

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 21.

20. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Planck, *Max von Laue*. Würdigung der Verdienste M. v. LAUES anlässlich seines 50. Geburtstages. (Naturwiss. 17. 787—88. 11/10. Berlin.) LESZYNSKI.

Gulbrand Lunde, *Die Nobelpreisträger Wieland und Windaus*. Vortrag. Würdigung der wissenschaftlichen Verdienste derselben. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 9. 1—5. 19—24.) E. MAYER.

E. Korschelt, *Zur Abfassung naturwissenschaftlicher und medizinischer Arbeiten*. Im Anschluß an ein das gleiche Thema behandelndes Buch von G. H. SIMMONS u. M. FISHBEIN (in deutscher Bearbeitung bei J. Springer) wendet sich Vf. gegen die weitverbreitete Leichtfertigkeit in der Abfassung naturwissenschaftlicher u. medizin. Arbeiten u. gibt unter besonderer Berücksichtigung des biolog. Arbeitsgebietes Richtlinien für eine Art der Darst., die den Leser vor Mißverständnissen u. unnötigem Zeitverlust bewahrt. (Naturwiss. 17. 724—26. 13/9. Marburg.) LESZYNSKI.

A. Vyskočil, *Die neuesten Hilfsmittel für den chemischen Unterricht*. Es werden kurz beschrieben: 1. der von BUNSEN vorgeschlagene App. zur Absorption von Natriumstrahlen durch Na-Dampf; 2. ein Manometer, das die Diffusion von Gasen demonstriert; 3. App. zur Demonstration d. osmot. Druckes nach PFEFFER; 4. Best. des Äquivalentgewichts von Na; 5. Dissoziation von NH_4Cl nach App. von BÖTTINGER; 6. Bldg. von NO u. 7. Herst. von NH_3 aus Luftstickstoff. (Chemické Listy 23. 476. 25/9.) MAUT.

J. H. Reedy, *Vorlesungsversuch zur Darstellung von Ammoniumamalgam*. Beschreibung einer elektrochem. Darst. von Ammoniumamalgam. (Journ. chem. Education 6. 1767. Okt. Urbana, Illinois, Univ.) LORENZ.

Georg Wiegner und K. W. Müller, *Beiträge zum Ionenumtausch besonders an Permutiten*. Nach einer Zusammenfassung der auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten geben Vf. eine mathemat. Formulierung der Umtauschrk., untersuchen den Ionenumtausch in wss. Lsgg. unter dem Einfluß verschiedener Zusätze u. stellen fest, daß der Ionenumtausch durch Zusatz von Alkohol eine Änderung erfährt, während er durch Trauben- u. Rohrzucker unbeeinflusst bleibt. Dabei hatten die Traubenzuckerlsgg. ebenso niedrige DEE. wie die Alkohollsgg. — Bedeutungsvoll ist die Kenntnis der Innendispersität des Gels. Nach Vff. können die Dextrose- u. Rohrzuckermoll. häufig ihrer Größe wegen in das feine Gelgerüst nicht eintreten. — Es findet keine spezif. gesetzmäßige Adsorption der Zucker an Permutiten statt; desgleichen werden die Methylenblaukationen sehr schwach ungetauscht. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 14. 321—47. Zürich, Agrik.-chem. Labor. d. Eidg. Hochsch.) GURIAN.

Ionel N. Longinescu, *Neue Erweiterung des Avogadroschen Gesetzes. Anwendung auf den flüssigen Zustand*. Ausgehend von der Zustandsgleichung für Fll.

$$(P_e + P_i)(V - b) = RT,$$

worin P_e = äußerer Druck, P_i = innerer Druck, wird die Formel $P_i V = RT/\rho$ abgeleitet, worin $P_i = P_e + P_i$ u. $\rho = (V - b)/V$. Für Stoffe mit gleichem ρ ergibt sich, wenn T dieselbe ist: $P_i V = \text{konst.}$ oder $P_i M/D = \text{konst.}$, bzw. $P_i/n = \text{konst.}$, worin n = Zahl der Moll. in der Vol.-Einheit. Diese Gleichung besagt demnach, daß die in gleichen Voll. von Gasen oder Fll. bei derselben Temp. erhaltene Zahl von Moll. ihrem Gesamtdruck proportional ist. Für den Fall, daß $P_i = P_e$, wo P_i für verschiedene Fll. denselben Wert hat, wird $M/D = \text{konst.}$ Hieraus folgt, daß die D. verschiedener Fll. mit demselben inneren Druck ein Maß für deren Mol.-Gew. ist. (Journ. Chim. physique 26. 312—13. 25/6.) K. WOLF.

Ionel N. Longinescu, *Über den inneren Druck von Flüssigkeiten in Beziehung zu einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften*. (Vgl. vorst. Ref.) Die zwischen den Moll. von Fll. wirkenden Kräfte lassen sich durch die Formel M^2/d^x ausdrücken, wo d = Entfernung zwischen zwei Moll., so daß $d^3 = Vm$, wo V = Mol.-Vol., x = eine

Unbekannte, M = Anziehungsmasse eines Mol. Dann läßt sich der innere Druck einer Fl. durch die Formel m^2/d^{x+2} oder $m^2/V \cdot x+2)^3$ ausdrücken. Für KW-stoffe ergibt sich $x = 5$. Die Moll. ziehen sich umgekehrt proportional der 5. Potenz der Entfernung an. — Es ergibt sich, daß die Anziehungsmasse eine positive, additive Größe ist, unabhängig von Temp., Druck, Vol. Mit Hilfe dieser additiven Größe der Anziehungsmasse lassen sich verschiedene physikal.-chem. Formeln ableiten. (Journ. Chim. physique 26. 314—16. 25/6.)

