und **Nelmar Hardy**, *Ein verbessertes Calciumchloridrohr*. Das Hahnküken ist als Tropfenfänger ausgebildet. S. Abbildung im Original. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1108. Mai.) OSTERTAG.

E. Moles und **L. R. Pire**, *Eine Pipette für exakte Gasanalysen*. Vff. beschreiben (mit Zeichnung) eine Gasbürette mit angeschmolzener Pipette (in Anlehnung an die Pipette von TRAVERS), wobei eine seitliche Abzweigung der Bürette auch die Ablesung kleinster Restvoll. bis zu $\frac{1}{100}^0\%$ ermöglicht. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Nr. 263. Techn. Teil 107—09. Mai. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Thomas Wallae Parker und **Percy Lucock Robinson**, *Die Bestimmung von verfügbarem Sauerstoff nach der Bunsenmethode*. Bei den bisherigen Ausführungsformen der Best. von O in Oxydationsmitteln (vgl. z. B. RUPP, C. 1918. II. 557) durch jodometr. Best. des bei Einw. auf HCl in Freiheit gesetzten Chlors, z. B. in K₂Cr₂O₇, bestanden die Hauptschwierigkeiten im Zurücksteigen der zur Absorption des Cl₂ vorgelegten KJ-Lsg. in das Rk.-Gefäß, u. in der Notwendigkeit, die vorgelegte Lsg. zur Titration in ein anderes Gefäß zu bringen. Es wird ein App. beschrieben, der diese Schwierigkeiten umgeht. Kontrollanalysen mit K₂Cr₂O₇ ergeben Werte, die im Durchschnitt 0,18% zu niedrig sind (gegen 0,5% bei früheren Verf.). (Journ. chem. Soc., London 1929. 1106—08. Mai. Newcastle on Tyne, Univ. of Durham.) OSTERTAG.

C. Bordeianu, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure*. Die früher angegebene Methode (vgl. C. 1927. II. 141) wird auf die Unters. von Urin, Glycerophosphat u. Stärkesirup ausgedehnt, dabei wurden, verglichen mit der Gewichtsanalyse, ausgezeichnete Ergebnisse erzielt, vorausgesetzt, daß der gesamte P erst zu Phosphat oxydiert wurde. (Ann. scient. Univ. Jassy 15. 372—79. März. Jassy, Pharmazeut. Labor.) ENSZLIN.

László Szebellédy, *Die Bestimmung des Strontiums und Bariums nebeneinander. Die Trennung des Strontiums und Bariums in Form von Bariumchromat*. Die Ba-Chromat-Methode gibt schon nach einmaliger Fällung von Sr gut übereinstimmende Trennungsergebnisse, wenn man in folgender Weise verfährt: Zu der etwa 30 cg Salz, 5 g NH₄Cl, 15 g Essigsäure u. kleine Ni-Siedeverzugsstückchen enthaltenden, zum Sieden er-

hitzen Lsg. von 100 cem läßt man 10 cem 10%ig. Kaliumchromatlg. zutropfen, hält einige Min. im Sieden, filtriert am nächsten Tag, wäscht mit 50 cem k. W. nach, trocknet den Nd. 2 Stdn. bei 132° u. wägt. Das mit dem Waschwasser vereinigte, mit 10 cem n-NH₃ versetzte u. im W.-Bade auf 100 cem eingedampfte Filtrat ergibt nach L. WINKLERS Methode (Ztschr. f. ang. Chem. 31 [1918]. 80) das Sr als Sr-Oxalat, das zuweilen einen kaum wahrnehmbaren gelblichen, von der Chromatlg. herrührenden Farbstich hat. (Magyar chem. Folyóirat 35. 77—80. Mai. Auszug aus des Vf. Inaug.-Diss. Budapest, I. Chem. Inst. d. Univ.)

SPEYER.

W. Chlopin und L. Kaufmann, *Volumetrische Bestimmung von Vanadium, Eisen und Uran, einzeln und im Gemisch mittels Salzen des dreiwertigen Titans*. Salze des dreiwertigen Ti reduzieren fünfwertiges V, dreiwertiges Fe u. sechswertiges U in saurer Lsg. zu niederen Oxydationsstufen, wobei die Red. graduell erfolgt, zunächst wird V^v zu V^{iv}, dann Feⁱⁱⁱ zu Feⁱⁱ u. schließlich U^{vi} zu U^{iv} u. V^{iv} zu Vⁱⁱⁱ reduziert. Alle diese Redd. können einzeln registriert werden, durch passende Wahl von Indicatoren, deren Farbenumschlag genau zwischen den einzelnen Reduktionsrkk. erfolgt. V^v kann schnell, auch in Ggw. von Fe u. U, durch direkte Titration in HCl- oder H₂SO₄-Lsg. mit 1/20- oder 1/10-n. Tiⁱⁱⁱ-Lsg. in einer CO₂-Atm. u. in Ggw. von K₃Fe(CN)₆ u. Eisenoxydsalz als Indicator, bestimmt werden. Feⁱⁱⁱ, allein u. in Ggw. von U, kann nach dem Verf. von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1904]. 1551) durch Titration mit 1/20- oder 1/10-n. Tiⁱⁱⁱ-Lsg. in CO₂-Atm. u. in Ggw. von Rhodankalium oder Methylenblau als Indicator bestimmt werden; nach derselben Methode kann man die Summe V + Fe in Ggw. von U bestimmen. U^{vi} kann (einzeln) in sd. HCl- oder H₂SO₄-Lsg. rasch durch Titration in einer CO₂-Atm. mit Tiⁱⁱⁱ in Ggw. von Neublau G (c) bestimmt werden. Die Summe V + Fe + U kann ferner nach der von NEWTON u. HUGHES (Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 1711) für die U-Best. vorgeschlagenen Methode bestimmt werden. Die Methode steht der von den Vff. beschriebenen etwas nach. Die Methode der Vff. eignet sich namentlich für techn. Analysen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 90—108.)

P. Fleury und J. Marque, *Die Molybdomanimetrie der Eisensalze: Ihr Mechanismus und ihre Grenzen*. Die von FONTÈS u. THIVOLLE (C. 1923. IV. 701) eingeführte Molybdomanimetrie des Feⁱⁱ erwies sich den Vff. experimentell als umkehrbare Rk., da auch Feⁱⁱⁱ-Salze die Entfärbung der blauen Verb. bewirken können. Es tritt ziemlich langsam ein Gleichgewichtszustand ein, der sich aber merkwürdigerweise bei der Titration mit KMnO₄-Lsg. nicht auswirkt. Man muß daraus schließen, daß das KMnO₄ zugleich auf das Feⁱⁱ-Salz u. die blaue Mo-Verb. wirkt, vielleicht unter Bevorzugung des Feⁱⁱ. Trotzdem ist die Methode zur Best. kleiner Mengen Feⁱⁱ neben großen Mengen Feⁱⁱⁱ nicht geeignet. Bei Ggw. von HCl muß MnSO₄ zugefügt werden, um Überwerte zu vermeiden. H₂SO₄ oder Sulfate erschweren die Best. durch Abschwächung der Blaufärbung. Die Red. der Ferrisalze mit metall. Cu gibt in Ggw. weniger mg HCl oder einiger mg PO₄-haltiger Aschen (z. B. Serum, Glycerophosphate) sehr beträchtliche Überwerte. Durch Ersatz des Cu durch Zn lassen sich letztere Fehler vermeiden. Cu erscheint auch wegen der Neigung, in Spuren die Oxydation der Feⁱⁱ-Salze durch Luftsauerstoff zu katalysieren, nicht unbedenklich. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 9. 479—88. 16/5. Paris, Faculté de Pharm.)

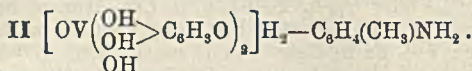
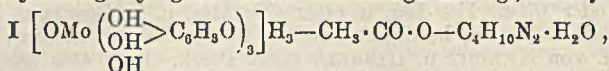
HARMS.

I. Iltschenko und K. Stachorsky, *Eine Schnellmethode der Analyse von Lagerfutterlegierungen*. Vff. geben folgende Vorschrift zur Analyse der aus Sb, Sn, Pb u. Cu bestehenden Legierung: Zur Best. von Antimon wird eine Probe in konz. Schwefelsäure gel., mit konz. Salzsäure versetzt, mit dest. W. verd. u. mit KMnO₄ titriert. Die Ggw. von Sn, Pb, Bi, Zn u. Cu stört nicht. — Zur Best. von Zinn wird eine schwefelsaure Lsg. mit Eisen, Antimon oder Aluminium reduziert, die ausgefallenen Metalle (Sb, Cu, Pb, As) werden abfiltriert u. SnO wird mit Jod titriert. Die Ggw. von Sb, Cu, Pb, As, Bi, Fe, Ni, Zn wirkt nicht störend. — Blei wird als Bleisulfat gravimet. bestimmt. — Der Kupfergeh. wird colorimetr. ermittelt, indem in der schwefelsauren Lsg. nach Zugabe von Ammoniak Kupferammoniak erhalten wird, dessen Farbe mit einer Standardlg. verglichen wird. — Diese Methode erlaubt die Ausführung einer Analyse innerhalb eines Tages. (Ukrain. chem. Journ. [kleinruss.: Ukrainski chemitschni Journ.] 3. Techn. Teil. 237—40. Charkow, Ukrain. Inst. f. angew. Chem.)

K. Utescher, *Die Bestimmung der löslichen Kieselsäure in verwitterten Tonerdesilicatgesteinen*. Vergleichende analyt. Unterss., die zu folgender Vorschrift führten: Die Best. der l. SiO₂ in verwitterten Gesteinen erfolgt nach dem Aufschließen mit konz. HCl (D. 1,15) durch Aufkochen des Rückstandes mit 250 cem 2%ig. NaOH

in Platinschale. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1926. Nr. 5. 36 bis 54.) TRÉNEL.

Ardoino Martini, *Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1928. I. 1894.) A. Über komplexe Goldchloride u. ihren Gebrauch in der Mikrochemie. 1^o/₁₀ig. CsCl-Lsg. gibt mit einem durch Sättigen von AuCl₃-Lsg. 1:10 mit ZnCl₂-Pulver erhaltenen Reagens u. konz. HCl einen kupferroten Nd., wahrscheinlich (AuCl₆)Zn₄Cs, der u. Mk. durch Prismen von zuerst orange-gelber, darauf blutroter Farbe erkennbar ist. Diese Rk. ist auch für die Erkennung des Zn in sehr verd. Lsgg. zu benutzen. Man behandelt einen Tropfen einer 1^o/₁₀ig. ZnCl₂-Lsg. auf dem Objektträger mit einem Tropfen gesätt. CsCl-Lsg., dann mit AuCl₃-Lsg. 1:10 u. darauf mit HCl. Mit diesem *Goldcaesiumzinkchlorid* isomorphes komplexes *Goldcaesiumkupferchlorid*, (AuCl₆)CuCs₄, erhält man in hellbraunen Mikrokristallen, wenn man zu einem Tropfen Goldkupferchloridlsg. einen Tropfen 1^o/₁₀ig. CsCl-Lsg., dann konz. HCl setzt. — B. Innere brenz gallussäure Metallkomplexe, z. B. I, mit Mo entstehen, wenn man zu einem Tropfen 1^o/₁₀ig. Ammoniummolybdatlsg. Pyrogallol bis zu vollständiger Auflsg., dann je einen Tropfen



Essigsäure u. Piperazin in konz. Lsg. zugibt. Aus 1^o/₁₀ig. Vanadiumchloridlsg. entstehen mit Pyrogallol, dann mit o-Toluidin schwarze trikinale Krystalle der V-Verb. II. — C. Eine äußerst empfindliche Rk. zeigen Ag-Salze, wenn man 1^o/₁₀ig. AgNO₃-Lsg. mit einem Tropfen Essigsäure behandelt u. einen Tropfen Methylamin zufließen läßt: u. Mk. farblose monokline Prismen von Silber- u. Methylaminacetat von bemerkenswertem Wachstum. (Mikrochemie 7. 231—34. Rosario de Santa Fé-Argentinien, Univ.) BLOCH.

Organische Substanzen.

Ferdinand Schulz, *Quantitative Bestimmung von Benzol und Toluol in Gasen*. Zur quantitativen Best. von *Bzl.* u. *Toluol* in Gasen wurden die KW-stoffe in Ggw. von wasserfreiem AlBr₃ nach der Methode von GUSTAVSON (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 15. [1883]. 401) bromiert u. das gebildete *Hexabrombenzol* (aus h. Toluol F. 326° [korr.], unl. in W. u. verd. HCl) u. *Pentabromtoluol* (F. 288°, korr.) gewogen. Zur Best. wurden die KW-stoffe in einem verschlossenen Capillarröhrchen gewogen, das dann in eine Bürette von ca. 500 ccm Fassungsvermögen eingeführt wurde. Die Bürette wurde z. T. evakuiert u. darauf das Capillarröhrchen durch Schütteln zerbrochen. Durch einen Schließhahn wurden 1,5 ccm Br mit 0,02 g AlBr₃ in die Rk.-Bürette eingeführt, nach ca. 20—40 Min. 50 ccm einer Lsg. von Na₂SO₃ (150 g Na₂SO₃ · 7 H₂O pro l) zugegeben, der Inhalt in ein Becherglas gebracht u. durch ein mit Baumwolle gefülltes Röhrchen filtriert. Nach der Filtration wurde das Röhrchen mit verd. HCl u. h. W. gewaschen, bei 125° getrocknet u. gewogen. Darauf wurde das Röhrchen mit h. Toluol oder h. CCl₄ extrahiert, bei 125° getrocknet u. zurückgewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen wurde das Gewicht des Bromierungsprod. bestimmt. Da die Anwendung dieser Methode zur Gasanalyse die Trennung der aromat. KW-stoffe von *Athylen* notwendig machte, wurden die bromierten Prodd. vorher mit GH₃OH gewaschen, in dem die aromat. Bromide swl. waren. Das Verf. ermöglichte die Best. von nur wenigen mg der aromat. KW-stoffe in Ggw. von Äthylen. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 228—33. April. Prag, Techn. Hochsch.) POETSCH.

B. Rosman, *Bestimmung von Athylalkohol in verdünnten wäßrigen Lösungen nach der Permanganatmethode*. 50 ccm der A.-Lsg. werden in einem 500 ccm-Kolben mit 50 ccm 1^o/₁₀-n. Permanganat versetzt u. 20 ccm konz. H₂SO₄ langsam hinzugefügt. Nach 1 Min. werden bei 60 ± 1/2° 100 ccm k. W. u. dann 50 ccm 1^o/₁₀-n. Oxalsäure zugesetzt. Erhitzen bis fast zum Kp. u. Titrieren mit Permanganat. Die Methode eignet sich für A.-Konz. von 0,1—0,05%_n u. für Massenunters. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 2. 191—98. Leningrad.) SCHÖNFELD.

J. Bulif, *Refraktometrische Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure*. Nachtrag zu der Veröffentlichung über denselben Gegenstand (Chemické Listy 14 [1920].

6. 45) u. Erwiderung auf ŠTASTNÝ, „Acidimetrie im Gärungsgewerbe“ (Hospodářský Lihovarník 1925). (Chemické Listy 23. 25—26. 25/1.) MAUTNER.

W. Iljin, *Bestimmung von zwei Zuckerarten in einer Lösung.* (Vgl. C. 1929. I. 419.) Bei den verschiedenen Zuckerarten besteht für die Menge des aus der FEHLING'schen Lsg. ausgeschiedenen Cu-Oxyduls die Beziehung, daß bei geringer Zuckerkonz. relativ mehr, bei 10-fach so starker weniger Cu ausgeschieden wird. Es besteht aber keine beständige Proportionalität zwischen Zucker u. ausgeschiedener Cu-Menge. Nimmt man ein Gemisch von verschiedenen Zuckerarten, etwa Glucose u. Maltose, u. berechnet man, wenn sie gemischt auf die Cu-Lsg. einwirken, mittels der BERTRAND'schen Methode die Menge Cu, die auf beide Zuckerarten entfällt, u. aus Tabellen, wieviel davon jeder Zuckerart entsprechen würde, so läßt sich rechner. die Menge jeder einzelnen feststellen. Sind beide Zuckerarten unbekannt, so wird eine Gleichung auf Grund opt. Messungen aufgestellt. — Wenn einer der Zucker nicht direkt FEHLING'sche Lsg. reduziert, so macht man 2 Bestst., die erste ohne u. die zweite mit Hydrolyse. (Biochem. Ztschr. 193. 326—33. 1928. Prag, Karls-Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) F. MÜLLER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Fromm und **Th. Leipert**, *Eine Vereinfachung der Gefrierpunktsbestimmung für kleine Mengen biologischer Flüssigkeiten.* Beschreibung einer vereinfachten kryoskop. Methode für kleine (3 ccm) Fl.-Mengen, bei der ein einfaches Stabthermometer verwendet u. die Anzahl der Bestst. dadurch vermindert wird, daß der Gefrierpunkt von reinem W. ein für allemal festgelegt wird. Der Nullpunkt bleibt bei Benutzung eines geeigneten Kühlbades von konstanter Temp. (Kryohydrat von 6,54% K_2SO_4 u. 93,46% Eis, Temp. — 1,55°) prakt. konstant. Zur Verhinderung von Schaumbldg. wird an den Rührer ein Tröpfchen sek. Octylalkohol gebracht. — Kontrollbestst. an verschiedenen Stoffen, Seren u. Werte für einige patholog. menschliche Seren mit den zugehörigen Analysen (Rest-N, Indikan, Harnsäure) im Original. (Biochem. Ztschr. 206. 314—18. 9/3. Wien, Univ.) KRÜGER.

Rudolf Hollborn, *Hämatoxylin-van-Gieson-Elastin-Färbung.* Vf. berichtet über ein Fe-Hämatoxylin, dessen Lsg. sofort brauchbar u. mehrere Monate haltbar ist. Es werden die Pikrinsäure u. das Säurefuchsin zu einem konstanten Farbstoffgemisch verarbeitet, welches nach Zufügung von Orcein gleichzeitig eine Färbung der elast. Fasern bewirken kann. Das Hämatoxylin wird als „Eisen-Hämatoxylin H“ u. das pikrinsaure Fuchsin-Orcein-Gemisch als „Van-Gieson-Elastin-Farbstoff H“ bezeichnet. Mit dem neuen Farbstoffgemisch gefärbt, erscheinen die Kerne schwarz, die elast. Fasern braun, das Bindegewebe rot u. das übrige Gewebe gelb. Alle Bestandteile sind scharf differenziert. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 915. 31/5. Leipzig, Dr. G. GRÜBLER'S mikroskop.-chem. u. bakteriolog. Laboratorium.) FRANK.

Lester J. Schultz, *Die Verwendung von Puffercitratlösung als Verdünnungs- und Konservierungsmittel von Blutzellen.* 20 g Na-Citrat, 2 g Na_2HPO_4 , 3 g NaCl, 1000 g doppelt dest. W. mit $pH = 7,7$ wird als Verdünnungsmittel bei der Zählung der weißen u. roten Blutkörper empfohlen. Das Blut war noch nach 8 Wochen langem Stehen bei Zimmertemp. in seiner zelligen Struktur unverändert. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 674. Aprl. New York.) F. MÜLLER.

Kurt Samson, *Titrimetrische Mikrophosphorbestimmung im Serum und Liquor.* Das Prinzip der Methode ist folgendes: Es wird unter bestimmten Bedingungen ein Nd. von Phosphormolybdat von der Formel $2(NH_4)_3PO_4 \cdot 24 MoO_3 \cdot 2 HNO_3$ hergestellt. Dieser Nd. wird säurefrei gewaschen u. in 40-n. NaOH gelöst. Durch Formalinzusatz wird das NH_3 entfernt u. durch Rücktitration mit 40-n. HCl die zur Lsg. verbrauchte NaOH festgestellt. Durch Multiplikation der zur Lsg. verbrauchten ccm Lauge mit 0,0277 erhält man die mg P in der Probe. Zum Serum u. zu Normallsgg. hinzugesetzte bestimmte Phosphatlgg. wurden quantitativ wiedergefunden, die im Serumfiltrat vorkommenden Stoffe wirkten bei der Analyse demnach nicht störend. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Klin. Wchschr. 8. 1029—30. Hamburg, Univ. Staatskrankenanst. Friedrichsberg.) FRANK.

Hans Kaiser und **Karl Eggensperger**, *Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Urin.* Empfehlung der Best. von Harnstoff im Urin mit Hilfe von Xanthidrol nach Vorschrift von F. v. KRÜGER (Lehrbuch d. Harnanalyse von IVAR BANG, 2. Aufl. von F. v. KRÜGER). (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 337—38. 4/6. Stuttgart, Städt. Katharinenhospitalapotheke.) HARMS.

G. Wallrabe, *Die Bestimmung der optischen Aktivität im D. A.-B. 6.* (Pharmaz. Ztg. 74. 646—47. 15/5. Königsberg i. Pr., Univ.) HARMS.

E. Schroff, *Die Bestimmung der optischen Aktivität im D. A.-B. 6.* Tabellen der im Arzneibuch nicht angeführten Konstanten der $[\alpha]_D^{20}$ für 25 einheitlich u. 26 nicht einheitlich zusammengesetzten *Arzneimittel*. *Apomorphinhydrochlorid* hatte für 2 $\frac{0}{10}$ ig. wss. Lsg. (2 g in 100 ccm Lsg.) $[\alpha]_D^{20} = -97^{\circ}$, *Crotonid* +8,5 $^{\circ}$, *Rüböl* -0,1 $^{\circ}$ (letztere Werte unmittelbare abgelesene α im 1 dm-Rohr). (Pharmaz. Ztg. 74. 785—86. 15/6. Wiesloch, Heil- u. Pflgeanstalt.) HARMS.

Ernst Jünger, *Über die Sirupe des D. A.-B. 6.* (Pharmaz. Ztg. 74. 661—62. 22/5. Leisnig.) HARMS.

Walter Meyer, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Alkalijodiden*. In mehreren Proben von K-, Na- u. NH $_4$ -Jodid, die durch anfängliche bläuliche Weiße auffielen u. im Laufe von 2—3 Monaten elementares J auswittern ließen, konnte Vf. Thiosulfate nachweisen, die nach dem Verf. des D. A.-B. VI nicht gefunden wurden. Er empfiehlt, in das nächste Arzneibuch die Vorschrift aufzunehmen, daß auf Zusatz von 1 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. u. 9 ccm W. zu 10 ccm der 5 $\frac{0}{10}$ ig. Jodidlsg. sofort eine rein blaue Färbung auftreten muß, die auch beim Umschwenken nicht verschwindet. (Pharmaz. Ztg. 74. 628. 11/5. Leipzig W 31.) HARMS.

K. K. Chen, *Die CuSO $_4$ -NaOH-Reaktion von Ephedrinisomeren und verwandten Verbindungen*. Vf. untersuchte 27 aromat. Amine in M/20-Lsgg. (1 ccm) auf ihr Verh. zu CuSO $_4$ (0,1 ccm einer 10 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.) + NaOH (1 ccm der 20 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.). Bei positivem Ausfall (purpurne oder tiefblaue Färbung) wird mit 2 ccm A. ausgeschüttelt. Von den Cu-Komplexverb. der *Ephedrine* sind diejenigen von l-, d-, d,l-Ephedrin sowie von d- u. l-*Pseudoephedrin* in Ä. l., die von d,l-Pseudoephedrin aber nicht. Die Farbe des Ä. ist bei racem. Ephedrin heller als bei den opt.-akt. Formen. Beim Mischen der äther. Ausschüttelungen der Cu-Verb. der opt.-akt. Pseudoephedrine werden nach wenigen Minuten violette Krystalle (Stäbchen, zu leicht zerfallenden Büscheln zusammengesetzt) ausgeschieden. Der Ä. wird farblos. Nur die Cu-Verb. der 3 *Pseudoephedrine* sind in alkal. Medium unl., ebenso die aus Mischungen von l-Ephedrin + d-Pseudoephedrin u. d-Ephedrin + l-Pseudoephedrin entstehenden. Letztere beiden sind auch in Ä. swl. Wahrscheinlich spielt hier teilweise Racemisierung eine Rolle. Dagegen sind die Cu-Komplexe aus l-Ephedrin + l-Pseudoephedrin sowie aus d-Ephedrin + d-Pseudoephedrin in W. u. Ä. l. Eine Unterscheidung der 3 Ephedrine u. Pseudoephedrine ist also mit Hilfe der CuSO $_4$ -NaOH-Rk. möglich, doch muß unbedingt die 1 $\frac{0}{10}$ ig. Konz. eingehalten werden. In 2,5 $\frac{0}{10}$ ig. u. stärkerer Lsg. gibt z. B. l-Ephedrin einen Nd. Die Cu-Komplexverb. des letzteren ist auch in Chlf., PAe., Äthylacetat, Bzl. u. Xylol l.

Unter den dem Ephedrin verwandten Aminen geben alle diejenigen eine positive Rk., die an dem β -C-Atom (vom Amin-N aus gezählt) eine OH-Gruppe tragen. 16 dieser Amine gaben Ndd. im alkal. Medium; 13 gaben Cu-Komplexverb., die in Ä. l. sind. Ein Zusammenhang zwischen chem. Struktur u. Nd.-Bldg. bzw. Löslichkeit des Komplexes in Ä. besteht nicht. Eine phenol. OH-Gruppe stört, sofern die Seitenketten-OH-Gruppe vorhanden ist, den positiven Ausfall nicht. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 110—15. Febr. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) HARMS.

Henry Leffmann, *Bemerkungen über die Alkoholprüfungen im Deutschen Arzneibuch*. Vf. hält die Nachweismethode des D. A. B. VI für *Methylalkohol* in A. für zu umständlich u. empfiehlt die Vorschrift der U. S. P. X. Für den Nachweis von Aceton u. Aldehyd bevorzugt er die Vanillin-NaOH-Probe (Muster mit etwas alkoh. Vanillinlsg. versetzen u. ein Stückchen NaOH zugeben. Eventl. gelb- oder rötlicher Ring). (Vgl. C. 1927. II. 1060.) (Amer. Journ. Pharmac. 101. 275—77. April. Philadelphia College of Pharm. and Science.) HARMS.

[russ.] **F. Gerke**, *Die Fortschritte der analytischen Chemie*. Moskau: Verlag der Techn. Hochschule 1929. (27 S.) Rbl. 0.40.

I. M. Koltthoff and **H. Menzel**, *Volumetric analysis*. Vol. 2, *Practical volumetric analysis*. London: Chapman & Hall 1929. (552 S.) 8 $^{\circ}$. 25 s. net.

James Murray Luck, *Quantitative analysis of blood, urine, and milk*. Stanford Univ. Cal.: Stanford Univ. Press 1929. (204 S.) 8 $^{\circ}$. (Stanford laboratory guides; chemistry ser.) pap. \$ 2.—

[russ.] **N. Menschutkin**, *Analytische Chemie*. 15. Aufl. Moskau-Leningrad: Staatsverlag 1929. (527 S.) Rbl. 4.50.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

E. Kothny, *Halbbarkeit der Zustellung der unmittelbaren Lichtbogenöfen bei verschiedenen Betriebsverhältnissen*. Auf Grund einer Rundfrage bei den Edelstahlwerken, welche Elektroöfen haben, gibt Vf. folgendes Bild: Der Deckel war in allen Fällen aus Silica hergestellt u. hielt wegen der stark schwankenden Beanspruchung etwa 100—700 Schmelzstdn. Die Herdwand war außer in einem Falle bas. zugestellt u. war 145—900 mm dick. Manchmal war gewöhnliches feuerfestes Material noch hintermauert. Die Zahl der Schmelzstdn. der Herdwand war bedeutend größer als die der Deckel u. stieg an bis zu 2500 Stdn., bei den Böden sogar bis zu 10 000 Stdn. Das überaus reichliche Material der Rundfrage siehe im Original. (Feuerfest 5. 1—3. 75—80. Jan. Prag.) SALMANG.

W. Iljinski und N. Lapin, *Einfluß von natürlichem und künstlichem Mangan-dioxyd verschiedener Herkunft auf die Eigenschaften des Leclanché-Elements*. Durch Anwendung von künstlichem MnO₂ kann die Kapazität des LECLANCHÉ-Elements bedeutend vergrößert werden. Die größte Kapazität hatten Elemente mit MnO₂, hergestellt durch Oxydation des Chlorids mit HNO₃ u. KClO₃ oder durch Elektrolyse der Manganoxydulsalze. Ein Element mit MnO₂, hergestellt durch elektrolyt. Oxydation der Sulfatlsg. bei einer Entladung mit einem Strom von 6 mA bei 1 V ergab eine beinahe theoret. Ausnutzung des MnO₂ (in der Annahme, daß das MnO₂ zu Mn₂O₃ reduziert wird). Elemente mit MnO₂, erhalten durch Red. von KMnO₄, besitzen eine Kapazität derselben Größenordnung wie mit Pyrolusit, sie zeigen aber große Selbstentladung. Anwendung natürlicher Pyrolusite mit großem MnO₂-Geh. führt zu keiner merklichen Erhöhung der Kapazität des Elements. Die Selbstentladung der Elemente mit Naturpyrolusit u. künstlichem MnO₂ ist von derselben Ordnung u. bildet 1,5—2⁰/₁₀ des Kapazitätsverlustes im Monat, bei einer 5—10-monatlichen Aufbewahrung der Elemente. Bei der Entladung der Elemente bis zur völligen Erschöpfung mit einem Strom von 6 mA ergaben viele Elemente eine Kapazität, die die theoret. Ausnutzung des MnO₂ erheblich übertraf; es ist dies auf Luftdepolarisation zurückzuführen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 176—80. 1928. Lab. f. Elektrochem. Staatsinst. f. angew. Chem.) SCHÖNFELD.

Georges Guébins, *Zur Meßtechnik durchdringender Strahlung*. Betrachtungen über den Fehler, der durch den Einfluß der zu messenden Strahlung (Röntgen-, α -) auf die Leitfähigkeit der Elektrometerisolatoren entstehen kann. (Ann. Soc. scient. Bruxelles Serie B 49. 12—17. 20/4.) LORENZ.

R. Edgeworth-Johnstone, London, *Elektrolyse*. Metalle werden aus ihren Salzlsgg. elektrolyt. niedergeschlagen in Zellen vom Typus der bipolaren Filterpressen. Die Elektroden, auf denen die Metalle niedergeschlagen werden, sind unl. u. mit Öffnungen versehen, welche den Umlauf der Elektrolyte gestatten. Teile der Elektroden können mit Lack überzogen sein. (E. P. 307 093 vom 4/11. 1927, ausg. 28/3. 1929.) KÜH.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Deutschland, *Isolierte Metallfäden*. Die Metall-, besonders Kupferfäden elektr. Leitungen werden mit den Reaktionserzeugnissen mehrbas. Säuren oder ihrer Verbb., vorzugsweise Phthalsäureester, mit mehrwertigen Alkoholen überzogen, denen gegebenenfalls noch trocknende Öle zugesetzt sind. (F. P. 655 654 vom 12/6. 1928, ausg. 22/4. 1929. D. Prior. 20/6. 1927.) KÜHLING.

Philadelphia Rubber Works Co., Akron, übers. von: **Herbert A. Winkelmann**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Kautschuk und Asphalt enthaltenden formbaren Massen*. Man vermischt Asphalt, wie Gilsonit, Trinidad, mit den asphalt- oder halb-asphaltartigen Rückständen der Petroleumdest., erwärmt u. bläst so lange Luft hindurch, bis der gewünschte Erweichungspunkt erreicht ist, hierauf gibt man Rohkautschuk, vulkanisierten Kautschuk oder regenerierten Kautschuk zu u. formt erforderlichenfalls nach Zusatz von Pigmenten, Füllstoffen usw. Man kann den Kautschuk auch schon vor dem Einblasen der Luft zusetzen. Die Mischungen eignen sich auch zur Herst. von Behältern für Akkumulatoren usw. (A. P. 1 709 241 vom 28/10. 1927, ausg. 16/4. 1929.) FRANZ.

Philadelphia Rubber Works Co., übers. von: **Herbert A. Winkelmann**, Akron, Ohio, V. St. A., *Herstellung von formbaren Massen*. Man vermischt Fichtenholzteer mit den asphaltartigen oder halb-asphaltartigen Petroleumdestillationsrückständen u.

bläst durch die erhitzte Mischung Luft, bis der gewünschte Erweichungspunkt erreicht ist. Der Mischung kann man noch Asphalt u. gemahlene vulkanisierten Kautschuk zusetzen u. vulkanisieren. Man erhält schwarze glänzende MM. mit muscheligen Bruch. Die Prodd. dienen zur Herst. von Isolatoren, Behältern für Akkumulatoren usw. (A. P. 1 709 242 vom 28/10. 1927, ausg. 16/4. 1929.) FRANZ.

National Carbon Co., Inc., New York, übert. von: Paul A. Marsal, Lakewood, V. St. A., *Verschlässe für Trockenelemente*. Die Elemente werden mit dünnen Schichten von Nitrocelluloselacken überzogen. Es wird das Verdunsten der Elektrolytfl. u. zugleich die Ausbildg. zu hohen Druckes im Innern des Elementbehälters vermieden. (A. P. 1 711 739 vom 21/11. 1927, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

K. Nishimoto, Kanagawa-Ken, Japan, *Sammелеlektroden*. Bleiwolle wird zu filzartigen Stücken gepreßt, welche als negative Elektroden unmittelbar verwendet, zwecks Benutzung als positive Elektroden mit PbO überzogen werden. (E. P. 304 190 vom 2/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 16/1. 1928.) KÜHLING.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges. und Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H. (Erfinder: Ernst Friederich, Hans Rukop und Hellmut Simon), Berlin, *Aus schwer schmelzbarem Metall, insbesondere Wolfram, bestehende Glühkathode für Elektronenröhren*, dad. gek., daß sie aus Drähten, Bändern usw. besteht, die Zusätze von Metallen der seltenen Erden oder des Y oder Sc, bzw. deren Oxyden oder anderen Verbb. dieser Metalle, enthalten, die reduziert sind, z. B. durch Behandlung mit KW-stoffen oder leicht schm., reduzierenden Metallen. — An Stelle von W können auch Mo, Ta, Ni, Fe u. die Edelmetalle verwendet werden. (D. R. P. 477 232 Kl. 21g vom 23/6. 1922, ausg. 4/6. 1929.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

J. Slawjanow, *Der Kammerprozeß und dessen Regulierung*. Vf. untersuchte die Ursachen der Stickoxydverluste bei der H₂SO₄-Fabrikation u. kommt zu dem Schluß, daß die Einführung der Regulierung auf der Basis der Aciditätsbest. eine Ökonomie von 25—40% HNO₃ ergeben könnte. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 319—22. 1928. Konstantinowsk, Chem. Fabrik.) SCHÖNFELD.

B. Kojalowitzsch, *Mathematische Umarbeitung der Versuchszahlen in den Tabellen der Hauptkammer*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 219—59. 1928.) SCHÖNFELD.

W. Nikiforow, *Explosion der Wasserstoffanlage des Chimkombinat Woronesh und die grundlegenden technischen Regeln zur Inbetriebnahme der Wasserstoffgeneratoren*. Vf. gibt verschiedene Erklärungen der Ursachen der Explosion u. empfiehlt als Bedingung für gefahrlosen Betriebsbeginn des H-Generators das Füllen des ganzen abführenden u. H sammelnden Systems durch Rauchgas (CO₂ + N). Letzteres kann gefahrlos zum Durchblasen bis zum vollen Verdrängen aus dem System des O₂ der Luft verwendet werden u. dann dieses Gas durch H₂ ersetzt werden. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 12. 13—16. Woronesh.) GOINKIS.

F. Wolf und W. Jatlow, *Erforschung der Bedingungen der chemischen Verarbeitung der Kalisalze Solikamschen Ursprungs*. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 2. 85—90. — C. 1928. II. 929.) SCHÖNFELD.

B. Sass-Tissowsky, *Vergleichende Angaben über die Elektrolyse von Kochsalz mit Diaphragma und Quecksilberkathode*. Kurze Schilderung der Verf. von Griesheim-Elektron, SIEMENS-BILLITER u. KASTNER-SOLVAY. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 283—87. 1928.) SCHÖNFELD.

G. Urasow und J. Wiljanski, *Zur Theorie des basischen Verfahrens der Tonerdeherstellung*. Beim Schmelzen von Tonerde mit Soda bei 500—1050° bildet sich Na-Aluminat, Na₂O·Al₂O₃. Eintragen von NaCl beeinflusst weder die Ergebnisse der Schmelze, noch die Ausbeute an gel. Tonerde. Erhöhung des Sodageh. begünstigt die Rk.-Geschwindigkeit der Aluminatbildg. Die Geschwindigkeit der Bldg. des Aluminats hängt von der Natur der Tonerde ab. 2-std. Glühen von Bauxit mit Soda bei 980° genügt zur völligen Umwandlung in Aluminat. Bei raschem Auslaugen der Schmelze mit W. geht etwa 1/4 der durchreagierten Tonerde in die unl. Form des Hydrats über. Zusatz von Soda zum W. beim Auslaugen ist ohne Einfluß auf die Ausbeute an gel. Tonerde. Zusatz von NaOH, entsprechend mehr als 1/3 des NaOH-Geh. der Schmelze, erhöht die Tonerdeausbeute auf beinahe 100%. Das Molekularverhältnis Na₂O:Al₂O₃ in den Laugen beträgt 1,09—1,48, was nicht der Löslichkeit entspricht,

die sich aus den Diagrammen von GOUDRIAAN (Journ. Soc. chem. Ind. 39 [1920]. 747) ergibt; diese Laugen nähern sich erst mit der Zeit einem Gleichgewicht. Die Technik der Tonerdeherst. aus Bauxit basiert auf der Möglichkeit der Existenz dieser metastabilen Lsgg. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 271 bis 283. 1928.) SCHÖNFELD.

J. Adadurow, *Löslichkeit der Tone des Donbeckens in H₂SO₄ und Reinigung von Al₂(SO₄)₃ durch Chlorieren*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Zur Herst. von H₂(SO₄)₃ müssen Tone mit möglichst hohem Geh. an Kaolinit gewählt werden, welcher Bedingung in der Ukraine die Wolnowach- u. Pologtone entsprechen. 2. Es empfiehlt sich, das Glühen der Tone bei 700—800° durchzuführen, da dabei die beste Löslichkeit der Tone erreicht wird. 3. Beim Glühen zwecks Entfernung des Fe bei der Herst. von höchsten Sorten von Al₂(SO₄)₃ muß das Chlorieren im Temp.-Intervall 300—400° durchgeführt werden. 4. Die Tone müssen in 50%ig. H₂SO₄ unter Erwärmen gel. werden, da sie sich dabei am schnellsten u. vollständigsten lösen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 941—42. 1928.) GOINKIS.