K. WOLF.

Wawrzyniec Jacek, Die Beziehung zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit. Allgemeine Löslichkeitsgleichung. I. (Vgl. C. 1929. I. 1655.) Vf. unterscheidet zwei Konstanten der Lösungsgeschwindigkeit u. zwar 1. die Konstante k der Gleichung $d \cdot x/d t = P \cdot k/v (3 - x)$ u. 2. die Konstante q' der Gleichung der Lsg. eines sphäroidalen Körpers, $-d \tau/d t = (q'/a_1^3) (c + r^3)$. Die Konstante k bedeutet die Dicke der Schicht der gesätt. Lsg., die man bei der Konzentrierung bis zur Sättigung der sehr verd. Lsg., die in der Zeiteinheit entsteht, wenn man die Oberfläche $P =$ konstant setzt, erhalten hätte. q' bedeutet die Dicke der Schicht des festen Körpers, der sich in der Zeiteinheit im reinen Lösungsm. löst. Zwischen diesen beiden Konstanten u. der Löslichkeit wurde folgende Beziehung gefunden: $q' \cdot \delta/k \cdot \Delta = c' (1)$, worin δ die D. des sich lösenden Körpers Δ die D. der gesätt. Lsg., c' die ber. Löslichkeit per Gewichtseinheit der gesätt. Lsg. bedeutet. Durch Transformation von (1) findet man: $q' \cdot \delta/\xi' \cdot \delta_1 = s (2)$, worin ξ' die Schichtdicke des reinen Lösungsm., δ_1 die D. des Lösungsm. u. s die per Gewichtseinheit Lösungsm. ber. Löslichkeit bedeutet. Es wurden die Werte von q' für *Sylvin*, *Steinsalz*, K_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$, *Gips* (*Alabaster*), *Alaun*, *Weinsäure* u. *Rohrzucker* bei 0—50° ermittelt. Die Beziehung zwischen q' u. der Temp. entspricht: $q' \cdot \delta = e^{-A_1/T + B_1}$, wo die Konstante B von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Dieses Ergebnis ist eine Folge der Ähnlichkeit des Lösungsvorganges mit dem Verdampfungsprozeß. In Analogie mit der von NERNST für den Dampfdruck abgeleiteten Formel gibt Vf. der Funktion $q' \cdot \delta = \psi_1 (T)$ die Form: $q' \cdot \delta = e^{-A_1/T + B_1/T + C_1 \log e T + G_1} (3)$. Da die Konstante ξ zugleich als Konstante der Lösungsgeschwindigkeit der Fl. (Lösungsm.) im festen Körper gelten kann, so folgt: $\xi \cdot \delta_1 = e^{-A_2/T + B_2/T + C_2 \log e T + G_2} (4)$. Aus (2), (3) u. (4) folgt: $s = e^{-(A_1 - A_2)/T + (B_1 - B_2)/T + (C_1 - C_2) \log e T + (G_1 - G_2)}$. (Allgemeine Löslichkeitsformel.) Die Verschiedenheit der Löslichkeitskurven ist auf den Charakter der Koeffizienten A, B, C, G zurückzuführen, die in Abhängigkeit von den beiden Komponenten der Lsg. verschiedene Werte haben können. Sie können positive u. negative Zahlen u. auch = 0 sein. (Roczniki Chemji 9. 471—93. Warschau, Lab. de Chimie de l'Inst. Géol.)

SCHÖNFELD.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

P. Lenard, Über Energie und Gravitation. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1929. Nr. 8. 3—27. 24/6. Heidelberg.)

E. RABINOWITSCH.

P. A. M. Dirac, Quantenmechanik des Mehr-Elektronensystems. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 123. 714—33. 6/4. Cambridge, St. Johns Coll.)

E. RABIN.

Ernst Reichenbächer, Ist Diracs Theorie mit nur zwei Komponenten durchführbar? Schreibt man die Wellengleichung allgemein relativist. bei Einführung eines beliebigen Gravitationsfeldes u. elektromagnet. Feldes, so ist ihre Ableitung aus Gleichungen erster Ordnung mit nur zweiwertigen Matrizen möglich. (Naturwiss. 17. 805. 11/10. Königsberg.)

LESZYNSKI.

W. Alexandrow, Über Wellengeschwindigkeit und Flußgeschwindigkeit „Korpuskulargeschwindigkeit“ einer Welle. (Vgl. C. 1929. II. 2013.) Zusammenfassung des rein gedanklichen Inhalts der Unterss. des Vf. (Ztschr. Physik 57. 380—86. 7/9. Zürich.)

LESZYNSKI.

Reinhold Fürth, Über einen Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Unschärfe und Struktur der Elementarteilchen und eine hierauf begründete Berechnung der Massen von Proton und Elektron. (Vgl. C. 1929. II. 1888.) Indem unter Zurückgreifen auf die Vorstellungen der klass. Elektronentheorie dem Elektron eine minimale räumliche Ausdehnung oder ein „Radius“ zugeschrieben wird, wird eine Hypothese der elementaren Unschärfe aufgestellt. Die beschriebene Annahme besagt nämlich, daß selbst dann, wenn auf die Festlegung des Impulses völlig verzichtet wird, der Ort des Elektrons nur mit einer elementaren Unschärfe bestimmbar sein kann, die mit der minimalen räumlichen Erstreckung oder dem Radius des Elektrons ident. ist. Anwendungen dieser Hypothese, insbesondere zur Berechnung der

Massen von Neutron, Proton u. Elektron sowie der kürzesten Wellenlänge der Höhenstrahlung. (Ztschr. Physik 57. 429—46. 10/9. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. dtsch. Univ.)

LESZYNSKI.

Reinhold Fürth, *Über die Massen von Proton und Elektron*. (Vgl. C. 1929. II. 1888.) Zusammenfassung der Ergebnisse der bereits (C. 1929. II. 1888) ref. Arbeit. (Naturwiss. 17. 728—29. 13/9. Prag, Inst. f. theoret. Physik d. dtsch. Univ.) LE.