N. Jefremow und **A. Rosenberg**, *Über die Oxydation von Ferrosalzen in Chlorzinklösungen*. I. Zum Zwecke des Abscheidens von Ferrosalzen in ZnCl₂-Lsgg. als Ferrisalze untersuchte Vf. den Einfluß verschiedener Oxydationsmittel. Als dafür geeignet erweist sich das unter ständigem Rühren langsam eingeleitete Chlorgas, welches keine schädlichen Beimengungen in der Lsg. beläßt. Nachteilig für den Betrieb ist das entweichende Cl-Gas. Chlorkalk als Oxydationsmittel dagegen eignet sich infolge der Bldg. von CaCl₂, welches wiederum durch ZnSO₄ entfernt werden muß, nicht. Auch die Anwendung von MnO₂ ist infolge seines Überganges von MnCl₂ in die Lsg nicht zu empfehlen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 1280—82. 1928.) KLEVER.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöneweide), *Herstellung von Natriumsulfid oder ähnlichen Chemikalien in Körpern von vorausbestimmbarer Form und Größe gemäß D. R. P. 424193*, dad. gek., daß man zur Vorbehandlung der Flächen hochviscose Stoffe für sich oder in Form von Lsgg., die eine Entfernung des Lösungsm. durch Verdampfen oder Verdunsten gestatten, verwendet. (D. R. P. 476 218 Kl. 12i vom 11/2. 1928, ausg. 13/5. 1929. Zus. zu D. R. P. 424 193; C. 1926. I. 2035 [Chem. Fabriken Kuhnheim & Co.]) KAUSCH.

C. J. G. Aarts, Voorburg, Holland, *Kohle für Adsorptionszwecke*, die auch als Farbstoff oder zur Herst. von Elektroden für elektr. Öfen Verwendung finden kann. Man läßt CO über erhitztes fein verteiltes Fe₂O₃ unter Bedingungen strömen, daß sich Kohle abscheidet nach: 2 CO = C + CO₂. (E. P. 308 351 vom 14/3. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 22/3. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griebach**, Ludwigshafen, und **Kurt Röhre**, Mannheim), *Gewinnung von Natronsalpeter aus wässerigen Lösungen*, dad. gek., daß man das in Lsg. befindliche Natriumnitrat in ein schwer l. Doppel- oder Mischsalz überführt, zweckmäßig mittels Natriumsulfat, den erhaltenen Nd. von der Fl. abtrennt u. auf Natriumnitrat verarbeitet. (D. R. P. 467 684 Kl. 12l vom 15/10. 1926, ausg. 27/10. 1928.) SCHALL.

Charles Milandre und **Etienne Gien**, Frankreich, *Emanationshaltige Flüssigkeiten*. An Ra arme, gepulverte Erze, bei der Gewinnung von Ra entfallende Rückstände u. dgl. werden einige Zeit, z. B. 24 Stdn., mit W. oder anderen Fl. in Berührung gebracht. Nach dieser Zeit sind die Fl. den stärksten natürlichen Radiumwässern mindestens gleichwertig. Sie können in der gleichen Weise wie diese verwendet, die gel. Emanation kann ihnen aber auch durch Erhitzen oder Durchleiten eines Luftstromes entzogen werden. (F. P. 654 564 vom 22/5. 1928, ausg. 8/4. 1929. KÜHL.

Dittlinger-Crow Co., Neu Braunfels, Texas, übert. von: **Waller Crow**, Chicago, *Calcinieren von Erdalkalicarbonaten*. Man läßt auf die Carbonate überhitzten Dampf von etwa 320° C u. einem Druck von etwa 100 Pfd. pro Quadrat Zoll einwirken u. dann erhitzte Luft. (A. P. 1 710 967 vom 5/3. 1923, ausg. 30/4. 1929.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **Edward A. Taylor**, Cleveland, Ohio, *Reinigen wasserlöslicher Metallsulfide*. Man läßt auf das Sulfid eine geringe Menge eines in W. l. Cyanids einwirken. (A. P. 1 713 409 vom 14/5. 1928, ausg. 14/5. 1929.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Fr. Weis, *Physikalische und chemische Untersuchungen dänischer Podsolböden*. In Hinsicht auf K, Ca, Mg, P u. S sind die untersuchten Böden außerordentlich arm. Da sie jedoch reich an N u. feindispersen Boden sind, kann der Nährstoffarmut durch entsprechende Düngung leicht abgeholfen werden. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs biol. Medd. 7. Nr. 5—196.) TRÉNEL.

J. Clarens, *Über die Natur der Absorption in Böden*. Diskussionsbemerkungen gegen DEMOLON, BURGEVIN u. BARBIER (C. 1928. II. 2184). (Ann. Science agronom. Française 46. 166—68. März/April. Toulouse.) TRÉNEL.

Alfred Till, *Die Bodentypen und ihre landwirtschaftliche Bedeutung*. Einführung in die Klimagenet. Anschauungen der „Russischen Schule“ und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 300—03. 15/5. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) TRÉNEL.

R. Ganßen, H. Pfeiffer, A. Laage und H. Haller, *Der Einfluß des Kalkgehaltes und der Acidität des Bodens auf das Wachstum der Holzarten im nordwestdeutschen Flottlehmgebiet*. (I. Mitt. der vorläufigen Untersuchungsergebnisse.) Die Bodenrk. beeinflusst das Wachstum auch der Waldbäume. Im Waldboden wirken jedoch erst höhere [H⁺] schädigend, weil den Wurzeln der Bäume stärkere Bodenschichten zur Verfügung stehen als den landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Durch waldbauliche Maßnahmen läßt sich die mineral. Acidität des Untergrundes nicht beeinflussen; auch der saure Waldboden muß gekalkt werden. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1926. Nr. 5. 1—17.) TRÉNEL.

R. Ganßen und G. Görz, *Der Einfluß des Nährstoffgehaltes und der Acidität des Bodens auf das Wachstum der Holzarten im nordwestdeutschen Flottlehmgebiet von Syke*. (II. Mitt. der vorläufigen Untersuchungsergebnisse.) Vff. haben den Elektrolytgehalt der Waldböden u. des Baumsaftes nach der Methode G. GÖRZ bestimmt durch Messung der elektr. Leitfähigkeit mit Gleich- u. Wechselstrom. Es zeigte sich, daß die Wüchsigkeit der Kiefern im allgemeinen proportional der Leitfähigkeit des Bodens u. des Baumsaftes war. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1926. Nr. 5. 18—35.) TRÉNEL.

W. H. Metzger, *Die Einwirkung von Wassergehalt und Ernte auf austauschbares Calcium und Magnesium in Reisböden*. Nach 20-jähriger Bestellung mit Reis war die Krume des Lehmbodens mit austauschbarem Ca u. Mg angereichert. Durch Überfluten wurde der Geh. an austauschbarem Mg erhöht, während der an Ca unverändert blieb. Durch Fruchtwechsel mit Mais traten keine Veränderungen ein. (Soil Science 27. 305—17. April. Arkansas Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

Anneliese Niethammer, *Acetaldehydbestimmungen mit Hilfe des Griebelschen Mikrobecherchens*. Keimendes u. nicht keimendes Samenmaterial wurde unter Anwendung der Mikrodest. nach GRIEBEL mit Benutzung des Mikrobecherchens (vgl. C. 1928. I. 385) bzgl. des Acetaldehydgeh. geprüft. Bei Zea Mays ergibt eine neue Sorte bereits trocken eine bescheidene Acetaldehydrk. mit p-Nitrophenylhydrazin, sehr stark ist die Rk. — kennbar an der Bldg. sehr feiner Nadeln —, wenn die Körner 7 Stdn. bei 32° quellen; eine alte Maissorte gibt weder trocken, noch vorgequollen eine Aldehydrk. Analoge Unterschiede zeigen keimfähige u. alte, nicht mehr keimfähige Körner von Secale cereale u. Früchte von Triticum sativum u. Hordeum vulgare, sowie Leguminosenamen. Man kann also mittels dieses Verf. keimfähiges u. nicht keimfähiges Material voneinander scheid. vorausgesetzt, daß es eine entsprechend temperierte Quellung durchgemacht hat. Auch schlecht u. gut keimendes Saatgut kann so unterschieden werden, wie an einzelnen Körnern von Weizen gezeigt wird. (Mikrochemie 7. 227—30. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. Botanik, Warenkunde u. Techn. Mikroskopie.) BLOCH.

Firman E. Bear, *Theory and practice in the use of fertilisers*. London: Chapman & Hall 1929. (348 S.) 8°. 20 s. net.

[russ.] **H. Megalow**, *Über die Anwendung chemischer Mittel zur Bekämpfung der Schädlinge und Krankheiten der Nutzpflanzen*. Ssaratow: 1929. (728.) Rbl. 0.03.

A. Rendu, *Fertilité de la terre et Engrais chimiques*. Paris: Garnier frères 1929. (192 S.) 8 fr.

[russ.] **Stallmist, mineralische Düngemittel und Kalk**. Arbeiten der Vers.-Stationen des Kreises Leningrad. Leningrad: 1929. (233 S.) Rbl. 2.75.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

D. F. Campbell, *Die Wärmebehandlung von Nichteisenmetallen in elektrischen Öfen*. Die Verbesserungen u. Abänderungen der Schmelzpraxis während der letzten 2 Jahre (vgl. C. 1927. II. 2099), die relative Ausführung kleiner u. größerer Induktionsöfen, die Ursache der Wahl der Ofeneinheit entsprechend der auszuführenden Arbeit u. die Verbesserungen in der Praxis mit Hochfrequenzöfen werden zuerst behandelt. Ein reines Metall bei geringeren Schmelzkosten erhält man nach einem neuen Verf., das gefrittete Auskleidung an Stelle der früher gebrauchten Tiegel in diesen Öfen anwendet. Das Verf. besteht darin, daß eine Ofenauskleidung durch ein metall. Futter oder Unterlage innen im Ofen gebildet u. ein sorgfältig hergestelltes Auskleidungsmaterial zwischen diesem Futter u. der Ofeninduktorspule gegossen wird. Durch Wärmeanwendung wird die Mischung gefrittet u. das Futter wird dann weiter erhitzt, bis es schmilzt u. mit der ersten Charge vereinigt ist. Im Falle des Erschmelzens reinen Ni werden Bleche dieses Metalls als Futter benutzt, aber in Fällen, wo Fe in der ersten Schmelze gestattet ist, werden allgemein Fe-Bleche angewendet. Die gefritreten Auskleidungen haben eine Lebensdauer von 50—250 Chargen je nach der erschmolzenen Legierung, aber in jedem Falle werden die Kosten der Auskleidung vermindert. Es folgt dann eine allgemeine Übersicht der Öfen für Wärmebehandlung mit einer eingehenden Beschreibung der Konstruktion u. Ausführung einiger Spezialöfen einschließlich eines kontinuierlich arbeitenden Ofens zum Anlassen von Messingbändern. Zum Schluß werden die größten Messingwerke, in denen Elektrizität mehr als anderswo angewandt wird, nämlich die HIRSCH Kupfer- u. Messingwerke A. G. bei Eberswalde eingehend beschrieben. (Fuels and Furnaces 7. 531—32. 538. April. London.)

WILKE.

A. F. Hager, *Der Koksverbrauch des Kupolofens*. Im betriebswirtschaftlichen Interesse erscheint es geboten, der theoret. Koksverbrauchsziffer ohne Benachteiligung des erforderlichen Fl.-Grades möglichst nahe zu kommen; dabei sind zu berücksichtigen die Beschaffenheit des Roheisens u. die Gattierung, die Beschaffenheit des Brennstoffes, des Kalksteines u. seine Menge. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 4. 4—6. April.)

KALPERS.

Edward E. Marbaker, *Eine Analysis der Kupolofenleistung*. Sie wurde durch eine Umfrage bei Werken an 54 Öfen vom Standpunkt des therm. Wirkungsgrades aus festgestellt, d. h. des Verhältnisses der vom Koks entwickelten Verbrennungswärme zu der beim Fe-Schmelzen verbrauchten Wärme. Der Koksverbrauch schwankt beträchtlich von 1200—4500 lbs in geradlinigen u. von 950—2650° in Rastkupolöfen. Das Schmelzverhältnis ist im Durchschnitt bei beiden Ofenarten 8,29 resp. 8,28. Der therm. Wirkungsgrad im geradlinigen Kupolofen von 54 Zoll inneren Durchmesser schwankt von 26,7 bis 37,2%, im anderen Falle von 25,4 bis 35,9%, im Durchschnitt 31,3 resp. 31,7%. Kein Normaldruck oder bestimmtes Luftvolumen wird angewandt. Für beide Ofensorten ist der durchschnittliche Winddruck 13,5 resp. 11,4 unzen. Allgemeine Betrachtungen beschließen die Arbeit. (Fuels and Furnaces 7. 717—19. Mai.)

WILKE.

Hans Schneiderhöhn, *Mikroskopische Zusammensetzung und Gefüge verschieden vorgehandelter Thomasschlacken und ihre Beziehungen zur Citronensäurelöslichkeit*. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 213—23. 1928. — C. 1929. I. 3029.)

WILKE.

O. Petersen, *Über Fortschritte in den metallurgischen Hüttenbetrieben*. Übersicht über die Fortschritte, die in den letzten Jahren in den metallurg. Betrieben der Eisen- u. Stahlwerke erzielt wurden, um insbesondere Gütesteigerung, Gleichmäßigkeit, Treffsicherheit oder Verbilligung zu erreichen, unter besonderer Berücksichtigung der umfangreichen Arbeiten des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Besprochen werden im einzelnen: Vorbereitung der Erze, Verwendung von Agglomerat, Koksbeschaffenheit usw. im Hochofenbetrieb; Fragen des Einsatzes u. der wärmetechn. Vorgänge im SIEMENS-MARTIN-Ofen; Steigerung der Leistung im Thomasbetrieb; Betriebsverhältnisse im Elektrostaalofen; Baustähle für Hoch- u. Brückenbau; Sonderstähle; Abnahmefragen. (Stahl u. Eisen 49. 785—93. 30/5.)

SCHULZ.

W. B. Timm und **F. W. Hardy**, *Untersuchung von Eisen und Stahl*. Nach einer Schilderung der Aussichten der Verwertung der kanad. Fe-Erze wird das neue pyrometallurg. Laboratorium der Dominion-Regierung beschrieben. Es liegt in Ottawa als eine Ergänzung zu den Erzuntersuchungslaboratorien u. ist nach dem neuesten

Stande der Wissenschaft eingerichtet. (Iron Steel Canada 12. 134—36. Mai. Department of Mines.) WILKE.

Gensuké Takahashi, *Beziehung zwischen der Quantität und Tiefe der Kohlung.* (Fuels and Furnaces 7. 751—52. Mai. — C. 1929. I. 1257.) WILKE.

Peter Bardenheuer und Karl Ludwig Zeyen, *Beiträge zur Kenntnis des Graphits im grauen Gußeisen und seines Einflusses auf die Festigkeit.* (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 23—53. 1928. — C. 1928. I. 2651.) WILKE.

H. Kalpers, *Der Einfluß der Warmbehandlung von Gußeisen.* Die umfangreichen Unters. von DONALDSON mit einer Reihe von Gußeisensorten mit verschiedenen C, Mn-, P- u. Si-Geh., die bei 450 u. 550° erwärmt wurden, besagen, daß die Warmbehandlung von Gußeisen unterhalb des krit. Punktes Veränderungen im Eisen hervorruft, die die Zerreißfestigkeit u. Härte beeinflussen; diese Veränderungen sind einer Zers. des gebundenen C zuzuschreiben. Die Dauer der Warmbehandlung beeinflusst den Umfang dieser Veränderungen. Wenn der Gesamt-C-Geh. von 2,71—3,51% steigt, nehmen die wärmebeständigen Eigg. des Eisens ab, während eine Zunahme des Mn-Geh. diese Eigg. steigert, eine Zunahme des P-Geh. diese Eigg. leicht, aber gleichmäßig steigert u. Si in dem Sinne wirkt, daß bei unter 1,1% Si eine große Beständigkeit, bei über 1,17% Si eine beträchtliche Zers. des gebundenen C erreicht wird. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 3. 9—12. März.) KALPERS.

H. O. Breaker, *Verminderung der Graphitierungszeit.* Ein besonderer elektr. Anlaßofen mit Aufzug hat sich bei den Acmie Steel & Malleable Iron Works, Inc., zu diesem Zweck bewährt. Prakt. alle Zuss. von Weiß Eisen vom hoch-C-Kupoleisen bis zum Luftofeneisen mit weniger als 2% C konnten auf industrieller Grundlage in kurzen Zeiten gut graphitisiert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten können kurz wie folgt zusammengefaßt werden: Aufstellung der zur willkürlichen u. gleichmäßigen Herst. erforderlichen Technik. Es können Gußstücke hergestellt werden, die eine solche physikal. Struktur haben, daß sie ungewöhnlich hohe Bearbeitungsgeschwindigkeiten gestatten, während noch die Fließgrenze bei 35000 lb, die Zerreißfestigkeit bei 50000 lbs je Quadratzoll u. die Dehnung bei 15% liegt. Weiter kann man Gußstücke mit n. physikal. Eigg. erhalten mit 40000 lbs Fließgrenze, 60000 lbs Festigkeit, 25% Dehnung u. n. Bearbeitbarkeit, Gußstücke mit anomalen physikal. Eigg. wie 55000 Fließgrenze, 75000 Zerreißfestigkeit u. 5% Dehnung u. Gußstücke mit einem graphitisierten Kern u. einer perlit. Reibungsfläche von sehr geringer maschineller Bearbeitbarkeit. Das Graphitisieren des Weiß Eisens gelingt im Laufe von 3 Tagen u. weniger, wobei eine merkbare Verminderung der Unkosten der Weißgußherst. eintritt. (Iron Age 123. 1412—13. 23/5. Buffalo, Industrial Furnace Corp.) WILKE.

—, *Legieren von Gußeisen mit Nickel.* Ni kann als Legierungsmetall zum Gußeisen in den Kupolofen selbst oder in die Gießpfanne eingeführt werden. Die Ofentemp. genügt vollkommen, um das Ni zum Schmelzen zu bringen. Neben Ni wird das Eisen auch mit Cr legiert, indem das letztere in Form von Ferrochrom aufgegeben wird. Da Cr leicht oxydierbar ist, muß sein Anteil in der Gatterung entsprechend hoch bemessen sein. Aus den aufgeführten Gußstücken geht hervor, daß Ni-haltiges Gußeisen bereits für eine Reihe von Stücken mit Erfolg verwendet wird. Die Stücke selbst erhalten durch den Ni-Anteil eine höhere Festigkeit, eine größere Härte bei guter Bearbeitbarkeit. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 3. 13—14. März.) KALPERS.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Gußeisen.* Abschnitt II. VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1929. I. 2686.) Das Tempern von gehärtetem Stahl bildet den Gegenstand dieser Arbeit. Es folgt eine Erklärung der Theorie des Temperns, die Gegenstände u. die verschiedenen Ausführungen dieser Wärmebehandlung, die verschiedenen dazu anzuwendenden Temp. u. die richtige Zeitdauer des Belassens auf der Tempertemp. Die Besprechung der Theorie des Temperns umschließt eine Beschreibung der strukturellen Änderungen, die beim Tempern vor sich gehen, u. auch die Strukturänderungen, die ein hoch-C-haltiger Stahl bei verschiedenen schneller Abkühlung nach dem Tempern erleidet. Die Wrkg. des Temperns auf die Struktur eines hoch-C-haltigen Eisens wird durch Mikrophotographien veranschaulicht. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 837—50. Mai. Dayton [Ohio], Air Corps, War Depar.) WILKE.

W. H. Hatfield, *Die Anwendung der Wissenschaft auf die Stahlindustrie.* Da die Zuverlässigkeit der Endstahlprodd. stark von den Eigg. des Ingots abhängt, aus dem sie hergestellt worden sind, so wird der Betrachtung der Ingotherst. ein großer Raum gewidmet u. die Berichte über die Ingotsunters. des Iron and Steel Institute Com mittee erörtert. Weiter werden Diagramme der Ingotformen

augenblicklicher engl. Abmessungen u. Photomakrographien u. S-Abdrucke von Ingot-schnitten gezeigt. Die verschiedenen Formen der Wärmebehandlung für besondere Zwecke, wie Schmieden, Anlassen, Normalisieren, Härten u. Tempern, werden ausführlich diskutiert, weiter die Wrkg. des Schmiedens auf die Struktur u. Eig., die Beeinflussung der therm. Leitfähigkeit durch verschiedene Faktoren u. die spezif. Wärmen von Fe u. Stahl. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 652—69. 817—36. April/Mai. Sheffield, England, Brown-Firth Res. Lab.) WILKE.

H. W. Mc Quaid, *Arbeitsregeln für die Stickstoffhärtung*. Die Festigkeit des Endprod. hängt von 2 Faktoren ab: der Festigkeit u. Zähigkeit der gehärteten Oberfläche u. des Kernes nach dem Härten. Die Festigkeit des Kernes hängt von der Legierung u. dem C-Geh. ab. Zum leichten maschinellen Arbeiten vor dem Härten ist ein niedriger C-Geh. wünschenswert, ein relativ hoher aber, um hohe Kernfestigkeit u. die besten Härteresultate zu erhalten. Zum Ausgleich dieser verschiedenen Forderungen läßt man den C-Geh. bei 0,30—0,50%. Die besten Härteergebnisse werden erzielt, wenn der Stahl sorbit. ist. Die Behälter, in denen die Härtung durchgeführt wird, bestehen gewöhnlich aus hochnickelhaltigen Legierungen wie Ni-Cr. Da das NH₃ teuer u. lästig ist, so muß der Behälter so dicht wie möglich verschlossen werden. Ein zufriedenstellender Verschluß wird mit einem schweren Ni-Blech als Deckel erreicht, wobei etwas Natriumsilicat als Verschlußmittel benutzt wird. Bei einigen vertikalen Öfen hat der Deckel einen Ölabschluß u. die Arbeit wird in Körben vorgenommen, was das Be- u. Entladen sehr erleichtert. Das Verf. kann durch eine Zirkulation des NH₃ beschleunigt werden. Ob der wichtige Faktor beim Härten die NH₃-Dissoziation oder das Fließen des NH₃ ist, ist ungewiß, es scheint aber, daß ein konstanter Dissoziationsgrad nicht wichtig ist. Nach den prakt. Erfahrungen des Vfs. ist die Härtung bei 650° genügend, vorausgesetzt, daß das Strömen des NH₃ entsprechend schnell ist; befriedigende Ergebnisse wurden auch mit nicht mehr als 30% undissoziiertem NH₃ in dem Behälter erreicht. Die Arbeitstemp. können höher liegen als sie FRY angegeben hat. Mit steigender Temp. von 480 auf 680° fällt nach Ansicht des Vfs. die Oberflächenhärte, während die Härtetiefe stark ansteigt. Meistens wird bei 650° 10 Stdn. gearbeitet, dann 15 Stdn. bei 525°, wobei eine Brinellhärte von 1200 auf der Oberfläche u. 800 etwa 0,015 Zoll darunter entsteht. Läßt man das NH₃ zirkulieren, so kann die Zeit auf 6 Stdn. bei 650° u. 10 Stdn. bei 525° verringert werden. Ist der Hauptzweck, eine nicht korrodierende Oberfläche zu bekommen, so kann die Arbeitszeit auf einige Stunden vermindert werden. Mo-Al-Stähle gebrauchen eine höhere Temp. als Cr-Al-Stähle. Soll die Stahloberfläche von Verfärbungen frei sein, so darf das Stück nur bis zu 175° im NH₃ abgekühlt werden, anderenfalls entsteht eine blaue Oxydschicht, die weicher als die unterliegende nitririerte Schicht ist. (Iron Age 123. 1272—74. 9/5. Detroit, Timken-Detroit, Axle Co.) WILKE.

Shun-Ichi Satoh, *Einfluß des Stickstoffes auf die Sonderstähle und Erfahrungen mit der Nitrierhärtung*. Die Sonderstähle enthielten Cr, Al, Ti, Mn, Zr, Mo, W u. U. u. wurden einem Ammoniakstrom von 580 bis 560° ausgesetzt. Vor u. nach der Behandlung wurde die Brinellhärte bestimmt, dann das Verhältnis zwischen dem Sonder-element im Stahl u. seinem Einfluß auf die Härte des Stahles aufgestellt. Al- u. Ti-haltige Stähle ergeben die härtesten Schichten. An verschiedenen Stählen wurden Zerreißverss. ausgeführt. Der Einfluß der Behandlung ist aus Gefügeaufnahmen ersichtlich. (Rév. Metallurgie 26. 248—58. Mai.) KALPERS.

H. B. Northrup, *Einsatzhärtung des Stahles*. Folgende Punkte werden berührt: Theorie der Einsatzhärtung, Zus. der Einsatzmittel, Einfluß der Legierungsch., Einsatzzeitgemäßigkeiten, Analyse des gekohlten Stahles u. die zur Einsatzhärtung notwendige Apparatur. (Fuels and Furnaces 7. 347—52. März.) WILKE.

Dartrey Lewis, *Die Transformation von Austenit in Martensit in einem 0,8-prozentigen Kohlenstoffstahl*. Die genaue Zus. ist wie folgt: 0,79% C, 0,45% Mn, 0,22% Si, 0,010% P, 0,023% S, 0,09% Cr, 0,01% Ni u. 0,06% Cu. Der Stahl kann in einem geschmolzenen Salzbad bei 232° zu verhältnismäßig stabilem Austenit abgeschreckt werden, der sich beim Abkühlen in Martensit verwandelt. Das Abkühlen kann langsam oder schnell sein, ohne daß prakt. ein Einfluß auf die Endhärte ausgeübt wird. (Rockwellhärte C —59, Brinellhärte 650.) Eine Härtung in 2 Stufen könnte viele prakt. Anwendungen beim Stahlhärten dieser Klasse haben, da das Abschrecken unter volle wissenschaftliche Kontrolle gestellt werden könnte. Die Schnelligkeit, mit welcher die Änderung in Martensit stattfindet, kann sehr verringert werden, u. in Fällen, wo der Stahl ohne Abkühlung auf Raumtemp. genommen wird, kann die gebildete Martensit-

menge kontrolliert werden. Eine solche Behandlung wird sich bei Vermeidung von Sprüngen u. Verzerrung empfehlen. Die Tatsache, daß der Austenitzustand in diesem Stahl bei 232° für mindestens 5 Min. stabil ist, eröffnet die Möglichkeit, bei dieser Temp. Formungen auszuführen. Die Teile würden dann beim Abkühlen in der Luft härten. Wenn der Austenit dieses Stahles sich unter 232° zers., so ist die Rk. schnell u. das Prod. harter Martensit. Über dieser Temp. bis zu 316° ist die Zers. verhältnismäßig langsam (d. h. sie ist in 5 Min. unvollständig) u. das Prod. hat ein martensit. Aussehen. Die Nadeln sind jedoch sehr groß, u. die Härte ist gering. Es ist wahrscheinlich, daß unter 232° Krystallisation aus einem labilen Zustand stattfindet, wohingegen oberhalb dieser Temp. die Krystallisation aus einem metastabilen vor sich geht. Eine Theorie der Martensitbildg. wird in der vorliegenden Arbeit wegen der wenigen Tatsachen noch nicht gegeben. (Iron Coal Trades Rev. 118. 656—57. 3/5. u. Fuels and Furnaces 7. 711—12. Mai.)

WILKE.

Anton Pomp und Walter Knackstedt, *Die mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen gezogener Stahldrähte in Abhängigkeit von dem Ziehgrad, der Bearbeitungstemperatur und dem Kohlenstoffgehalt.* (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 10. 117—74. 1928. — C. 1929. I. 1985.)

WILKE.

H. J. Tapsell und J. Remfry, *Untersuchungen über „Kriech“-Festigkeit. Hoch-Nickel-hoch Chromstähle.* Das untersuchte Material enthielt: 0,46% C, 1,20% Si, 1,09% Mn, 26,5% Ni, 14,0% Cr, 3,59% W, 0,028% S, 0,026% P u. wurde in geschmiedeten Stücken, die bei rund 950° hergestellt waren, angewandt. Die Zugverss. wurden bei Raumtemp., 500°, 600°, 700° u. 800° unternommen, nachdem das Probestück mindestens ½ Stde. auf die erforderliche Temp. vorher erhitzt worden war. Die Grenzkriechbeanspruchungen wurden bei 600, 700 u. 800° ermittelt. Die Dehnungen der gebrochenen Probestäbe schwanken für jede bestimmte Temp. etwas. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Iron Coal Trades Rev. 118. 605. 26/4. Dep. of Scientific and Industrial Res.)

WILKE.

W. J. Priestley, *Größere Anwendungen für Legierungsstähle.* Eine Übersicht über die neuesten Fortschritte in der Herst. von Legierungsstählen wird gegeben. So werden jetzt Schienenstähle mit 0,30% C u. 3% Cr u. Mn-Stähle mit 1—2% Mn viel benutzt, wobei Mo- oder Cr-Zusätze sehr geschätzt sind. Die Si-Mn-Stähle werden jetzt öfters angewandt als früher. (Iron Age 123. 1339—43. 16/5. New York, Electro Metallurgical Sales Corp.)

WILKE.

J. H. G. Monypenny, *Korrosionsbeständige Stähle in der Kunstseidenindustrie.* Die Einw. der H₂SO₄ unter verschiedenen Konz.- u. Temp.-Verhältnissen auf verschiedenartige Stähle für die Kunstseidenindustrie sowie die verschiedenen Angriffs-möglichkeiten werden beschrieben. Verf. zum Messen des Gewichtsverlustes, sowie zur Best. des Widerstandes von Stählen gegen den Angriff von H₂SO₄ werden eingehend u. an allgemeinen Beispielen behandelt. (Artificial Silk World 2. 489 bis 491. 17/5.)

WILKE.

Alfred Stansfield, *Eisen- und Stahlherstellung im elektrischen Ofen.* Die Herst. wird in 2 Abschnitten behandelt: die Herst. von Roheisen u. Stahl durch Schmelzen von Fe-Erz im elektr. Ofen u. die Herst. aus einer metall. Charge. Das elektr. Schmelzen von Fe-Erz in den schwed. elektr. Öfen wird vornehmlich im ersten Teil behandelt, während im 2. die Herst. von Schwamm-Fe mit Hilfe der vertikalen Retorten, des Gronwallverf., des U. S. Bureau of Mines-Verf. u. mittels CO bei 800° folgt. Zum Schluß werden einige Typen elektr. Öfen zur Stahlherst., die Grundlagen der Behandlungsweise u. die Entw. in den Ausmaßen u. im Bau der wichtigsten Arten der elektr. Stahlschmelzöfen erklärt. Besonders der letzte Punkt wird eingehend an Hand von Abb. besprochen. (Fuels and Furnaces 7. 87—95. 251—60. 282. Jan. Febr. Mc Gill-Univ.)

WILKE.

A. R. Page, *Matrizenstähle für Aluminiumlegierungsspritzguß.* Eine der Hauptursachen des Versagens dieser Stähle ist eine besondere Art von Erosion, wobei die Oberfläche des Stahles sich mit einer Reihe von Sprüngen bedeckt, die mit der Zeit so tief werden, daß das Äußere der Gußstücke sich durch die Ggw. einer großen Anzahl Adern auf dem Guß verschlechtert. 9 Stähle werden des Näheren untersucht, die folgende Zus. an C, Si, Mn, Cr u. V hatten: 1. 0,44, 0,08, 0,67, 1,45 u. 0,28%. 2. 0,35, 0,15, 0,64, 1,38 u. 0,16%. 3. 0,39, 0,10, 0,51, 2,66 u. 0,20, außerdem 9,32% W u. 0—39% Mo. 4. 0,39, 0,10, 0,39, 2,41, 0,19, 9,55% W u. 0,39% Mo. 5. 0,42, 0,96, 0,46, 3,32, 0,44% W u. 0,83% Mo. 6. 0,39, 0,08, 0,73, 1,52 u. 0,70%. 7. 0,39, 0,08, 0,78, 1,49 u. 0,20%. 8. 0,53, 0,10, 0,67, 2,61, 0,17% u. 0,18% Ni. 9. 0,47, 0,06, 0,58, 1,16 u.

0,15%. Von den Cr-V-Stählen sind 2 gut u. 4 schlecht, obgleich die chem. Zus. aller ziemlich gleich ist. Der Zustand der Mikrostruktur scheint keine Beziehung mit dem Verh. bei der Arbeit zu haben. Dies wird sehr gut durch einen Vergleich der Stähle 1 u. 2 gezeigt, die von gleicher Zus. u. Herst. sind u. beide sich gut verhalten. Stahl 1 wurde gehärtet u. Stahl 2. angelassen untersucht. Weiter sind die Stähle 6. u. 7. von ähnlicher Zus., aber mit verschiedener Wärmebehandlung, u. geben trotzdem gute Resultate. Allgemein gesprochen, verhalten sich die W-Stähle besser als die Cr-V-Stähle. Es scheint daher, daß die Zus. der einzige wichtige Faktor zur Erlangung guter Resultate ist. Die Unters. der nicht geätzten Stähle zeigte die sehr wichtige Tatsache, daß alle Stähle, die sich bei der Arbeit gut verhielten, verhältnismäßig rein waren. Gleichzeitig mit der geringeren Anzahl der Einschlüsse als in schlechten Stählen ist die Form derselben verschieden. Diese Einschlüsse kommen allgemein in kugelförmiger Form vor. Die letztere Beobachtung ist sehr interessant, da es durchaus möglich scheint, daß die ausgedehnten Mn-S-Streifen die Stellen sind, wo die Brüche sich zu bilden anfangen. Das MnS scheint überhaupt die Ursache der Fehler zu sein, da es einen erheblich niedrigeren F. als der Stahl hat. Es wird zumindestens beim Berühren der Al-Legierung mit dem Stahl eine Erweichung der Einschlüsse stattfinden u. damit wird die Stahloberfläche in der Nachbarschaft dieser Stellen stärker erodiert. Sind die Einschlüsse nun von gestreckter Form, so entwickeln sich daraus die Sprünge. Schlackeneinschlüsse können natürlich auch zu Fehlern führen, aber nicht in dem Maße wie MnS, da der F. der Schlacken höher liegt. (Metal Ind. [London] 34. 485—86. 17/5.) WIL.

G. A. Hankins und G. W. Ford, *Mechanische und metallurgische Eigenschaften von Federstählen nach Laboratoriumsversuchen*. In einer früheren Arbeit (Journ. Iron Steel Inst. 1926. Nr. 2. 265) wurden die Ergebnisse mit einem 0,6% C-, 0,8% Cr-, einem Si-Mn- u. einem Cr-V-Stahl mitgeteilt. In der vorliegenden werden die Resultate ähnlicher Verss. mit einem wenig Cr-, einem hoch Cr-haltigen, einem Ni-Cr u. 2 in W. abgeschreckten C-Stählen unterbreitet u. mit denen der vorigen verglichen. Die genaue Zus. ist: 1. 0,60% C, 0,26% Si, 0,036% S, 0,036% P, 0,62% Mn u. 0,56% Cr. 2. 0,45% C, 0,12% Si, 0,010% S, 0,014% P, 0,69% Mn u. 1,14% Cr. 3. 0,36% C, 0,29% Si, 0,020% S, 0,023% P, 0,50% Mn, 3,42% Ni u. 0,60% Cr. 4. 0,60% C, 0,21% Si, 0,07% S, 0,012% P, 0,77% Mn, 0,08% Ni u. 0,09% Cr. 5. 0,46% C, 0,09% Si, 0,037% S, 0,026% P, 0,51% Mn u. 0,03% Ni. Die Ermüdungsgrenze, die Proportionalitätsgrenze u. die Izodwerte werden dabei für den Vergleich ausgesucht, da sie die wichtigsten Eigg. der Wertbest. eines Federstahles sind. Das Verhältnis der nominalen Grenzverdrehsfestigkeit zur Brinellzahl schwankt von 0,16—0,19, während die Festigkeiten ungefähr das übliche konstante Verhältnis der Zugfestigkeit zur Brinellzahl zeigen. Für jeden Stahl fallen die Izodwerte mit steigender Festigkeit u. Brinellzahl, wobei aber je nach dem Stahl große Unterschiede auftreten. Der Stahl, der den höchsten Izodwert hat, scheint der beste für die Auswahl einer Feder zu sein. (Iron Coal Trades Rev. 118. 657—61. 3/5.) WILKE.

Hans Bellag, *Nitrierstähe für Zylinderlaufbüchsen und Kurbelwellen*. Das Verf. der Firma HISPANO-SUIZA besteht in einer Nitrierung unterhalb 580° mit nachfolgender Warmbehandlung oberhalb 580°. Zweck der Behandlung sind nicht abblätternde Nitridrandschichten. Für Zylinderlaufbüchsen wird ein Nitrierstahl mit 0,36% C, 1,6% Cr u. 1,2% Al verwendet, der nach erfolgter Warmbehandlung eine Bruchfestigkeit von etwa 90 kg/mm hat. Beim Nitrieren schützt man das Werkstück außen gegen die N₂-Aufnahme, während man den N₂ in die Zylinderlauffläche bis etwa 0,7 mm hindiffundieren läßt. Die Laufbüchsen haben eine ungewöhnliche Brinellhärte selbst bei den Arbeitstemp. des Zylinders von 150—180°. Die HISPANO-SUIZA-Motoren laufen mit Kurbelwellen aus einem Spezialnitrierstahl u. Duraluminiumpleueln, die keine Lagerschalen, weder aus Bronze noch aus Weißmetall haben. Auch die Kolbenbolzen sind aus poliertem Nitrierstahl u. direkt im Auge des Duraluminiumpleuels gelagert. (Auto-Technik 18. Nr. 10. 10—11. 12/5. Berlin.) WILKE.

R. H. Greaves, H. H. Abram und S. H. Rees, *Die Erosion von Kanonen*. Es scheint sehr wahrscheinlich zu sein, daß die Erosion, die in großen Kanonen vorkommt, fast ganz auf das Schmelzen u. Wegreißen von Metall aus der Oberfläche der Seele durch den schnellen Strom der hocherhitzten Treibgase zurückzuführen ist. Die Menge des auf diese Weise entfernten Metalls hängt von der Natur des Treibmittels ab, weiter vom Kaliber u. der Ballistik der Kanone (die die Gastemp., die Schnelligkeit des Stromes, die Länge der Erosionseinw. usw. bestimmt) u. von den physikal. Eigg. des Metalls, d. h. F., spezif. Wärme, latente Schmelzwärme, therm. Leitfähigkeit u.

Eigg. der Metalloberfläche, die den Wärmeübergang vom Gas zum Metall beeinflussen. Es ist zu bemerken, daß Oberflächensprünge nicht besonders erwähnt sind. Es wird angenommen, daß das Springen der Stahloberfläche, das durch Erhitzen u. Abkühlen im krit. Bereich verursacht wird, nicht selbst eine Erosionsursache ist u. daß Erosion nicht notwendigerweise vermindert wird, wenn solche Sprünge vermieden werden. Die Verss. zeigen, daß einige Arten Sprünge unvermeidlich sind u. daß, wenn Metalle mit keinen therm. krit. Punkten benutzt werden, interkristalline Brüche bei hohen Temp. ebenfalls vorkommen. Von allen Eigg. des Metalls scheint der F. diejenige Eigg. zu sein, die die größte Wrkg. hat. Da die anderen physikal. Eigg. für alle Stahlsorten ähnlich sind, so scheint es, daß die Eigg., die für einen hohen Erosionswiderstand wichtig ist, ein hoher F. ist. Armco-Fe hat die geringste Erodierbarkeit. Es gibt kein Metall oder Legierung von geeigneten mechan. Eigg. zur Kanonenkonstruktion mit einem höheren F. als reines Fe. Wenn die mechan. Eigg. des Fe geeignet wären, so wäre der größte Vorteil bei seiner Verwendung eine Erosionsred. von rund 10%, die im Vergleich mit der, welche durch Anwendung eines kühleren Treibmittels erreichbar sein würde, gering ist. Der einzige prakt. übrig bleibende Weg zur Erosionsverminderung ist nur die Benutzung eines kühleren Treibmittels. Wie dies alles zu erreichen ist, wird dann eingehender geschildert. (Iron Coal Trades Rev. 118. 648—54. 3/5. Woolwich, Research Department.)

WILKE.

—, *Vielseitige Verwendungsmöglichkeit von Nickel*. Die allgemeinen Verwendungszwecke von Ni u. die Bedeutung von Kanada als Ni-Erzeuger werden besprochen. Günstige Entwicklungsmöglichkeiten bieten der zunehmende Ni-Verbrauch im Kraftwagenbau, für Ni-Stähle u. für N-Überzüge. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 3. 14. März.)

KALPERS.

G. Mejerison, *Herstellung von Wolfram und Molybdän*. Vf. hat die techn. Gewinnung von W u. Mo aus Wolframit $[Fe(Mn)WO_4]$ u. Molybdänit (MoS_2) ausgearbeitet. Einzelheiten im Original. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 2. 133—48. Moskau.)

SCHÖNFELD.

H. Alterthum, *Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 212.) Vf. bespricht ausführlich die Legierungen des W mit Cu, Pb, Ni, die säurefesten Legierungen, Wolframstähle u. die Wolframcarbidlegierungen (Stellite u. Widiametall) sowie die Wolframsäure u. die Wolframate in ihrer Herst. u. Verwendung. Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung ist beigegeben. (Ztschr. angew. Chem. 42. 308—14. 23/3. Berlin.)

RÖLL.

Henry J. Long und W. Paul Eddy jr., *Wolframcarbid-Schneidwerkzeuge*. Die notwendigen Vorsichtsmaßregeln beim Herstellen der Legierung u. beim Montieren im Werkzeug, die Anwendungsmöglichkeiten des Carbids u. ihre Grenzen bilden den Gegenstand der Arbeit. (Iron Age 123. 1414—16. 23/5. Syracuse [N. Y.], Brown-Lipe-Chapin Co.)

WILKE.

A. S. M. E. Research Committee, *Augenblicklicher Stand der Anwendung des Wolframcarbids als Schneidmaterial*. Dieses Material wird als Carboloy (Carboloy Co., New York), Widia (KRUPP A.-G.), Strauss-Metall (Ludlum Steel Co., Watervliet, N. Y.) u. Dimondite (Firth-Sterling Steel Co., Mc Keesport, Pa.) in den Handel gebracht. Es konnte ermittelt werden, daß die Lebensdauer der Wolframcarbidwerkzeuge, wo sie angewandt werden können, viel größer ist als die der Schnelldrehstähle. In vielen Fällen ist dies Material eingebaut worden, um aufgetretene Bearbeitungsschwierigkeiten zu überwinden u. so die Arbeitszeit zu verringern u. weiter, um erhöhte Produktion mittels erhöhter Schnittgeschwindigkeit zu erhalten, ohne dabei die Maschinen zu ruinieren. Es müssen aber dabei verschiedene Punkte beobachtet werden, u. so sind augenblicklich bestimmte Maschinenwerkzeuge in der Entw., die den Eigg. des Wolframcarbid gerecht zu werden versuchen. Dieser Bericht ist das Ergebnis von Erkundigungen bei den einzelnen Fabriken. (Iron Age 123. 1349—50. 16/5.)

WILKE.

E. Bachmetjew, *Die mechanischen Eigenschaften von Duralumin in Abhängigkeit von der Deformation im Alterungsprozeß*. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 293. Trans. Central Aero-Hydronomical Inst. No. 39. 116 Seiten. Sep.)

SCHÖNFELD.

—, *Die Wirkung von verschiedenen Temperaturen auf Aluminiumlegierungen*. Die Zerreißfestigkeiten der gewöhnlicheren Gußlegierungen von Al bei erhöhten Temp., bei denen sie zufriedenstellend verwendet werden können, wurden ermittelt. Die Zahlen sind für 10 verschiedene Gußlegierungen, für reines Al u. für verschiedene Warmbehand-

lungen bei einigen dieser Legierungen gegeben. Im allgemeinen findet man die Zerreifestigkeiten für den Temperaturbereich von 24—427°. In fast allen Fllen sind Verss. bei noch höheren Temp. angestellt worden; sie sind aber für den Konstrukteur von geringerer Bedeutung. Es werden dann die Versuchsausführung u. vor allem die benutzten App. besprochen u. die erhaltenen Werte diskutiert. (Metallborse 19. 1043 bis 1045. 11/5.)

WILKE.

Georg Masing und Otto Dahl, Zur Konstitution der Beryllium-Kupferlegierungen. (Vgl. C. 1928. I. 1804.) Die Vff. untersuchen die Konst. der Be-Cu-Legierungen im Konzentrationsintervall 0—12% Be. Cu nimmt im festen Zustand einige % Be auf. Die Sättigungsgrenze dieser α -Mischkristalle wird auf mkr. Wege u. durch Messung der elektr. Leitfähigkeit bestimmt. Sie sinkt von ca. 2,8 Gew.-% Be bei der Temp. der Soliduslinie (ca. 865°) auf 0,75 Gew.-% Be bei 400°. Bei höheren Be-Gehb. tritt eine zweite Kristallart, die β -Kristalle, auf, deren Konzentrationsbereich sich bei der Erstarrung (ca. 865—900°) von 4,2—10,6% Be erstreckt. Die Grenzen des Zustandsfeldes dieser β -Kristalle werden mkr. festgelegt: Sie schnüren sich mit abnehmender Temp. sehr rasch ein; bei 578° zerfallen die β -Kristalle eutektoid in α - u. γ -Kristalle. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotogramme beigegeben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 94—100. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.)

FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, Technische Eigenschaften und Vergütung von Beryllium-Kupferlegierungen. Die Löslichkeitsgrenze von Be in Cu verläuft mit sinkender Temp. zu geringeren Be-Werten (vgl. vorst. Ref.). Dies veranlaßt die Vff., die Be-Cu-Legierungen auf ihre Vergütbarkeit zu untersuchen. Sie finden: Die Be-Cu-Legierungen mit 1,5—4% Be zeigen nach dem Abschrecken von 750—800° u. nach künstlichem Altern bei 250—400° starke Vergtungseffekte. Dabei steigt die Härte der Be-Cu-Legierungen bis auf ca. 400 Brinelleinheiten an. Die anderen Festigkeitseigg. werden bei der Vergütung entsprechend verändert. Die Zerreißfestigkeit steigt bis auf etwa 150 kg/qmm, die Dehnung sinkt stark. Eine nach dem Abschrecken aber vor der künstlichen Alterung durchgeführte Kaltreckung beeinflt die Vergütung nicht nennenswert. Die Be-Cu-Legierungen lassen sich auch in gegossenem Zustande vergüten. Die Steigerung der Härte ist dabei kaum geringer wie bei gewalzten Legierungen, die Festigkeit steigt auf ca. 88 kg/qmm an. Die Vergütung der Be-Cu-Legierungen hält sich prakt. unverändert bei 250° während einer Erhitzungsdauer von 107 Tagen, dagegen sinkt die Härte bei Erhitzung auf höhere Temp. ber all diese Angaben finden sich im Original zahlreiche Tabellen u. Diagramme. Weiter werden Angaben über das Gießen u. Verformen der Be-Cu-Legierungen gemacht; auch auf Korrosionsbeständigkeit prüfen die Vff., dabei zeigt sich, daß diese etwa der gewöhnlichen Zinnbronze entspricht. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 101 bis 125. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.)

FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Volumens bei der Vergütung von Beryllium-Kupferlegierungen. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Zusammenhang zwischen Vergütbarkeit, Härtesteigerung, Änderung der elektr. Leitfähigkeit u. des Vol. von Be-Cu-Legierungen von 1,5—3% Be. Sie finden: Bei der Vergütung von Be-Cu-Legierungen finden erhebliche Änderungen der Leitfähigkeit statt. Bei der Vergütung bei 350° steigt die Leitfähigkeit bis um ca. 100% an u. erreicht Werte von ca. $20(1/\Omega)10^{-4}$. Vergütet man bei 150°, so sinkt die Leitfähigkeit, bei 200 u. 250° sinkt sie erst um etwa 10%, um dann allmählich anzusteigen. Die im Original vorhandenen Tabellen u. Diagramme zeigen klar, daß zwischen den Änderungen der Leitfähigkeit u. der Härte kein einfacher Zusammenhang besteht. Die D. steigt bei der Vergütung insgesamt um ca. 0,6%, entsprechend ändert sich die Länge der Stäbe. Im Gegensatz zu der Änderung der Leitfähigkeit erfolgt die Längenänderung bei allen Vergtungstemp., auch bei den tiefsten, von Anfang an in n. Richtung, die der Ausscheidung der γ -Phase entspricht. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 126—41. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.)

FABER.

Georg Masing und Carl Haase, über die Änderung des Elastizitätsmoduls bei der Vergütung von Beryllium-Kupferlegierungen. Die Vff. untersuchen an Drähten von verschiedenen Be-Cu-Legierungen (1,5—3,5% Be) die Änderung des Dehnungs- u. des Torsionsmoduls bei der Vergütung dieser Legierungen bei verschiedenen Temp. Der Elastizitätsmodul erleidet, auch im Anfang des Prozesses, wo die Leitfähigkeit sinkt (vgl. vorst. Ref.), die n. Änderungen, die der Ausscheidung der γ -Kristallart entsprechen. Dies Verh. spricht für die Ausscheidungstheorie der Vergütung. Der Modul

steigt bei der Vergütung maximal bis um 0,40%, seinen Höchstwert erreicht er bei einer Anlaßtemp. von ca. 400°, einer Temp., bei welcher das Maximum der mechan. Verfestigung längst überschritten ist. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 142—48. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Änderungen des Ätzgefüges der Beryllium-Kupferlegierungen durch die Vergütung*. (Vgl. vorst. Reff.) Vff. untersuchen die Änderung des Gefüges der Be-Cu-Legierungen beim Vergüten; hierzu ätzen sie verschieden stark vergütete Proben mit einer (CuSO₄ + NH₃)-Lsg., u. beobachten das erhaltene Ätzgefüge. Sie finden: Während der Vergütung bei 350° entsteht sowohl auf den α -, als auch auf den β -Kristallen eine beim Ätzen hervortretende, kristallograph. gesetzmäßig orientierte Streifung. Eine scharfe Begrenzung der einzelnen Streifen besteht nicht; es ist deshalb nicht möglich, auch durch Beobachtung bei sehr starken Vergrößerungen nähere Angaben über die Natur dieser Streifen zu gewinnen. Sie werden auf die begonnene Ausscheidung der γ -Kristalle aus der α -Phase u. auf den Zerfall der β -Kristalle zurückgeführt. Ihre stärkste Entw. erreicht die Streifung der α -Kristalle etwa nach einer Erhitzungszeit, die die maximale Vergütungshärte herbeiführt. Bei noch weiter vergüteten Proben erfolgt der Ätzangriff nicht mehr so gleichmäßig über die ganze Fläche, es tritt vielmehr eine starke Aufrauung der Oberfläche auf, was durch ein gewisses Zusammenballen der submkr. γ -Kristalle erklärt wird; die ausgeschiedenen γ -Kristalle sind aber auch bei den stärksten Vergrößerungen noch nicht zu erkennen. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotogramme beigegeben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 149—53. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Otto Dahl, Else Holm und Georg Masing, *Die röntgenometrische Verfolgung der Vergütung bei den Beryllium-Kupferlegierungen*. Die Vff. verfolgen röntgenometr. die Vergütung von Be-Cu-Legierungen. Sie erhalten folgende Ergebnisse: Die kupferreichen α -Mischkristalle im Be-Cu-Diagramm (vgl. Ref.: G. MASING u. O. DAHL, Zur Konstitution der Be-Cu-Legierungen) haben das Gitter des Kupfers (kub.-flächenzentriert); bei 2,5% Be ist die Gitterkonstante 3,564 Å gegenüber 3,619 bei reinem Cu. Die γ -Kristalle sind kub.-raumzentriert, die Gitterkonstante ist gleich 2,70 Å. Die Be- u. Cu-Atome sind regelmäßig verteilt, so daß den γ -Kristallen die Verb. CuBe entspricht. Bei der Vergütung der übersätt. α -Mischkristalle mit 2% u. 2,5% Be bei 350° scheiden sich bereits nach kurzer Zeit γ -Kristalle in röntgenometr. nachweisbarer Form aus. Ihre Linien zeigen keine mit dem Auge feststellbare Unschärfe. Dagegen werden die Linien der α -Mischkristalle hierbei etwas unscharf. Bei der Vergütung bei 150°, einer Temp., bei welcher eine wesentliche Härtesteigerung noch nicht stattfindet u. die elektr. Leitfähigkeit sinkt, verbreitert sich die (331)-Linie der α -Mischkristalle bereits nach 4 Stdn., was sich in der Verschommenheit des $K\alpha$ -Dubletts anzeigt. Diese Unschärfe wird als Nachweis der begonnenen Ausscheidung der γ -Kristalle bereits am Anfang der Vergütung angesehen. Bei längeren Vergütungszeiten bei 150, 200 u. 250°, werden die Linien der α -Kristalle unscharf in einem Maße, daß die Verbreiterung nicht nur auf Entstehung von Konzentrationsunterschieden im α -Kristall infolge der Ausscheidung von γ -Kristallen zurückgeführt werden kann. Diese Verschommenheit wird vielmehr durch das Eintreten von Eigenspannungen in den α -Kristallen bei der Bldg. von γ -Kristallen plausibel gemacht. Vff. untersuchten auch das Verh. von Drähten, die nach dem Abschrecken k. gezogen waren. Die Vergütung verläuft hierbei stark beschleunigt. Die gezogenen Drähte zeigen eine für das flächenzentrierte Raumgitter typ. Faserstruktur; in der Drahtachse liegen die [111]- u. die [100]-Richtungen. Die sich bei der Vergütung der gezogenen Drähte aus den α -Mischkristallen ausscheidenden γ -Kristalle zeigen auch Faserstruktur, u. zwar liegt die [110]-Richtung u. vielleicht die [100]-Richtung in der Drahtachse. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 154—86. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Georg Masing, *Zur Theorie der Vergütungsvorgänge auf Grund der Untersuchungen an Beryllium-Kupferlegierungen*. Auf Grund der Beobachtungen an Be-Cu-Legierungen (vgl. vorst. Reff.) versucht Vf., alle Vergütungerscheinungen im Zusammenhang mit der Ausscheidung einer zweiten Phase aus übersätt. Mischkristallen zu erklären. Die größte Schwierigkeit bereitet die Erklärung des Verh. der elektr. Leitfähigkeit; diese nimmt ja bei der Vergütung manchmal zuerst ab. Der Vf. versucht diese Erscheinung durch die Annahme der Bldg. von Keimen zu erklären, die unter gewissen Bedingungen eine Vermehrung der Störungsstellen in der metall. Leitung bedeuten würden. Als Keime, die so eine Vermehrung des elektr. Widerstandes bedingen, bezeichnet Vf.

eine Atom- oder Molekülgruppe von einer solchen Größe, daß diese Gruppe nicht mehr durch therm. Bewegung zerstört wird, sondern bestehen bleibt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 187—96. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Einfluß geringer Zusätze von Phosphor auf die Vergütbarkeit von Beryllium-Kupferlegierungen*. Durch den Zusatz von P (0,025—0,50%) wird die Alterung der Be-Cu-Legierungen beschleunigt. Für die Praxis ergibt sich: bei niederen Be-Gehh. ist ein P-Zusatz als günstig zu bezeichnen, da man durch ihn die sonst recht lange Vergütungszeit bedeutend verkürzen kann. Infolge beschleunigten Vergütungsverlaufes kann in den P-haltigen Legierungen ein Rückgang der Festigkeitseigg. durch Übervergütung schon bei viel niederen Temp. eintreten als in den P-freien Legierungen. Dies gilt auch für die Beständigkeitsgrenze, die für P-haltige Legierungen auf 150—200° gesunken ist. Genaue Zahlenangaben sind im Original zu finden. Die P-haltigen Legierungen lassen sich auch schlechter k. verformen als die P-freien Be-Cu-Legierungen. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 197—201. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Ternäre, Beryllium enthaltende Legierungen auf Kupferbasis*. Vff. zeigen, daß man durch Zusatz von Be zu den aus Mischkrystallen aufgebauten Legierungen des Messings, der Sn-Bronze u. der Al-Bronze vergütbare Legierungen erhält. — Der ungefähre Verlauf der Begrenzungslinie der α -Mischkrystallgebiete in den ternären Systemen Be-Sn-Cu, Be-Zn-Cu u. Be-Al-Cu wird festgelegt. Aus der Vergütbarkeit der untersuchten Legierungen kann gefolgert werden, daß die Begrenzungsfläche des Mischkrystallgebietes bis nahe zu dem zweiten binären System hin die Form der Begrenzungskurve im System Be-Cu beibehält, d. h. daß eine Löslichkeitsabnahme der Zusatzmetalle in Kupfer mit sinkender Temp. eintritt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 202—10. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Beryllium-Nickellegerungen*. (Vgl. C. 1928. I. 1804.) Vff. ermitteln das Zustandsdiagramm der Be-Ni-Legierungen bis zu einem Geh. von 10% Be. Das Diagramm ähnelt dem von Be-Cu (vgl. Ref.: G. MASING u. O. DAHL, *Zur Konstitution der Be-Cu-Legierungen*). Bei der eutekt. Temp. (ca. 1155°) vermag das feste Ni bis ca. 2,8% Be zu lösen; die Sättigungsgrenze sinkt mit fallender Temp. Durch Abschrecken von 1000—1100° u. nachträgliches Anlassen auf 400—450° lassen sich die Legierungen mit 2,0—2,5% Be vergüten, wobei sich Steigerungen bis zur 4-fachen Ausgangshärte erreichen lassen (Höchstärte 600 kg/qmm). Die bei Ni gebräuchlichen Desoxydationsmittel, Mn (0,7%), Mg (0,05%), sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Vergütbarkeit, ebenso verhalten sich Al-Gehh. bis ca. zu 5% Al. Bis zu einem Geh. von 2,5% Be ist die Walzbarkeit insbesondere nach der bei 900° durchgeführten Wärmebehandlung noch befriedigend. Der Zerreißvers. ergab, daß mit der steigenden Härte (Vergütung) die Elastizitätsgrenze u. Bruchgrenze zunimmt, die Bruchdehnung dagegen abnimmt. Auch auf Korrosionsbeständigkeit prüften die Vff. die Be-Ni-Legierungen (1,5—3% Be). In Salpetersäure tritt durch den Be-Zusatz eine erhebliche Verminderung der Beständigkeit ein, offenbar deshalb, weil die Ausbildung der Passivität verhindert wird; gegenüber HCl findet eine solche Verschlechterung nicht statt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 211—19. 9/3. Berlin, Forschungslab. Siemensstadt.) FABER.

Wilhelm Kroll, *Die Legierungen des Berylliums mit Eisen*. Vf. prüft nach, in welchem Umfange die binären Be-Fe-Legierungen durch Alterung vergütbar sind. Erst bei einem Be-Geh. von 3,9% ist die Vergütbarkeit dieser binären Legierungen wesentlich (bis 470 Brinell); Legierungen dieser Zus. sind aber schlecht walzbar, grobkörnig, also techn. wertlos. Wesentlich bessere Vergütungseffekte werden aber bei ternären Be-Ni-Stählen beobachtet. Schon bei einem Be-Geh. von ca. 1% werden Brinellhärten von ca. 600 kg/qmm erreicht. Bei konstantem Be-Geh. (1%) gelangt man bei steigendem Ni-Geh. zwischen 4% Ni u. 23% Ni zu einem ausgesprochenen Härterücken. Bei 23% Ni bricht dieser Härterücken zusammen u. man erreicht die viel niedrigeren Hartewerte der Be-Invarstähle; letztere erfordern zur Erzielung der Alterungseffekte eine bedeutend höhere Abschrecktemp. In den quaternären Cr-Ni-Be-Fe-Legierungen verwandelt sich der Härterücken der Be-Ni-Stähle in eine Härte Spitze. Dieses Höchstmaß des Alterungseffektes (ca. 600 kg/qmm) wird von der Legierung: 5% Ni, 20% Cr, 1% Be, Rest Fe, erreicht; diese Legierung ist aber etwas grobkörnig. Eine sehr brauchbare Legierung erhält man durch Steigerung des Ni-Geh. auf 7%. Dieser härtbare Be-V2a-Stahl erreicht zwar nach der Alterung nur eine Härte

von ca. 500 kg/qmm, weist aber eine feine Struktur auf. Verändert man bei konstantem Ni- u. Be-Geh. die Cr-Zusätze, so erhält man Legierungen, die bei fallendem Cr-Geh. bei etwa 12% Cr sehr hohe Härteverste erreichen (680 kg/qmm) u. feinkörniges Gefüge haben. Weiter prüft Vf. noch die Festigkeitseigg. der Be-Stähle; sie entsprechen allgemein den gefundenen Härtezahlen. Die Korrosionsbeständigkeit der Be-Stähle gleicht derjenigen der n., C-haltigen, nichtrostenden Stähle. Be wirkt bis 1% weniger schädigend als C; ein Zusammentreffen von C u. Be verursacht aber ein starkes Sinken der Korrosionsbeständigkeit. Die binären Be-Stähle erinnern in ihrem Verh. sehr an die Si-Stähle (grobes Korn, magnet. Eigg.), wie überhaupt Be als Legierungsbestandteil sehr an Si erinnert (Ähnlichkeit der Diagramme). — Techn. besonders wichtig sind die Legierungen: 12% Cr, 5% Ni, 1% Be, die nach dem Altern Schnelldrehstahlhärte erreichen, die Legierungen mit 20% Cr, 7% Ni, 1% Be (härtpbarer V 2 a-Stahl), ferner die Legierungen mit 36% Ni u. 1% Be (Invarstähle). (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 220—35. 9/3. Luxemburg, Lab. „Bel'Air“.)

FABER.

Otto von Auwers, *Magnetische Messungen an Eisen-Berylliumlegierungen*. Vf. bestimmt die Sättigungswerte, Remanenzen, Koerzitivkräfte u. die μ -Kurven von Be-Fe-Legierungen mit steigendem Be-Geh. bis zu 4% Be u. vergleicht sie mit Legierungen, die außerdem noch C u. Si enthalten, u. mit solchen, die nur C oder Si oder beides, jedoch ohne Be, enthalten. Die Messungen werden vor u. nach verschiedenen therm. Behandlungen vorgenommen; außerdem wird noch die elektr. Leitfähigkeit bestimmt. Während sich Sättigung u. Remanenz wenig ausgeprägt mit zunehmendem Be-Geh. verändern u. kaum günstigere Werte als bei silicierten Blechen erwarten lassen, steigen Koerzitivkraft u. Wattverluste oberhalb von 3% Be stark an u. machen die Bleche mit mehr als 3% Be vergleichsweise unbrauchbar. Proben, die außerdem noch C enthalten, sind besonders schlecht, während gleichzeitiges Vorhandensein von Be u. Si bessere Werte hervorrufen kann. Die spezif. Widerstände zeigen für die Elektrotechnik brauchbare Werte, die mit höher silicierten Blechen konkurrieren können. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch auf diesem Gebiete sich bei weiterem Studium besonders der ternären u. quaternären Legierungen für die Be-Fe-Legierungen neue Verwendungsmöglichkeiten ergeben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 236—47. 9/3. Berlin, Forschungsab. Siemensstadt.)

FABER.

Georg Masing und Otto Dahl, *Berylliumhaltige Aluminiumlegierungen*. Die durchgeführten Unterss. zeigen, daß Be als Legierungskomponente in Leichtmetalllegierungen auf Grund seines legierungstechn. Verh. keine beachtenswerten Festigkeitseigg. aufweist. Selbst dort, wo es andere prakt. Zusatzmetalle zum Al zu ersetzen vermag, steht es in seiner Wrkg. hinter diesen Metallen zurück. Im Verlaufe der Arbeit wurden zur Aufklärung des ternären Systems Be-Mg-Al die Konst. zweier Legierungsreihen mit konstantem Al-Geh. (80% u. 90% Al) durch therm. Analyse festgestellt; im Al-reichen Gebiet des ternären Systems tritt keine Verb. zwischen Be u. Mg auf. — In einem Anhang wird die Konst. der Be-Si-Legierungen mitgeteilt. Die beiden Komponenten sind in fl. Zustände vollständig mischbar; bei der Erstarrung entstehen mechan. Gemenge beider Komponenten; diese bilden weder eine Verb. miteinander, noch Mischkristalle von wesentlichem Si- bzw. Be-Geh. Die Legierungen sind spröde. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 8. 248—54. 9/3. Berlin, Forschungsab. Siemensstadt.)

FABER.

V. O. Homerberg, *Die Wärmebehandlung von Nichteisenlegierungen*. Ein großer Bereich physikal. Eigg. kann durch die Wärmebehandlung der Nichteisenlegierungen erhalten werden, die die Möglichkeit einer Transformation von der $\alpha + \beta$ -Phase in die β -Phase haben u. bei denen die Aufrechterhaltung durch Abschrecken von der geeigneten Temp. gelingt. Eine sehr fein verteilte α -Phase begleitet von einem deutlichen Wechsel in den physikal. Eigg. ergibt sich aus dem Wiedererhitzen der β -Lsg. Am Cu-Zn-System werden dann die Gleichgewichtsbeziehungen u. die beim Abkühlen nach dem Erwärmen u. beim Erwärmen nach dem Abschrecken erhaltenen Mikrostrukturen besprochen. (Fuels and Furnaces 7. 41—44. 102. Jan. Massachusetts Inst. of Techn.)

WILKE.

—, *Betrachtungen einiger Werkstoffe für Lagerzwecke*. Eine größere Anzahl von Legierungen für Lagerzwecke wird in bezug auf ihre Zus. u. ihre besonderen Eigg. aufgeführt. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 4. 12—20. April.)

KALPERS.

—, *Bemerkungen über das Raffinieren von Schrott der Nichteisenmetalle*. Cu-Abfälle können schädliche Elemente wie Si, P, As, Sn oder Zn enthalten. Hartgezogene u. daher brüchige Cu-Drähte müssen erst angelassen werden, ehe sie in den Tiegel

gepreßt werden, da sonst Metallverlust eintritt. Gleichzeitige Anwesenheit von Si u. Pb ist ungünstig, da beim Schmelzen ein Pb-Silicat entsteht, das die Oberfläche des Gußstückes dann verschmutzt. Das Schmelzen der Cu-Abfälle muß so schnell wie möglich geschehen, damit das Metall nur ganz kurze Zeit mit den Flammgasen in Berührung kommt. Enthält das Cu eine geringe Fe-Menge, so kann dies meistens durch Aufstreuen von wenig Sand auf die Oberfläche entfernt werden, der dann Ferrosilicat bildet. Cu mit Pb u. S u. oft auch Sb kann man nicht auf gute Legierungen umschmelzen in diesem Falle muß das Material im Raffinationsofen behandelt werden. Hierauf werden die verschieden gelben Metallschrottsorten besprochen. *Al-Messing* ist schwierig zu verarbeiten wegen der vorhandenen $\frac{1}{2}$ —1% Al, der beste Weg, dieses Material zu verwenden, besteht in einem 10%_{ig}. Zusatz zu festem Messing, vorausgesetzt, daß der Einfluß des Al auf die Farbe bedeutungslos ist. Die Behandlung von Messingspänen usw. erfordert viel Praxis. Ist in diesem Falle etwas Al anwesend, so kann dies durch Mischen von CuO mit der Charge vor dem Schmelzen entfernt werden, da die Red. von 5% CuO rund 0,2% Al entfernt. Zum Schluß wird nochmals die Entfernung der einzelnen schädlichen Elemente zusammenhängend behandelt. (Metal Ind. [London] 34. 411—13. 26/4.)

WILKE.

G. Unterhuber, *Lagermetalle, ihre Bewertung und Verarbeitung. Der gießereitechnische Standpunkt.* Trotz der Fortschritte auf metalltechn. Gebiete ist es noch immer nicht möglich, die hochwertigen Sn-Lagermetalle durch andere Verbb. zu ersetzen u. hochbeanspruchte Lager niederen Sn-Legierungen anzuvertrauen. Auch der serienweise hergestellte Spritzguß kann in dieser Beziehung noch nicht befriedigen. Die Ergebnisse im Ausgießen von Lagerschalen durch Schleuderguß sind trotz nicht zu leugnender Erfolge doch noch nicht so weit gediehen, daß man von einem wirklich durchschlagenden Erfolg sprechen kann. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. Nr. 2. 6—10. Febr. Wien.)

KALPERS.

Léon Guillet, Jean Galibourg und Michel Samsøen, *Über Zugversuche bei erhöhter Temperatur.* Vff. führen Zugvers. bei erhöhter Temp. aus. Die vorliegende Arbeit behandelt die Ergebnisse ihrer ersten Versuchsreihe, nämlich das Verh. von Stählen bei 450°. Das angewandte Instrument ist ein mit einem Erhitzungssofen versehener u. auch sonst etwas abgeänderter MARTENS-Spiegelapparat. Im Original ist der App. an Hand einer Zeichnung erklärt. — Bestimmt wurde: Die Proportionalitätsgrenze, Elastizitätsgrenze, Fließgrenze u. der Elastizitätsmodul. Untersucht wurden 3 gewöhnliche Stähle, für die die Elastizitätsgrenze mit steigendem C-Geh. zunimmt, u. 1 Stahl mit 0,35% Si, für den ein noch höherer Wert der Elastizitätsgrenze gefunden wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1205—08. 6/5.)

FABER.

H. J. Gough und H. L. Cox, *Das Verhalten eines Zinkeinkrystals unter dem Einfluß wechselnder Torsionskräfte.* Vff. berichten über Verss. an einem Zinkeinkrystall (hexagonale dichteste Kugelpackung); Verss. an Al (kub.-flächenzentriert) vgl. C. 1926. II. 2; solche an α -Eisen (kub.-körperzentriert) vgl. C. 1929. I. 435. — Verss. über die Verformung von Zn-Einkrystallen unter konstantem Druck hatten ergeben, daß die Hauptgleitebene die Basis ist; die Gleirichtung ist die in der Basis liegende Hauptachse, die am stärksten scheinend beansprucht ist. Bei sehr starken Deformationen hatten sich Gleitebenen eingestellt, die etwa senkrecht zur Basis standen; von MARK, POLANYI, SCHMID (C. 1923. I. 1148) wurden diese als Prismenflächen identifiziert, während andere (vgl. MATHEWSON u. PHILLIPS, Amer. Inst. Min. Mat. Eng. 1623 E. 1927) vermuteten, daß es Basisflächen seien, die zur ursprünglichen Basis nach (0112) verzwillingt sind. — Die Vff. schlossen aus ihren seitherigen Erfahrungen, daß die bei stat. Beanspruchung gefundenen Gleitebenen auch bei Beanspruchung mit wechselnden Torsionskräften vorhanden sind. Sie ermittelten rechner., daß die günstigste Lage des Probestabes (im Verhältnis zu den kristallograph. Achsen) die ist, wenn die Basis annähernd 90° mit der Drehachse bildet. Der Einkrystall wurde nach der Methode von BRIDGMAN hergestellt u. sehr sorgfältig zu einem zylinderförmigen Probestab von 8,9 mm Durchmesser u. 19 mm Länge verarbeitet; daran schlossen sich verbreitete Enden, so daß der Stab eine Gesamtlänge von 76 mm aufwies. In einer geeigneten Maschine wurde der Stab wechselnden Torsionskräften unterworfen. 1 Million Wechsel bei einer Torsionskraft von $\pm 0,5$ t pro Quadratzoll hatten keine sichtbare Veränderung des Probestabes zur Folge; dasselbe war bei weiteren 1 Million Wechsel u. einer Torsionskraft von $\pm 1,0$ t pro Quadratzoll der Fall; bei einer Torsionskraft von $\pm 1,5$ t pro Quadratzoll hielt der Probestab noch weitere 768 200 Wechsel aus u. brach dann. Die mkr. Beobachtung des zylindr. Teiles des Probestabes zeigte dann: 1. Ein System

nahe beieinanderliegender Gleitlinien. 2. Scharf ausgeprägte Zwillingsstreifen, die in zwei Gruppen angeordnet waren. 3. Einen Bruch, der sich über $\frac{4}{5}$ des Umfanges erstreckte. Zahlreiche Mikrophotogramme erläutern im Original diese Erscheinungen. Die Lage u. Art all dieser Linien wurden sorgfältig gemessen. Die Auswertung ergab: Hauptgleitebene ist die Basis (0001), Gleitrichtung die am meisten schcerend beanspruchte Hauptachse in der Basis. Zwillingssebene sind die Pyramidenflächen {10 $\bar{1}$ 2}; dies ergibt eine verzwilligte Basis, die mit der ursprünglichen einen Winkel von 94° 5' bildet. Gleitung oder Spaltung nach den Prismenflächen findet nicht statt; die anscheinend senkrecht zur Basis verlaufende Gleitebene ist wahrscheinlich die verzwilligte Basis. Die Zwillingsbildg. selbst ist wahrscheinlich ein sekundärer Effekt der Gleitung auf der Basis; sie kann als eine kleine Verschiebung der Atome in einer auf der Zwillingssebene senkrecht stehenden Ebene aufgefaßt werden. Sehr wahrscheinlich ist die Größe des senkrecht zur Zwillingssebene wirkenden Druckes von großem Einfluß auf die Zwillingsbildg. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 123. 143—67. 6/3. National Physical Lab.) FABER.

J. Hengstenberg, und H. Mark, *Ein röntgenographischer Nachweis von Gitterstörungen an Metallen*. Die Methode zur Feststellung von Gitterstörungen (Messung der Breite von DEBYE-SCHERRER-Linien) nach VAN ARKEL (Physica 5 [1925], 208; C. 1925. II. 1246) ist nach DEHLINGER nicht anwendbar, wenn große Gitterdeformationen sich über kleine Teilbereiche erstrecken. Vff. versuchen daher, die Deformationen durch Messung des Intensitätsabfalles der DEBYE-SCHERRER-Linien mit wachsendem Beugungswinkel zu bestimmen. Bei Cellulose konnte nachgewiesen werden (C. 1929. I. 3088), daß der Intensitätsabfall nicht allein durch die Wärmebewegung der Atome hervorgerufen wird; Vff. machten Gitterfehler dafür verantwortlich. Eine Verschiebung eines Teiles der Atome aus der symmetriebedingten Lage schwächt die Interferenzen mit großem Ablenkungswinkel stärker als die mit kleinem; das Intensitätsverhältnis zweier Linien mit verschiedenem Beugungswinkel wird also bei einem deformierten Gitter anders sein als bei einem ungestörten. Vff. geben in einer Tabelle die Verhältnisse der Intensität von (200) zur Intensität von (400) für unbearbeitete (bzw. ausgeglühte) u. bearbeitete (gewalzte) Metalle (Ta, Wo, Mo). Das Verhältnis J_{200}/J_{400} vergrößert sich durch die Bearbeitung der Metalle, ändert sich also im erwarteten Sinne. Die Abweichungen der Atome von der n. Lage sind größenordnungsweise $\frac{1}{50}$ des Netzebenenabstandes. — Quantitative Verss. über Zusammenhang von Dehnung u. Gitterdeformation von Metalleinkristallen sind im Gange. (Naturwiss. 17. 443. 14/6. Ludwigschafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) SKALIKS.

J. Pomey und P. Voulet, *Neue Maschine für die Bestimmung der Härte*. Die Härte wird bei der beschriebenen Maschine ähnlich bestimmt wie beim Brinellhärteverf. Der Eindruck wird mit Hilfe eines Diamantkegels bewerkstelligt. Die Härtezahl ist unabhängig von der Belastung. Der Eindruckdurchmesser ist sehr klein (höchstens 0,8 mm, meistens 0,1—0,2 mm) u. wird mit dem Mikroskop abgelesen. Das Probestück wird wegen des kleinen Eindruckes nicht beschädigt. Die Prüfung kann an Ort u. Stelle erfolgen. (Rev. Métallurgie 26. 238—47. Mai.) KALPERS.

Everett P. Partridge, *Metallische Konstruktionsmaterialien für die chemische Apparatur*. Nach Kennzeichnung der die Auswahl des Materials für den chem. Apparatebau beeinflussenden Faktoren (Dauer des Prozesses, mechan. Eigg. u. Fabrikationsmöglichkeiten, Korrosion vom Standpunkt der Reinheit des Prod. u. der Lebensdauer des Materials) beschreibt Vf. unter jedesmaligem Hinweis auf die Eignung für gewisse Fälle die Verwendung von Fe u. Stahl, von erhebliche Mengen Si enthaltendem Fe, von Cr-Fe- u. Cr-Ni-Legierungen, von anderen Metallen außer Fe (Pb, Al, Cu, Ni), von nicht Fe-haltigen Legierungen (Monelmetall, Spezialbronzen), von seltenen u. kostbaren Metallen (Ta, Ag, Au, Pt), sowie die Herst. von metall. Überzügen auf chem. Wege, durch Diffusion, Versprühen oder Tauchen, durch Gießen, Schweißen, Walzen oder mittels Elektroplattierung (Tabelle). (Ind. engin. Chem. 21. 471—76. Mai. Ann. Arbor [Mich.]) HERZOG.