G. Pokrowski, *Über die Synthese von Elementen*. III. (II. vgl. C. 1919. II. 1130.) Die Emission von Energie bei großer Annäherung der kernaufbauenden Teilchen kann — ebenso wie das früher (l. c.) für den Aufbau aus Protonen u. Elektronen gezeigt worden ist — auch die Ursache des Kernaufbaues aus α -Teilchen sein. (Ztschr. Physik 57. 560—65. 10/9. Moskau, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Ernest Rutherford und andere. *Diskussion über die Struktur der Atomkerne*. **Rutherford** gibt einen Rückblick auf die Entwicklung der Kernphysik seit 1914: Isotopenforschung; künstliche Kerndesintegration; γ -Strahlenspektroskopie; ausführlichere Schilderung der Ergebnisse der α -Teilchen-Streuungsvers. u. der Deutung der anomalen Streuung durch leichte Elemente von DEBYE u. HARDMEIER; Gegensatz zwischen den Werten der Kernradien, berechnet aus den Streuungsvers. ($< 3,5 \cdot 10^{-12}$ für U) u. aus der Geschwindigkeit der emittierten α -Strahlen ($6,5 \cdot 10^{-12}$); Beseitigung dieser Schwierigkeit in der wellenmechan. Theorie von GAMOW, GURNEY u. CONDON: Nach GAMOW liegt im Urankern die Potentialschwelle (ca. $30 \cdot 10^6$ V) in der Entfernung von nur $0,7 \cdot 10^{-12}$ cm vom Kernmittelpunkt; diese kann als Radius des U-Kerns angesehen werden; das α -Teilchen kann durch diese Potentialschwelle „durchsickern“, obwohl es eine klass. viel zu kleine Geschwindigkeit besitzt; Betrachtung der ASTONschen Ergebnisse über den Packungseffekt: die schweren Elemente sind zwar energiearm in bezug auf freie Protonen; in bezug auf He-Kerne sind sie aber etwa vom Atomgewicht 200 an energiereich; es ist daher verständlich, daß radioakt. Elemente unter Energieabgabe zerfallen können. Auf Grund dieser Ergebnisse stellt sich der Redner die Kerne so vor, daß sie aus einem dicht-gepackten, energiearmen innersten Kern u. einer allmählich lockerer werdenden Hülle bestehen. **F. W. Aston** wirft einige Fragen auf: Warum gibt es keine Atome von den Massen 2, 3, 5, 8 u. a.? Warum enthält kein Kern weniger als 2 Protonen auf 1 Elektron? Warum bleiben die Atomgewichtsdifferenzen bei Isotopen aller Elemente in den Grenzen von 10%? Bei ungeraden Elementen gibt es nie mehr als 2 Isotopen; ab $Z = 9$ haben diese stets die Massendifferenz 2, u. das schwerere ist seltener. Von allen Elementen enthalten nur Be u. N eine ungerade Anzahl von Elektronen im Kern. Nicht nur die geraden Elemente sind verbreiteter, als ungerade, sondern solche von der Masse $8n$ treten noch in besonders großer Menge auf. **J. Chadwick** faßt die Ergebnisse der Kernzertrümmerungsvers. zusammen. Auffallend ist, daß α -Strahlen von gegebener Geschwindigkeit aus gleichen Atomen u. unter gleichen Winkeln Protonen von sehr verschiedenen Geschwindigkeiten freimachen. Als Erklärung wird vorgeschlagen, daß „gleiche“ Kerne in bezug auf M. u. innere Energie nicht genau gleich sind; die im extremen Fall (Al) zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse ausreichende Schwankung der Kernmasse beträgt nur 0,006 Atomgewichtseinheiten. **C. D. Ellis** berichtet über die Spektroskopie der γ -Strahlen u. betont insbesondere die durch seine, gemeinsam mit **G. H. Aston** ausgeführte Verss. festgestellte „Kopplung“ zwischen Kern u. Elektronenhülle, die sich darin offenbart, daß die Absorbierbarkeit der γ -Strahlen in der eigenen Elektronenhülle (als Funktion ihrer Wellenlänge) nicht einfach parallel verläuft zu ihrer Absorbierbarkeit etwa in einem Bleischirm. **G. Gamow** ergänzt die Ausführungen RUTHERFORDs über den Aufbau des Kerns aus α -Teilchen. Alle α -Teilchen befinden sich nach seiner Auffassung im Kern in einem durch die Quantenzahl 1 charakterisierten Zustande; dies widerspricht nicht der PAULI-Regel, da die α -Teilchen geradzählige Ladung haben u. daher der BOSE-EINSTEIN- (u. nicht der PAULI-FERMI-) Statistik gehorchen. Er deutet an, wie das Modell eines aus dichtgepackten α -Teilchen bestehenden Kerns, welches einem durch Oberflächenspannung zusammengehaltenen Tropfen ähnelt, mit quantenmechan. Methoden (HARTREEsche Methode des dynam. stabilen Feldes) angefaßt werden kann, u. zu bestimmten Eigenwerten der Kernenergie u. plausiblen Werten der Kernradien führt. **R. H. Fowler** weist besonders auf die aus der GAMOWschen Theorie sich ergebende Beziehung zwischen der Energie eines α -Teilchens u. der Wahrscheinlichkeit seines Entweichens durch die Potentialschwelle hin, eine Beziehung, die die erste theoret. Ableitung der GEIGER-NUTALLSchen Regel (Abhängigkeit der Reichweite der α -Strahlen von der Zerfallskonstante eines

Elements) darstellt. O. W. Richardson stellt die Argumente für die Annahme eines Kerndralls bei vielen Atomen zusammen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 123. 373—90. 6/4.)

E. RABINOWITSCH.

A. Smits, *Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs*. Der erste Teil deckt sich inhaltlich mit der C. 1929. II. 967 ref. Arbeit. Im zweiten Teil wird auf Grund der neuen Befunde von BONHÖFFER u. HARTECK (C. 1929. II. 1376) das Phasengleichgewicht des H_2 vom Standpunkt der vom VI. gegebenen Theorie der Allotropie diskutiert. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 603—09. Amsterdam, Lab. voor Algem. en Anorg. Chem. d. Univ.)