Th. Ehrhardt, *Die Bedeutung der Kupolofenschmelzung für Tempergießereien*. Die Vorteile des Kupolofenbetriebes in der Tempergießerei sind: Rechtzeitige Bereitstellung einer verhältnismäßig großen Menge fl. Fe, bequeme Vergießbarkeit, bessere Übersichtlichkeit u. Überwachung als beim Tiegelbetrieb, Ersparnisse an Koks u. Löhnen, Wegfall der teuren Tiegel. Das rein empir. Vorgehen u. das ablehnende Verh. mancher Werke den chem. u. physikal. Unterss. gegenüber wird bemängelt. Auch

ohne Zusatz von schwed. Roheisen kann man einen hochwertigen Temperguß herstellen. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 1. 1—2. Jan.) KALPERS.

Bernhard Osann, *Die Verwendung von Flußspat im Eisengießereibetriebe*. Vf. geht auf die Rkk. im Kupolofen beim Zusetzen von Flußspat näher ein u. führt die von anderer Seite ausgeführten erfolglosen Verss. darauf zurück, daß der Flußspat in diesen Fällen in unrichtiger Weise verwendet worden war. Das richtige Verhältnis an Flußspat wird gegeben, wenn man 7% der Koksmenge an Flußspat u. 14% an Kalkstein zusetzt. Der Zusatz an Flußspat hat zwar eine Mehrausgabe zur Folge, die aber durch die verringerte Schlackenmenge u. den verminderten Koksverbrauch ausgeglichen wird. Der Zusatz von Flußspat wird befürwortet. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 3. 1—3. März.) KALPERS.

M. Apfelböck, *Die Verwendung des Flußspates im Gießereibetrieb. Unter Berücksichtigung der Entschwefelung*. Die Erfolge amerikan. Gießereien mit Flußspat im Kupolofenbetrieb haben auch die Aufmerksamkeit der deutschen Fachkreise auf dieses Hilfsmittel gelenkt. Flußspat bewirkt einen glatten, sauberen u. ungestörten Ofengang, ein schnelles Abschlacken u. Entleeren des Ofens u. des Vorherdes, damit Zeitgewinn, Arbeitersparnis u. Erleichterung des Betriebes, dazu kommt die höhere Schmelzleistung des Ofens. Flußspat hat weiter eine Verminderung der Oxydation u. eine Entschwefelung des Eisens zur Folge. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 4. 8—12. April.) KALPERS.

—, *Die Verwendung von Temperschrott, Nickel und Chrom in der Graugießerei*. Die Verwendung von Temperschrott bedingt infolge seiner hohen Schmelztemp. einen vermehrten Koksauwand. Rostiger Temperschrott sollte nicht aufgegeben werden. Durch Zugabe von 10—15% Temperschrott in die Kupolofengattierung kann man eine wesentliche Verbesserung der Gußeiseneigg. erzielen. Neuerdings gewinnt die Zugabe von Ni zum Gußeisen an Bedeutung, das allein oder in Verb. mit Cr einführt. Einige Zuss. von Ni- u. Cr-haltigem Gußeisen werden mitgeteilt. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 5. 6—7. Mai.) KALPERS.

Adolf Lincke, *Qualitätsguß unter Darlegung der Schwierigkeiten bei seiner Herstellung und Berücksichtigung der neueren Verfahren*. Schwierigkeiten für die Herst. von hochwertigem Gußeisen bieten die Koksfrage, die Beseitigung des hohen S-Geh. im Guß, die Anreicherung des S im Gußbruch. Verschiedene Entschwefelungsverf. wurden entwickelt, die mehr oder weniger zum Ziele führten. Nach einer Hervorhebung der Bedeutung der elektr. Schmelzöfen beschreibt Vf. den Buess-Schaukel-Drehofen, seine Betriebsweise u. betont dessen Vorzüge; dieser Ofen kommt außerdem zum Schmelzen von Stahl, Temperguß, Ni, Bronze, Messing, Al u. Legierungen in Betracht. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 3. 3—9. März.) KALPERS.

Weiß, *Leitgedanken über das Gießen von Nichteisenmetallen a) im trockenen Sande, b) im nassen Sande*. Vf. erörtert die Fragen der Aufbereitung von Naßgußsand, der Vorgänge beim Gießen des Metalles in vorgetrocknete u. vorgewärmte Formen u. der besonderen Vorsichtsmaßregeln bei der Herst. der Formen für das Naßgießen. Bei diesem Verf. darf der Sand nicht zu fest gestampft sein, damit die Gase durch den Sand entweichen können; andererseits treibt das Metall bei zu losem Stampfen u. die Abgüsse werden zu schwer u. ungleich in der Wandstärke. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 5. 3—4. Mai.) KALPERS.

O. G. Styrie, *Der Kampf gegen die Gußhaut*. Für die Zerstörung der Silicatschicht u. auch für die Enthärtung der Gußhaut kommen das Trommeln, Strahlen u. Beizen hauptsächlich in Betracht. Das Trommeln u. Strahlen entfernt zwar die Silicatschicht, ist jedoch nicht geeignet, die Härte der eigentlichen Gußhaut herabzusetzen. Der Vorzug der Säurebehandlung besteht im wesentlichen darin, daß auch die in die Poren des Gußstückes eingedrungenen u. die Silicatschicht bildenden Sandkörner beseitigt werden. Ein weiteres Verf. ist das Weichglühen. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 5. 9—10. Mai. Köln.) KALPERS.

H. B. Northrup, *Selective Kohlung*. Um die Eindringung von G in einzelne Teile des Gutes, das gekohlt wird, zu verhindern, wendet man an: Elektroplattierung in einem Cyanidbad oder in einem sauren Bad, Anstreichen mit CuSO₄ oder mit Ton oder Kaolin hergestellte Überzüge oder Verschmierungen mit feuerfestem Ton, was näher ausgeführt wird. (Fuels and Furnaces 7. 515—16. April.) WILKE.

H. L. Campbell, *Eine schnelle Methode, um den Ton in Gießereisanden zu bestimmen*. Der Geh. wird gewöhnlich durch Rühren des Sandes mit W., Absitzenlassen u. Abhebern des W. u. des Tones bestimmt, was viel Zeit erfordert. In den meisten

neuen Gießsanden u. in denen, die einige Zeit in Benutzung waren, haftet der Ton an den Sandkörnern außerordentlich fest. Eine Mahlung ist zur Trennung notwendig. Schneller erreicht man die Trennung von den Sandkörnern, indem man den Sand in einer h. alkal. Lsg. behandelt. Die Zeitdauer, die notwendig ist, um den Sand zu waschen, kann durch Anwendung eines kontinuierlichen Wasserstrahles verringert werden, der den suspendierten Ton sofort nach der Loslösung von den Sandkörnern fortführt. Zur Ausführung der Analyse werden 100 g trockener Sand u. 50 ccm einer 1%ig. NaOH-Lsg. in einem 2000 ccm Waschkolben gebracht, der dann in einer Apparatur unter Wasserzusatz in horizontaler Lage 5 Min. lang in Umdrehungen versetzt u. erhitzt wird. Nach dieser Mahlwrkg. wird ausgewaschen. Der Sand aus der Waschflasche wird schließlich getrocknet u. gewogen u. der Gewichtsverlust ermittelt. (Foundry 57. 412—13. 15/5. Ann Arbor [Mich.], Univ. Michigan.) WILKE.

R. W. Müller, *Wie wird Blei geschweißt?* Vgl. gibt eine Übersicht über die Gesichtspunkte, die bei der autogenen Schweißung von Pb (gewöhnlich Bleilötung genannt) zu beachten sind u. erläutert an Hand prakt. Beispiele die Ausführung solcher Arbeiten. (Apparatebau 41. 127—28. 31/5. Witten a. Ruhr.) LÜDER.

—, *Schwierigkeiten bei der Kupferschweißung*. Erschwerend beim Schweißen des Cu sind dessen hohe Schmelzwärme, seine verminderte Festigkeit bei erhöhter Temp. u. sein Absorptionsvermögen für die beim Schweißen entstehenden Gase. Bei unsachgemäßer Schweißung werden CuO u. die für Gußkupfer charakterist. großen Cu-Krystalle gebildet. Es werden Ratschläge für ein gutes Gelingen des Schweißens gegeben. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1929. 74. 31/5.) BLOCH.

H. Neese, *Soll man Graugußstücke schweißen?* Das Lichtbogenschweißverf. wird dem Gasschmelzschweißverf. vorgezogen, wenn es sich um umfangreiche Schweißungen bzw. größere Wandstärken handelt. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 2. No. 2. 4—6. Febr.) KALPERS.

F. J. Watson, *Eine genaue Kontrolle ist im Emaillierofen notwendig*. Die einzelnen Abschnitte lauten: Wrkg. der ungleichen Stärke der Gußquerschnitte, das „Zurückkommen“ des Ofens u. die Verhinderung der Blasenbildung. (Fuels and Furnaces 7. 697—98. Mai.) WILKE.

R. E. Brewer und **G. H. Montillon**, *Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Galvanisierbädern*. Es werden verschiedene saure Bäder auf ihren pH-Wert nach der elektrometr. Methode untersucht u. die bestehenden Theorien der verwendeten Elektroden (H₂, O₂, Chinhydron, Sb, PbO₂) besprochen. Auf Grund der Messungen ergaben sich nun die vorteilhaftesten Bedingungen zur Abscheidung von Ni, Co, Fe, Zn u. Cr. Am besten bewährt sich die PbO₂-Elektrode bei der Cr-Abscheidung, die O₂-Elektrode für Ni u. Co. Die Chinhydronelektrode ist in jedem Falle gut zu gebrauchen, während Sb nur bei der Cr-Abscheidung. Die nach der Puffer-Vergleichsmethode ausgeführten Messungen zeigen, daß dieses schnelle u. ebenfalls genaue Verf. in vielen Fällen sehr nützlich ist. Es werden auch die Vorteile der elektrometr. Pufferlsg.-Vergleichsmethode angeführt. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. 55. 26 Seiten Minnesota, Univ. Sep.) HANDEL.

G. B. Brook und **George H. Stott**, *Bemerkung über die Untersuchung von elektrolitischen Niederschlägen auf Aluminium*. Bei einer Feststellung der Güte der Überzüge müssen 4 Bestst. ausgeführt werden: 1. Die wirklich gewogene u. gemessene Dicke des Nd. muß ermittelt werden. 2. Die Nichtporosität des Nd. unter dem Mikroskop muß festgestellt werden. 3. Eine Adhäsionsmessung, wie sie durch eine normalisierte schraubenförmige Drehprobe angezeigt wird, bei der das Metall in der gleichen Operation zusammengedrückt u. auseinanderggezogen wird u. 4. eine Korrosionsprobe. An einer Anzahl vor allem vernickelter Proben (je eine verkupfert u. verchromt) werden die Untersuchungsergebnisse in Wort u. Bild mitgeteilt, die je nach der Güte der Überzugsschicht verschieden waren. Durch diese Verf. soll vor allem dem Käufer ein Mittel gegeben werden, um die Güte der Materialien selbst festzustellen. (Metal Ind. [London] 34. 419—21. 26/4. Kinlochleven, Brit. Al. Co., Ltd.) WILKE.

William Moeller jr., *Decken und Auskleiden von Röhren zur Verhütung von Korrosionen*. (Gas Age-Record 63. 675—76. 18/5.) FRIEDMANN.

J. R. Bradshaw, *Korrosionserscheinungen in gußeisernen Hauptleitungsrohren*. Es ist anzunehmen, daß sowohl die von Säuren, wie CO₂, ausgehenden als auch elektrol. Einww. zu Korrosionen führen, außerdem können letztere durch von außen zu den Rohren gelangende Ströme eingeleitet werden. Die an verschiedenen korrodierten

Röhren gemachten Beobachtungen werden mitgeteilt. (Gas World 90. 581—84. 1/6.)

FRIEDMANN.

E. Alexejewski und N. Alexejew, *Wirkung von Dämpfen von Benzylbromid und Chlorpikrin auf glatte Oberflächen von Metallen und Legierungen*. Es wurde die Einw. der Dämpfe von Chlorpikrin u. Benzylbromid, bei Zimmertemp., auf die glatten Oberflächen von Cu, Zn, Fe, Ag, Al, Messing, Ni, Gußeisen, Sn untersucht. Die Unterss. wurden in trockener u. feuchter Atmosphäre durchgeführt. Benzylbromid wirkt weniger zerstörend als Chlorpikrin. Benzylbromid wirkt stärker zerstörend in trockner Atmosphäre, Chlorpikrin dagegen in feuchter. Die Einw. von Benzylbromid in trockener u. feuchter Atmosphäre u. die Einw. von Chlorpikrin in trockner Atmosphäre führt nicht zur völligen Zerstörung der Metalle, da das Metall in einem gewissen Moment passiviert wird. Chlorpikrin in feuchter Atmosphäre führt dagegen zur völligen Zerstörung mehrerer Metalle. In einigen Fällen wurde Bldg. von flüchtigen Verbb. beobachtet (so z. B. bei Einw. von Chlorpikrin in trockner Atmosphäre auf Zn u. Sn). Die Kurven der Geschwindigkeit der Einw. der Halogenide auf die Metalle zeigen, daß der Vorgang recht kompliziert ist u. teilweise von der Mikrostruktur der Metalle abhängig ist. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 1. 194—200. 1928.)

SCHÖNFELD.

H. J. Schiffler, Düsseldorf, *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten (neben Stahl) 1—4% Al u. gegebenenfalls Mn, Cr, W, Mo, Ti, V oder mehrere dieser Metalle. Sie können bei 750—950° geglüht, abgeschreckt u. gegebenenfalls bei 500—750° nacherhitzt werden. Die Legierungen schuppen nicht beim Erhitzen bis auf 800°. (E. P. 304 303 vom 21/11. 1928, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 19/1. 1928.)

KÜHLING.

Samuel G. Allen, Trustee, übert. von: **Frank W. Davis**, Milford, V. St. A., *Stahlerzeugung*. Zwecks Verringerung der Hitzeverluste u. Verarbeitung silicium- bzw. phosphorarmen Roheisens im Bessemerverf. wird die Gebläseluft an O₂ angereichert. (A. P. 1 709 389 vom 2/6. 1924, ausg. 16/4. 1929.)

KÜHLING.

Utah Metals Flux Co., übert. von: **Ernest S. Fisher**, Salt Lake City, V. St. A., *Behandeln von Eisen und Stahl*. Die geschmolzenen Metalle werden mit 1—15, zweckmäßig 4—6% eines in den V. St. gefundenen Kohle- bzw. bituminösen Schiefers behandelt. Die Erzeugnisse sind durch Festigkeit u. leichte Bearbeitbarkeit ausgezeichnet u. lassen sich ohne Mitverwendung eines Flußmittels schweißen. (A. P. 1 712 879 vom 25/6. 1924, ausg. 14/5. 1929.)

KÜHLING.

New Jersey Zink Co., New York, übert. von: **Frank G. Breyer** und **Earl H. Bunce**, Palmerton, V. St. A., *Reduktion zinkhaltiger Stoffe*. Ref. nach E. PP. 238923, 238924; vgl. C. 1929. I. 1146. Nachzutragen ist: Die Red. kann auch in von oben beheizten horizontalen Öfen erfolgen, durch welche die zu kugelförmigen Gebilden geformten Mischungen von zinkhaltigem Stoff u. Red.-Mitteln oberhalb einer Decke von fein verteiltem Stoff mittels einer Fördervorr. unter Luftabschluß hindurchgeführt werden. (A. P. 1 712 132 vom 27/1. 1927, ausg. 7/5. 1929.)

KÜHLING.

Soc. anon. des Tréfileries et Laminaires du Havre, Frankreich, *Metallpulver* von großer Feinheit z. B. *Kupferpulver* werden auf elektrolyt. Wege unter Zusatz sehr fein verteilter kohlenstoffhaltiger Stoffe, z. B. *Zuckerkohle*, zum Elektrolyten erhalten. (E. P. 656 777 vom 16/11. 1927, ausg. 13/5. 1929.)

JOHAW.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Legierungen*. Die Legierungen enthalten wenigstens 40% Ni, 15—40% Mo, nicht weniger als 10% Fe, aber nicht mehr als das fünffache der 10% übersteigende Menge Mo an Fe. Die Legierungen sind gegen saure Einww. beständig. (A. P. 1 710 445 vom 10/1. 1928, ausg. 23/4. 1929.)

KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., Westminster, A. Phillips und **E. Baron**, Newton, Heath, *Legierungen*. Die Eigg. von Aluminiumsiliciumlegierungen mit einem Geh. von 5 bis 15% Si werden verändert durch Behandeln der geschmolzenen Legierungen mit einem Alkalicarbonat oder -bicarbonat, vorzugsweise wasserfreiem Na₂CO₃. (E. P. 305 311 vom 24/11. 1927, ausg. 28/2. 1929.)

KÜHLING.

Aladar Pacz, East Cleveland, Ohio, *Überziehen von Aluminiumgegenständen* durch Eintauchen in eine Lsg., die ein l. Fluorid u. ein Salz von Ag, Sn, Co, Zn, Cd, Fe, Mn, Pb, Sb oder Cu enthält. (A. P. 1 710 743 vom 16/4. 1926, ausg. 30/4. 1929.)

KAUSCH.

Emil Lay, Frankfurt a. M., *Aluminiumüberzüge auf Eisen*. Die zu überziehenden Eisengegenstände werden mit Gemischen umgeben, welche neben Ton, Al₂O₃ o. dgl. 15—30% fein verteiltes metall. Al enthalten, u. das Ganze auf etwa 1100° erhitzt.

Die Gemische von Ton, Al₂O₃ o. dgl. u. Aluminiumpulver werden in der Weise bereitet, daß bis zu 8% Aluminiumpulver enthaltende Gemenge vom im übrigen gleicher Art auf 700—1200° erhitzt, weitere Mengen Aluminiumpulver zugegeben, wieder erhitzt usw. werden. (A. P. 1 711 603 vom 31/10. 1927, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 15/6. 1926.) KÜHLING.

Dr. Otto Sprenger Patentverwertung Jirotko m. b. H., Deutschland, *Überzüge auf Metallen*, wie Al, Mg, Zn, Fe u. dgl. Die zu überziehenden Metalle werden mit vorzugsweise k. wss. Lsg. von Permanganaten behandelt, denen anorgan. oder organ. Stoffe zugesetzt worden sind, die Mn oder Oxyde des Mn auf den zu überziehenden Metallen niederschlagen. Geeignete Stoffe sind HF, CH₃COOH, H₂O₂ u. gegebenenfalls l. Salze der Schwermetalle. (F. P. 655 786 vom 3/3. 1928, ausg. 23/4. 1929.) KÜHL.

John Leighton Bray, The principles of metallurgy. Boston: Ginn 1929. (575 S.) 8°. (Engineering ser.) § 5.80.

Georg Eger, Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse. Halle: W. Knapp 1929. (VIII, 120 S.) 8°. = Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. 50. nm M. 11.50; geb. nm M. 13.—

Ernst Hentze, Sintern, Schmelzen und Verblasen sulfidischer Erze und Hüttenprodukte. Die unmittelbare Verhüttung sulfid. Erze u. Hüttenprodukte sowie Richtlinien f. Bau u. Betrieb d. erforderl. Agglomerationsanlagen, Schachtofen u. Konvertoren. Berlin: J. Springer 1929. (VII, 405 S.) 4°. M. 45.—; geb. M. 46.50.

[russ.] M. Karnachow, Die Metallurgie des Stahls. II. Teil. Der Martinprozeß und kombinierte Prozesse. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1929. (141 S.) Rbl. 3.25.

Marcel Thiers, L'émailage industriel de l'acier et de la fonte. Paris: Dunod 1929. (350 S.) 8°. 40 fr.

IX. Organische Präparate.

Altpeter, Die Gewinnung des Nicotins und seine Verwendung. Chronolog. Zusammenstellung der einschlägigen Patente zur Gewinnung von Nicotin ohne Anwendung von strömendem Wasserdampf u. durch Dest. mit Wasserdampf, weiter über seine Verwendung zur Bekämpfung von pflanzlichen u. tier. Schädlingen in Form von Räuchermitteln, Seifen oder Mischung in Seifen, als Streupulver u. seine sonstige Anwendung in Desinfektionslsgg. oder -massen. (Metallbörse 19. 1069—70. 1125 bis 1126. 22/5.) POETSCH.

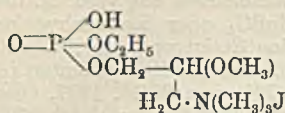
Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Spalten von KW-stoffen in Ggw. von Halogenen oder Verb. der Halogene, besonders J, mit H, S, P u. O. Als Aktivatoren können Cu, Fe u. deren Salze, O₂, S u. dgl. zugegeben werden. Beispiel: Propan, das einen kleinen Prozentsatz J enthält, wird auf 575° erhitzt. Man erhält 15% ungesätt. Verb. (E. P. 302 349 vom 21/11. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. D. Prior. 16/12. 1927.) DERSIN.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, Herstellung von Trichloräthylen. Acetylentetrachlorid wird mit hoher Geschwindigkeit bei etwa 500° über großoberflächige Körper, wie Bimstein, Silicagel, akt. Kohle u. dgl. in einer geeigneten Rk.-Kammer geleitet. (E. P. 302 321 vom 14/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 14/12. 1927.) DERSIN.

Parke, Davis & Co., Detroit, Michigan, V. St. A., übert. von: Arthur W. Dox, Windsor, Ontario, Canada, Herstellung von n-Amylchlormalonamid. Durch Einw. von n-Amylbromid auf Malonsäurediäthylester bei Ggw. von Na-Äthylat wird zunächst n-Amylmalonsäurediäthylester (Kp.₁₁ 134—136°) hergestellt, der durch Behandlung mit konz. wss. NH₃ während mehrerer Tage in das zugehörige Diamid, Krystalle aus verd. A., F. 206°, übergeht. Dieses wird in Eg. gel. u. Cl₂-Gas eingeleitet, bis die Lsg. eine gelbe Färbung angenommen hat. Nach Abdest. des Lösungsm. u. Zusatz von W. erhält man das Rk.-Prod. der Zus. CH₃[CH₂]₄C(Cl)(CONH₂)₂ in Form weißer Krystalle, F. 134—135°. — Die Verb. soll als Süßstoff Verwendung finden; eine 0,005%ig. wss. Lsg. des Prod. entspricht einer 2%ig. Rohrzuckerlsg., die Süßkraft ist also etwa 400-mal so groß. (A. P. 1 713 822 vom 28/5. 1928, ausg. 21/5. 1929.) ALTP.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: Walter Schoeller und Herbert Schotte, Berlin), Darstellung von Estern substituierter Glykolmonoäther. Zu dem Ref. D. R. P. 446324; C. 1927. II. 864 ist folgendes nachzutragen: Durch Veresterung der Aminoglykolmonoäther werden z. T. wirksame Anästhetica erhalten. — Z. B. wird α-Oxy-β-methoxy-γ-diäthylaminopropan in Bzl.-Lsg. mit p-Nitro-

benzoylchlorid umgesetzt u. das entstandene Hydrochlorid der Verb. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Krystalle aus Bzl., F. 143—144°) mit SnCl_2 u. HCl unter 45° zur *Aminoverb.* reduziert, Öl, unl. in W. u. organ. Lösungsmm.; das in W. II. Hydrochlorid schm. bei 159°. — Geht man von der analogen β -*Äthoxyverb.* aus, so erhält man über das *p*-*Nitrobenzoylderiv.* (F. des Hydrochlorids 152°) das *Aminoderiv.*, dessen Hydrochlorid bei 152° schm. — α -*Oxy- β -methoxy- γ -piperidinopropan* geht in der gleichen Weise in das *Aminobenzoylderiv.* über, F. des Hydrochlorids 169—170°



(F. des Hydrochlorids des *Nitrobenzoylderiv.* 163 bis 164°). — α -*Oxy- β -methoxy- γ -trimethylammoniumjodid* (I) geht durch Einw. von CH_3COCl oder durch Eg.-Anhydrid in Pyridinlsg. in das in W., A. u. verd. Säuren ll. *Acetylderiv.* über, F. 161—162°. — Durch mehrtägiges Stehen einer Mischung von I u. *Metaphosphorsäureäthylester* bei gewöhnlicher Temp. entsteht die Verb. nebenst. Zus.; bräunlicher Sirup, ll. in W., dessen wss. Lsg. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ein amorphes wl. Ba-Salz liefert. — Der durch Einw. von ClSO_3H auf I erhaltliche *saur*e *Schwefelsäureester* bildet in W. ll. Salze. (A. P. 1 711 696 vom 18/3. 1925, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 25/3. 1924.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von o-Cyanarylthioglykolsäuren.* In *o*-Aminoarylrhodaniden, die in *p*-Stellung zur NH_2 -Gruppe substituiert sind, wird die NH_2 -Gruppe durch die CN -Gruppe ersetzt u. darauf die SCN -Gruppe in die $\text{SH}_2\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe übergeführt oder die Rkk. werden in der umgekehrten Reihenfolge vorgenommen. — Z. B. werden 64 Teile *1-Methyl-2-amino-3-rhodan-5-chlorbenzol* (vgl. E. P. 303813; C. 1929. I. 2698) in HCl gel. u. diazotiert. Nach dem Filtrieren läßt man bei 50—60° in 1000 Teile CuCN -Lsg. (hergestellt aus 84 Teilen CuSO_4 u. 50 Teilen NaCN) einlaufen, neutralisiert mit NaOH , kühlt, filtriert u. wäscht das *1-Methyl-2-cyan-3-rhodan-5-chlorbenzol*, das nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 86° schm. 40 Teile dieser Verb. werden in eine Lsg. von 32 Teilen Na_2S u. 8 Teilen S (oder von 150 Teilen 16%_{ig}. NaOH u. 20 Teilen NaHSO_3 oder Zn -Staub) in 200 bis 300 Teilen A. eingetragen. Man kocht kurze Zeit, dest. den A. ab, salzt aus, säuert an, dest. mit W.-Dampf u. erhält nach dem Umkrystallisieren aus W. das *1-Methyl-2-cyan-3-mercapto-5-chlorbenzol*, F. 86°, ll. in A. u. Eg. 42 Teile dieser Verb. werden in 400 Teilen einer 2,5%_{ig}. NaOH gel. u. bei 30—60° mit einer alkal. Lsg. von 20 Teilen *Monochloressigsäure* kondensiert. Beim Ansäuern erhält man *1-Methyl-2-cyan-5-chlorbenzol-3-thioglykolsäure*, F. 116°. Eine Isolierung der Zwischenprodd. ist nicht erforderlich. — In gleicher Weise wird aus *1-Amino-2-rhodan-4-äthoxybenzol* zunächst *1-Cyan-2-rhodan-4-äthoxybenzol*, F. 112—115°, aus diesem *1-Cyan-2-mercapto-4-äthoxybenzol* u. aus diesem *1-Cyan-4-äthoxybenzol-2-thioglykolsäure* erhalten. — Aus *1-Rhodan-2-aminonaphthalin* erhält man *1-Rhodan-2-cyannaphthalin*, F. 135—136°, daraus *1-Mercapto-2-cyannaphthalin* u. daraus *2-Cyannaphthalin-1-thioglykolsäure*, F. 137—138°. — Bei Abänderung der Reihenfolge der Rkk. lassen sich als Zwischenprodd. *1-Methyl-2-amino-3-mercapto-5-chlorbenzol* u. *1-Methyl-2-amino-5-chlorbenzol-3-thioglykolsäure*; *1-Amino-2-mercapto-4-äthoxybenzol* u. *1-Amino-4-äthoxybenzol-2-thioglykolsäure* sowie *1-Mercapto-2-aminonaphthalin* u. *2-Aminonaphthalin-1-thioglykolsäure* darstellen. — Die Verb. dienen als Zwischenprodd. zur Herst. von *Farbstoffen der Thioindigoreihe*. (E. PP. 306 575 vom 18/11. 1927, ausg. 21/3. 1929; 306 607 vom 18/11. 1927, ausg. 21/3. 1929. F. P. 650 955 vom 16/3. 1928, ausg. 13/2. 1929. D. Priorr. 17., 24. u. 26/3. 1927.)

NOUVEL.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Erwin Hoffa, Höchst a. M., Jens Müller, Hanau a. M., und Fritz Müller, Höchst a. M., *Herstellung von 1-Methyl-5-chlor-2-carboxamid-3-thioglykolsäure.* *1-Methyl-2-cyan-5-chlorbenzol-3-thioglykolsäure* wird mit Säuren verseift. — Z. B. werden 10 Teile *1-Methyl-2-cyan-5-chlorbenzol-3-thioglykolsäure* (vgl. vorst. Ref.) in 180 Teile h. 90%_{ig}. H_2SO_4 eingetragen u. 1 Stde. bei 90° belassen (oder in 200 Teilen konz. H_2SO_4 mehrere Tage bei 15° stehen gelassen). Nach dem Abkühlen gießt man in W. Die nach einigen Stdn. ausgefallene *1-Methyl-5-chlorbenzol-2-carboxamid-3-thioglykolsäure* schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 173—174° u. ist ll. in organ. Lösungsmm. u. in h. W. Beim Behandeln mit Alkalien in der Wärme geht sie in *6-Chlor-4-methyl-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure* u. *6-Chlor-4-methyl-3-oxythionaphthen* über. — Die Verb. dienen zur Herst. von *6,6'-Dichlor-4,4'-dimethylthioindigo*. (A. P. 1 703 146 vom 1/8. 1927, ausg. 26/2. 1929. D. Priorr. 17., 24. u. 26/3. 1927.)



Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung eines Kondensationsprodukts aus m-Kresol und Aceton*. m-Kresol u. Aceton werden mit Hilfe von gasförmiger HCl, gegebenenfalls in Ggw. von wasserentziehenden Mitteln u. Katalysatoren, bei niedriger Temp. kondensiert. — Z. B. werden 1 Mol. *Aceton* u. 2 Moll. *m-Kresol* oder ein Überschuß des letzteren mit gasförmiger HCl gesätt., wobei jede Temp.-Erhöhung durch Kühlung vermieden wird. Nach 6—8 Stdn. wäscht man das entstandene *2-Dioxy-4-dimethyldiphenyldimethylmethan*, das nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 131—132° schm. Sein *Diacylderiv.* hat nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. A. den F. 84—85°. — Als wasserentziehende Mittel können MgSO₄ oder Säureanhydride, als Katalysatoren POCl₃ oder AlCl₃ benutzt werden. Eine Steigerung der Ausbeute erhält man durch Kühlung bis auf —10° u. dadurch, daß man die Komponenten für sich mit HCl sättigt u. dann zusammen gibt. (E. P. 308 741 vom 28/10. 1927, ausg. 25/4. 1929. Zus. zu E. P. 273 684; C. 1929. I. 2821. F. P. 645 271 vom 8/11. 1927, ausg. 23/10. 1928. D. Priorr. 14/7., 1/8. u. 10/10. 1927.) NOUVEL.

Newport Co., Delaware, übert. von: **Ivan Gubelmann, Henry J. Weiland und Otto Stallmann**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von 2-[2',4'-Dichlorbenzoyl]-benzoesäure*. (Vgl. C. 1928. II. 1821). *1,3-Dichlorbenzol* u. *Phthalsäureanhydrid* werden bis zur völligen Lsg. erhitzt u. bei 40—50° AlCl₃ innerhalb 30 Min. eingetragen, worauf man bis zur Beendigung der HCl-Entw. auf 100—105° erwärmt. — Das Prod., das in fast theoret. Ausbeute erhalten wird, schm. bei 100—101°, Krystalle aus h. W. (A. P. 1 711 144 vom 26/3. 1927, ausg. 30/4. 1929.) ALTPETER.

Newport Co., Delaware, übert. von: **Ivan Gubelmann, Henry J. Weiland und Otto Stallmann**, South Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Herstellung von 2-[3'-Nitro-4',6'-dichlorbenzoyl]-benzoesäure*. *2-[2',4'-Dichlorbenzoyl]-benzoesäure* (vgl. A. P. 1 711 144; vorst. Ref.) wird in konz. H₂SO₄ gel. u. bei 10° Nitriersäure (17% HNO₃ + 87% H₂SO₄) zugegeben. Hierauf wird 1 Stde. gerührt u. die M. auf Eis gegossen. Das Prod. schm. bei 174°, l. in h. W., unl. in k. W., ll. in Eg., h. A., unl. in Bzl., Chlf., l. in Alkalien. — Durch Red. mit Fe-Pulver u. CH₃COOH bei 90—95° geht die Nitroverb. in die *3'-Amino-verb.* über, ll. in A., Eg., verd. NaOH, unl. in k. Bzl., Chlf., Krystalle aus h. W., F. 164°. (A. PP. 1 711 145, 1 711 146 vom 26/3. 1927, ausg. 30/4. 1929.) ALTPETER.

Newport Co., Carrollville, Wisconsin, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, Illinois, V. St. A., *Herstellung von 2-[2',4'-Dihalogen-5'-methylbenzoyl]-benzoesäure*. *2,4-Dichlor-1-methylbenzol*, *Phthalsäureanhydrid* u. AlCl₃ werden zusammen 8 Stdn. erhitzt, die Rk.-M. mit HCl versetzt u. das überschüssige Ausgangsmaterial mit Dampf abdest. Die aus Toluol umkrystallisierte *2-[2',4'-Dichlor-5'-methylbenzoyl]-benzoesäure*, weiße Krystalle, schm. bei 140°. — In gleicher Weise wird die *2',4'-Dibromverb.* erhalten. (A. P. 1 711 164 vom 28/3. 1927, ausg. 30/4. 1929.) ALTPETER.

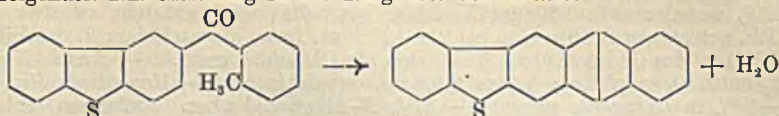
Newport Co., Delaware, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, Illinois, V. St. A., *Herstellung von 1-Methyl-2,4-dihalogenanthrachinon*. Durch Einw. von konz. H₂SO₄ u. H₃BO₃ auf die nach A. P. 1 711 164; vorst. Ref. erhältlichen *2-[2',4'-Dihalogen-5'-methylbenzoyl]-benzoesäuren* bei 100° während 2 Stdn. erfolgt Ringschluß zu den entsprechenden Anthrachinonderivv. — *1-Methyl-2,4-dichloranthrachinon*, gelbe Krystalle, aus Chlf., F. 155°. (A. P. 1 711 165 vom 25/4. 1927, ausg. 30/4. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von substituierten aromatischen Sulfonsäuren*. Zu den Ref. nach D. R. P. 449 113, 449 114, E. P. 268 375; C. 1927. II. 2117 u. D. R. P. 459 045; C. 1928. I. 2992 ist folgendes nachzutragen: Bei der Kondensation der KW-stoffe mit Alkoholen können auch P-Verbb., wie H₃PO₄, PCl₅, POCl₃ verwendet werden. — Z. B. läßt man zu einer Mischung von *Naphthalin*, A. u. H₃PO₄ (D. 1,7) bei 60—70° 20%ig. Oleum zufließen, erhitzt hierauf auf 140° etwa 2—3 Stdn., bis eine Probe in W. l. ist. — Die Prodd. sind auch zur *Fettspaltung* nach TITCHCELL verwendbar. (Holl. P. 19 676 vom 28/5. 1926, ausg. 15/4. 1929. D. Priorr. 2/6., 17/9. 1925 u. 7/4. 1926.) ALTPETER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von **Wilhelm Eckert**, Höchst a. M., *Herstellung von 6-Aminoacenaphthen-5-carbonsäure*. Zu dem Ref. nach E. P. 274 902; C. 1929. I. 2237 ist nachzutragen, daß die Red. der *6-Nitroverb.* auch mittels NH₃ u. Zn-Staub oder HCl u. SnCl₂ gelingt. (A. P. 1 697 111 vom 5/7. 1927, ausg. 1/1. 1929. D. Prior. 24/7. 1926.) ALTPETER.

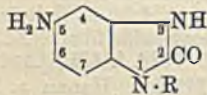
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von cyclischen Kohlenwasserstoffen*. Zu dem Ref. nach E. P. 251 270; C. 1928. II. 1821 ist folgendes nachzutragen: Durch Überleiten von *2-Methylnaphthenon* (dargestellt durch Einw. von *Naphthalin-1-carbonsäurechlorid* auf *2-Methylnaphthalin*) über akt. Kohle unter

vermindertem Druck bei 400° entsteht mit 50% Ausbeute *Dinaphthantracen*, Krystalle aus Bzl., F. 250°, F. des Pikrats 210°. — In gleicher Weise wird das aus *1-Methylbenzol-2-carbonsäurechlorid* u. *Diphenylsulfid* bei Ggw. von AlCl₃ erhaltliche Prod. gemäß der folgenden Rk.-Gleichung in die Ringverb. verwandelt:



Das Prod., Krystalle aus Eg., F. 249—250°, ist in konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe l. — 4-(*p*-Chlorbenzoyl)-1,3-dimethylbenzol geht, im Vakuum bei 400° mit einer Geschwindigkeit von 80—100 g/Stde. über hochporöse Kohle geleitet, in ein neben unverändertem Ausgangsstoff *2-Methylantracen* u. *2-Chlor-7-methylantracen* enthaltendes Gemisch über. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird die *2-Chlorverb.* abgetrennt, F. 270°. (F. P. 614 959 vom 22/4. 1926, ausg. 27/12. 1926. D. Priorr. 24/4., 22/6. u. 15/9. 1925.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Benzimidazolnarsinsäuren*. Die nach D. R. P. 446 545; C. 1927. II. 1080 erhaltlichen Prodd.



lassen sich auch durch Diazotierung u. nachfolgende Umsetzung mit Na-Arsenit aus Aminobenzimidazolonen nebenst. Zus. darstellen. — Z. B. wird *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* mit *Äthylamin* in *1-Äthylamino-2,4-dinitrobenzol* (Krystalle aus A., F. 119°) verwandelt, dieses mit (NH₄)₂S in die *2-Aminoverb.* (Krystalle aus Toluol, F. 138—140°) übergeführt, welche mit COCl₂ das *1-Nitrobenz-(N-äthyl)-imidazol* (F. 187°) liefert. Dieses geht durch Red. in die *Aminoverb.* (Krystalle aus Eg., F. 256°, Zers.) über. Durch Einw. von Na₂AsO₃ auf die *Diazoverb.* bei Ggw. von wenig ammoniakal. Cu-Lsg. in alkal. Lsg. u. nachfolgendes Ansäuern mit HCl wird die gebildete *1-Äthyl-2-oxobenzimidazol-2,3-dihydrid-5-arsinsäure* ausgefällt. — In gleicher Weise lassen sich die *1-Methyl-*, *1-Propyl-* u. *1-Allylverb.* darstellen. (E. P. 281 703 vom 2/12. 1927, ausg. 1/2. 1928. Zus. zu E. P. 256 243; C. 1927. II. 1898.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Leo Schlecht und Hans Rötger, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus Acetylen und Ammoniak bei erhöhter Temp.*, 1. dad. gek., daß Katalysatoren verwendet werden, die aus mehreren unter den Rk.-Bedingungen nicht reduzierbaren Verb., vorzugsweise Oxyden, jedoch nicht nur aus hydrat. Silicaten bestehen. — 2. dad. gek., daß die Kontakte in hochporöser akt. Form oder auf zweckmäßig hochporöse akt. Träger aufgebracht verwendet werden. — Bei Verwendung von solchen Oxyden, die weder durch C₂H₂ noch durch den während der Rk. freiwerdenden H₂ reduziert werden, läßt sich die Ausbeute erheblich steigern. Bei niedrigerer Temp. entstehen etwa gleiche Teile niedrigsd. aliph. u. höhersd. arom. Verb., bei höherer Temp. vorwiegend aliph. Verb. — Z. B. wird ein Gemisch von C₂H₂ bei 350° über einen aus ThO₂ u. ZrO₂ bestehenden Katalysator geleitet, wobei als Kondensat eine etwa aus gleichen Teilen *Acetonitril* u. *Pyridinbasen* zusammengesetzte Fl., D. 0,87, erhalten wird, die bei der Dest. nur etwa 4% Teer hinterläßt. — Wird ein Gemisch aus 4 Teilen C₂H₂ u. 3 Teilen NH₃ bei 450° über einen aus akt. Kieselsäure u. Zn(NO₃)₂ sowie Th(NO₃)₄ bei 500° dargestellten Katalysator geleitet, so besteht das Kondensat aus etwa 75% *Acetonitril*. — Ein Gemisch von 83% H₂, 3,5% CH₄, 3,5% N₂ u. 10% C₂H₂ wird nach Zusatz von NH₃ bei 350° mit einer Geschwindigkeit von 100 Liter je Stde. u. je Liter Kontaktmasse über SiO₂-ZnO-ThO₂ geleitet, wobei vollständige Umwandlung des C₂H₂ zu fl. Prodd. eintritt. Das Restgas läßt sich gegebenenfalls zur NH₃-Synthese verwenden. — Die Kondensation ist auch unter erhöhtem Druck durchführbar. (D. R. P. 477 049 Kl. 12o vom 9/8. 1927, ausg. 5/6. 1929.) ALTPETER.

Technical Research Works Ltd., übert. von: Ernest Joseph Lush, London, England, *Hydrierung von Pyridin und dessen Homologen*, dad. gek., daß diese bei etwa 180° unter einem Druck von 300 Pfund je Quadratzoll in fl. Zustand über einen *Ni*-Katalysator geleitet werden. Hierbei entsteht in 80%ig. Ausbeute *Piperidin* neben etwa 10% einer wahrscheinlich aus *Tetrahydropyridin* bestehenden Fl. vom Kp. 93—95°, welche bei erneuter Hydrierung in *Piperidin* übergeht. (E. P. 309 300 vom 31/3. 1928, ausg. 2/5. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von organischen Basen*. Zu dem Ref. nach E. P. 283 163; C. 1929. I. 1509 ist folgendes nachzutragen: Durch Überleiten eines Gemisches von *Anilin* u. C₂H₂ über einen durch Tränken von Bimstein mit ZnCl₂ u. nachheriges Erhitzen auf Rotglut erhaltenen Katalysator bei 300—320°, wobei zweckmäßig im Kreislauf gearbeitet wird, entsteht zu etwa 52% des in Rk. getretenen Anilins eine bei 244—248° sd. Base, die nach dem F. des Pikrats (192—193°) u. des Jodmethylats (195°) sich als *Chinaldin* erweist. — Aus *m-Xylidin* u. C₂H₂ entsteht in gleicher Weise *2,6,8-Trimethylchinolin*. — *Monoäthylanilin* geht zu 35—40% in *Chinaldin* neben 10—15% *N-Äthylindol* über. Außerdem entsteht eine wahrscheinlich aus *N-Äthyl-dihydrochinaldin* bestehende Base, F. des Pikrats 152°. — *o-Chloranilin* liefert mit 40% Ausbeute *2-Methyl-8-chlorchinolin*. (F. P. 646 711 vom 4/1. 1928, ausg. 15/11. 1928. D. Prior. 5/1. u. 2/9. 1927.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Schlemann**, Vohwinkel, **Fritz Schönhöfer** und **August Wingler**, Elberfeld), *Darstellung von 6-Alkoxy-8-aminochinolin*, dad. gek., daß 6-Alkoxychinolin-8-carbonsäurealkylester der CURTIUSSchen Rk. unterworfen werden. — Z. B. wird *6-Methoxychinolin-8-carbonsäuremethylester* (F. 77—79°, Kp., 163—165°) unter Rückfluß 3 Stdn. in A. mit *Hydrazinhydrat* gekocht. Das hierbei entstandene *Hydrazid* (F. 178—179°) geht durch Einw. von NaNO₂ in verd. HCl-Lsg. unter Eiskühlung in das *Azid* über, welches beim Eindampfen der alkoh. Lsg. unter N-Entw. das *Urethan* vom F. 76—77° liefert. Letzteres geht durch Erhitzen mit Ca(OH)₂ in *6-Methoxy-8-aminochinolin* über. (E. P. 310 559 vom 27/1. 1928, ausg. 23/5. 1929. Zus. zu E. P. 267457; C. 1928. I. 415.) ALTP.

Grasselli Dyestuffs Co., New York, übert. von: **Jens Müller**, Hanau a. M. und **Max Schubert**, Fechenheim, *Darstellung von 1,8-Naphthoxyphenikhiophen* durch Erhitzen von *Naphthalin-1-thiolykolsäure-8-carbonsäure* (I) oder deren Deriv. bei Ggw. von W. im geschlossenen Apparat auf 150—200°. Hierbei tritt unter Abspaltung von W. u. CO₂ die Bldg. der Verb. nebenst. Zus. ein; Krystalle aus Lg., F. 84—85°. — In gleicher Weise wird die durch Einw. von Br in Eg. erhaltene *Monobromverb.* von I (F. 230°) in die entsprechende Ringverb. verwandelt; grüne Nadeln aus A., F. 130°, l. in konz. H₂SO₄ mit purpuroter Färbung, ll. in Chlf., Eg., weniger l. in Bzn., mit A. (A. P. 1 709 277 vom 5/10. 1927, ausg. 16/4. 1929. D. Prior. 12/10. 1926.) Altpeter.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines Derivates der Isopropylallylbarbitursäure*. (D. R. P. 471 655 Kl. 12p vom 1/11. 1921, ausg. 15/2. 1929. Schwz. Prior. 5/9. 1921. — C. 1923. II. 692 [Schwz. P. 97751].) ALTP.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines Derivates der Isopropylallylbarbitursäure* (I). Zu dem Ref. nach E. P. 237590; C. 1926. I. 238 ist folgendes nachzutragen: Die Herst. der Doppelverb. aus I u. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* gelingt auch durch Auflösen der Komponenten in etwa 30—40° w. W.; beim Abkühlen kristallisiert die Doppelverb. zum Teil aus. Die Mutterlauge wird zu neuen Ansätzen verwendet. (D. R. P. 474 664 Kl. 12p vom 7/12. 1924, ausg. 6/4. 1929. Schwz. Prior. 23/7. 1924. Zus. zu D. R. P. 471 655; vorst. Ref.) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Wilhelm Ostwald, *Zur Normung der Farben*. In dem OSTWALDschen System liegt eine wissenschaftlich begründete u. prakt. erprobte Lsg. des Problems der *Farbnormung* vor. Vf. fordert die Prüfung durch einen Ausschuß von Wissenschaftlern u. einen Normenausschuß der deutschen Industrie, sowie Übernahme u. evtl. Weiterentw. durch eine wissenschaftlich anerkannte öffentliche Stelle. (Ztschr. angew. Chem. 42. 437—38. 4/5. Großbothen.) KRÜGER.

W. Minajew, P. Fomin und G. Jakimow, *Über die Haltbarkeit, Bleichkraft und Zersetzungsprodukte der Natriumhypochloritlösungen*. Zweck der Unters. war Ermittlung einer Arbeitsmethode, die am vorteilhaftesten Hypochloritstammisgg. für Bleichereizwecke herzustellen erlaubt, ferner von Eigg. u. Haltbarkeit solcher Lsgg. Laugen von 0—25° Bé wurden mit Cl-Mengen gesätt., die 93—105% der stöchiometr. Menge entsprechen; Vermehrung des Vol., keine nennenswerte Änderung von D. Optimale Konz. der Lauge 13° Bé. Es werden 95—98% von nach BUNSEN bestimmtem akt. Cl entwickelt. Am haltbarsten sind Lsgg., die aus 9°/ig. u. aus 13°/ig. Laugen

gewonnen wurden. Jeder Cl-Überschuß führt zu Zers. des Hypochlorits, die besonders am Licht u. in neutralen Lsgg. stattfinden. Doch geben neutrale Lsgg. die stärksten Bleicheffekte. Allgemein sind die Einwirkungszeiten von Hypochloritlsgg. viel kürzer als die von Chlorkalk bis zum gleichen Effekt. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 72—74. 125—26. März. Iwanowo Wosnensensk, Polytechn. Institut.)

H. HELLER.

O. Stein, *Das Färben von zimmerschwerter Seide*. Sn-erschwert Seide färbt sich beim Kochen mit Alizarinorange klar orange, nicht erschwert matt rosa. Zum Färben werden die neutral ziehenden Säurefarbstoffe empfohlen. Sie färben nicht immer egal, wenn die Erschwerung ungleichmäßig auf der Faser verteilt ist. In solchem Falle wird empfohlen, im w. Seifenammoniakbade abzuziehen u. mit bas. Farbstoff neu zu färben. Für lichtechtere Färbungen färbt man mit neutral ziehenden Säurefarbstoffen vor u. überfärbt mit bas. Farbstoffen. Appretiert wird mit Dextrin oder Gelatine. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 418. 28/4.)

SÜVERN.

J. A. Reavell, *Zur Herstellung von Eisenoxyd. Eine Verfahrensprüfung nach dem „Neill-Prozeß“*, Die Mittel der Verbilligung. Der „Neill-Prozeß“ stellt Eisenoxyd aus schwefelsauren Beizfl. von Schwarzblechen her durch Dehydratisieren u. Calciniere bei Luftzutritt. Das Verf. ergibt die Möglichkeit der Wiedergewinnung der H₂SO₄ als SO₃; es hat durch kontinuierliche Arbeit einen hohen therm. Effekt bei geringerem Brennstoffverbrauch u. stellt gegenüber älteren Prozessen hinsichtlich erforderlicher Arbeit nur einen äußerst geringen Teil der Produktionskosten dar. (Farbe u. Lack 1929. 2—3. 2/1.)

KÖNIG.

—, *Leuchtfarben*. Allgemeiner Überblick über Zus. u. Wirksamkeit. (Chemické Listy 23. 59—60. 10/2.)

MAUTNER.

C. D. Mell, *Interessante Quellen von natürlichen Farbstoffen*. Es wird das Verk., die Gewinnung u. die Verwendung folgender Farbstoffe geschildert: ein Blauholzfarbstoff aus afrikan. *Camwood*, ein gelber Farbstoff aus dem *Jackbaum*, Tannin aus *Cascara de Lingue*, einer färbenden Substanz aus *Mimosa mellii* u. von Carotin aus den Blättern von *Trombeta*. (Textile Colorist 51. 257—62. April.)

BRAUNS.

M. J. Schoen und **J. Rinse**, *Die Unterscheidung von Farbpigmenten im ultravioletten Licht*. Die Unters. einer großen Menge verschiedenster Pigmente ergab, daß man mit der Auswertung des Ergebnisses sehr vorsichtig sein muß. Verschiedene Proben Lithopone zeigten fast gleiches Verh. Die Lichtechtheit kann nicht aus der Fluoreszenzfarbe hergeleitet werden. Unterscheidung von reinem u. PbO-haltigem ZnO ist nicht möglich. Natürliches u. gefälltes CaCO₃ verhalten sich verschieden. Ti-Pigmente mit Ausnahme eines ZnO-haltigen fielen durch die leuchtend violette Farbe auf. Auch imitierte Mennige u. organ. Farben waren zu erkennen. (Chem. Weekbl. 26. 321—22. 8/6. Zaandam, Lab. N. V. PIETER SCHOEN & Zoon.)

GD.

W. H. Droste und **Max Werner**, *Ein neues Schnellprüfverfahren für Farbanstriche*. Einwand gegen das Leitfähigkeitsverf. von RITTER (NETTMANN u. RITTER, C. 1929. II. 491, vgl. auch C. 1929. I. 1617), ferner gegen die Prüfung durch die LIESEGANGSchen Ringe. Die Unters. seien unter unwirklichen Versuchsbedingungen, nicht unter den sonst üblichen, der Natur entnommenen Beanspruchungskomponenten vorgenommen worden. Angabe des Weges zu einem Kurzprüfungsverf., das einen vollwertigen Ersatz der langen Naturwetterprüfung darbietet. (Farben-Ztg. 34. 2131—33. 8/6.)

KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Lösungen der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide zum Färben*. Man setzt den Lsgg. der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide durch Sulfonieren von *Wolffelt* erhaltliche *Sulfonsäuren* zu, die in alkal., neutralen oder sauren Medien Pseudolsgg. liefern. Den Lsgg. kann man noch Formaldehyd zusetzen. (E. P. 307 777 vom 13/12. 1927, ausg. 11/4. 1929.)

FRANZ.

Two-Tone Corp., New York, V. St. A., *Färben durchlässiger dünner Gewebe, insbesondere Seidengeewebe, mittels zerstäubter Farblotte*. (D. R. P. 475 826 Kl. 8a vom 6/2. 1929, ausg. 4/5. 1929. A. Prior. 14/2. 1924. — C. 1925. II. 618 [E. P. 229351].)

FRANZ.

Paul Missy, Krefeld, *Färben von Garnsträhnen, insbesondere mit Küpen-, Schwefel- oder Oxydationsfarben, durch Aufspritzen auf die Garnsträhne ohne Eintauchen*, dad. gek., daß die Farblotte auf die senkrecht frei hängenden beiden Teile oder Trume der Garnsträhne beidseitig u. an gleicher Stelle aufgespritzt wird, so daß unter Lockerung der einzelnen Garnfäden diese gut durchgefärbt werden u. sofort nach dem Farbauftrag ohne Platzwechsel die Oxydation u. gegebenenfalls auch das Waschen

der weiterhin umgezogenen Garnsträhne erfolgen kann. — Man erhält ein besser durchgefärbtes Garn, außerdem erzielt man Ersparnisse an Dampf, Farbstoff u. Arbeitskraft. (D. R. P. 476 659 Kl. 8a vom 14/9. 1924, ausg. 23/5. 1929.) FRANZ.

Adolf H. Junkers, Rheydt, Deutschland, *Farben von Garnrollen*. Das Garn wird auf ein durchlöcherteres Rohr aufgewickelt, dann werden seitlich zwei Scheiben aufgebracht, so daß die Farbflotte seitlich nicht entweichen kann. Die Farbflotte wird von innen nach außen durch die Garnrolle gepreßt. Um die äußere Seite gut durchzufärben, wird eine Walze gegen die Garnrolle gepreßt. (A. P. 1 701 780 vom 20/8. 1925, ausg. 12/2. 1929. D. Prior. 14/6. 1924.) FRANZ.

Röhm & Haas Co., übert. von: **Edward Leslie Helwig**, Bristol Township, Pennsylvania, *Abziehen von Färbungen*. Man verwendet ein Bad aus Zn-Hydrosulfit u. Na-Hydrosulfit in Ggw. eines l. Zn-Salzes u. Na-Salzes; man erhält dies Bad durch Vermischen einer Lsg. von Na-Hydrosulfit mit ZnSO₄. Man behandelt die Wolle mit der sd. Lsg.; man kann in schwach saurer Lsg. arbeiten. Das Verf. ist wirksamer als das Abziehen mit alkal. Hydrosulfitlsg., auch wird die Wolle nicht angegriffen. (A. P. 1 710 310 vom 27/1. 1928, ausg. 23/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Haller**, Wiesdorf), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 477 448 Kl. 22a vom 29/6. 1926, ausg. 7/6. 1929. — C. 1928. II. 1268 [A. P. 1671422].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinz Eichwede**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen*. (D. R. P. 477 451 Kl. 22a vom 24/12. 1925, ausg. 7/6. 1929. — C. 1927. I. 2362 [E. P. 263816].) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Als Komponenten verwendet man Verb. der Formel: (A·R₁)_x·R₂(B)_y; A = Nitrogruppe oder Red.-Stufen davon, wie Azoxy- oder Azogruppe oder Aminogruppe oder ihre Acylierungsprod., R = carbocycl. Ring, R₂ = heterocycl., mit R₁ durch eine C·C-Bindung verbundener Ring, x u. y = 1 oder 2 u. B = ein Halogenatom oder ein durch Ersatz des Halogenatoms mit R₂ durch N, O oder S verbundener Rest. Je nach der Wahl der Komponenten erhält man Farbstoffe für Wolle oder Baumwolle oder Beizenfarbstoffe. Die Ausgangsstoffe erhält man z. B. durch Kondensation von *Bz-Nitro-2-chlorbenzthiazol* mit *1,4-Phenylendiaminsulfonsäure* oder *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure*, von *7-Nitro-4-methyl-2-chlorchinolin* mit *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure*, von *7-Nitro-9-chlorphenanthridin* mit *1,4-Phenylendiaminsulfosäure*, von *6-Nitro-4-chlorchinazolin* mit *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure* u. Red. der Nitrogruppe zu Azoxyverb., von *2-(4'-Aminophenyl)-4-methyl-6-chlorpyrimidin*, erhältlich aus der entsprechenden Nitroverb., von *2-(4'-Nitrophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin* mit 1 Mol. *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure* u. 1 Mol. *Anilin* oder mit 2 Moll. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure*, von *2-(3'-Nitrophenyl)-6-chlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorid* mit 1 Mol. *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure* u. 1 Mol. *4-Methylthiophenol*, von *2,6-Dichlor-4-(3'-nitrophenyl)-pyrimidin* mit 1 Mol. *5-Amino-2-oxybenzoesäure* u. 1 Mol. *Anilin*, von *2-(4'-Nitrophenyl)-4-(3'-nitrophenyl)-6-chlorpyrimidin* mit *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure* oder *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure*, von *6-Nitro-4-chlorchinazolin* mit *1-(3'-Aminophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, von *6-Nitro-4-chlorchinazolin* u. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure* u. Red., von *6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin* mit 2 Moll. *5-Amino-2-oxybenzoesäure* oder 2 Moll. *1,4-Phenylendiaminsulfonsäure*, von *6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin* mit 2 Moll. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* u. Red., von *7-Nitro-2,3-dichlorchinazolin* mit 2 Moll. *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure*, Red., Kondensation mit *3-Nitrobenzoylchlorid* u. abermalige Red., von *7-Amino-2-chlor-3-methoxychinazolin*, erhältlich aus der entsprechenden Nitroverb., oder *7-Nitro-2,3-dichlorchinazolin* mit 1 Mol. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* u. 1 Mol. *Anilin*, von *2,4-Di-(3'-nitrophenyl)-6-chlor-1,3,5-triazin* mit *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure*, *2-Nitro-9-chloracridin* mit dem Azofarbstoff aus *2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure* u. *3-Toluidin*, von *6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin* mit dem Azofarbstoff aus *4-Aminotoluol-3-sulfonsäure* u. 1 Mol. *Acetacetyl-4-aminoanilid* u. 1 Mol. *5-Sulfo-3-aminobenzoensäure*, von *6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin* mit 1 Mol. *4'-Amino-4-oxyazobenzol-3-carbonsäure* u. 1 Mol. *Dimethylamin* — Zur Herst der Azofarbstoffe vereinigt man die Diazoverb von *6-Chlor-4-methyl-2-(4'-aminophenyl)-pyrimidin* mit *1-(2'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*, von *Bz-Amino-3-methoxy-2-chlorchinazolin* mit *1-(2'-Chlor-5-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*, von dem reduzierten Kondensationsprod aus *6-Nitro-4-chlorchinazolin* u. *2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure* mit *Acetoacetyl-2-anisididmonosulfonsäure*, beim Entwickeln auf der Faser mit *4-Nitrodiazobenzol* erhält man

orangerote Färbungen Der Azofarbstoff aus diazotierter Anilin-2,5-disulfonsäure → 1-Aminonaphthalin → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-7-sulfonsäure wird diazotiert u. mit dem reduzierten Kondensationsprod aus 2-Chlor-4,6-di-(3'-nitrophenyl)-1,3,5-triazin gekuppelt; nach dem Tetrazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhält man grüne Färbungen Die gleichen Farbstoffe kann man auch aus den unreduzierten Kondensationsprodd erhalten, indem man die Nitrogruppe nachher reduziert Der Azofarbstoff aus Anilin-2,5-disulfonsäure → 1-Naphthylamin → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure wird mit dem reduzierten Kondensationsprod aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure gekuppelt, der Farbstoff wird auf der Faser diazotiert u. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Acetessigaryliden, Indandion oder Sulfazon entwickelt Man vereinigt diazotierte Di-(2,3'-methyl)-4'-aminoazobenzol-4-sulfonsäure mit dem Kondensationsprod aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, der erhaltene Farbstoff wird auf der Faser diazotiert u. mit β-Naphthol entwickelt Einen nachchromierbaren o-Oxyazofarbstoff erhält man durch Kuppeln von diazotiertem 4,6-Dinitro-2-aminophenol mit dem Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure. Der sekundäre Disazofarbstoff aus diazotierter 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure → 3-Amino-4-kresoläthyläther → Kondensationsprod. aus 2,4-Di-(3'-nitrophenyl)-6-chlor-1,3,5-triazin u. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. diazotierter 4-Aminoacetanilid-3-sulfosäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → Kondensationsprod. aus 2-(4'-Nitrophenyl)-4-(3'-nitrophenyl)-6-chlorpyrimidin u. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure liefern gleichmäßige Färbungen auf Viscoseseide. Das Kondensationsprod. aus 2-Chlor-4,6-di-(3'-nitrophenyl)-triazin-1,3,5 u. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure wird reduziert auf der Faser tetrazotiert u. mit β-Naphthol, Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure oder 4-Oxynaphthylarylketonen entwickelt. Das Kondensationsprod. aus 2-Chlor-4,6-di-(3'-nitrophenyl)-1,3,5-triazin u. 1,4-Phenylendiaminsulfonsäure wird reduziert, die Triaminoverb. diacetyliert, diazotiert u. mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure oder 2-Methylaminonaphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt. Der Trisazofarbstoff aus dem reduzierten Kondensationsprod. aus 2,4-Dichlorchinazolin u. 2 Moll. 5-Amino-2-oxybenzoesäure → 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure → 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure → 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure liefert auf Baumwolle beim Nachkupfern reinblaue Töne. Der Trisazofarbstoff aus dem reduzierten Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 3-Amino-2-oxybenzoesäure → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure → 1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure → Kondensationsprod. aus 2,4-Dichlorchinazolin, 1 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure u. 1 Mol. 5-Amino-2-oxybenzoesäure gibt beim Nachkupfern blaue Färbungen. Der Monoazofarbstoff aus dem Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin, 1 Mol. 1,4-Phenylendiaminsulfosäure u. 1 Mol. 5-Amino-2-oxybenzoesäure → 2-Methylaminonaphthalin-6-carbonsäure wird zum Aminoazofarbstoff reduziert u. mit Phosgen behandelt. Trisazofarbstoffe erhält man aus dem Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin u. 2 Moll. 1,4-Phenylendiaminsulfonsäure durch Reduzieren, Hexazotieren u. Kuppeln mit 3 Moll. 1,3-Phenylendiamin; die Färbungen werden nach dem Behandeln mit p-Nitrodiazobenzol schwarzbraun. Der Farbstoff aus diazotierter 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 3-Amino-4-kresolmethyläther wird diazotiert u. mit dem reduzierten Kondensationsprod. aus 2-(4'-Nitrophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin mit 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. Anilin gekuppelt. Kuppelt man den diazotierten Aminodisazofarbstoff mit 1-(2'-Carboxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, so erhält man grüne Trisazofarbstoffe. Das reduzierte Kondensationsprod. aus 2-(4'-Nitrophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin u. 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. Anilin wird diazotiert u. mit 1-(2'-Sulfofenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, Acetessig-o-anisididsulfonsäure oder Methylketolsulfonsäure vereinigt u. der erhaltene Farbstoff mit dem diazotierten Farbstoff aus diazotierter O-Acetyl-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 3-Amino-4-kresoläther oder 1-Naphthylamin gekuppelt. Der Trisazofarbstoff aus 3-Amino-2-oxybenzoesäure → 1-Naphthylamin → reduziertes Kondensationsprod. aus 2-(4'-Nitrophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin u. 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. Anilin → 1-(5'-Carboxy-4'-oxy-3'-sulfofenyl)-3-methyl-5-pyrazolon gibt beim Nachkupfern grüne Färbungen. Das reduzierte Kondensationsprod. aus 2-(4'-Nitrophenyl)-4,6-dichlorpyrimidin u. 2 Moll. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure wird mit 2 Moll. 3-Diazophenylloxaminsäure gekuppelt, das verseifte Prod. wird auf der Faser hexazotiert u. mit β-Naphthol oder 2,3-Oxynaphthoe-

säurearyliden entwickelt. Der Farbstoff aus diazotierter 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,8-disulfonsäure oder seiner O-Acetylverb. → 3-Amino-4-kresolmethyldäther → reduziertes Kondensationsprod. aus 2-(3'-Nitrophenyl)-6-chlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorid u. 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. 4-Methylthiophenol gibt nach dem Entwickeln mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon blaue Färbungen. Der Trisazofarbstoff aus 3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → reduziertes Kondensationsprod. aus 2-(3'-Nitrophenyl)-6-chlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorid u. 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. 4-Methylthiophenol → 1-(3'-Carboxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon färbt direkt grün. Der Monoazofarbstoff aus dem verseiften Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2-chlorbenzthiazol u. 4-Oxalylamino-1-aminobenzol-3-sulfonsäure → Salicylsäure wird reduziert diazotiert u. mit 1-(4'-Oxy-3'-carboxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon gekuppelt, ergibt beim Behandeln mit Kupfersalzen gelbe Färbungen. Einen gelb-roten Farbstoff erhält man, wenn man den Monoazofarbstoff aus dem reduzierten Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2-chlorbenzthiazol u. 1 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure → 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure mit 4-Nitrodiazobenzol entwickelt. Das reduzierte Kondensationsprod. aus 2-Nitro-9-chloracridin u. dem Monoazofarbstoff 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure u. 3-Toluidin wird diazotiert u. mit dem reduzierten Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-1,7-disulfonsäure gekuppelt, nach dem Entwickeln mit β-Naphthol erhält man ein rötliches Orange. Das reduzierte Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin u. 1 Mol. 4'-Amino-4-oxyazobenzol-3-carbonsäure u. 1 Mol. Dimethylamin wird diazotiert u. mit 1-(5'-Carboxy-4'-oxy-3'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon gekuppelt. Das reduzierte Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. dem Monoazofarbstoff aus 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure → 1,4-Dimethyl-3-aminobenzol wird diazotiert, mit 1-(3'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon entwickelt. Man vereinigt diazotiertes Anilin mit dem Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. darauffolgende Red. zur Azoxyverb. Der Monoazofarbstoff aus Pseudocumidin → Kondensationsprod. aus 7-Nitro-2,3-dichlorchinoxalin u. 1 Mol. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure u. 1 Mol. Anilin wird reduziert u. auf der Faser mit β-Naphthol entwickelt, man erhält ein gelbstichiges Rot. Der Disazofarbstoff aus diazotierter 4,5-Dichlor-1-aminobenzol-2-sulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → reduziertes Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 1 Mol. N-(4'-Aminobenzoyl)-1-amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gibt nach dem Entw. mit 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon ein gelbstichiges Grün. Einen mehr gelbstichig grünen Farbstoff erhält man, wenn man den Disazofarbstoff aus 4-Amino-1-methylbenzol-3-sulfonsäure → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → reduziertes Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. dem reduzierten Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure diazotiert u. mit 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon entwickelt. Der diazotierte Azofarbstoff aus 4,5-Dichloranilin-2-sulfonsäure → reduziertes Kondensationsprod. aus 6-Nitro-4-chlorchinazolin u. 1-(3'-Aminophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure wird mit dem diazotierten Azofarbstoff aus 5-Nitro-2-aminoanisol u. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in saurer Lsg. zu einem Trisazofarbstoff vereinigt. Einen gelben Tetrakisazofarbstoff erhält man durch Behandeln des reduzierten Kondensationsprod. aus 2,4-Dichlor-6-nitrochinazolin u. 2 Moll. 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure mit Phosgen, der Farbstoff kann nachgekupfert werden. Einen gelbgrünen Trisazofarbstoff erhält man, wenn man das reduzierte Kondensationsprod. aus 6-Nitro-2,4-dichlorchinazolin, 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure u. 1 Mol. 2,6-Dichlor-4-amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure mit dem diazotierten Azofarbstoff aus diazotierter 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure → 3-Amino-4-cresoläthyläther vereinigt u. die freie Aminogruppe acetyliert oder benzoiliert. (E. P. 305 487 vom 4/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 3/2. 1928.)

FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Henry Jordan, Wilmington, Delaware, Herstellung von blauen Tetrakisazofarbstoffen für Baumwolle. Man vereinigt die Diazoverb. eines Monoacidyl-1,4-arylendiamins mit einem weiterdiazotierbaren, keine Hydroxylgruppen enthaltenden arom. Amin, diazotiert die erhaltene Aminoazoverb., vereinigt 2 Moll. hiervon mit 1 Mol. 2-Dinaphthylamin-5,5'-dioxy-7,7'-disulfonsäure u. verseift das erhaltene Prod. Die Farbstoffe färben Baumwolle in rotstichig bis grünstichig blauen Tönen, die Farbstoffe lassen sich auf der Faser diazo-

tieren u. mit β -Naphthol entwickeln, hierdurch wird der Farbton nur wenig geändert, die Waschechtheit aber erheblich verbessert. Der Tetrakisazofarbstoff: Monooxalyl-p-phenylendiamin \rightarrow 1,6-Clevesäure \rightarrow 2-Dinaphthylamin-5,5'-dioxy-7,7'-disulfonsäure färbt nach dem Verseifen mit NaOH Baumwolle in lebhaften blauen Tönen, nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit β -Naphthol werden die Färbungen etwas grünstichiger u. wasch- u. lichtecht. An Stelle des Monooxalyl-p-phenylendiamins kann man 1-Aminobenzol-4-acetylamino-2-sulfonsäure, 1-Acetylamino-4-aminonaphthalin-6-sulfonsäure verwenden. (A. P. 1 712 782 vom 19/9. 1925, ausg. 14/5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Mieg, Vohwinkel), *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man hier Aluminiumhalogenide in Ggw. von organ. Basen, mit oder ohne Zusatz von W., auf 1-Aminoanthrachinon u. seine Derivv. einwirken läßt. — Man trägt wasserfreies AlCl₃ in getrocknetes Pyridin bei Temp. unter 100° ein, rührt bei 70° 1-Aminoanthrachinon ein, trägt nach Verdünnung mit Pyridin in verd. HCl ein u. reinigt den erhaltenen Farbstoff durch Umküpen mit Hydrosulfit; der Farbstoff krystallisiert aus Pyridin oder Anilin in bräunlichorange Nadelchen, er färbt Baumwolle aus der Küpe orange. Aus 1-Amino-6-chloranthrachinon erhält man einen bräunlichgelb färbenden Küpenfarbstoff. Mit AlCl₃ u. wasserhaltigem Pyridin erhält man das in dem D. R. P. 267 833 beschriebene 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl. (D. R. P. 470 550 Kl. 22b vom 22/1. 1927, ausg. 16/5. 1929. Zus. zu D. R. P. 451 495; C. 1929. II. 223.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 476 411 Kl. 22b vom 27/9. 1927, ausg. 17/5. 1929. Schwz. Pr or. 6/10. 1926. — C. 1928. I. 758 [E. P. 278728].)

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt und Otto Herrmann), Biebrich a. Rh., *Darstellung von wasserlöslichen Isatin- α -derivaten*, darin bestehend, daß man Sulfite auf Isatin- α -chlorid, dessen Abkömmlinge, Homologen oder Analogen einwirken läßt. — Die neuen Verb. unterscheiden sich von den bereits bekannten Disulfitadditionsprod. der Isatine durch eine wesentlich tiefere Färbung u. durch beträchtliche Lichtempfindlichkeit. Z. B. wird das in üblicher Weise aus 5-Chlorisatin dargestellte 5-Chlorisatin- α -chlorid in einer 10⁰/₁₀ig. Na₂SO₃-Lsg. suspendiert u. unter Rühren langsam auf 90° erwärmt. Das Chlorid verschwindet allmählich, u. es entsteht eine gelbe Lsg., die von geringen dunklen Verunreinigungen abgeseugt wird. Durch Sättigen mit NaCl läßt sich aus der Lsg. das gelb gefärbte Na-Salz der neuen Verb. abscheiden, büschelig angeordnete Nadeln, ll. in W. mit grünlicher Fluorescenz. Geht beim Kochen mit Alkalien u. nachfolgendem Ansäuern unter Abspaltung von H₂SO₃ in 5-Chlorisatin über, im Gegensatz zu der bekannten β -Disulfitverb. des 5-Chlorisatins, die von verd. Säuren schon in der Kälte aufgespalten wird, gegen diese auch in der Hitze beständig; wird durch konz. H₂SO₄ u. HCl beim Erwärmen unter hauptsächlichlicher Bldg. von 5,5'-Dichlorindigo zers.; durch Red. mit Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. wird sie in die Leukoverb. des Dichlorindigos übergeführt. Die auf Papier aufgetragene wss. Lsg. zers. sich beim Belichten. In analoger Weise lassen sich andere Isatine, wie 2,5-Dibromisatin oder Naphthisatin- α -chloride in W. l. α -Derivv. überführen. (D. R. P. 473 096 Kl. 12p vom 7/6. 1925, ausg. 16/3. 1929.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von wasserlöslichen Isatin- α -derivaten*. Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 473096 ist folgendes nachzutragen: Die in W. ll. Isatin- α -derivv. lassen sich auch durch Behandeln von Dehydroindigodisulfit u. dessen Derivv. mit schwach alkal. Mitteln, wie Na₂CO₃, Alkalisulfiten, Na₂B₄O₇ oder sogar stark verd. Alkalilauge, gewinnen. Hierbei erfolgt nebenher Bldg. des entsprechenden Indigos in etwa der Hälfte der theoret. Menge. Die Einw. der alkal. Mittel soll jedoch nicht bis zur vollständigen Bldg. des Indigo-farbstoffs andauern. Die Isatin- α -derivv. enthalten im Mol. S u. N im Verhältnis von 2 Atomen S: 1 Atom N. Das Prod. aus 5-Chlorisatin- α -chlorid u. Na₂SO₃-Lsg. gibt beim Behandeln der wss. Lsg. mit Ätzalkali zeitweise eine kräftig violett-rote Färbung. Durch Kondensation mit α -Naphthol in Na₂CO₃-Lsg. geht es in 2-Naphthalin-2-chlorindol-indigo über. Folgende Beispiele sind noch anzugeben: Das Na-Salz des Dehydroindigodisulfits wird in h. W. suspendiert u. bei 90° unter Rühren eine konz. Lsg. von Na₂CO₃ zugegeben. Man rührt bis zur fast vollständigen Bldg. des Indigos, neutralisiert das überschüssige Na₂CO₃ mit etwas HCl u. filtriert h. vom ausgeschiedenen Indigo ab.

Beim Aussalzen des Filtrats mit NaCl kristallisiert das *Na-Salz* des *Isatin- α -deriv.* gelbe Nadeln, aus. Diese sind in W. etwas leichter l. als Dehydroindigodisulfid u. liefern beim Behandeln mit Alkalien keinen Indigo zurück. — Löst man 5,5',7,7'-*Tetrabromdehydroindigodisulfid* in h. W., gibt wasserfreies Na_2SO_3 hinzu, erwärmt 2—3 Stdn. auf 90—100°, saugt vom *Tetrabromindigo* ab u. salzt mit NaCl aus, so kristallisiert beim Erkalten das *Na-Salz* des *Dibromisatinderiv.* in derben Nadeln aus; wird bei vorsichtiger Einw. von Alkali u. Ansäuern in *5,7-Dibromisatin* übergeführt. Dasselbe *Dibromisatin- α -deriv.* kann auch durch Einw. von Sulfiten auf *5,7-Dibromisatin- α -chlorid* erhalten werden. — Ebenso erhält man aus Na_2SO_3 u. *5,7-Dichlorisatin- α -chlorid* ein in W. l. *α -Deriv.*, das bei der Kondensation mit *α -Naphthol 2-Naphthalin-2-dichlorindol-indigo* liefert. Auch mit anderen Ketomethylenverb., wie *Oxythionaphthen*, *Indoxyl*, *Acenaphthenon*, lassen sich die neuen Verb. in wss. Lsg. zu *indigoiden Farbstoffen* vereinigen, während bei Verwendung von Isatin- α -chloriden oder -aniliden meist die Ggw. von organ. Lösungsm., wie Essigsäureanhydrid, notwendig ist. (E. P. 282 863 vom 25/9. 1926, ausg. 26/1. 1928. F. P. 621 819 vom 20/9. 1926, ausg. 18/5. 1927. Schwz. P. 123 929 vom 11/10. 1926, ausg. 2/1. 1928 u. Schwz. PP. 125 112, 125 113, 125 114 [Zus.-Patt.] vom 14/10. 1926, ausg. 2/4. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Maximilian Paul**

Schmidt, Biebrich a. Rh., und **Otto Herrmann**, Mainz,

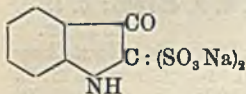
Darstellung von wasserlöslichen Isatin- α -derivaten. Zu den

vorst. Ref. nach D. R. P. 473096, E. P. 282863 usw. ist

nachzutragen, daß den Isatin- α -deriv. wahrscheinlich die

nebenstehende Zus. zukommt: (A. P. 1 700 814 vom 13/9.

SCHOTTLÄNDER.



1926, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 6/6. 1925.)

[russ.] **B. Kirschtein**, Die Färberei der Baumwollgewebe. Iwanowo-Wosnessensk: 1929. (143 S.) Rbl. 0.50.

[russ.] **S. Liepatow**, Die kolloidchemischen Grundlagen der Färberei. Iwanowo-Wosnessensk: 1929. (166 S.) Rbl. 1.50.