LESZYNSKI.

K. F. Bonhoeffer und Paul Harteck, *Über Para- und Orthowasserstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 1376.) Histor. Bemerkungen über die Voraussage der beiden H_2 -Modifikationen u. ihres Unterschiedes hinsichtlich der spezif. Wärmen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 292. Sept. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

LESZYNSKI.

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, *Zur Frage der Einheitlichkeit des Wassers*. Der infolge des verschiedenen Energieinhaltes des Gases bei Para- u. Orthosystemen zu erwartende verschiedene Dampfdruck läßt sich trotz großer Meßgenauigkeit bei W. nicht nachweisen. Aus dem negativen Ausfall der Fraktionierungsvers. wird auf eine große Umwandlungsgeschwindigkeit der entsprechenden Formen ineinander geschlossen. Die Trennung wurde einmal durch Dest., einmal durch fraktionierte Aussublimation durchzuführen versucht; im ersten Falle stimmte der Dampfdruck der Fraktionen auf $\frac{1}{25000}$ überein, im zweiten Falle konnte ausgesagt werden, daß innerhalb eines Bruchteils von 1% kein Effekt zu beobachten ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 293—96. Sept. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem.)

LESZYNSKI.

George P. Ittmann, *Die Rotation asymmetrischer Moleküle*. (Vgl. KRAMERS u. ITTMANN, C. 1929. I. 2614.) Vf. erörtert die Rotationsenergie symm. u. asymm. Moll. gemäß der alten Quantentheorie bzw. der Quantenmechanik. Es zeigt sich für den asymm. Fall, daß die früheren Schwierigkeiten sich durch Anwendung der Quantenmechanik beheben lassen. (Physica 9. 305—14. Vreeland.)

K. WOLFF.

Wheeler P. Davey, *Beiträge der röntgenographischen Kristallstrukturforschung zur organischen Chemie*. Die Ergebnisse der röntgenograph. Methoden an einigen typ. organ. Verbb. (Chem. Reviews 6. 143—56. März. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.)

SKALIKS.

P. Debye, *Interferometrische Messungen am Molekül*. (Vgl. DEBYE, BEWILGUA u. EHRHARDT, C. 1929. I. 1893.) Die Lage der beiden bei der Röntgenstrahlenstreuung an CCl_4 gefundenen Maxima, die durch Interferenz der an den einzelnen Atomen des Mol. gestreuten Strahlung zustande kommen, wurde photometr. bestimmt u. daraus für den Abstand zweier Cl-Atome der Wert $a = 3,1 \text{ \AA}$ erhalten. Auf Grund der Kenntnisse über den Raumbedarf der Cl-Atome bedeutet dies, daß sich im CCl_4 -Mol. die Cl-Atome gerade ungefähr berühren. In Übereinstimmung mit den aus den Messungen der DE. ermittelten Dipolmomenten ergibt sich für $CHCl_3$ $a = 3,4 \text{ \AA}$ u. für CH_2Cl_2 $a = 3,9 \text{ \AA}$. Durch Ersatz der Cl-Atome im CCl_4 durch H-Atome wird erst das zweite, dann das erste Maximum zum Verschwinden gebracht. Aufnahmen mit verschiedenen Wellenlängen ergeben die erwartete Verschiebung der Maxima mit der Wellenlänge. (Physikal. Ztschr. 30. 524—25. 1/9. Leipzig.)

LESZYNSKI.

J. A. Prins, *Flüssigkeitsinterferenzen*. (Vgl. C. 1929. II. 1890.) An Hand einiger Beispiele werden die Grundlagen der Strukturunters. an Fl. mittels der Beugung von Röntgenstrahlen erläutert. (Physikal. Ztschr. 30. 525—26. 1/9. Groningen.)

LESZ.

J. Kudar, *Der wellenmechanische Charakter des β -Zerfalls*. Die GAMOWsche Theorie der radioakt. Emission von α -Teilchen (vgl. C. 1929. II. 7) wird auf die β -Strahlung angewendet. Über den Zustand im Atomkern wird die Annahme gemacht, daß das Elektron sich darin verhält wie eine freie Partikel zwischen durchlässigen Wänden. Eine schemat. mathemat. Durchführung dieser Vorstellung liefert eine Beschreibung des Vorganges, aus der quantitative Schlüsse gezogen werden können. (Ztschr. Physik 57. 257—60. 2/9. Berlin.)

EISENSCHITZ.

L. Meißner, *Energieverteilung der primären β -Strahlen und die daraus zu folgender γ -Strahlung*. Primäre β -Strahlen besitzen kontinuierliche über weite Bereiche sich erstreckende Geschwindigkeitsspektren, denen Energiedifferenzen von 10^5 bis 10^6 Volt entsprechen. Es war nun zu entscheiden, ob die β -Strahlen schon primär aus ident. Kernen mit so verschiedenen Energien austreten, oder ob die Energieunterschiede