XV. Gärungsgewerbe.

P. Petit, *Die Wiedergewinnung der Kohlensäure.* Krit. Besprechung der Arbeit von F. STOCKHAUSEN u. F. WINDISCH (C. 1928. II. 1274) über „Gärungskohlensäure“. (Brasserie et Malterie 18. 353—58. 5/2.)

KOLBACH.

Curt Luckow, *Ändert sich das Volumen einer zuckerhaltigen Flüssigkeit bei der Vergärung?* (Dtsch. Essigind. 33. 204. 14/6. — C. 1929. I. 2596.)

LUCKOW.

—, *Kontinuierlicher Pasteurisierungsapparat für Stout.* Ein nach dem Gegenstromprinzip arbeitender Apparat. (Brasserie et Malterie 18. 348—49. 5/2.)

KOLBACH.

Staiger und Glaubitz, *Aus der Versuchsanstalt für Hefeindustrie am Institut für Gärungsgewerbe.* Vff. berichten über einige Beobachtungen bei der Herst. von Hefeaulylysaten. Es wurde frische Brenneipreßhefe im Thermostaten bei 50° ohne jeden Zusatz sich selbst überlassen u. in dem entstandenen Autolysat wurden nach 24, 48, 72, 96 u. 120 Stdn. im Vergleich zu frischer Hefe die Mengen abgebauter, mit gebrannter Magnesia abdestillierbarer Eiweißstoffe bestimmt. Es zeigte sich, daß in den ersten 24 Stdn. bei 50° der Abbau schnell vonstatten geht; nach 48 u. 72 Stdn. bemerkt man noch eine wesentliche, nach 96 u. 120 Stdn. aber nur noch eine schwache Zunahme des Magnesiastickstoffs. Das sterilisierte Autolysat war gut haltbar u. bewährte sich sehr als Hefenährstoff. Vff. verfolgten den Prozeß der Autolyse bei 50° auch mkr. u. fügten Skizzen der Hefen in den verschiedenen Stadien bei. (Brennerei-Ztg. 46. 95. 15/5.)

LUCKOW.

E. Lühder und W. Kilp, *Die Vermehrung der Hefe in offenen, abgedeckten und geschlossenen Gärbottichen.* Laboratoriumsgärvers. mit Bierwürze u. Brenneiereife in offenen, lose abgedeckten u. geschlossenen Gärgeläßen ergaben bei gleicher Hefeaussaat eine in derselben Reihenfolge abnehmende Hefevermehrung. Die Alkoholausbeute war im lose abgedeckten u. im geschlossenen GärgeläÙ prakt. dieselbe. Der Zutritt von Luftsauerstoff fördert die Sproßfähigkeit der Hefe, während die Gärfähigkeit davon unabhängig ist. (Ztschr. Spiritusind. 52. 160—62. 16/5. Techn.-wiss. Lab. des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland.)

KOLBACH.

Clerk Ranken, *Die Verwendung von irischem Moos als Klärmittel beim Würzkochen.* Das pH-Optimum der Peptonfällung mit ir. Moos ist abhängig von der Konz.

des Fällungsmittels. Beim Kochen von 0,2%ig. Peptonlsg., entsprechend dem Pepton-geh. von Bierwürze, mit 0,42; 0,84; 1,26 bzw. 1,94 kg ir. Moos je hl war die Fällung optimal bei $p_H = 5,3; 5,0; 4,8$ bzw. 4,5. Wird der Würze mehr Moos zugesetzt, als dem p_H entspricht, so trübt sie sich infolge der Säurebildg. bei der Gärung. Das unl. Cellulose-skelett des ir. Moooses begünstigt die Klärung der Würze. (Journ. Inst. Brewing 35. 287—91. Juni.)

KOLBACH.

Max Weisenfeld, *Die Vorzüge der Halbkornkeimmethode*. Erörterung der Vorteile der Schnellkeimprobe vom kaufmänn. Standpunkt aus. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 95. 4/5. München, Export-Malz-Fabrik.)

KOLBACH.

G. D. Clarkson, *Aufbewahrung und Wiedertrocknung von Malz*. Beschreibung von geeigneten Silos u. einer Trockentrommel (Abbildung). (Journ. Inst. Brewing 35. 282—87. Juni.)

KOLBACH.

Erich Walter, *Reifung und Aromabildung in Spirituosen*. Vf. berichtet über Verss. zwecks Alterung von Weindestillat mit einem neuen App. der Firma „Ozon-technik“, bei dem die zu behandelnde Fl. durch den elektr. Strom zersetzt wird u. der nasierende Sauerstoff oxydierend auf die verschiedenen Bestandteile der betreffenden Ware wirkt. Analyt. wie auch geschmacklich ließen sich nicht unwesentliche Fortschritte in der Qualitätsverbesserung erkennen. Wo die Grenze der Einw. des elektr. Stromes liegt, konnte noch nicht ermittelt werden. (Destillateur u. Likör-fabrikant 42. 328—30. 23/5. Berlin.)

LUCKOW.

G. Bonifazi und **L. Benvegnin**, *Anormaler Estergehalt in Kirschbranntweinen*. Vf. fanden in Proben verschiedener Jahrgänge recht abweichende Estergehh., in guten mit feinem Geschmack 1,90—2,65, in schlechten 4,65—8,87‰. Bei letzteren war ein ausgesprochener Geschmack nach Essigäther, teilweise auch etwas nach Schimmel wahrzunehmen. Ein hoher Estergeh. ist also keineswegs ein Zeichen besonderer Güte. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 20. 88—91. Lausanne, Lab. cantonal.)

GROSZFIELD.

Josef Fuchs, *Beitrag zur Biologie der Sarzina*. Schlecht verzuckerte, d. h. an hochmolekularen Stoffen reiche Bierwürze erwies sich, entgegen der bisherigen Ansicht, als schlechtes Nährmedium für Sarzina. Derartige Würze begünstigt aber das Absterben der Hefe u. das Autolysat der toten Zellen fördert die Entw. der Sarzina. — NH_3 erhöht das Wachstum, was nicht nur auf seine alkalisierende Wrkg. zurückzuführen ist. Koaguliertes Bieriweiß wird, im Gegensatz zu koaguliertem Würzeiweiß, assimiliert. — Zwischen Sarzina u. Hefe besteht kein Parasitismus bzw. keine Symbiose. Hefe vermag, wahrscheinlich durch Ausscheidung eines Lysins, Sarzina aufzulösen. Umgekehrt kann Sarzina Hefe abtöten. (Wchschr. Brauerei 46. 203—08. 213—15. 25/5. München, Wiss. Station f. Brauerei.)

KOLBACH.

F. Kutter, *Über das Verhalten einiger Metalle gegen Würze und Bier*. Durch Einhängen von Metallplatten in Würze bzw. gärende Würze u. Analyse der Würze bzw. Bier- u. Hefeeische wurde die Korrosionsfestigkeit geprüft. Angreifbar waren Eisen, Nickel, Kupfer, Messing, Zinn u. Aluminium. Nicht angegriffen wurden Eisen emailliert, V₂A-Stahl u. verchromtes Messing. Aluminium, Kupfer u. Messing überziehen sich bald mit einer vor weiterem Angriff schützenden Biersteinschicht. — Literaturübersicht. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 13—20. 27—34. 26/1. Versuchsstation schweizer. Brauereien.)

KOLBACH.

A. Mercer Jones, *Die Grundlagen des Abfüllens auf Flaschen. Die Filtration*. Die verschiedenen Apparate zur Filtration von Bier, sowie das Reinigen u. Pressen der Filtermasse werden besprochen. (Brewers Journ. 65. 99—101. 15/2.)

KOLBACH.

J. Bertrand und **Ludovic Gaujal**, *Beitrag zum Studium der Abblätterung der Weinrebe*. Nach den Verss. des Vf. hatte eine, in mäßiger Weise ausgeführte Abblätterung folgende Wrkg.: Starke Unterdrückung der Bldg. von Ausläufern, Verminderung des Eiabsatzes der Eudemis in der 2. u. 3. Generation, Erleichterung der Anwendung von Insektenbekämpfungsmitteln, Zurückdrängung der Vertrocknung (grillage) der Trauben, keine Beeinträchtigung der Entw. der Traube u. kein Einfluß auf die Zus. des Weines. (Rev. Viticulture 70. 265—72. 25/4.)

GROSZFIELD.

E. Voisenet, *Divinyglykol als Agens des bitteren Geschmackes bei der Bitterkrankheit der Weine*. (Vgl. C. 1929. II. 230.) Die aus einem bitterkranken Burgunderwein isolierte sehr bittere Substanz (l. c.) besitzt nach Analyse u. DD.-Best. (3,72 nach V. MEYER) die Formel $C_8H_{10}O_2$. Sie zeigt Kp. 198°, D.¹⁵ 1,0148 u. ist in jedem Verhältnis l. in W., A., Ä. Die wss. Lsg. schmeckt noch in der Verd. 1:20000 bitter. Wird langsam an der Luft, lebhaft durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. bei Raumtemp. zu Acrolein oxydiert. Nach diesen Eigg. liegt zweifellos das von GRINER (1892) durch Hydrierung

des Acroleins erhaltene *Divinyglykol*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, vor. Die Bldg. desselben in den bitteren Weinen ist wohl der hydrierenden Wrkg. der in den Weinen stets vorhandenen Reduktasen auf Acrolein zuzuschreiben. Eine solche Hydrogenase könnte übrigens auch von dem Bitterferment selbst abgesondert werden. Die starke Oxydierbarkeit dieses Glykols würde die allmähliche Verminderung u. zuweilen das Verschwinden des bitteren Geschmacks kranker Weine erklären. Da Acrolein nur in bitteren Weinen festgestellt worden ist, so ist Divinyglykol sicher der Hauptträger des bitteren Geschmacks u. nicht das Aldehydharz, welches man bisher dafür verantwortlich gemacht hat. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1271—73. 6/5.) LB.

H. Wüstenfeld, *Jahresbericht über die Tätigkeit der Versuchsanstalt der Essigfabrikanten im Institut für Gärungsgewerbe*. Ausführliche Beschreibung der neu eingerichteten Essigfabrik unter Beifügung von Abbildungen sowie zusammenfassende Darst. der Arbeiten im Laboratorium. (Dtsch. Essigind. 33. 153—57. 10/5.) LUCK.

Curt Luckow, *Primasprit oder Rohspiritus zur Essigfabrikation?* Es kann keiner der beiden Spiritarten der Vorzug gegeben werden; für Produktion u. Ausbeute ist eine bestimmte Sorte nicht ausschlaggebend. Rohspiritus liefert einen arom. Essig, während bei Verwendung von Primasprit eine reinsaure, neutrale Ware erzielt wird. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 335. 22/5. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) LUCKOW.

Harry von Loesecke, *Herstellung von Bananenessig*. (Dtsch. Essigind. 33. 165 bis 167. 17/5. — C. 1929. I. 1757.) LUCKOW.

A. Osterwalder, *Die Bedeutung der Benzoesäure und des Natriumbenzoats für die Herstellung alkoholfreier Obstweine*. Der Wert der Benzoesäure bzw. des Natriumbenzoats für die Herst. alkoholfreier Obstweine wurde an der tödenden Wrkg. dieser Verbb. auf die Pilzflora von Obstsäften gemessen. Allgemein zeigten sich die verschiedenen Bakterien weniger empfindlich gegen die Konservierungsmittel als die Hefen, besonders widerstandsfähig waren die Essigbakterien. Die Verss. wurden mit frisch abgepreßten Obstsäften, d. h. mit einer gemischten Pilzflora, wie auch mit Reinkulturen von Gärhefen, Milch- u. Essigsäurebakterien u. einigen Schimmelpilzen durchgeführt. Vf. fand, daß Natriumbenzoat zur Haltbarmachung von sauren Säften mit größerem Erfolg angewendet werden kann als von milden. Zusammenfassend ergab sich, daß Benzoesäure bzw. ihr Salz kein zuverlässiges Konservierungsmittel für Fruchtsäfte ist. Bei größerer Dosierung von Natriumbenzoat wird wohl das Wachstum der Hefen u. Milchsäurebakterien verhindert, das Getränk aber durch einen brennenden, kratzenden Geschmack ungenießbar. Vf. empfiehlt ein kombiniertes Sterilisationsverf. von WIDMER mittels Natriumbenzoat u. schwefeliger Säure, das allerdings etwas kompliziert ist u. sich für kleine, weniger gut eingerichtete Betriebe kaum eignet. (Landwirtschl. Jahrb. Schweiz 43. 97—119. Wädenswil, Vers.-Anstalt für Obst-, Wein- u. Gartenbau.) LUCKOW.

S. C. Vandecaveye, *Eine neue Methode, um nichtgärenden Cider zu machen*. Verss. des Vfs., durch Zusatz des A.-Geh. von Obstweinen in gesetzlichen (Washington) Grenzen zu halten. (Ztschr. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 78. 66—74. 27/5.) ENGEL.

Carl Engelhard, *Extraktbestimmung in Gerste*. Es wird eine neue Methode angegeben, die sich von der nach PAWLOWSKI (PAWLOWSKI-DOEMENS Brautechn. Untersuchungsmethoden, III. Aufl. 36, 38) im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß das 15-std. Vormaischen fortfällt u. daß statt Malzauszug ein diastase-reiches Weizenmalz-Backhilfsmehl zur Verzuckerung benutzt wird. (Ztschr. ges. Brauwesen 52. 93—95. 4/5. Dresden, Wiss. Untersuchungsstelle der Sächs. Brau- u. Malzindustrie.) KOLBACH.

T. J. Harrison, *Eine Grundlage zur Bewertung von Mälzereigerste*. Für die Bewertung von kanad. Gerste wird ein Bonitierungs-system angegeben, bei welchem die Gersten nach folgenden Gesichtspunkten beurteilt werden: 1. Kosten der Vorbereitung zum Mälzen (Wassergeh., Verunreinigungen usw.), 2. Malzausbeute (Tausendkorn-gewicht, Spelzengh. usw.), 3. Verlauf der Mälzung (Keimfähigkeit, Schimmelbefall usw.), 4. Malzqualität (Eiweißgeh., Extraktausbeute usw.). — Die Untersuchungsmethoden werden beschrieben. (Scient. Agriculture 9. 599—609. Mai. Winnipeg, Manitoba Agricultural College.) KOLBACH.

F. Weiß, *Über den Nachweis von Isopropylalkohol im Branntwein mit Hilfe der Griebelschen Mikrobechermethode*. Auffindung eines Verf. zum Nachweise von bis zu 1% Isopropylalkohol, darin bestehend, daß 0,1 cem des Alkoholgemisches mit H_2CrO_4 oxydiert wird. Der entstandene Aldehyd wird durch 4-std. Kochen mit Ag_2O beseitigt u. dann das aus dem Isopropylalkohol entstandene Aceton mit m-Nitrophenylhydrazin

nach GRIEBEL nachgewiesen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 45—48. Jan. Berlin, Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst.)

GROSZFELD.

Hans Karl Becker, *Über den Nachweis von Obstwein in Traubenwein*. Nach kurzer Besprechung der früheren Vorschläge wird das neue Sorbitverf. von WERDER (vgl. C. 1929. I. 2598) beschrieben u. seine Bedeutung hervorgehoben. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1929. 91—92. 13/6.)

GROSZFELD.

E. Jalowetz und M. Hamburg, Wien, *Gewinnung von Malzenzymen, Diastase u. dgl. bei der Herstellung von Bier* unter gleichzeitiger Verbesserung der Qualität des Bieres durch Maischen des Malzes bei Temp. unterhalb 35°, so daß die Peptonisierung der unl. Eiweißstoffe vermieden wird u. die Enzyme durch Säuren nicht zerstört werden. Die Lsg. der Enzyme u. Eiweißstoffe wird ganz oder teilweise abgetrennt u. konz. Die Bierwürze wird aus der zurückbleibenden Maische in üblicher Weise gewonnen. (E. P. 303 110 vom 17/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 28/12. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Bertrand Simon, Bitburg (Rhld.), *Vorrichtung zum Klären von Bier an Stelle der bisher zur Vergrößerung der Absatzfläche für Hefe im Innern des Lagerbehälters benutzten Späne*, bestehend aus horizontalen, übereinanderliegenden u. mit versetzten Bohrungen versehenen Platten, die durch Stützteile zu einem Gesamtkörper (Späner) verbunden sind, der einzeln oder mehrfach zwecks wesentlicher Vergrößerung der horizontalen Hefe-Absetzoberfläche in die Tanks, Fässer oder dgl. ein- u. wieder herausgebracht werden kann. Durch Zeichnungen ist die Apparatur näher erläutert. (Schwz. P. 130 892 vom 29/2. 1928, ausg. 16/3. 1929. D. Prior. 9/3. 1927. F. P. 655 288 vom 28/2. 1928, ausg. 17/4. 1929. D. Prior. 9/3. 1927.)

M. F. MÜLLER.

J. H. Fehr und Heinrich Norrenberg, Likörfabrikation auf kaltem Wege. 4. Neubearb. Aufl. Eberswalde: R. Müller 1929. (94 S.) gr. 8°. M. 2.80.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

A. Behre, *Technische Hilfsmittel bei der Herstellung von Lebensmitteln*. I. Vf. behandelt die Frage, inwieweit ein Zusatz von Kolloiden, insbesondere Mehl, Eiweiß, Zuckerkalk, Traganth, Stärkesirup, Agar, Gelatine, Pektin usw. zu Lebensmitteln zur Verbesserung der kolloidalen Eig. zulässig erscheint bzw., wann eine Verfälschung in Frage kommt. Behandelt werden so Fleischdauerwaren, Mayonaise, Milcherzeugnisse, Brot u. Eierteigwaren. (Chem.-Ztg. 53. 217—18. 16/3. Altona.)

GROSZFELD.

Clarence Birdseye, *Einige wissenschaftliche Ausblicke über Verpackung und Schnellgefrierung verderblicher Fleischprodukte*. I. Sehr rasches Gefrieren bedeutet bessere Konservierung. Vf. erörtert die Vorteile des durch Eintauchen in eine NaCl-Sole oder durch indirekte Kühlung mit einer CaCl₂-Sole bewirkten Schnellgefrierens („quick-freezing“) gegenüber dem bisher üblichen langwierigen Gefrieren mit k. Luft („sharp-freezing“) an Hand von Beobachtungen an Schellfisch- u. Rindslendenfleisch. Infolge rascher Passierung der „Zone der maximalen Kristallbildg.“ kommt es bei der ersten Methode nicht zur Ausbildg. großer, die Gewebe beschädigender Eiskristalle u. im Gefolge hiervon beim Auftauen nicht zu rascher bakterieller Zers. des Fleisches, was an Hand von mikrograph. Aufnahmen dargelegt wird. Auch der Prozentsatz der Schrumpfung des gut verpackten Fleisches ist beim Schnellgefrieren geringer (unter 0,25%/₁₀); ferner erfahren auch Geschmack, Geruch u. Farbe des Fleisches keine Verschlechterung (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 21. 414—17. Mai. Gloucester [Mass.], General Foods Co.)

HERZOG.

F. Hirst, *Neuzeitliche Verfahren der Fruchtkonservierung*. Mit besonderer Berücksichtigung der in England geltenden Verhältnisse werden im einzelnen Arbeitsschema, Sirupdichte, Sirupmaschinen, Evakuierung, O₂-Entfernung, Evakuierungskessel, Lötung, Sterilisationsvorgang, Infektion der Rohstoffe u. automat. Kocher u. Kühler besprochen. (Food Manufacture 4. 157—59. Juni. Bristol, Univ.)

GROSZFELD.

Gertrude Sunderlin, P. Mabel Nelson und Max Levine, *Untersuchungen über Einkochen im Haushalt*. I. Einige Faktoren, die die Haltbarkeit von eingekochtem Gemüse und Fleisch bei dem Heißwasser-Verfahren beeinflussen. Geprüft wurde an 2732 Pintproben der Einfluß von Einkochungszeit, Aufbewahrungszeit vor dem Einkochen, Verkochung, Abbrühen oder k. Füllung, Zusatz von H₃PO₄ oder Citronensäure, Art der Verschlüsse u. Kautschukarten. Konsistenz, Aufbewahrungszeit, bei Fleisch:

Zusatz von Knochen u. Fett, Verwendung von gereiftem Fleisch usw. An Einkochzeit genühten bei Bohnen u. Blattgemüse $2\frac{1}{2}$ für Rind- u. Schweinefleisch 3 Stdn., für Tomaten 20 Min., bei Spargeln waren 3 Stdn., bei Süßkorn 4 Stdn. nicht ausreichend, bei Ansäuern mit 2 cem 5-n. H_3PO_4 , oder 1,5 cem 5-n. Citronensäure auf 220 cem Fl. genühten aber bereits 2 Stdn. zur Haltbarmachung. Nächst der Einkochzeit waren bei Gemüse Dauer der Aufbewahrung vor dem Einkochen, Zusatz von Säure, Lagertemp., Vorgeschichte der Verschlüsse, Konsistenz u. Dauer der Zeit zwischen Verkochung u. Kochung wichtig. Verkochung von Würstchen erhöhte deren Haltbarkeit. (Iowa State College Journ. Science 2. 189—212. April.) GROSZFIELD.

P. Buttenberg, *Blausäuredurchgasungen. Beeinflussung von frischem Obst und frischem Gemüse.* Nach bisherigen Befunden wurde folgende Beeinflussung ermittelt: keine bei Pflaumen, Weintrauben, Porree u. Zwiebeln, zweifelhaft bei Petersilie u. Tomaten; Frühkartoffeln vertragen die Behandlung nicht, Winterkartoffeln sind widerstandsfähig, doch können Absterben der Keime u. Schädigung der obersten Fleischschicht (ähnlich wie bei Frost) eintreten. Steckrüben sind, je nachdem, ob frisch geerntet oder überwintert, verschieden widerstandsfähig. Ungünstig werden Äpfel, Bananen, Birnen, Apfelsinen, Citronen, Quitten, Gurken, Kohlsorten, Mohrrüben, Radieschen, Rapunzel, Rhabarberstengel, rote sowie kleine weiße, märk. Rüben, Sellerieknollen, Spinat u. Schwarzwurzeln beeinflusst. Gewisse Veränderungen pflegen erst nach mehreren Wochen einzutreten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 204—11. Febr.-März. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZFIELD.

Albert Mühlhaus, *Die Entwicklung der spontanen Gärung im Mehlteig.* Gär- u. Backverss. mit Roggenmehlteig, der täglich 2-mal durch Hinzufügen einer neuen Menge Mehl u. W. angefrischt wurde, ergab anfangs einen Säuregrad, der ungefähr dem des n. Roggenmehles entspricht, dann nahm die Säuerung zu u. erreichte am 4. oder 5. Tage den Säuregrad des Vollsauers von 10—12°. In den ersten Stufen wurde ein aromaloser fader Geruch (Colibakterien), dann bei lebhafterer Gasentw. ein angenehmer arom. Geruch beobachtet. Die Backverss. ergaben in den ersten Stufen ein zerrissenes, von Süßblasen durchsetztes Brot, später allmählich ein Brot von einwandfreier Beschaffenheit. Es scheint eine allmähliche Anpassung der Organismen an das Substrat vorzuliegen. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 111—14. Mai. Berlin, Inst. f. Bäckerci.) Gd.

Sommerkamp, *Nochmals: „Ein neuer Weg zur Erhöhung des Stärkegehaltes der Kartoffeln.“* Die Beobachtung von HARTMANN u. BOLTZE, daß die durch systemat. CaO-Düngung eintretende Erhöhung des Stärkegeh. bei gleichzeitiger Düngung mit 40%ig. Kalisalz ausbleibt, ist nach Vf. auf die schädliche Wrkg. der NaCl-haltigen Nebenbestandteile zurückzuführen. Düngt man frühzeitig, so daß diese Salze rechtzeitig in den Untergrund gespült werden, oder mit K_2SO_4 , so bleibt die Schädigung aus. (Ztschr. Spiritusind. 52. 57. 7/2.) GROSZFIELD.

S. Worobjew, *Der Kleber in den ukrainischen Weizensorten.* Bei der Kleberbest. nach NEUMANN wurde gefunden, daß der Kleber beim Trocknen bei 120—125° durch Hautbildg. nicht alles W. abgibt. Die so getrockneten Proben wurden daher mit einer Präpariernadel durchstoßen. u. 1 Stde. weitergetrocknet. — Die ukrain. Winterweizen enthielten 7,63—13,59, die Sommerweizen 9,29—13,51% trockenen Kleber. Sorten von Steppenweizen lieferten trocken festem, elast. u. gut ausziehbaren Kleber von gelblichweißer Farbe, Sorten aus dem Waldsteppengebiet eine weniger elast. u. zähen Kleber, oft von grülichem Ton, die aus der ukrain. Waldzone meist einen lockeren zerfließenden Kleber. Ein blauer oder bläulicher Kleber war durch adsorbierte Brandpilze bedingt. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 105—07. Mai. Charkow.) Gd.

T. H. Fairbrother, *Untersuchungen über Getreidechemie.* II. u. III. *Die Rohstoffe.* (I. vgl. C. 1929. II. 231.) Allgemeine Besprechungen von Marktverhältnissen bei Weizen, chem. Zus. u. Weizensorten, Schwankungen in der Zus. besonders im N- u. Rohfasergeh., Weizenzuchtverss. zwecks Beeinflussung der chem. Zus.; dann kurz die Chemie von Gerste, Hafer, Mais, Roggen u. Reis. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 153—55. 199—201. April. Millwall Docks, MC DOUGALLS Ltd.) Gd.

R. Legendre, *Anwendung des p_H -Begriffes auf Getreide.* Durch vorsichtige Alkalisierung des Getreides, dessen n. $p_H = 6$ beträgt, auf $p_H = 8$ erreicht man eine viel bessere Haltbarkeit. Mehl, wie es von der Mühle kommt, hat den $p_H = 6$, der beim Lagern langsam, bei Zers. rascher fällt, ebenfalls durch Behandlung mit Cl_2 . Die Brotbereitung erfolgt am besten bei $p_H = 6$. Ein mehr saurer Teig gärt besser, geht aber weniger gut auf, ein alkal. Teig gärt schlecht. Mahlabfälle halten sich um so besser, je näher der p_H bei 6 liegt. (Recherches et Inventions 10. 69—73. April.) Gd.

Roger Paul, *Die Apfelpektine*. Besprechung u. Analysen verschiedener Prodd. des Handels, deren Zus. großen Schwankungen unterlag, z. B. D. 1,022—1,054, Zucker 2,2—4,7, Trockenmasse 5,1—62,7, Säure (als H₂SO₄) 0,6—3,7⁰/₁₀₀. (Ann. Falsifications 22. 78—82. Febr.)

GROSZFELD.

Loeffler, *Über die Leitsätze zur Beurteilung von Konfitüren (Jams), Marmeladen und Gelees*. Anführung u. Besprechung der endgültig festgesetzten Leitsätze. (Konserven-Ind. 16. 337—39. 13/6.)

GROSZFELD.

W. Mohr und H. Gloy, *Beitrag zur Bereitung von Kakao- und Schokoladenmilch*. Die Anwendung der Bodenkörperregel nach OSTWALD für die prakt. Herst. von Kakao-milch ist nicht möglich. Die Kakaopulver des Handels zeigen große Unterschiede im Prozentgeh. an verschiedenen Korngrößen. Bei sämtlichen Proben trat unter gewöhnlichen Umständen stets ein Absatz ein. Die D. der Mischung spielt für das Absetzen kaum eine Rolle, da ein Getränk mit D. der Kakaoteilchen (1,4) nicht herstellbar ist, dagegen sehr die Viscosität, von der für Handelskakao 35 Centipoise nötig sind. Durch Bearbeitung, Homogenisieren, Sterilisieren findet unter Umständen eine Häufchenbildg. u. damit Erhöhung des Absatzes statt, wie mkr. bewiesen wurde. (Milchwirtschaftl. Forsch. 8. 166—87. 10/6. Kiel, Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.)

GROSZFELD.

Walter C. Russell, Forrest C. Button und Orme J. Kahlenberg, *Der antirachitische Wert von bestrahltem Eiscrem*. Das bestrahlte Prod. heilte Rachitis bei Albinoratten, das nichtbestrahlte nicht, selbst wenn es 8% der Futterration betrug. Temp.-Schwankungen von 15,5—62,5° bei der Bestrahlung beeinflussten die Wirksamkeit nicht, ebenso nicht Gefrierenlassen u. 2-monatige Aufbewahrung bei niedriger Temp. Eine bestimmte Beziehung zwischen Geh. des Blutes an organ. P u. dem Heilungsgrad, ausgedrückt in der *Linienprobe* nach SHIPLEY (vgl. C. 1923. III. 1420) wurde nicht gefunden, nur eine allgemeine Übereinstimmung zwischen den beiden Beobachtungen. Die Ergebnisse der SHIPLEY-Linie u. des Aschengeh. der Knochen entsprachen sich nicht. (Journ. Dairy Science 12. 231—41. Mai. New Brunswick, New Jersey, Agric. Experim. Station.)

GROSZFELD.

Hellmut Krause, *Über das Verhalten von Nitraten im Pökelfleisch*. Trockene Pökungsverss. an 750 g schweren Stücken Rindfleisch mit Salzgemisch, das 1,5% KNO₃ enthielt, ergaben, daß nach $\frac{1}{2}$ Jahr das Nitrat restlos in Nitrit übergeführt war. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 39. 320—21. 1/6. Hamburg I, Lab. der Auslandsfleischbeschau.) Gd.

Johann Rudolf, *Untersuchungen über Milch mit Schmirgelgeschmack*. Als Ursache dieses Milchfehlers, der öfters besonders in Großbetrieben im Herbst u. Winter einen ausgesprochen kratzenden widerlichen Geschmack hervorruft, sind nach der bakteriol. Unters. vor allem Bakterien aus der Aerogenesgruppe anzusehen, nicht Euterkatarrhe, Mastitis oder Betriebswasser. (Milchwirtschaftl. Forsch. 8. 188—200. 10/6. Wien.)

GROSZFELD.

A. Forster, „*Saya*“, ein neues Sauermilchpräparat. *Saya* wird aus reiner ungekochter Milch durch spezif. Gärung bei tiefer Temp. bei Abwesenheit von O₂ in der Süddeutschen Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Weihenstephan gewonnen. Es enthält 55% des Gesamt-N der Milch in l. Form, 0,4% CO₂, nur 0,03% A., an Flora vorwiegend Mikrokokken u. Streptokokken, besonders *Str. lactis* u. Aromabakterien, viel Vitamin A, C u. D. Der hohe Nährwert bei leichter Resorbierbarkeit machen *Saya* als Kräftigungsmittel geeignet. Größere Mengen wirken leicht abführend. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1929. 83—85. 30/5. Würzburg.) Gd.

W. E. Krauss, *Untersuchungen über den Nährwert der Milch*. II. *Der Ergänzungswert von anorganischem Eisen und Kupfer*. (I. vgl. C. 1929. I. 1579.) FeSO₄, Fe-Citrat, FeCl₃ u. kolloides Fe(OH)₃ erwiesen sich als Zusatz zu ausschließlicher Vollmilchdiät als unwirksam zur Verhinderung der Anämie, während wenig (0,16 mg täglich) Cu als CuSO₄ wirksam war. Cu u. Fe nebeneinander waren hochwirksam zur Verhütung der Ernährungsanämie bei Ratten. Die Verhinderung der Ernährungsanämie bei Ratten bei Milchdiät durch Cu u. Fe liefert ein Verf. zur Best. des Gesamt-Nährwertes von unter verschiedenen Bedingungen erzeugter Milch ohne Verwendung einer Grundnahrung, allerdings ohne Berücksichtigung der Fortpflanzung. (Journ. Dairy Science 12. 242—51. Mai. Wooster, Ohio, Agric.-Experim. Station.)

GROSZFELD.

N. King, *Zur Kenntnis der Fettkügelchen der Butter*. Die Fettkügelchen in der Butter sind von zwei Hüllen, einer nicht doppelbrechenden u. einer doppelbrechenden umgeben. Erstere wird mkr. beobachtet, letztere, wahrscheinlich aus den höher schmelzenden Fettfraktionen bestehend, ist aus tangential zur Kugeloberfläche orientierten

Kryställchen gebildet. Bei Best. der Größenverteilung der Fettkügelchen in Butter wurde gefunden, daß der mittlere Durchmesser der überwiegenden Mehrzahl 3,9—5,2 μ betrug. (Milchwirtschaftl. Forsch. 8. 95—98. 10/6. Tallinn, Reval, Staatl. Molkereikontrolstation.) GROSZFELD.

H. Kühl und P. G. Gottschalk, *Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Getreide zur Frage der Schnellbestimmung des Proteins*. Nach den Verss. führt Behandlung mit H₂O₂ + Phosphorschwefelsäure ohne nachfolgendes Erhitzen keine vollständige Aufschließung herbei, dagegen folgendes Verf.: 1 g Mehl wird mit 10 ccm Perhydrol über-gossen, verteilt u. 8 ccm Phosphorschwefelsäure zugefügt. Die unter O₂-Entw. klar gewordene Lsg. wird nach Zusatz von 1 Tropfen Hg auf Pilzbrenner 10 Min. erhitzt. — K₂SO₄ wirkte nicht beschleunigend. Die aufgeschlossene Substanz wird nach Zusatz von 100 ccm W., 5 ccm 4^o/₁₀ig. K₂S-Lsg., Zn-Körnern u. 50 ccm 32^o/₁₀ig. NaOH 10 Min. destilliert. Ein besonderer Vorteil des Verf. ist die rasche Ausführbarkeit. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 114—16. Mai. Berlin, Inst. f. Müllerei.) GROSZFELD.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Beitrag zur Untersuchung des Marzipans*. (Vgl. C. 1928. I. 436.) Das Fett der Samenschale der Mandel gab weder die Rk. nach KREIS noch nach BELLIER. Der Abänderungsvorschlag von BUTTENBERG, die Farbrrk. in nur 1—2 Tropfen Öl auszuführen, hat keinerlei Vorteile gegenüber den früheren Vorschriften. Einige Mandelöle aus nicht zu alten Mandeln gaben mehr oder weniger deutliche positive Rkk. nach BELLIER u. KREIS, die aber bei längerem Aufbewahren der Mandeln schließlich verschwanden. Durch Tierkohle sowie auch durch Erwärmen im Trockenschrank bei 98—99^o in Ggw. von Luft (nicht in CO₂) nahm die Stärke der Rkk. ebenfalls ab, anscheinend eine Oxydationswrkg. der Luft. Nach den Prüfungen kann frisches, reines Mandelöl unter Umständen 10—15% Aprikosenkernöl vortauschen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 85—90. Jan. Basel.) GD.

C. W. Ballard, *Die Fettbestimmung in Malzmilchpulvern*. Empfehlung der Methode von ROESE-GOTTLIEB zur Best. von Fett in Malzmilchpulver. Um das Umfüllen der ursprünglichen Lsg. zu vermeiden, gestaltet Vf. den unteren Teil der RÖHRIG-Röhre abnehmbar u. wägt darin 1 g des zu untersuchenden Musters ab. Nach Einpassen in den Schlift wird mit 10 ccm w. W. bis zur Lsg. geschüttelt u. sonst wie nach der Originalmethode verfahren. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 122—23. Febr. City of New York, Health Dep.) HARMS.

M. Ziegler und Ilse Müller-Lonsky, *Die Zuverlässigkeit der Thybromolprobe*. Die Thybromolprobe (Dr. GERBER, Leipzig) besteht darin, daß zu 5 ccm frischer Milch 1 ccm orangefarbener Thybromollsg., von der Firma nicht näher angegebener Zus., zugegeben wird. Nach PRANGE besteht die Thybromollsg. aus einer 0,2^o/₁₀ig. Lsg. vom Bromthymolblau u. etwa 60% Ä. nebst einigen ccm höherwertiger Alkohole. Milch aus gesunden Eutern soll eine gelbgrüne Färbung zeigen, bei Eutererkrankungen, je nach deren Grade, sollen grüne, blaugrüne u. gelbe Färbungen der Milchprobe in Erscheinung treten. Vf. stellten fest, daß die Thybromolprobe im Vergleich mit dem Ergebnis der mkr. u. kulturellen Unters. in 18% der Gesamtzahl der untersuchten Proben oder in 65% der positiven Proben versagt hat, so daß sie keinesfalls als zuverlässig bezeichnet werden kann. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 37. 259—61. 27/4. Dresden, Staatl. Veterinärpolizei-Untersuchungsstelle.) FRANK.

Gerhard Fleischhauer, *Zur Zuverlässigkeit der Thybromolprobe bei der Erkennung von Euterkrankheiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. fand, daß die Thybromolprobe nicht imstande ist, kranke Kühe mit Sicherheit ausfindig zu machen, u. daß sie in der Diagnostik euterkranker Tiere keine Vereinfachung darstellt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 37. 261—63. 27/4. Berlin, Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer.) FRANK.

Medical Research Council. Special reports ser. 135, The carbohydrate content of foods. London: H. M. S. O. 1929. 2 s. net.

O. R. Overman and others, Studies of the composition of milk. Urbana, Ill.: Univ. of Ill. 1929. (123 S.) 8^o. pap. apply.

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

N. W. Barritt, *Die wahre Festigkeit der Baumwolle*. Vf. bestimmt die wahre Festigkeit der Baumwollfaser, indem er das Haargew. pro cm durch Wagung eines Bündels von 250 gemessenen Baumwollhaaren u. die Festigkeit dieser Haare mit dem Magazin-

Haar-Prüfer nach BALLS bestimmt. Bei den über Nacht eingespannten Fasern wurden etwas höhere Werte gefunden als sofort nach dem Einspannen. Die Trockenwrkg. des h. Siegellackes zum Befestigen der Faser wurde durch Befeuchten des Haares ausgeglichen. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Daraus errechnet sich der Korrelationskoeffizient der Festigkeit des Garnes zu der wahren Festigkeit des Haares zu +0,55. Weiter wurde die Beziehung der wahren Festigkeit der Einzelfaser zur Reife untersucht u. gefunden, daß mit der Reife eine geringe Zunahme der Festigkeit parallel geht. Die Feinheit des Einzelhaares bei ein u. derselben Probe u. bei gleicher Reife verhält sich zur wahren Festigkeit so, daß feinere Fasern eine relativ größere Festigkeit besitzen als die dickeren. (Journ. Textile Inst. 20. T 70—74. April.) BRAUNS.

Curt Klinger, *Das Carbonisieren von Wolle*. VI. bespricht die Schäden, die beim Carbonisieren der Wolle entstehen können. Bei richtig geleitetem Carbonisierungsprozeß tritt keine Schädigung der Faser ein. Es ist auf die Konz. der Schwefelsäure in der Wolle beim Trocknen u. Brennen zu achten, ferner auf die Temp. u. die Dauer des Erhitzens im Sengofen. 90—100° haben sich bei der Verkohlung der Kletten am besten erwiesen. Faserschädigung im Sengofen erkennt man durch die positive Diazork. nach PAULY, die auf die Anwesenheit von Tyrosin im Keratin-C beruht. Auch die Überwachung des Sodabades ist erforderlich. — Besprechung moderner maschineller Einrichtungen. — Neue brauchbare Verff. sind bisher noch nicht aufgefunden worden. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 388—92. 15/5.) KRÖNER.

Henrik Kreuger, *Über eine neue säurefeste Ausmauerung für Sulfitzellstoffkocher*. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 348 bis 349. 2/6. — C. 1929. I. 2935.) KRÜGER.

Langdon S. Simons und Bernard Bornstein, *Beziehungen der Schleifsteinkorngröße zur Qualität der Faser*. VI. bespricht den Einfluß der Korngröße von Schleifsteinen auf die Qualität der Faser, die Abnutzung der Schleifsteine u. den Einfluß künstlicher Schleifsteine auf die Faserqualität. (Paper Trade Journ. 88. No. 10. 50 bis 52. 7/3. Worcester, Mass.) BRAUNS.

Robert F. Reed, *Lithographiepapierprobleme*. Es werden die Ursachen der Schwierigkeiten, die bei der Verwendung von Lithographiepapieren für Offsetdruck auftreten, u. ihre Behebung besprochen. (Paper Trade Journ. 88. No. 10. 57 bis 60. 7/3.) BRAUNS.

—, *Die Herstellung von Zigarettenpapieren*. Es werden die verschiedenen Arten von Zigarettenpapieren, ihre Eigg., die dazu verwandten Rohstoffe, ihre Vorbereitung, das Bleichen, die Herst. des Papierbreies, die Füllstoffe, die Herst. von gefärbten Zigarettenpapieren, die Papiermaschinenoperationen, die Herst. von Wasserzeichenpapieren u. die physikal. Eigg. der Zigarettenpapiere besprochen. (Paper Trade Journ. 88. No. 15. 51—56. 11/4.) BRAUNS.

W. Herzberg, *Erfahrungen bei der Prüfung von Rohdachpappe*. Ein Vergleich der Eigg. einer größeren Anzahl geprüfter Rohdachpappen-Sorten mit den i. J. 1913 dafür aufgestellten Normen zeigt, daß die Forderungen der letzteren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle erfüllt sind. (Asphalt u. Teer 29. 542. 14/5.) BÖRNST.

A. Drössel, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Viscoseforschung*. Eingehende Besprechung der neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 26. 69—73. Beilage zu Wehbl. Papierfabr. 60. 1/6. Darmstadt.) KRÖNER.

F. Hayward Johnson jr., *Sulfitkocheroperationen*. Paper Trade Journ. 88. No. 11. 57—59. 14/3. Richwood, W. Va. — C. 1929. II. 109.) BRAUNS.

E. Terres und W. Besecke, *Über den Wärmedurchgang in Recuperatoren*. (Gas- u. Wasserfach 72. 417—20. 447—49. 467—69. 476—77. 4/11., 18/5. Braunschweig, Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) WOLFFRAM.

Erik Hägglund und Torsten Johnson, *Über die Veränderung der Zuckerarten im Verlaufe der Sulfitzellstoffkochung*. II. (Ztrbl. Zuckerind. 37. 657—58. Wehbl. Papierfabr. 60. 512—15. 25/5. — C. 1929. I. 2935.) POETSCH.

H. E. Wahlberg, *Reaktionsprodukte des alkalischen Kochprozesses*. (Pulp Paper Magazine Canada 27. 797—800. 30/5. — C. 1929. I. 2935.) KRÜGER.

E. Oeman, *Die flüchtigen Stoffe, die bei der Natron- und Sulfitzellstofffabrikation entstehen, ihre Verwertung bzw. Unschädlichmachung*. An Hand der Arbeiten von BERGSTRÖM u. FAGERLING werden insbesondere die bei der Sulfitzellstofffabrikation gebildeten flüchtigen Stoffe behandelt u. sodann Gewinnung u. Reinigung von Terpentinöl u. Methylalkohol beschrieben. (Svensk Pappers-Tidning 32. 313—17. 15/5.) KRÜGER.

Eug. Grandmougin, *Die Industrie der Kunstseide*. Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Kunstseidenindustrie, ihre Bedeutung in den einzelnen Ländern, die Verwendung von Kunstseide, allgemeines über die Kunstseideherst. Schilderung der Herst. von *Nitroseide*, der Denitrierung u. der Eigg. der denitrierten Seide. Besprechung der neueren Patente über Nitroseide. Schilderung der Herst. von *Kupferseide* u. der *Acetateide* nach dem Naß- u. Trockenspinnverf., nach dem Rhodiaseta- u. dem Celaneseverf. Schilderung der Eigg. der Acetateide. Besprechung des *Viscose-seideverf.*, der Eigg. der Viscoseseide u. des Färbens derselben. (Rev. Chim. Ind. 36. 2—7. 38—42. 74—76. 218—23. 254—59. 316—20. 352—57. 388—93. 1927.) BRAUNS.

G. Kita, S. Iwasaki und S. Masuda, *Untersuchungen über Viscose*. XXIII. *Über die Oberflächenspannung der Viscose während der Reifung*. Nach FUKUSHIMA u. ATSUKI, die die Oberflächenspannung während der Reifung mit dem DU NOÛY'schen Apparat messen, ändert sie sich wie die Viscosität, während MUKOYAMA mit dem Stalagmometer keine Veränderung feststellen kann. Vff. arbeiten mit einer Viscose aus 3 verschiedenen Cellulosematerialien in 6 $\frac{1}{2}$ %ig. u. 0.5 $\frac{1}{2}$ %ig. Cellulosekonz. sowohl mit dem DU NOÛY'schen Apparat, als auch mit dem Stalagmometer. 0.5 $\frac{1}{2}$ %ig. Viscosen wurden entweder vom Anfang der Reifung an, oder erst bei der Best. verd. Abgesehen von kleinen Schwankungen können Vff. während der Reifung keine Veränderung der Oberflächenspannung feststellen, wobei die Schwierigkeiten bei der Best. einer 6 $\frac{1}{2}$ %ig. viscosen Lsg. mit dem DU NOÛY'schen Apparat u. die der Herst. einer homogenen 0.5 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. zu berücksichtigen sind. (Cellulose Industry 5. 13. Mai.) MICH.

Georg Lante, *Die Bedeutung der chemisch-technischen Verfahren für die Entwicklung und kapitalistische Verflechtung der Kunstseidenindustrie*. In Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. C. 1929. I. 2936) schildert Vf. die Herst. von Kunstseide nach dem Acetat- u. Äthercelluloseverf. u. den geschäftlichen Zusammenhang der diese Verff. benutzenden Firmen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 770—72.) BRAUNS.

G. Krauter, *Über die Wollfeinheitmessung*. (Vgl. C. 1929. I. 2717.) Für Kammzug wurde ein Verf. ausgearbeitet, die Wollfeinheit durch die Feinheitsnummer zu bestimmen. Das Verf. gibt in etwa 6 Stdn. ein genaues Bild von der Faserverteilung im Kammzug, die Werte stimmen auf etwa $\pm 0,5$ mm untereinander überein. Die Faserfeinheit ist stark von der Faserlänge abhängig. Ein abgekürztes Verf. ermöglicht, innerhalb 1 $\frac{1}{2}$ Stde. eine hinreichend genaue Übersicht über die Feinheit der Wolle zu erhalten. Es wird vorgeschlagen, zur Prüfung von Rohwolle u. Kammzügen keine Mittelwerte zu bestimmen, sondern die Feinheit in Abhängigkeit von der Faserlänge aufzuzeichnen u. nach diesen Kurvenbildern die Feinheit der Wolle zu beurteilen. (Textile Forsch. 11. 1—67. Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 89—96. April.) SÜ.

R. Karlberg, *Über p_H -Kontrolle in der Papierfabrik*. Colorimetr. u. elektrometr. p_H -Kontrolle im Fabrikationswasser einer Sulfitzellstofffabrik in Hallstaviik ergab, daß bei p_H -Werten zwischen 4,4 u. 5,0 im Siebwasser keine Harzschwierigkeiten auftraten. Diese Grenzen sind jedoch nicht allgemein gültig. Das im Stoff vorkommende Harz muß an der Faser fixiert werden, ebenso wie das bei der Leimung angewandte Harz. Zur Vermeidung von Harzschwierigkeiten muß durch beständige Kontrolle u. regulierten Alaunzusatz der p_H des Fabrikationswassers gleichmäßig gehalten werden. Zusatz von H_2SO_4 als Ersatz der ungefähr halben n. Alaunmenge wirkte nicht ungünstig auf den p_H des Papiers. (Svensk Pappers-Tidning 32. 308—13. 15/5.) KRÜGER.

Allen Abrams, *Bericht über die Durchlässigkeit des Papiers für Flüssigkeiten*. 4 verschiedene Papierproben wurden an verschiedenen Untersuchungsstellen nach den verschiedenen Methoden auf ihre Durchlässigkeit für Fl. untersucht. Die an den einzelnen Stellen gefundenen Resultate sind sehr unterschiedlich. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 9. 40—42. 28/2.) BRAUNS.

P. W. Codwise, *Die Xylolprobe für Dachpappe*. (Vgl. C. 1929. I. 1289.) Für die Ausführung der Best. werden Streifen von 15 mm Breite u. 12 cm Länge geschnitten u. 1 cm tief in Xylol vom F. 140° eingetaucht. Die mit der Stoppuhr abgemessene Zeit, die das Xylol braucht, um eine 3 cm über der Xyloloberfläche liegende Marke zu erreichen, ist der Xyloltest. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 12. 66. 21/3.) BR.

P. W. Codwise, *Prüfungsmethode für Dachpappe*. Es werden die von dem Roofing Felt Committee festgesetzten Best.-Methoden zur Best. des Quadratmetergewichts, der Dicke, der Festigkeit, des Aschengeh., der Faserzug-, des Asphalt sättigungsgrades, des Kerosentestes, des Öldurchdringungstestes u. des Xyloltestes (vgl. vorst. Ref.) beschrieben. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 9. 43—45. 28/2.) BRAUNS.

Suyegoro Chiba, Numazu, *Leinenersatz*. Mit einer gallertartigen M., die aus einer wss. Lsg. von Konyaku-Stärke, *Alaun*, NH_3 , *Gelatine* u. Eg. erhalten wird, wird *Baumwolle* imprägniert u. getrocknet. Durch Behandlung mit einer sodahaltigen *Boratlsg.* in der Hitze erhält die *Baumwolle* leinenähnliches Aussehen. (Japan. P. 79 202 vom 14/4. 1928, ausg. 26/12. 1928.) IMADA u. RADDE.

Isaac Alexandroff, Amsterdam, *Verfahren zum Bedrucken von Velourspapieren*, dad. gek., daß man die *Papiertiefdruckmaschinen* u. *Papiertiefdruckfarben* verwendet. — Es empfiehlt sich, die *Tiefdruckfarbe* mit etwas weniger *Firnis* anzusetzen u. die *Ätzung* tiefer zu halten. (D. R. P. 477 323 Kl. 15k vom 29/6. 1928, ausg. 5/6. 1929.) ENGEROFF.

Decorative Co., übert. von: **Milton K. Huppuch**, Saratoga Springs, V. St. A., *Lincrusta und Verfahren zu seiner Herstellung*, dad. gek., daß *Papier* mit farbiger Oberfläche u. einer plast. M. auf dieser mittels einer *Prägewalze* ein *Muster* erhält, wobei an den Stellen, an denen die plast. M. fortgequetscht ist, ein so dünner *Film* der M. zurückbleibt, daß die farbige Oberfläche des *Papiers* durchscheint u. so ein neuartiger *Farbeffekt* erzielt wird. (A. P. 1 702 161 vom 21/4. 1928, ausg. 12/2. 1929.) SARRE.

Siebenhirtner Chem. Industrie-Werke G. m. b. H., Inzersdorf b. Wien, *Herstellung einer Paste zur Erzielung hohen Glanzes und reiner Weiße auf Papieren*, *Feinpapieren*, *Kartons* u. dgl. aus *verseiftem Stearin* unter *Zusatz einer Lsg. eines Salzes der Leichtmetallgruppe* oder der *Erdalkalimetalle*, vorzugsweise *Bariumsalz*legg. (Oe. P. 113 000 vom 29/11. 1927, ausg. 25/4. 1929. Zus. zu Oe. P. 111 709; C. 1929. I. 1168.) M. F. MÜLLER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin, *Projektionsschirme*. Die *Schirme* bestehen aus *Pausleinwand*, welche mit einer aus *Paraffin* oder einer *Mischung von Paraffin* u. *Paraffinöl* bestehenden *Deckschicht* überzogen ist. (E. P. 304 656 vom 18/1. 1929, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 23/1. 1928.) KÜHLING.

Leon Lilienfeld, Wien, *Veredeln vegetabilischer Textilfaserstoffe*. (D. R. P. 476 595 Kl. 8 k vom 20/5. 1924, ausg. 23/5. 1929. Oe. Prior. 4/4. 1924. — C. 1926. I. 506 [E. P. 231 804].) FRANZ.

Soc. Anon. Papeteries Navarre, Lyons (Frankreich), *Gewinnung von Zellstoff*. Das *Rohmaterial* wird in mehreren hintereinandergeschalteten *Kochern* verkocht, in denen die *Kochlauge* derart ausgetauscht wird, daß das *frische Material* mit der *verbrauchten Lauge* u. das *Prod.* im letzten *Kocher* mit *Frischlauge* gekocht wird; es wird also nach dem *Gegenstromprinzip* gearbeitet. Der *Zellstoff* ist besonders rein. (E. P. 306 072 vom 8/8. 1928, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior. 15/2. 1928.) M. F. MÜ.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Celluloseestern*. Man behandelt *Cellulose* zuerst mit *Ameisensäure*, *Essigsäure* oder einer anderen organ. Säure; die *vorbehandelte Cellulose* wird dann mit *Essigsäureanhydrid* oder einem anderen *Fettsäureanhydrid* unter *Zusatz von 5—20% vom Gewicht der Cellulose* ZnCl_2 u. *HCl* acyliert. (E. P. 308 322 vom 13/9. 1927, ausg. 18/4. 1929.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Celluloseestern*. Man verestert *Cellulose* mit *Essigsäure* oder anderen *Fettsäureanhydriden* in Ggw. von 5—20% eines *Gemisches von* ZnCl_2 u. *HCl* bei *gewöhnlicher Temp.* (E. P. 308 323 vom 13/9. 1927, ausg. 18/4. 1929.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **G. W. Miles**, New York, *Herstellung von Celluloseestern oder -äthern*. Man behandelt die *Cellulose* vor dem *Verestern* mit *HF*, entweder in *Lsg.*, oder in *Verb.* mit einem anderen *Vorbehandlungsmittel* für *Cellulose*, wie *verd. oder konz. aliph. Säuren*, *Ameisensäure*, *Essigsäure*. Durch die *Behandlung mit HF* werden die *kieselsäurehaltigen Stoffe* usw. entfernt, *Lignin*, *Wachse*, *Harze* usw. werden durch *Kochen* mit *Alkalien* entfernt. Die so *vorbehandelte Cellulose* läßt sich leichter *verestern* oder *veräthern*. (E. P. 308 348 vom 12/3. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 22/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Celluloseester- oder -äthermassen*. Als *Plastifizierungsmittel* verwendet man *neutrale Phosphorsäureester*, die wenigstens ein *Radikal* eines *primären aliphatischen Alkohols* mit mehr als 4 C-Atomen im *Mol.* enthalten, während die anderen *Radikale* des *Esters* der *aliph.* oder *hydroaromat.* Reihe angehören können. Man verwendet z. B. *Triisoamylphosphat*, *Diisoamylbutylphosphat*, *Diäthylisoamylphosphat*, *Diisoamylcyclohexylphosphat*. Man erhält die *Ester* durch *Einw.* der *Alkyljodide* auf *Silberphosphat* oder auf die *Silbersalze* der *Mono- oder Dialkylester* der *Phosphorsäure*. Man kann den *Mischungen* noch andere *Plastifizierungsmittel*, *Lösungsmm.*, *natürliche* oder *künstliche Harze*, *Farbstoffe*,

Füllmittel usw. zusetzen. Die Mischungen dienen zur Herst. von Filmen, plast. MM., Lacken. (E. P. 308 395 vom 12/1. 1928, ausg. 18/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Celluloseestern*. Man setzt Acylierungsmitteln Naphthalinsulfonsäuren, die im Kern durch Alkylgruppen, wie Propyl- oder höhere Alkylgruppen, substituiert sind, zu. Man acetyliert Baumwollabfälle mit einer Mischung aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure, H₂SO₄ u. Isopropyl-naphthalinsulfonsäure. (E. P. 309 203 vom 3/10. 1927, ausg. 2/5. 1929.) FRANZ.

Jacques Coenraad Hartogs, Arnheim, Holland, *Verfahren zum Verspinnen von Viscose in sauren Bädern*. (D. R. P. 477 312 Kl. 29b vom 27/5. 1924, ausg. 5/6. 1929. Holl. Prior. 25/7. 1923. — C. 1924. II. 2715 [E. P. 219656].) ENGEROFF.

Celluloid Corp., Newark, New Jersey, übert. von: J. F. Walsh, East Orange, und A. F. Caprio, Newark, New Jersey, V. St. A., *Plastische Massen aus Cellulosederivaten*. Man setzt den Celluloseestern oder -äthern nicht polymerisierte Vinylester u. Verb. zu, die zusammen mit dem Vinylester lösend, weichmachend oder plastifizierend auf Cellulosederiv. wirken. Als Vinylester verwendet man Vinylacetat, -propionat, -phthalat, -phosphat, -chlorid oder -bromid, als Hilfsstoffe verwendet man Alkohole, Diacetonalkohol, Ester, Äther des Äthylenglykols, KW-stoffe, Aceton, Methylendichlorid, Chlf., Tetrachloräthan, Triarylphosphate, Diäthylphthalat, Dibutyltartrat, Triacotin, Toluolmethylsulfonamide. Den Mischungen kann man Farbstoffe, Füllstoffe usw. zusetzen, sie dienen zur Herst. von Filmen, Kunstfäden, Lacken usw. (E. P. 308 657 vom 25/3. 1929, Auszug veröff. 23/3. 1929. Prior. 23/3. 1928.) FRANZ.

Celluloid Corp., Newark, übert. von: J. F. Walsh, East Orange, und A. F. Caprio, Newark, New Jersey, V. St. A., *Plastische Massen aus Cellulosederivaten*. Man setzt den Celluloseestern oder -äthern *polymerisierte Vinylverb.* u. solche organ. Verb. als Hilfsstoffe zu, welche lösend, weichmachend oder plastifizierend auf die Cellulosederiv. einwirken. Die Polymerisation der Vinylverb. kann nach dem Vermischen mit den Cellulosederiv. erfolgen; man kann den Cellulosederiv. auch schon teilweise polymerisierte Vinylverb. zusetzen u. die Polymerisation nach dem Vermischen mit den Cellulosederiv. vollenden. Die Mischungen dienen zur Herst. von Filmen, Kunstfäden, Lacken usw. (E. P. 308 658 vom 25/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 23/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: R. Skutezky, Linz, Österreich, *Kunstschwamm*. Man vermischt Viscose, die pflanzliche Faser enthalten kann, mit porenbildenden Stoffen, die mit Alkalien zu reagieren vermögen. Man vermischt 160 g Viscose (bis zu 10% Cellulose) mit 16 g Baumwolle, Flachs, Hanf o. dgl. u. 1,2 kg einer Mischung von kryst. Na₂SO₄ u. (NH₄)₂SO₄ (oder NH₄HSO₄ oder NaHSO₄) u. läßt bei 180° 1/2—3 Stdn. stehen, die in den Poren verbleibenden Salze werden durch Waschen mit h. W. entfernt. (E. P. 308 838 vom 28/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 30/3. 1928.) FRANZ.

Lexikon der Papierverarbeitung von Heinrich Biagosch. Bd. 2. Arbeitsverfahren. Lfg. 3, Bog. 9—12. Begazen-Einfasser. (S. 129—192.) Berlin: Verlag d. Papier-Zeitg. C. Hoffmann 1929. 4°. = Papier-Zeitung. Ausg. B. Beil. 3. Subskr. Pr. jede Lfg. M. 2,50; f. Bezieher d. Papier-Zeitg. zu erm. Pr. Ba. 1 ist noch nicht erschienen.

George Clapperton, Practical paper-making. 3rd ed., rev. and partly re-written by R. H. Clapperton. London: Crosby Lockwood 1929. (220 S.) 8°. 7s. 6d. net.

William Dermot Darby, Rayon, and other synthetic fibers; a brief account of the origin, development, use and manufacture of rayon, together with chapters on the merchandising and care of rayon fabrics. New York: Textile Pub. Co. 1929. (69 S.) 12°. \$ 1.50.

Thomas Woodhouse, Artificial silk or rayon: its manufacture and uses. 2nd ed. London: Pitman 1929. (246 S.) 8°. 7s. 6d. net.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Roger Martin, *Die Brennstoffe und ihre Verbrennung*. VI. gibt eine Anzahl von Formeln u. Diagrammen zur Ableitung des Verlaufs u. der Ergebnisse der Verbrennung aus der Natur der Brennstoffe u. der äußeren Umstände. (Chaleur et Ind. 10. 87—95. 149—54. 206—12. April.) BÖRNSTEIN.

Béla Móry, *Über die Verwertung ungarischer Kohlen*. Überblick über die Mengen u. Qualitäten der Kohlenvorkk. Torso-Ungarns u. Diskussion über deren rationellere

Verwertungsmöglichkeiten. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 99—106. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Béla Móry, *Die Struktur der Kohlenasche*. An 12 Mikro- u. 41 Röntgenphotogrammen von Schliffen ungar. Kohlen wird gezeigt, daß die tertiären anorgan. Bestandteile infolge der sporad.-accessor. Verteilung leichter aus den Kohlen entfernt werden können als die mehr oder weniger gleichmäßig in der Kohlenmasse verteilten primären oder sekundären anorgan. Substanzen, weshalb der Aschengeh. ungar. Kohlen durch Aufbereitung nur bis auf eine gewisse Grenze herabgedrückt werden kann. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 107—12. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Béla Móry und István Péter, *Die Entfernung der (Kohlen-) Aschenbestandteile durch Trennung nach dem spezifischen Gewicht*. Durch Zentrifugieren feinst (bis < 0,094 mm) gepulverter Kohle zum Teil in Chlorzinklsg., zum Teil in Tetrachlormethan, zum Teil in Bzn., lassen sich die verschiedenen Bestandteile nach dem spezif. Gew. voneinander trennen. Bei Proben von ungar. Ligniten wurde so Rückgang des Aschengeh. bis 5% erzielt. Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich, daß die Lignitasche nicht in dem mehr oder weniger das Lignit bildenden verkohlten Holz enthalten, sondern hauptsächlich zwischen den Schichten derselben eingebettet ist. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 113—25. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Béla Móry, *Die Entfernung der (Kohlen-) Aschenbestandteile durch Flotation*. Flotationsvers. zeigen, daß diese Methode bei den ungar. Braunkohlen keine Erfolge hat. Nur einige ungar. Lias-Braunkohlenvorkk. bieten bessere Aussichten für die erfolgreiche Anwendbarkeit dieses Verf. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 126 bis 133. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Ronald Holroyd und Richard Vernon Wheeler, *Studien über die Zusammensetzung der Kohle. Pflanzenteile als ölliefernde Bestandteile*. (Vgl. C. 1929. I. 959, 1071.) Durch vergleichende Vakuumdest. von Proben der gleichen Kohlenader mit bekannten Mengen von Pflanzenteilen (d. h. von Vitrain u. Durain) wurde der Charakter der gasförmigen u. fl. Dest.-Prodd., ihre Menge u. der Temp.-Abschnitt, in welchem sie entstanden, bestimmt. Eine Tabelle gibt eine Übersicht über die Wärmezers. bituminöser Kohlen nach Bestandteilen (freie KW-stoffe, Harze, geformte Pflanzenteile, Huminsäuren). Z. B. wurde festgestellt, daß bei 300—320° etwa 30% des ursprünglichen Geh. an geformten Pflanzenteilen als ungesätt. KW-stoffe, neutrale sauerstoffhaltige Verb. u. W. erhalten werden. Durch Dest. von aus Durain präparierten megaspor. Bestandteilen in den entsprechenden Temp.-Grenzen wird der Unterschied im Charakter der gasförmigen u. fl. Dest.-Prodd. von Durain u. Vitrain der gleichen Kohle gezeigt. Tabellen u. experimentelle Einzelheiten im Original. (Journ. chem. Soc., London 1929. 633—41. April. Sheffield, Safety in Mines Res. Lab.) NAPHTALI.

Fred. W. Freise, *Die Verwertung der brasilianischen Steinkohle. Neuere Versuche und Aussichten*. Brasilien besitzt in den Staaten Rio Grande do Sul, Sta. Catharina u. Parana Kohlenlager, die den Schichten der untersten Permformation angehören; ein regelmäßiger Abbau findet erst seit dem Weltkriege statt, doch betrug die Gesamtförderung der letzten 10 Jahre nur ca. 3 Millionen t. Infolge ihres großen Aschengeh. u. ihres Pyritreichtums ist die Verwertbarkeit der Kohle beschränkt. Die Verwendung als Brennstaub ist aussichtsreich, am meisten versprechen die Kohlen bei der Tieftemp.-Verkokung zu geben. (Brennstoff- u. Warmwirtschaft 11. 131—85. Juni. Rio de Janeiro.) BÖRNSTEIN.

Szilárd Hankiss, *Über den anorganischen Konstitutionsbestandteil der Kohle*. Es ist zu unterscheiden zwischen dem ursprünglichen anorgan. Konstitutionsbestandteil u. der nach dem Verbrennen der Kohle zurückbleibenden Asche. Außer vereinzelten Fällen ist die Asche der Kohle niemals ident. mit dem ursprünglichen anorgan. Bestandteil, da dieser durch die Veraschung eine Reihe von chem. Veränderungen erleidet. Mit k. u. h. W. u. dann mit k. u. h. 20%ig. HCl lassen sich, wie am Beispiel der Kohle von Pécs (= Fünfkirchen in Ungarn) gezeigt wird, die ursprünglichen anorgan. Bestandteile der Kohle genügend herauslösen. Die Korngröße der Probe ist für die herauslösbare Menge von wesentlicher Bedeutung; aus einer Probe von $\frac{1}{10}$ mm Korngröße ließ sich doppelt soviel herauslösen als aus einer solchen von $\frac{1}{2}$ mm. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 134—39. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Zsilárd Hankiss, *Die Rolle der Verschlackung im Generatorbetrieb*. Das Leistungsvermögen des Generators ist um so größer, je höher die Asche der Kohle schmilzt. Während Al_2O_3 , einfache Silicate, freies MgO u. CaO den Schmelzpunkt günstig beeinflussen, drücken Eisenoxyde diesen herab. CaSO_4 wirkt wegen Erhöhung des S-Geh. des Gases ungünstig. (Szénkísérleti Közlemények 1 [1925/26]. 41—49. 1927. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

S. Uchida, *Eigenschaften der Kohlen für den Gasgenerator*. Vf. bespricht den Einfluß der folgenden Faktoren auf die Arbeit im Generator: Korngröße der Kohle, Backfähigkeit, Schmelztemp. der Asche, Reaktionsfähigkeit des entstehenden Kokes bei verschiedenen Temp. (Journ. Fuel Soc. Japan 8. 50—52. April. The Imperial Fuel Research Inst.) BÖRNSTEIN.

J. Sainte-Claire Deville, *Tieftemperatur-Destillation in Kokereien und Gaswerken*. (Vgl. C. 1929. I. 1639.) Erörterung der Fortschritte u. Probleme der Tieftemp.-Verkokung in Frankreich unter Verwendung innerer Erhitzung durch inerte Gase oder von Drehöfen zum Zweck, statt des harten Gießereikokes Halbkoks von großer Rk.-Fähigkeit zu erzielen. Wichtigkeit der Vortrocknung der Kohle. Zus. u. Behandlung des Teers u. der Gase, Menge, Art u. Gewinnung der Leicht-KW-stoffe. (Gas World 90. Nr. 2335. Coking & By-Products Sect. 20. 4/5.) WOLFFRAM.

David Brownlie, *Tieftemperaturverkokung. Einige Werke großen Stils in Großbritannien*. Tieftemp.-Verkokungswerke 12 verschiedener Systeme, die in England im Betrieb oder Bau sind, werden in Wort u. Bild dargestellt. (World Power 11. 607—15. Juni.) BÖRNSTEIN.

R. van A. Mills, *Billige Trennung von Emulsionen*. Manche Rohölemulsionen, z. B. die von Tonkawafeld, Oklahoma, lassen sich durch eine einfache Vorr. trennen. Das grubenwarme, z. T. emulgierte Öl wird auf den Boden eines mit Salzwasser von 90° F. beschickten Tanks geleitet. Beim Aufstieg durch das w. Salzwasser teilt sich die Emulsion. Der kontinuierlich arbeitende App. wird näher beschrieben u. abgebildet. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 45, 150. 25/4.) NAPHTALI.

A. Korevaar, *Koks als Brennstoff*. Im Auftrage der „Vereinigung Zentralverkaufskontor für Koks“ gibt Vf. eine umfassende Enzyklopädie über Koks, u. zwar nur Steinkohlenkoks. Nach einleitender Übersicht über die Entw. der heutigen Kenntnisse auf diesem Gebiet u. der Definition des Begriffes „Koks“ werden in 7 weiteren Abschnitten eingehend behandelt: Koksherst. (Begriff der Kokserzeugung, Beschreibung des Dest.-Vorganges, Abhängigkeit der Koksbeschaffenheit von den Eigg. der Steinkohlen, Einfluß der Art der Herst. auf die Koks eig., Folgen); die Eigg. der Koksarten (chem. Zus., Aktivität); die Verbrennung (schemat. Vorstellung über die Verbrennungszone, beherrschende Faktoren u. ihr Einfluß auf das Vol. der Verbrennungszone, Brennbarkeit, Zusammenhang zwischen Vol. u. Temp. der Verbrennungszone, Gesetz der WärmeKompression, Höhe der Kokssäule; schärfere Zerlegung der Vorgänge in der Verbrennungszone, nähere Erklärung der schemat. Vorstellung zwecks Ableitung des WärmeKompressionsgesetzes, Grenzfälle, in der Höhe abnehmende Kokssäule, Hochöfen u. Kesselfeuerungen); Brennbarkeit von Koks (Definitionen, Begriffsverwirrung, Übersicht über die Methoden zur Best. der Verbrennlichkeit); Unterscheidungsmöglichkeiten für die verschiedenen Koksarten (Übersicht der zur Best. des techn. Wertes einer Koksorte festzuliegenden Faktoren, Möglichkeit der Aufnahme von Koks in das Warengesetz nur auf Grund einer allgemein anerkannten Methode zur Best. der Verbrennlichkeit, einwandfreie Unterscheidung der Koksarten im Handel); Gaskoks u. Hüttenkoks (Gießkoks) in der Praxis. (Het Gas 49. 145—59. 172—88. 201—15. 228—38. 268—77. 15/5. Leiden, Rijks-Univ.) WOLFFRAM.

B. Pentegow, *Adsorption als allgemeines Charakteristikum von Kohle und Torf. Bedingungen der Genesis, des Vorkommens, des Gasgehalts, der Verwitterung, Selbstentzündung, Koksbildung, Hydrierung*. (Vgl. C. 1928. II. 2762.) Die *Adsorptionszahl*, d. h. die Anzahl mg solcher Stoffe, wie FeCl_3 , Methylblau u. Oxalsäure, die von 1 g Kohle u. Koks (Trockensubstanz, gepulvert zu 70 Maschen auf 1 lin. Zoll) aus 50 ccm der 0,1%ig. Lsg. aufgenommen werden, ist ein allgemeines Merkmal der Kohle: d. h. der Reife, der Bedingungen der Lagerung, des Gasgeh., der Verwitterung, Selbstentzündung, Koks bldg. u. Hydrierung. Mit der Reife der Kohle nimmt die Adsorptionszahl der Kohle u. des Kokes ab. Für Braunkohlen ist das Verhältnis: Adsorptionszahl der Kohle (AU) zur Adsorptionszahl des entsprechenden Kokes (AK) für Oxalsäure größer als 1 bis über 2, für Steinkohle ist dieses Verhältnis AU/AK kleiner als 1 u. sinkt bis zu $\frac{1}{3}$. Für Torf ist AU/AK

unter 1, für Anthracit ca. 1: Bei der Verwitterung der Kohlen sinken AU u. AK, u. zwar sinkt AK weniger als AU, AU/AK sinkt mit sinkendem Calorienwert. Unter gleichen Bedingungen der Lagerung der Schichten sind die Adsorptionszahlen für Kohle u. Koks bei den oberen Schichten größer, als bei den unteren. Für dieselbe Schicht ist AU/AK dort größer, wo die Metamorphisation geringer war. Der Gasgeh. der Kohle hängt, abgesehen von den Bedingungen der Lagerung (Metamorphisationsgrad u. Isolierung der Kohle) von ihrer Adsorptionsfähigkeit ab, die die Gasaufnahme-fähigkeit der Kohle bestimmt. Mit steigendem Gasgeh. der Kohle nimmt AU/AK ab. Die Selbstentzündung der Kohle hängt von ihrem Adsorptionsvermögen ab u. ein hoher S-Geh. in gewissen Kohlen (z. B. aus Illinois), die sich leicht entzünden, ist nicht die Ursache der Selbstentzündung, sondern eine Folge der hohen Adsorptions-fähigkeit dieser Kohlen für die Sulfate aus wss. Lsgg. u. der raschen Red. der Sulfate zu Sulfiden, infolge der hohen Gaskapazität. Die Fähigkeit der Kohlen zur Bldg. bestimmter Kokssorten hängt von der Adsorptionsfähigkeit der beim Erhitzen der Kohle gebildeten festen Phase u. vom Charakter der fl. u. Gasphase ab. Beim Verkoken von verwitterter Kohle oder Braunkohle wird ein pulveriger Koks erhalten, weil infolge der erniedrigten Adsorptionsfähigkeit der festen Phase, des großen Gasgehalts u. der Ggw. von oxydierten Verb., die sich leicht beim Erhitzen zersetzen, die von einem Teilchen der festen Phase zum andern gezogenen Adsorptionsfäden nicht fest genug sind. Die Ausbeute an in Ä. l. Hydrierungsprod. ist um so größer, je größer die Adsorptionszahl der betreffenden Kohle ist. (Publications de l'Université de l'Extrême-Orient [russ.] Serie 7. No. 12. 28 Seiten. Wladiwostok. Sep.) SCHÖNFELD.

Béla Móry, *Die Zersetzung von Phenolen durch Phosphorsäure*. Durch Erhitzen von Kohlentee mit Phosphorsäure im Rührautoklaven erhält man wesentlich sauerstoffärmere, durchaus nicht mehr phenolartige Prodd. Aus Vers.-Serien-Tabellen geht hervor, daß die Phosphorsäure zuerst die Polymerisierung u. dann erst die Aufspaltung der Phenole in niedriger sd. Prodd. bewirkt. Fast wasserfreie oder wasserhaltige H_2PO_4 oder P_2O_5 erweisen sich bei 400° als gleich wirksam. (Szenki-sérletl közlemények 2 [1927]. 90—95. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

H. A. J. Pieters und **M. J. Manners**, *Gewinnung von Pyridin und Phenol aus Rohbenzol*. Durch Vorwaschung des Rohbenzols werden bedeutende Mengen Pyridin-basen u. Phenole erhalten, je nach deren Vork. im Rohbenzol, so z. B. aus 16 t desselben 34 kg Pyridin in Form einer verd. H_2SO_4 -Lsg. mit 150 g Pyridin/l, 50 kg Phenol als Phenollauge mit 140 g Phenol/l. Hierbei wird der gesamte H_2SO_4 -Verbrauch für die Benzolreinigung um 30% vermindert, der Verbrauch an Lauge indes um 50% erhöht, der Waschverlust wieder um 35% vermindert. Die Best. des Pyridins erfolgt durch Dest. bei Verwendung von Dimethylgelb + Methylenblau (nicht Methylorange) als Indicator in nicht zu verd. Lsg. (Chem. Weekbl. 26. 286—90. 18/5. Heerlen, Centraal Lab. d. Staatsmijnen.) GROSZFELD.

Miething, *Örtliche Naphthalinbekämpfung*. Vf. berichtet über die Beseitigung sehr starker u. häufiger $C_{10}H_8$ -Verstopfungen im überalterten Rohrnetz der Stadt Pasewalk durch Verstärkung der Haus- u. Laternen- u. -steigeleitungen, vor allem aber durch den Einbau von besonderen gußeisernen Töpfen an allen Laternen, Haus-zuführungen, sowie in größerer Form vor Brücken, in welchen durch einen keram. Hohlkörper eingesaugtes Lösungsm. an dessen Oberfläche verdunstet u. so die Verstopfungen zur Lsg. bringt, während die Kondensate leicht aus den Töpfen ins Rohrnetz gespült werden können. Bauart u. Verwendung der vom Vf. zusammen mit der Märk. Eisengießerei F. W. FRIEDEBERG, Eberswalde, konstruierten Töpfe werden eingehend beschrieben. (Gas World 72. 477—78. 18/5. Pasewalk.) WOLFFFRAM.

D. L. Jacobson, *Das „Thylox“-Verfahren zur nassen Reinigung*. Beschreibung der Apparatur u. Arbeitsweise des von der Vers.-Abt. der KOPPERS Co. ausgearbeiteten „Thylox“-Verf. zur Entfernung von H_2S (u. HCN) aus dem Gas auf nassem Wege. Das bereits im Großbetriebe aufs beste bewährte Verf. nimmt 98% des H_2S mittels einer schwachen Sodalslg. heraus, die durch geringe Zusätze von bestimmten, als „Thyloxmischung“ bezeichneten, sd. gel. Chemikalien teilweise neutralisiert wird, der Rest des H_2S wird auf trockenem Wege entfernt. Die entstehenden Thioverb. werden durch Luft oxydiert, S durch Flotation in sehr feiner Verteilung u. großer Reinheit oder auch in zur landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfung geeigneter Form gewonnen. Betriebsergebnisse, Kosten u. Wirtschaftlichkeit des Verf. (Gas Age-Record 63. 597 bis 600. 4/5. Pittsburgh, Pa., The Koppers Co.) WOLFFFRAM.

Gilbert E. Seil, H. A. Heiligman und T. H. Clark, *Die Praxis der Trockengasreinigung*. Die Reinigung von Stadtgas nach dem Trockenverf. wird in einer Reihe von Aufsätzen besprochen u. dabei werden insbesondere die prakt. Erfahrungen der Vf. hinsichtlich der Auswahl des Fe₂O₃, der Herst. der M., der Packung der Hürden u. allgemeine Betriebserfahrungen niedergelegt. (Amer. Gas Journ. 130. Nr. 5. 39—42. Mai. Philadelphia, E. J. LAVINO Co.)