durch sekundäre Prozesse hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu ELLIS schloß Vf. in Analogie mit dem Verh. der α -Strahlen, daß auch die β -Strahlen den Kern primär mit einer definierten Energie verlassen, u. daß die kontinuierliche Energieverteilung durch sekundäre Prozesse bedingt sei, z. B. durch Energieverluste der primären β -Strahlen in der Elektronenhülle des eigenen Atoms. Da die Differenzen im Energiespektrum z. B. bei Ra E mehr als $7 \cdot 10^5$ Volt betragen, so müßten die primären β -Strahlen den Elektronen der äußeren Hülle sehr erhebliche Energien übertragen, d. h. sie müßten sekundäre β -Strahlen großer Energie erzeugen u. außerdem die charakterist. Strahlung in beträchtlicher Intensität anregen. Nach Verss. von RIEHL u. von BRAMSON sind beide Effekte vorhanden, aber viel zu gering, um derartig große Energiedifferenzen zu erklären, die Verss.-Ergebnisse sprechen für die von ELLIS vertretene Annahme der primären Inhomogenität der Energieverteilung. ELLIS u. WOOSTER bestimmten die von einer bekannten Ra E-Menge bei völliger Absorption ihrer β -Strahlen entwickelte Wärmemenge; ihre Ergebnisse beweisen, daß die Energie der β -Strahlen nicht der Höchstenergie im magnet. Spektrum, sondern einem mittleren Werte entspricht. Vf. hat gemeinsam mit ORTHMANN die Wärmemessungen an Ra E wiederholt u. die Ergebnisse von ELLIS u. WOOSTER bestätigt. Eine etwa im Gebiet zwischen Kern u. Elektronenhülle stattfindende Bremsung, die das Inhomogenwerden erklären sollte, müßte das Auftreten einer entsprechenden kontinuierlichen γ -Strahlung (λ ca. $2 \cdot 10^{-10}$ cm) zur Folge haben. Diese γ -Strahlung würde bei den Wärmemessungen nicht erfaßt werden. BRAMSON hat nach einer derartigen Strahlung gesucht, die gefundene sehr schwache γ -Strahlung genügt aber keinesfalls zur Erklärung der Inhomogenität der primären β -Strahlen. Man muß also annehmen, daß bei β -Strahlumwandlungen die β -Strahlen primär mit sehr verschiedener kontinuierlich verteilter Energie den Kern verlassen. Diese Vorstellung schließt sehr große Schwierigkeiten in sich. Vermutlich gibt es im Atomkern Vorgänge u. Gesetzmäßigkeiten, die uns heute noch ganz unbekannt sind. (Physikal. Ztschr. **30**. 515—16. 1/9. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Chemie.)

WRESCHNER.

Luvile T. Steadman, *Wellenlängenmessungen von γ -Strahlen des Radiums und seiner Produkte*. Die Fortsetzung der C. 1929. II. 2408 beschriebenen Verss. mit verfeinerter Methodik bestätigen das Fehlen eines kontinuierlichen γ -Spektrums. (Physical Rev. [2] **33**. 1069. Juni. Yale Univ.)

LESZYNSKI.

H. Kulenkampff, *Untersuchungen über die kontinuierliche Röntgenstrahlung*. Aus Unterss. über die Eig. der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dürfen wir Aufschlüsse erwarten über die Ausstrahlung eines freien Elektrons, das sich im COULOMBSchen Kraftfeld eines positiven Atomkerns bewegt. Das vorliegende experimentelle Material ist aber für Schlußfolgerungen über den Elementarprozeß der Emission wenig geeignet, denn Geschwindigkeitsverlust u. Diffusion der Kathodenstrahlen in einer massiven Antikathode verschleiern die wahren Gesetzmäßigkeiten. Verss. mit hinreichend dünnen Schichten als Antikathode wurden unter Verwendung eines Hg-Dampfstrahls von DUANE (C. 1927. II. 2262) u. mit dünnen Metallfolien (Al, Au) vom Vf. angeführt (vgl. C. 1929. I. 351). Vf. bringt eine Diskussion über die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse, betreffend die Gestalt des Spektrums, die azimutale Intensitätsverteilung u. den Polarisationszustand der Strahlung. (Physikal. Ztschr. **30**. 513—15. 1/9. München, Techn. Hochschule.)

WRESCHNER.

A. Carrelli, *Über die longitudinale Verteilung der Photoelektronen*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **9**. 1102—10. 16/6. Neapel, Univ. — C. 1929. II. 1892.)

D. Coster, I. Nitta und W. J. Thijssen, *Die Feinstruktur der normal an Graphit gestreuten $K\alpha$ -Strahlung des Molybdäns*. Im Gegensatz zu DAVIS u. MITCHELL (C. 1929. I. 194) finden Vff. keinen Unterschied in der Struktur der Primärstrahlung u. der unverschoben gestreuten Strahlung bei der Streuung von Mo- $K\alpha$ -Strahlung an Graphit (vgl. auch EHRENBURG, C. 1929. I. 1786). Vff. weisen darauf hin, daß ein dem Ramaneffekt analoger Effekt im Röntgenspektrum nicht das Auftreten neuer Linien, sondern das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums erwarten lassen würde. (Nature **123**. 642. 27/4. Groningen, Naturk. Lab. d. Rijks-Univ.)

LESZ.

D. Coster, I. Nitta und W. J. Thijssen, *Ramaneffekt bei Röntgenstrahlen*. Es besteht eine Divergenz zwischen den Ergebnissen der Vff. (vgl. vorst. Ref.) u. denen von DAVIS u. MITCHELL (C. 1929. I. 194) bzgl. der Existenz eines Ramaneffekts bei Röntgenstrahlen. Vff. weisen in vorliegender Notiz darauf hin, daß MITCHELL auch eine antistokesche Linie gefunden zu haben angibt, die durch Streuung seitens Be-Atomen im Zustand der Erregung in der L-Schale erklärt werden muß. Einfache

Rechnung zeigt aber, daß auch beim Arbeiten mit einer 3-Kilovoltröhre weniger als 1 Atom Be von 10^{15} sich in einem solchen Erregungszustand befinden können, so daß das Auftreten einer antistokeschen Linie mit einer beobachtbaren Intensität unmöglich ist. (Nature 124. 230. 10/8.) E. RABINOWITSCH.

H. Mark und G. v. Susich, *Neue Messungen über die Linienbreite der Röntgenstrahlen*. Vff. arbeiten mit einem doppelten Spektrometer, das prinzipiell eine Trennung der durch die Krystallreflexion bzw. durch den Mosaikfehler bedingten Breite von der wahren spektralen Linienbreite gestattet. Ein neuerdings aufgestelltes besonders präzises Instrument gestattet beim zweiten Krystall Drehungen bis zu 0,2 Sekunden abzulesen. Als besonders geeignete Reflektoren wurden Spaltflächen von Topasen erkannt. Mit diesem App. kann die Mosaikstruktur von Krystallen u. die natürliche Linienbreite bzw. die Feinstruktur von Röntgenlinien untersucht werden. Vff. untersuchten besonders gute Flächen von Calcit, Cerussit, Quarz u. Topas, es zeigte sich, daß besonders bei weichen Krystallen die ideale Krystallstruktur gegen äußere Einw. sehr empfindlich ist. Es kommt vor, daß die Mosaikstruktur von einer Verwachsung begleitet ist, so daß bei Reflexion an einer solchen Fläche zwei nahe beieinander liegende Maxima entstehen. Bei Vermessung der spektralen Breite von Röntgenlinien wurden zunächst die älteren Ergebnisse bestätigt. Die Linienbreite der K-Serie nimmt in $\Delta \lambda$ gemessen mit steigender Ordnungszahl kontinuierlich ab, was wohl mit dem AUGER-Effekt zusammenhängt. Bei Feinunters. der Mo-K-Serie konnte die von DAVIS u. PURKS beschriebene Feinstruktur u. Spannungsabhängigkeit bisher nicht reproduziert werden. (Physikal. Ztschr. 30. 526. 1/9. Ludwigshafen.) WRESCHNER.

J. Hargreaves, *Einfluß eines Kerndralls auf optische Spektren*. Vf. leitet mit Hilfe quantenmechan. Formeln die Energie eines Elektrons in dem Felde eines Kerns mit einem Drall von $f \cdot \frac{1}{2} h/2\pi$ Einheiten ab, u. vergleicht die so gewonnenen Ergebnisse mit den Daten von JACKSON (C. 1929. I. 353) über die Hyperfeinstruktur der Cäsiumlinien. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 568—91. 1/7. Cambridge, Clare Coll.) E. RABINOWITSCH.

Joseph Kaplan und E. L. Kinsey, *Anregung von Bandenspektren*. Die β -Banden des NO treten stark auf im akt. N, schwach in elektr. Entladung. Im ersten Falle geschieht die Anregung durch Stöße zweiter Art, im zweiten durch Elektronenstöße. Der obere Zustand der β -Banden hat eine von dem unteren stark verschiedene Potentialkurve. Daher ist die Schwäche dieser Banden nach dem FRANCK-CONDONSCHEN Prinzip verständlich; auf Stöße zweiter Art scheint aber demnach dieses Prinzip nicht anwendbar zu sein, was man mit der größeren Dauer des Stoßvorganges (im Vergleich zum Elektronenstoß) in Verb. bringen kann. (Physical Rev. [2] 33. 114. Jan. Los Angeles, Univ. von California; Vortrag bei der Tagung der Amerik. Physik. Ges. 29/11.—1/12. 1928.) E. RABINOWITSCH.

H. Schüler und H. Brück, *Über Hyperfeinstrukturen in Dublettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten*. 1. Mitt. Durch die Einführung eines für das Atom charakterist. Kerndralls mit der Quantenzahl i wird a) die Termmannigfaltigkeit erhöht, u. b) die statist. Gewichte der Terme, also auch die theoret. Intensitätsverhältnisse der Linien verändert. Durch Einführung eines Quantenvektors f (Gesamtdrehimpuls = vektorielle Summe des Elektronenimpulses j u. Kernimpulses i) u. Anwendung der Auswahlregel $\Delta f = \mp 1$ oder 0, [mit Zusatz ($f = 0 \rightarrow f = 0$) ist verboten] können die Hyperfeinstrukturen für alle Multipletts für jeden i -Wert vorausgesagt werden. 2. Vff. stellen eine Tabelle dieser Strukturen für die ${}^2P \rightarrow {}^2S$ u. ${}^2D \rightarrow {}^2P$ -Kombinationen auf. Die beobachtete Hyperfeinstruktur der Linien 5352, 3776 u. 2768 Å des Tl-Spektrums [5352 von Vff. neu untersucht; u. statt der drei Komponenten von RUARK u. CHENAULT (C. 1926. I. 2170) in vier aufgelöst] erweist sich in Übereinstimmung mit der theoret. für $i = \frac{1}{2}$ zu erwartenden. 3. Vff. berechnen auch die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Dubletts für verschiedene i -Werte. Für $i = \frac{1}{2}$ erhält man ein Verhältnis innerhalb des Hauptseriendubletts, welches größer als 2 (= 2,25) ist; da beim Na $D_1 : D_2 = 2$ ist, so hat Na jedenfalls $i > \frac{1}{2}$. Die Intensitätsverhältnisse innerhalb der Hyperfeinstrukturen sprechen dafür, daß i beim Na u. Rb kleiner ist als beim Cs. Im Tl stimmt dieses Verhältnis nach den Beobachtungen der Vff. mit der Annahme $i = \frac{1}{2}$ überein. (Ztschr. Physik 55. 575—80. 27/6. Potsdam, Astrophys. Obs.) E. RAB.

H. Schüler und H. Brück, *Über Hyperfeinstrukturen in Tripletspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Unter der Annahme, daß die Quantenzahl i , das mechan. Impulsmoment

des Kernes, für alle durch die Quantenzahlen n , l u. j bestimmten Atomzustände den gleichen Wert besitzt, also unter der gleichen Annahme, unter der früher (l. c.) die Dublettspektren behandelt wurden, werden die Triplettpektren diskutiert. Hierdurch wird die Annahme neuer Termschemata bedingt. Die Einordnung der beim Cd beobachteten Feinstrukturen in ein solches Termschema ergibt für dessen verschiedene Isotopen zwei Gruppen mit den Kernmomenten $i = 0$ u. $i = 1/2$. Am Schluß der Arbeit sind die bisher aus Hyperfeinstrukturen ermittelten Kernmomente (Bi, Tl, Cd, Zn) zusammengestellt. (Ztschr. Physik 56. 291—96. 19/7. Potsdam, Astrophysik. Observat., Einsteinturm.) LESZYNSKI.