NAPHTALI.

—, *Acetylen aus Koksogasen*. Kurzer Bericht über das Verf., aus dem Methan der Koksogase durch elektr. Glimmentladung *Acetylen* u. daneben *Cyngas* zu gewinnen. (Technik Ind. u. Schw. Chemiker-Ztg. 1929. 75. 31/5.)

BLOCH.

—, *J. Trauzl* †. Nekrolog auf den im 89. Lebensjahr verstorbenen großen österreichischen Bohringenieur u. Begründer der Firma *TRAUZL & Co.* (Petroleum Times 21. 828. 11/5.)

NAPHTALI.

J. A. Yunker, *Cracken von Naturgas*. Ein histor. Rückblick auf diesbezügliche Verss., besonders zur Gewinnung von Ruß u. H₂ wird gegeben, ein neues darauf hinizielendes Verf. angedeutet; es wird noch auf die Verwendungsmöglichkeit des H₂ in der chem. Industrie hingewiesen. (Gas Age-Record 63. 674—80. 18/5.)

FRIEDMANN.

R. T. Goodwin, *Vorschriftsmäßiges Heizöl aus ge cracktem schwerem Rückstand*. Vf. hat ein Verf. ausgebildet, aus Crack-Rückständen zwei verwertbare Prodd. zu erzeugen, nämlich ein Bunkeröl, dessen Beschaffenheit von der Viscosität des Rückstandes abhängt, ferner ein zur Beheizung der Raffinerie oder als Brikett-Bindemittel geeignetes Material mit hohem C-Geh. Das *Goodwin-Verf.* beruht auf Behandlung des gekühlten Crackrückstandes mit H₂SO₄, die als Säureteer zugesetzt wird. Nach starkem Durchmischen läßt man aus dem Säuregemisch den Koks sich ausscheiden, der die Säure so vollständig absorbieren soll, daß der Ölanteil neutral wird. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß stark schwefelhaltige Öle durch Zusatz von Ca ihre korrodierende Wrkg. auf die Crackapp. verlieren u. daß diese Rückstände dann mit Hilfe des Verf. aufgearbeitet werden können. (National Petroleum News 21. Nr. 20. 80—85. 16/5.)

FRIEDMANN.

George Reid, *Übersicht über die Raffinerien Californiens*. (Refiner and nat. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 3. 90—98. März.)

FRIEDMANN.

F. J. Nellensteyn, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Asphaltchemie*. (Asphalt u. Teer 29. 504—08. 7/5.)

NAPHTALI.

B. Dolgow, *Gewinnung des Naturluols aus dem Maykopschen Erdöl*. Vf. berichtet über Laboratoriums- u. Betriebsverss. zur Gewinnung von Toluol aus dem *MAYKOP*schen Erdöl. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 1. 287—91. 1928. Makejewka, Forschungsinst.)

SCHÖNFELD.

B. Tytschinin, *Natürliche Quelle für Petrolsäuren*. Bei der bestehenden Art der Behandlung des Erdöls werden die Petrolsäuren nur zum geringen Teil aus dem Erdöl herausgeholt. Vf. schlägt vor, die bestehende Methode der Dest. folgendermaßen abzuändern: Das ganze zur Aufarbeitung gelangende Erdöl wird mit der nötigen Menge Alkali von entsprechender Konz. behandelt. Dann wird es zur Dest. geleitet, wobei die Rolle des üblichen Masut-Erwärmers durch einen oder mehrere Autoklaven-Absetzapparate übernommen wird, in denen die Trennung der Erdöl- von der wss.-alkal. Schicht stattfindet. Das Erhitzen geht auf Kosten der Regeneration der Masutwärme, wenn nötig mit Wärmezufuß von anderen Quellen. Der Druck würde nach Vf. 4 at nicht übersteigen. Das nach diesem Prozeß zur Dest. gelangende Erdöl wird nach Vf. auch wasserfrei sein, aber keine Säuren mehr enthalten. Die Anwendung dieser Methode dürfte nach Vf. außer verschiedenen anderen Vorteilen, wie Verringerung des H₂SO₄-Verbrauchs u. der Ölverluste bei der Reinigung, große Mengen Petrolsäuren liefern, die jetzt unproduktiv verloren gehen. Vf. gibt eine Übersicht der russ. Erdölquellen u. der daraus möglichen Ausbeuten an Petrolsäuren an. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 24—27. Moskau.)

GOINKIS.

G. Stadnikow und Z. Wosshinskaja, *Isolieröle*. (Petroleum 25. 651—58. 8/5. — C. 1929. I. 2373.)

TYPKE.

A. Wallichs und K. Krekeler, *Untersuchung der Kühllöle bei der Zahnradbearbeitung*. Es wurde die Wrkg. einer Reihe von Kühllölen bei der Herst. von Zahnradern untersucht. Die mit den einzelnen Ölen erreichten Zahnzahlen wurden bis zur Abstumpfung des Werkzeuges ermittelt, sowohl im Kurzvers. bei schweren, wie im längeren Vers. bei leichten Schnittbedingungen. Bei beiden Bedingungen wurde eine übereinstimmende Ordnung der Ölarten erreicht. Bei den Dauerleistungsverss. konnten gleichzeitig Veränderungen der Öle in bezug auf SZ., Aschengeh. usw. er-

mittelt werden. Im einzelnen wurde auf Benetzungsfähigkeit nach näher beschriebenem Verf., auf Abtropffähigkeit, auf Bldg. von Rauch u. Korrosionserscheinungen geprüft. Techn. Einzelheiten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 643—47. 11/5. Aachen, Lab. f. Werkzeugmaschinen d. Techn. Hochschule.)

NAPHTALI.

Henri J. V. Winkler, *Die kontinuierliche Destillation der Teere oder rohen Mineralöle durch überhitzten Dampf*. Beschreibung des Verf. von AB DER HALDEN, wonach durch Dest. mit überhitztem W.-Dampf die Teer- oder Mineralöle vom Pech getrennt u. durch fraktionierte Kondensation in Fraktionen zerlegt werden. Bei der Behandlung von Urteer wird zugleich durch Einführung von NaOH-Lsg. der gesamte Phenolgeh. aus den Destillaten abgetrennt. (Chim. et Ind. 21. 466—72. März. Noeux et Drocourt, Service des Recherches Chimiques de la Compagnie des Mines de Vicoigne.) BÖRNST.

E. N. Klemgard, *Die Fabrikation von Schmierfetten unter Anwendung von Druck*. Die erforderliche Apparatur u. das Verf. werden beschrieben, nach welchem durch Erhitzen von Kalkseifen mit Mineralölen in geschlossenem Kessel unter Druck bei geringem Überschuß an Ca Schmierfette hergestellt werden. (Refiner and nat. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 3. 68—70. März.)

FRIEDMANN.

R. E. Wilkin, P. T. Oak und D. P. Barnard, *Eigenschaften und Leistungen von Automobilölen bei niedrigen Temperaturen*. Die Vff. fanden, daß bei Temp. nahe von 0° F sogar Öle asphalt. Ursprungs gewisse plast. Eigg. zeigen, während gemischbas. oder paraffin. Öle weit von den allgemein angenommenen Viscositätsgesetzen abweichen. Die Öle der letztgenannten Klassen haben Viscositäten, die mit abfallender Scherkraft wachsen u. etwas größer werden, als ihre Eigg. bei n. Temp. das erwarten lassen. Da aber der Kurbelwiderstand hauptsächlich von dünnen Ölfilmen an den Zylinderwandungen herrührt, gibt der relativ kleine Temp.-Viscositätskoeffizient der paraffinhaltigen Öle diesen einen merklichen Vorteil gegenüber den asphaltbas., einen Vorteil, der sich mit Erniedrigung der Temp. vergrößert. — Zirkulationsverss. an einer Maschine mit verhältnismäßig engmaschigem Sieb zeigten, daß keine Schmierung stattfindet, bevor das Öl seine Schmelzpunktemp. erreicht hat. Allgemein ergibt sich, daß ein niedriger Temp.-Viscositätskoeffizient sehr wünschenswert ist, um das Ankurbeln zu erleichtern, u. daß freier Umlauf ein Öl verlangt, dessen Viscosität bei sehr niedriger Scherkraft nicht zu schnell wächst. Die Untersuchungsergebnisse werden an Hand zahlreicher Diagramme erläutert. (Journ. Soc. automot. Engineers 22. 213—20. Febr.)

NAPHTALI.

G. B. Maxwell und R. V. Wheeler, *Charakteristische Erscheinungen bei den Flammen klopfender und nicht klopfender Brennstoffe*. Bei der Fortsetzung der früher (C. 1928. II. 2692) beschriebenen Verss. nach gleicher Methode u. mit wenig abgeänderter Apparatur fanden Vff. bei Steigerung der Anfangstemp. (früher 15—17°) bis zu 100° eine geringe Erweiterung der Gasmischungsgrenzen, innerhalb deren Klopfen erfolgte. Gemische von Bzn. mit Pentan 1:3, 1:1, 3:1 (zu 3,5% der Luft beigemischt) zeigten bei 30° u. 2,1 Atm. Anfangstemp. u. -druck auf den Flammenphotographien schrittweise den Übergang von der typ. Bzn.-Luft-Explosion mit kontinuierlicher Verbrennung hinter der Flammenfront zu der eines Pentan-Luftgemisches unter plötzlich eintretender Nachverbrennung, sobald die beschleunigte, vibrierende Flamme das Zylinderende erreichte. Dabei trat in manchen Fällen, besonders bei gleichen Bzn.-Pentanvoll., eine Entzündung der unverbrannten Beschickung vor der fortschreitenden Flamme ein. Diese stets dicht an der Endplatte des Zylinders entstehende „Selbstentzündung“ erzeugte eine zweite Flamme, die hinter der ersten etwa mit gleicher Geschwindigkeit sich bewegte. Sie scheint nicht die Ursache des Klopfens zu sein. — Die Verss. bestätigen die Ansicht, daß der Hauptunterschied zwischen einem klopfenden u. einem nicht klopfenden Brennstoffe durch die Natur der in den h. Gasen hinter der Flamme sich abspielenden Rkk. bestimmt wird. — Die beiden einzigen Substanzen, die die Klopfneigung von Petroleum-Bzn. im Motor mit innerer Verbrennung verstärken, sind Ä. u. Amylnitrit; Anwesenheit von W.-Dampf in steigenden Mengen bis 6,5% verringert in entsprechendem Maße die Geschwindigkeit u. Helligkeit der Flamme, sowie die Hörbarkeit der Explosion bei fast völligem Ausbleiben des Nachglühens. — Die geprüften Brennstoffe verhielten sich bei den Verss. ausnahmslos ebenso wie in den Motoren. — Schwierig läßt sich die Antiklopfwrkg. des leicht entzündlichen CS₂ mit der Erklärung des Klopfens durch Selbstentzündung in Übereinstimmung bringen; man kann hier eine zu langsam sich vollziehende Selbstentzündung annehmen. — Kein H-Luft-Gemisch gab eine ähnliche Explosion wie Pentan-Luftgemische; einige reichere Mischungen gaben einen geringen Schlag. — Vff. schließen, daß zum Zustande-

kommen einer „klopfenden“ Explosion im geschlossenen Gefäß zwei Bedingungen erfüllt sein müssen: 1. Form u. Größe des Gefäßes, Natur u. Stärke der Mischung u. Stärke der Wärmeentw. in den verbrennenden Gasen müssen so sein, daß eine stehende Welle in der Gassäule auftreten kann, bevor die ursprüngliche Flamme das Gefäß durchschritten hat. 2. Die Natur des Brennstoffes u. seine Konz. im Gemisch muß derartig sein, daß genügend Energie übrig bleibt, um einen Wellenstoß aufrecht zu erhalten, wenn die durch die stehende Welle beschleunigte Flamme durch die Gefäßwand aufgehalten wird. Unter diesen Annahmen ist die Wrkg. des Zusatzes von Spuren von „Antiklopfmitteln“ wie $Pb(C_2H_5)_4$ zu Pentan, die die Verbrennung hinter der Flammenfront kontinuierlich gestalten, verständlich. Stoffe wie Bzn. u. CS_2 , die selbst während der Explosion kontinuierlich verbrennen, wirken ähnlich, nur schwächer. (Petroleum Times 21. 948—50. 25/5.) BÖRNSTEIN.

Heydecke, *Viscosität und Klebefähigkeit von Straßenteer*. Die Viscosität von Straßenteer wird allgemein nach der Methode von HUTCHINSON bestimmt; für die Klebefähigkeit gibt es noch keine bestimmte Unters.-Methode. Beschreibung einer Apparatur, die der von GRAEFE angegebenen (vgl. C. 1928. II. 1511) ähnelt. Durch eine Hebelanordnung wird das Reißgewicht zweier mit dem Teer zusammengeklebter Stahlflächen bei verschiedenen Temp. ermittelt u. zu der Viscosität in Beziehung gestellt. Mit Tabellen u. Kurvenbildern. (Asphalt u. Teer 29. 649—51. 11/6.) KÖNIG.

Eugen Locher, *Beitrag zur Bestimmung der Verteerungszahl in Transformatoren- und Schalterölen*. 50 g des zu prüfenden Öles werden in einem 200-er Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm einer Natronlauge, die durch Auflösen von 7 g Ätznatron in 100 ccm W. hergestellt worden ist, versetzt, u. 24 Stdn. auf 120° ohne Einleiten von Sauerstoff erhitzt. Ohne die Natronlauge vom Öl zu trennen, wird nunmehr die weitere Behandlung des derart vorbehandelten Öles wie bei der Schiedsmethode durchgeführt. — Bei den angestellten Verss. ergab sich gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schiedsmethode. (Chem.-Ztg. 53. 470—71. 15/6.) TYPKE.

H. Kiemstedt, *Apparat zur Prüfung der Schmierölverdünnung im Automobil- und Flugzeugmotor*. Ein elektr. beheizter Destillationsapparat, mit dem die Prüfung auch in Garagen u. sonstigen Räumen, in denen ein Arbeiten mit offenem Feuer unstatthaft ist, vorgenommen werden kann, wird beschrieben. (Chem.-Ztg. 53. 459. 12/6.) TYPKE.

A. R. Myhill und **E. T. Pickering**, *Vorführung einer vollständigen Gasanalyse*. Die Ausführung einer vollständigen Gasanalyse in der Apparatur von BONE u. WHEELER wurde vorgeführt, dabei aber CH_4 , H_2 u. N nicht durch Explosion, sondern durch Verbrennung über CuO im Quarzrohr bestimmt. Ausführung der Bestst., Konz. der Absorptionsmittel u. der Vergleich mit anderen Methoden der Best. werden erörtert, ein App. zur mechan. Entnahme u. Sammlung von Gasdurchschnittsmustern sowie seine Handhabung beschrieben. (Gas World 90. 26—27. 12/1.) WOLFFRAM.

Walter J. Podbielniak, *Fraktionierende Analysen von Naturgas*. Unter Bezugnahme auf frühere Veröffentlichungen, die App. u. Verf. zur Analyse von Naturgas u. -gasolin mittels fraktionierter Dest. zum Gegenstand hatten, werden hier besondere Schwierigkeiten geschildert, die sich bei Unters. sehr „trockener“ Naturgase auf Gasolinge. herausstellten u. Verf., sie zu überwinden. Ein App. wird abgebildet u. beschrieben, in den das mit KOH u. P_2O_5 gereinigte u. getrocknete Gas eingeführt u. auf eine etwas über dem Kp. von CH_4 liegende Temp. mittels durch fl. Luft gekühlten Gasolinbads verflüssigt wird. Hieran schließt sich eine fraktionierte Vakuumdest. — Da der App. gestattet, aus einem größeren Vol. der zu untersuchenden Probe die Gasolinbestandteile (Pentane u. schwerere) zu verflüssigen, so kann auch der geringe Gasolinge. trockener Naturgase auf diese Weise mit großer Genauigkeit bestimmt werden. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 52. 30—113. 16/5.) NAPHTALI.

Motoren-Fabrik Deutz Akt.-Ges., Deutz b. Köln a. Rh., *Gaserzeuger*. Zur Temp.-Regelung bei Doppelgaserzeugern u. dgl. dient eine Vorr., die aus einem Thernoelement besteht, das ein Relais betätigt, durch welches die Luftzuführung mittels einer Klappe elektr. gedrosselt oder geöffnet wird, je nachdem die Temp. in der Feuerzone steigt oder fällt. (E. P. 302 607 vom 17/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 16/12. 1927.) DERSIN.

F. L. Duffield, London, *Gaserzeugung*. Gepulverter Brennstoff wird in Ggw. von Luft auf 200—250° erhitzt, um das Zusammenbacken der Teilchen beim weiteren Erhitzen zu verhindern, darauf erfolgt eine trockene Dest. in Ggw. eines brennbaren

Gases, u. schließlich wird er in Ggw. von Luft u. Dampf unter teilweise erfolgreicher Verbrennung vergast. Die bei der Dest. erhaltenen *Teere* werden kondensiert, u. die h. Gase werden in Wärmeaustauschern zur Erhitzung von Luft, Gas u. Dampf verwendet. (E. P. 305 253 vom 1/11. 1927, ausg. 28/2. 1929.) DERSIN.

A. Abrassart, Wasmes, Belgien, *Tieftemperaturverkokung*. Die Brennstoffe werden in einer ersten Retorte getrocknet, darauf durch eine Schnecke zu einer zweiten Retorte geführt, wo die Verschmelzung stattfindet. Der *Schwelkoks* wird mit einer Schnecke zu einer Presse geführt, wo er mit Zusatz von *Pech* zu Briquets verpreßt wird. Diese werden zur weiteren Entgasung einer dritten Retorte mittels eines endlosen Bandes zugeführt. (E. P. 302 875 vom 5/7. 1928, ausg. 17/1. 1929. Prior. 12/1. 1928.) DERSIN.

Eleanor H. Morse, Greenwich, übert. von: Carl M. Morse, Greenwich, V. St. A., *Scheidung von Ölen von Wasser und Verunreinigungen*. Die aufzuarbeitenden Ölrückstände werden mit viel W. gemischt u. einer Scheidevorr. zugeführt, die aus einem Kasten mit Zwischenwänden besteht. Das Öl-W.-Gemisch fließt über eine geneigte u. gewellte Fläche, unter der eine Dampfschlange angebracht ist, u. von dort in den Kasten mit den Zwischenwänden, wo das leichtere Öl aus einem Rohr direkt austritt, während das W. unter den Zwischenwänden hindurchtritt u. am anderen Ende der Vorr. abfließt. Die Verunreinigungen setzen sich zu Boden u. werden von dort von Zeit zu Zeit durch eine Klappe entfernt. (A. P. 1 702 613 vom 20/12. 1926, ausg. 19/2. 1929.) DERSIN.

Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Herstellung von Asphalt-emulsionen*. Die bei der Dest. von *Rohpetroleum* unter Zusatz von Alkali zwecks Bindung flüchtiger saurer Stoffe erhaltenen Rückstände sollen als Emulgiermittel, event. nach Bindung des Alkalis durch Säure, dienen. Beispiel: Die Schmierölfraction von 100 t dest. Venezuela-Rohasphalt wird mit NaOH neutralisiert u. erneut dest. Der Rückstand wird bei erhöhter Temp. mit HCl oder H₂SO₄-Äquivalent der Menge NaOH behandelt u. dann mit 100 t Venezuelaasphalt gemischt. Die geschmolzene Mischung wird unter Rühren mit 80 t einer 0,5%ig. NaOH-Lsg. emulgiert. (E. P. 302 346 vom 13/11. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 15/12. 1927.) DERSIN.

Bamag-Meguín Akt.-Ges. und O. Heller, Berlin, *Wassergaserzeuger*. Wassergas oder ein Gemisch von diesem u. Dest.-Gas wird erhalten, wenn man gepulverte *Kohle* mit überhitztem Dampf behandelt, wobei die Wärme der entwickelten Gase wiedergewonnen wird. (E. P. 304 139 vom 14/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 12/1. 1928.) DERSIN.

South Metropolitan Gas Co., E. V. Evans und H. Stamer, London, *Gaserzeugung*. *Wassergas*, auch *Kokereigas* mit H₂ gemischt, wird durch eine mit *Kohle* gefüllte, auf 600—650° erhitzte Retorte u. darauf durch eine auf etwa 750° erhitzte, Katalysatoren enthaltende Crackkammer geleitet. Anschließend werden die Gase u. Dämpfe durch einen Kühler, Gaswäscher u. Gasreiniger geführt. Die bei der Tieftemperaturverkokung der *Kohle* gebildeten *KW-stoffe* sollen durch das Erhitzen in Ggw. von H₂ in *KW-stoffe* von niedrigerem Kp. u. in *Gas* von höherem Heizwert übergeführt werden. (E. P. 306 435 vom 19/11. 1927, ausg. 21/3. 1929.) DERSIN.

A. Ten Bosch, Arnhem, Holland, *Entwässern von Torf* u. dgl. durch Behandeln der Oberflächen, so daß sie für W. durchlässig werden, z. B. zwischen mit Nägeln versehenen beheizten Rollen oder durch elektr. Osmose mittels eingetauchter Elektroden u. pulsierender Ströme, durch die die kolloidale Beschaffenheit der Torfoberfläche verändert wird, oder durch Säurebehandlung des durchlöcherten Torfes oder durch Ausquetschen in einer dampfbeheizten Presse. (E. P. 304 329 vom 19/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 19/1. 1928.) DERSIN.

Standard Development Co., New York, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. *Rohpetroleum* wird in einem Wärmeaustauscher vorgewärmt, in einer Blase dest. u. dephlegmiert. Die leicht sd. Anteile werden in einem Kühler verdichtet, während die schwer sd. Anteile durch eine Rohrleitung zu einer Crackschlange geleitet werden, von wo die Dämpfe über eine Expansionskammer in den oben erwähnten Dephlegmator geführt werden. Auf einer im Dephlegmator angebrachten Pfanne aufgefangene Mittelfractionen fließen direkt in die Dest.-Blase zurück. (E. P. 302 211 vom 12/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Carbon P. Dubbs, Wilmette, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Die Anlage besteht aus einer beheizten Rohrschlinge, in der das Rohöl unter Druck gecrackt wird, einer darauf folgenden

Verdampfungskammer, einem Dephlegmator u. einer Kühlvorr. für die gebildeten leicht sdd. *KW-stoffe*. Das zu spaltende Rohöl wird in einer geschlossenen Rohrschlange durch den Dephlegmator geleitet u. angewärmt. Die kondensierten Druckdestillate werden in den oberen Teil des Dephlegmators geführt u. hier aus einem durchlöchernten Rohr versprüht, so daß die Flüssigkeitströpfchen in direkte Berührung mit den aufsteigenden Dämpfen kommen, wodurch die Dephlegmierung verbessert werden soll. (A. P. 1 703 100 vom 31/10. 1921, ausg. 26/2. 1929.)

DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Edward W. Isom**, New York, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Das zu spaltende Öl wird in einer Heizschlange in der Dampfphase hoch erhitzt, dephlegmiert u. fraktioniert kondensiert, indem in Wäschern die Dämpfe mit Ölen des gleichen Siedebereiches als Kühl- u. Kondensationsmittel gewaschen werden. (A. P. 1 711 351 vom 21/7. 1927, ausg. 30/4. 1929.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von **Jacque C. Morrell**, Chicago, V. St. A., *Raffination von gecrackten Kohlenwasserstoffölen*. Die Destillate werden mit konz. H_2SO_4 , nach Abtrennen des Säureschlammes mit Alkali, darauf mit *W.* u. schließlich mit einer alkal. *Plumbislg.* zur Entfernung des *S* gewaschen. Darauf erfolgt eine Dest. mit oder ohne Anwendung von Dampf. Bei manchen Destillaten ist es vorteilhaft, hierbei etwa 40—50% hochsd. Öle zuzusetzen, da die *S*-Vorb. des Gasolins in diesen eine höhere Löslichkeit besitzen u. daher bei der Dest. im Rückstand bleiben. (A. P. 1 710 063 vom 31/8. 1922, ausg. 23/4. 1929.)

DERSIN.

General Petroleum Corp. of California, Delaware, übert. von: **George F. Olsen**, Los Angeles, *Raffination von Mineralölen mit Schwefelsäure*. Das Vermischen des Öles mit der H_2SO_4 geschieht in einem Strahlapparat derart, daß das Öl in ganz dünner Schicht mit einer gleichfalls dünnen Schicht H_2SO_4 zusammengebracht wird, die dann zusammen in einen Sammelbehälter mit einem konischen Boden fließen, wo der Säureschlamm sich schnell absetzt u. abfließen kann, während das darüberstehende Öl im oberen Teil des Gefäßes abgesaugt wird. Auf diese Weise wird eine längere Berührung u. Einw. des Säureschlammes auf das Öl vermieden. An Hand von Zeichnungen sind die apparat. Ausführungen erläutert. (A. P. 1 704 206 vom 11/10. 1926, ausg. 5/3. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Henry Blumenberg jr., Los Angeles, Californ., *Filtermaterial für Mineralölestillate*, bestehend aus einem l. Alkalisulfat, $Ca(OCl)_2$ u. Kieselgur o. dgl. (A. P. 1 713 251 vom 10/8. 1927, ausg. 14/5. 1929.)

KAUSCH.

Henry Blumenberg jr., Los Angeles, Californ., *Filtriermaterial für Mineralölestillate*, bestehend aus $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OCl)_2$ u. Kieselgur o. dgl. (A. P. 1 713 250 vom 10/8. 1927, ausg. 14/5. 1929.)

KAUSCH.

Rudolph R. Rosenbaum, Chicago, Illinois, *Verfahren und Vorrichtung zur Verbesserung von Abfallöl*. Der alkalilösl. Teil des Öls wird verseift u. abgezogen, alsdann mischt man das Öl mit Fullererde, die SO_2 enthält. Das Gemisch wird gefiltert, um das Öl von der gefärbten u. unreinen Fullererde zu trennen. Man führt das Verf. zweckmäßig in einem Mischkessel bei Temp. von 200—400° F. unter Vakuum durch. (A. P. 1 708 488 vom 1/6. 1927, ausg. 9/4. 1929.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder **Gerhard Balle** und **Karl Daimler**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von beim Erhitzen unlöslich und unschmelzbar werdenden harzartigen Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man die durch Einw. von Schwefelchloriden oder $SOCl_2$ auf arom. *KW-stoffe* bzw. *Teeröle*, *Teere* oder *Peche* erhältlichen harz- bis pechartigen Kondensationsprodd. mit Resolen vereinigt. — Z. B. werden 100 Teile des durch Kondensation von 400 Teilen *Xylol* u. 500 Teilen $SOCl_2$ mit Hilfe von 8 Teilen $ZnCl_2$ erhältlichen *Weichharzes* mit 30—50 Teilen *Resol* verschmolzen. Man erhält ein schwarzes *Harz*, das durch Erhitzen, gegebenenfalls unter Druck, in eine hochschm. M. übergeführt werden kann. — In ähnlicher Weise werden die aus *Carbolineum* u. $SOCl_2$ oder aus *Naphthalin*, *Schweröl* oder *Anthracenöl* u. $SOCl_2$ erhältlichen Prodd. mit Resolen verschmolzen. Die Vereinigung kann auch durch gemeinsames Lösen u. Eindampfen erfolgen. Erhöht man die Menge des Resols, so erhält man beim Erhitzen unl. u. unschmelzbare Massen. (D. R. P. 475 478 Kl. 12q vom 2/2. 1922, ausg. 25/4. 1929.)

NOUVEL.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Ernest B. Cobb**, Jersey City, und **August Holmes**, Newark, V. St. A., *Herstellung von weißem Vaselin*. *Rohvaselin* wird in der 9-fachen Menge *Naphtha* gel. u. mit rauchender H_2SO_4 mit 20% SO_2 behandelt. Die vom Säureschlamm getrennten *KW-stoffe* werden zur Entfernung

der Sulfonsäuren mit verd. *Isopropylalkohol* behandelt, darauf werden in einer Kolonne die leicht sd. Anteile durch Dest. abgetrennt u. das zurückbleibende Vaseline durch Leiten über Absorptionston entfärbt. (A. P. 1 707 187 vom 27/10. 1925, ausg. 26/3. 1929.)

DERSIN.

Sun Oil Co., Philadelphia, *Destillation von Mineralölen, Asphaltölen u. dgl.* zwecks Gewinnung von Schmierölen mit niedrigem C-Geh. u. geringem Säuregeh. u. von guter Farbe. Die Öle werden unter Ausschluß von Sauerstoff durch eine Reihe von Verdampfern mit großer Oberfläche geleitet u. mit Hg-Dämpfen in Wärmeaustausch gebracht, um ein Cracken zu vermeiden. Die Kondensate werden getrennt aufgefangen u. durch Rückflußkondensation unter Vakuum von den Geruchsstoffen befreit. An Hand von Zeichnungen ist der Gang des Verf. ausführlich beschrieben. (E. P. 305 846 vom 7/3. 1928, ausg. 7/3. 1929.)

M. F. MÜLLER.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Philip F. Miller**, Maplewood, V. St. A., *Apparatur zur Reinigung von gebrauchtem Schmieröl*. Der App. besteht aus Vorratsbehälter, Zentrifuge, Verdampfer mittels Heißluft, Ölerhitzer u. Pumpe. Alle Teile sind in geeigneter Weise durch Rohre verbunden. Die Reinigung erfolgt in drei Stufen: 1. Entfernung von festen Teilchen aus dem erhitzten Öl durch Zentrifugieren, 2. Vermischen des h. Öles mit Na₃PO₄ u. Entfernung der ausgeflockten kolloidalen Kohleteilchen durch Zentrifugieren, 3. Behandeln des Öles mit Heißluft im Verdampfer, um die im Gebrauch aufgenommenen leichten Öle zu entfernen. Das so behandelte Öl soll gleichwertig mit neuem Öl oder noch besser sein. (A. P. 1 694 478 vom 6/9. 1924, ausg. 11/12. 1928.)

SARRE.

Clarence P. Byrnes Sewickley (Pennsylvania), übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, *Schmiermittel*, erhalten durch teilweise Oxydation von Mineralöl zu Alkoholen u. Aldehyden, aus denen sich gleichzeitig Acetale bilden, sowie zu Aldehydfettsäuren. — Z. B. wird Gasöl teilweise oxydiert zu einem Prod., bestehend aus 53% Aldehydfettsäuren, 18% Aldehyden, 17,5% Alkoholen u. schweren KW-stoffen u. 11,5% leicht sd. KW-stoffen, die hauptsächlich unterhalb 200° übergehen. Die Oxydation geschieht z. B. in Dampfform mit Luft bei 230–500° in Ggw. von Molybdänoxid als Katalysator. Die leicht sd. Anteile werden abdest. u. der Rückstand bei 200° 2 Stdn. lang mit gasförmiger HCl behandelt. Das Prod. wird dann mehrere Male mit gesätt. Na₂CO₃-Lsg. gewaschen. — Ein Mineralöxydationsprod., das besonders reich an Aldehydfettsäuren oder deren Anhydriden ist, wird mit Glycerin oder Glykol kondensiert u. dann werden Fettsäureglyceride zugesetzt. (A. P. 1 700 055 vom 13/7. 1920, ausg. 22/1. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Clarence P. Byrnes, Sewickley (Pennsylvania), und **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, *Schmiermittel*, bestehend aus den Seifen von Mineralölsäuren, die durch Oxydation von Mineralöl mit Luft in Ggw. von Molybdän- oder Vanadiumoxyd erhalten werden, ferner aus nicht verseifbarem Öl u. W. (A. P. 1 700 056 vom 12/11. 1920, ausg. 22/1. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Jess. D. Kemmel, Dayton (Ohio), und **Ralph J. Mc Mahon**, St. Louis (Missouri), *Schmiermittel*, bestehend aus einem schweren Mineralöl u. Holzstoffasern, die zu einer halbfesten M. verrührt werden. (Can. P. 260 767 vom 8/8. 1924, ausg. 18/5. 1926.)

MÜ.

Edward Sokal, Brooklyn, V. St. A., *Gegenklopfmittel für Explosionsbrennkraftmaschinen*, dad. gek., daß in dem Verbrennungsraum ein Anstrich vorgesehen ist, der zufolge seiner umkehrbaren Zustandsänderung bei hohen Temp. Wärme aufnimmt, schm. u. dadurch eine die Detonation verhindernde Kühlwrkg. ausübt, dagegen bei niedrigeren Temp. unter Rückgabe der aufgenommenen Wärmemenge in den ursprünglichen festen Zustand zurückkehrt. — Der Anstrich soll aus einer leicht schmelzbaren M., z. B. Metallen, wie *Pb*, *Sb*, Metalloiden, wie *Te*, gegebenenfalls mit einem Bindemittel, z. B. *Silicat*, bestehen, deren Schmelzpunkt die Umkehrbarkeit der Zustandsänderung innerhalb der herrschenden Temp. bedingt. — Das Gegenklopfmittel kann z. B. an dem oberen Teil des Kolbens, unmittelbar an der Zylinderwandung oder an dem Zylinderkopf, angebracht werden. (D. R. P. 475 974 Kl. 46d vom 19/7. 1926, ausg. 6/5. 1929. A. Prior. 21/4. 1925.)

DERSIN.

John Armstrong, Carbonization technology and engineering. Philadelphia: Lippincott 1929. (471 S.) 8°. § 17.50.

Fuel Research Board. Technical papers. 2, The examination of a number of metallurgical cokes. London: H. M. S. O. 1929. 1 s. net.

A. Mailhe, Les automobiles sans pétrole. II. Les combustibles liquides artificiels. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1929. (283 S.) 8°. 25 fr.

XXIV. Photographie.

D. Krüger, *Kolloidchemische Probleme der Filmindustrie*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2723.) Die Bedeutung der Teilchengröße des Celluloseesters für die Eigg. von *Kinofilmen*, sowie das mechan. u. opt. (Spannungsdoppelbrechung) Verh. der Filme wird besprochen. (Photogr. Industrie 27. 398—99. 10/4.) KRÜGER.

L.-P. Clerc, *Setzt das Fixieren die Dichte der Bilder herab?* Eine hinter einem Keil belichtete u. entwickelte Platte wird in drei Streifen, A, B u. C, geschnitten; A wird unverändert gelassen, B wird fixiert (in 2 Verss. einmal in neutralem, einmal in saurem Fixiermittel), aus C wird mittels eines der üblichen Umkehrbäder das Ag herausgelöst. Nach Auswaschen u. Trocknen wird in inakt. Licht sensitophotometriert. A ergab die gleichen Dichten wie die übereinandergelegten Platten B u. C, das Fixieren hat also auf die Schwärzung keinen Einfluß. Die Dichten auf dem C-Streifen betragen kaum mehr als die Hälfte der Differenz entsprechender Punkte auf A u. B, die Dichten eines so diffusen Mediums, wie es die photograph. Emulsion darstellt, sind also nicht additiv. (Science Ind. photographiques 9. Informat. cinématograph. photograph. 61. Juni.) LESZYNSKI.

Société du Film en Couleurs Keller-Dorian, Paris, *Verfahren zum Anbringen von Elementen auf der Oberfläche von Zylindern, die dazu bestimmt sind, auf dem Träger einer lichtempfindlichen Schicht Eindrücke hervorzurufen*, dad. gek., daß die Oberfläche des Zylinders mittels eines Rändelrädchens aus gehärtetem Stahl, das ein Profil wie die zum Glassechneiden benutzten Rädchen erhält, wobei die Schneide eine genau ausgearbeitete Kurve mit gegen den Rädchenumfang wachsendem Krümmungsradius erhält, eingedrückt wird, so daß ein vollkommen glatter Druckuntergrund entsteht. — 2. Verf. nach 1, um mit Hilfe graviertem Zylinder einen entsprechenden Abdruck auf der Unterlage einer lichtempfindlichen photograph. Schicht zu erzielen, dad. gek., daß Schichtträger u. graviertem Zylinder so gegeneinandergepreßt werden, daß der Träger die Krümmung u. Politur der Schraffierung erhält, die durch das formende Werkzeug (Rändelrädchen) auf der Oberfläche des Zylinders erzeugt wurde. — 3. Verf. nach 1, dad. gek., daß das Werkzeug (Rändelrädchen) entweder auf einer Drehbank oder einer Teilmaschine angeordnet wird, so daß die Eindrücke nach einer Kreislinie, einer Schraubenlinie oder nach der Erzeugungslinie des Zylinders erfolgen. — Die nach dem Verf. bearbeiteten Zylinder eignen sich insbesondere auch für Filme zur Farbenphotographie. (D. R. P. 475 655 Kl. 57b vom 3/12. 1926, ausg. 29/4. 1929. F. Prior. 4/12. 1925.) ENGEROFF.

Société Civile pour l'Étude de la Photographie et de la Cinématographie en Couleurs, Neuilly, Frankreich, *Photographischer, in der Masse lichtempfindlich gemachter Träger und Herstellungsverfahren für denselben*. (D. R. P. 476 499 Kl. 57b vom 4/6. 1927, ausg. 21/5. 1929. F. Prior. 6/5. 1927. — C. 1928. II. 2092 [E. P. 289864].) ENGEROFF.

Herman Ewald, Chicago, Illinois, *Photographische Schichten*. Man überzieht eine Glasplatte mit einer lichtempfindlichen Gelatinem. u. trocknet den Überzug. Man setzt die Schicht zur Härtung dem Licht aus u. behandelt sie alsdann in einem Bad, das 25% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ enthält. Man erzielt eine unregelmäßig gerauhte Schicht. Nach dem Waschen u. Behandeln mit einem Klarbad wird die Schicht mit geeigneten Anilinfarbstoffen gefärbt. (A. P. 1 710 303 vom 15/1. 1923, ausg. 23/4. 1929.) ENGER.

Société Industrielle d'Applications Photographiques Soc. Anon., Paris, *Flammsichere Filme*. Zum Flammsichermachen verwendet man NH_4Br allein oder in Mischung mit anderen NH_4 -Salzen. Man kann die Salze dem sensibilisierenden Bad oder bei der Herst. des Filmes zusetzen. (E. P. 305 653 vom 10/1. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 10/2. 1928. Zus. z. E. P. 301 878; C. 1929. II. 122.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bedrucken von photographischen Gelatineschichten*. Zum Aufdrucken von Ziffern oder Schrift auf Filme verwendet man Lsgg. von organ. Farbstoffen in einem organ. Lösungsm., dem etwas W. zugesetzt ist; man erreicht hierdurch ein tieferes Eindringen des Farbstoffes in die Gelatineschicht ohne starkes Schwellen. (E. P. 308 693 vom 26/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 26/3. 1928.) FRANZ.