E. W. H. Selwyn, *Bogenspektren im Gebiet 1600—2100 Å*. Es gibt eine Schwierigkeit, Spektren im Gebiet $< 1800 \text{ Å}$ so zu erzeugen, daß die Atome wesentlich ihr Bogenspektrum ergeben; denn im Vakuumspektrographen kann man nur mit Funken arbeiten. Vf. überwindet diese Schwierigkeit für das Gebiet bis 1600 Å , indem er vor dem mit einer CaF_2 -Platte verschlossenen Spalt eines Vakuumspektrographen einen Metallzylinder anbringt, vor dessen Öffnung der Bogen brennt; durch den Zylinder strömt langsam N_2 ; auf diese Weise gelingt es, O_2 zwischen der Lichtquelle u. dem Spalt zu vermeiden. Vf. macht mit dieser Anordnung Aufnahmen von Spektren folgender Elemente: Cu (37 Linien 1684—2126 Å), Ag (13 Linien 1703—2126 Å), Au (43 Linien 1646—2082 Å), Be (15 Linien 1661—2125 Å), Mg (6 Linien, 1668 bis 2026 Å), Ca (7 Linien, 1650—2113 Å), Sr (8 Linien, 1613—2125 Å), Ba (9 Linien, 1674—2053 Å), Zn (27 Linien, 1671—2115 Å), Cd (3 Linien, 1669—1820 Å), Hg (9 Linien, 1650—2053 Å), B (23 Linien, 1559—2090 Å) u. Al (20 Linien, 1671—1991 Å). Die meisten Linien sind schon früher in Termschemata eingeordnet worden, bei einigen konnte diese Einordnung vom Vf. durchgeführt werden, insbesondere im Spektrum des Bors. Durch Auffindung höherer Serienglieder wird die Berechnung der Termwerte des Bors genauer durchführbar. Es ergibt sich insbesondere der Grundterm zu $2p \cdot 2P_1 = 66\,840 \text{ cm}^{-1}$. In der Diskussion bemerkt der Vf., daß N_2 selbst scheinbar bis zur Grenze der Flußspatdurchsichtigkeit hinunter keine starke Absorption verursacht; einige Absorptionsgebiete treten aber in der benutzten Anordnung infolge der Stickoxydbldg. auf. (Proceed. physical Soc., London 41. 392—403. 15/6.) E. RABIN.

Margaret B. Hays, *Das Absorptionsspektrum von Bromdampf zwischen 6117 Å und 6309 Å*. Es werden die Absorptionsbandenlinien des Br_2 im Gebiet 6117—6309 Å ausgemessen. Sie gehören zu 9 Banden (6 \rightarrow 3, 8 \rightarrow 4, 5 \rightarrow 3, 7 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 3, 6 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 3 \rightarrow 3, 5 \rightarrow 4 nach der Analyse von KUHN, C. 1927. I. 21). (Journ. Franklin Inst. 208. 363—69. Sept. Bryn Mawr [Pa.], Bryn Mawr Coll.) E. RABINOWITSCH.

A. Elliott, *Das Absorptions-Bandenspektrum des Chlors*. (Vgl. C. 1929. I. 970.) Vf. untersucht näher die Absorptionsbande des Cl_2 bei 4785—6220 Å, die schon von LEARD (Astrophysical Journ. 14 [1901]. 85) ausgemessen u. von H. KUHN (C. 1927. I. 21) u. NAKAMURA (Kyoto Coll. Sc. Mem. A. 9 [1926]. 315) in ein Kantenschema eingeordnet worden ist. 1. Rotationsstruktur der $\text{Cl}_{35} \cdot \text{Cl}_{35}$ -Banden. Das Absorptionsspektrum des Cl_2 wird vom Vf. mit Hilfe von 1,6 m langen Absorptionsröhren, die Cl_2 bei 1—2 at enthalten, einer W-Drahtlampe (bzw. eines C-Bogens) als Lichtquelle u. eines 21-Fußkonkavgitters untersucht. Es werden Tabellen von etwa 130 Linien angegeben, die auf 3 Banden verteilt werden. Diese bestehen nur aus P- u. R-Zweigen ($^1S \rightarrow ^1S$ -Kombination). — Auffallend ist, daß die P- u. Q-Zweige in den Banden einander weitgehend parallel verlaufen, man kann fast sagen zusammenfallen. In der Nähe der Kanten konnten die Linien nicht aufgelöst werden. 2. Isotopeneffekt: Es wird eine schwächere Begleitbande beobachtet, die dem Mol. $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ entspricht ($\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ ist zu selten). 3. Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen. Das Ausgangsniveau der 3 beobachteten Banden hat nach KUHN (l. c.) die Schwingungsquantenzahl 2 ($2^{1/2}$ nach der neuen Mechanik). Die Quantenzahlen der Endzustände werden durch die Größe der Isotopenaufspaltung berechnet, u. es ergibt sich $n' = 17, 18$ u. 19. Die erste von KUHN beobachtete Absorptionsbande hat demnach nicht $n' = 0$, wie er willkürlich annahm, sondern $n' = 12$. Dieses Ergebnis ist verständlich, denn das Cl_2 -Mol. hat im angeregten Zustand einen stark vergrößerten Kernabstand; daher ist (nach FRANCK-CONDON) die Anregung mit Entstehung vieler Schwingungsquanten verbunden. 4. Molekularkonstanten. Folgende Werte berechnen sich aus der Rotationsstruktur der Banden ($J = \text{Trägheitsmoment}$, $r = \text{Kernabstand}$):

	Oberer Zustand			Unterer Zustand		
	n'	j'	r'	n''	j''	r''
$\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$. .	17	220·10 ⁻¹⁰	1,376 Å	2	114·10 ⁻¹⁰	0,991 Å
$\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$. .	18	228·10 ⁻¹⁰	1,401 Å	2	114·10 ⁻¹⁰	0,991 Å
$\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$. .	18	237·10 ⁻¹⁰	1,409 Å	2	118·10 ⁻¹⁰	0,993 Å
$\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$. .	19	237·10 ⁻¹⁰	1,429 Å	2	114·10 ⁻¹⁰	0,991 Å

Die Moll. $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$ u. $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ haben also fast gleiche Kernabstände, trotz verschiedener Trägheitsmomente. 5. Intensitätsmessungen. Die Banden des $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{35}$ zeigen abwechselnde Linienintensitäten (Verhältnis der geraden zu den ungeraden Linien gleich etwa 1,4); die Bande des unsymm. Moleküls $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ weist keinen solchen Effekt auf. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 123. 629—44. 6/4. Armstrong Coll.)

E. RABINOWITSCH.

Otto Oldenberg, *Über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz*. Die von STEUBING gefundene magnet. Auslöschung der Fluoreszenz von J, das durch Strahlung angeregt ist, wird untersucht. Die auf der Theorie der Bandenspektren beruhende Vermutung, daß das Magnetfeld die Fluoreszenz in das Ultrarot verlegt, kann durch photograph. Aufnahme der langwelligen Grenze der Fluoreszenz (7687 Å) geprüft werden. Aufnahmen auf Platten, die bis 8500 Å empfindlich sind, zeigen keine Verschiebung der Grenze. Durch Absorptionsmessungen wird gezeigt, daß die Kernschwingungen durch das Magnetfeld nicht beeinflußt werden, also auch eine Verschiebung der Fluoreszenz in das fernere Ultrarot nicht stattfindet. — Die Vermutung, daß das Magnetfeld die Strahlung in andere Richtung ablenkt, wird durch Beobachtung der Intensität in Richtung der Kraftlinien geprüft. Auch diese Verss. haben negatives Ergebnis. — Es ergibt sich, daß die Wirkung des Magnetfeldes sich auf das angeregte Molekül erstreckt u. eine Zeit in Anspruch nimmt, die mit seiner Lebensdauer vergleichbar ist. (Ztschr. Physik 57. 186—91. 2/9. Göttingen, 2. Phys. Inst. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

L. J. Freeman, *Weitere Untersuchungen im Spektrum des ionisierten Stickstoffs (N II)*. In Fortsetzung einer früheren Unters. (C. 1927. II. 1235) des N^+ -Spektrums gelingt es dem Vf., unter den N-Funkenlinien neun Multipletts zu identifizieren, die Kombinationen von Quintettermen entsprechen. Daraus ergeben sich relative Werte von 7 Quintettermen, nämlich $2s\ 2p^2$, $3s\ ^5P$; $2s\ 2p^2$, $3p\ ^5D$, 5P u. 5S ; $2s\ 2p^2$, $3d\ ^5F$, 5D u. 5P . Es sind alles Terme, die der Anregung eines $2s$ -Elektrons entsprechen. In Ermangelung von Interkombinationen mit Tripletttermen können die Absolutwerte der neuen Terme noch nicht bestimmt werden; vorläufig wird der Term $3s\ ^5P$, willkürlich gleich $90\ 000\ \text{cm}^{-1}$ gesetzt. Außerdem findet Vf. 6 neue Triplettkombinationen u. leitet daraus 2 neue Triplettterme, $4p\ ^3P$ ($35587/658/682\ \text{cm}^{-1}$) u. $4d\ ^3F$ ($29021/107/171\ \text{cm}^{-1}$). Insgesamt werden 75 N^+ -Linien neu eingeordnet. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 654—67. 1/7. South Kensington, Imp. Coll.) E. RAB.

W. E. Pretty, *Druckverschiebungen im Spektrum des ionisierten Stickstoffs*. Vff. messen die Druckverschiebung von 80 N^+ -Linien (1850—6800 Å) in einem Geißlerrohr aus. Alle Linien verschieben sich mit wachsendem Druck nach Rot. Es wird vermutet, daß für die Verschiebung stets der obere Term (mit der Hauptquantenzahl $n = 4$ u. 5) verantwortlich ist, während der untere ($n \leq 3$) unbeeinflußt bleibt; die Terme mit $n = 5$ werden stärker verschoben als die mit $n = 4$; $4s$ - u. $4d$ -Terme zeigen eine stärkere Verschiebung, als die $4p$ -Terme. Auf Grund dieser Regelmäßigkeiten werden einige noch nicht eingeordnete N^+ -Linien bestimmten Termübergängen zugeschrieben, u. 3 neue Terme: $4p\ ^1D_2 = 36\ 153,27\ \text{cm}^{-1}$, $4p\ ^1S_0 = 36\ 676,8\ \text{cm}^{-1}$ u. $4d\ ^1D_2 = 28\ 919,78\ \text{cm}^{-1}$ berechnet. Eine Diskussion der Ursachen der Verschiebung führt zur Auffassung, daß sie wesentlich einen STARK-Effekt der benachbarten Ionen darstellt. (Proceed. physical Soc., London 41. 442—55. 15/8. London, Imp. Coll. Sc.)

E. RABINOWITSCH.

A. Jakowlew und A. Terenin, *Optische Anregung des Phosphordampfes*. Durch Funkenbeleuchtung des Phosphordampfes gelang es, eine Fluoreszenzemission im Gebiet 3500—1900 Å zu erhalten. Der Dampf mußte bei einem Druck von ca. 0,1 mm auf 600—700° erhitzt werden. Das normalerweise 4-atomige Phosphormol. dissoziiert dabei in beträchtlichem Maße in P_2 -Moll. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus Resonanzserien, angeregt durch die Linien 2195 u. 2144 des Cd, 2100 u. 2062 des Zn,

1990 u. 1935 des Al. Die Analyse der Serien ergab nach Vff. für das erste Vibrationsquantum eines normalen P₂-Mol. 775 cm⁻¹ u. für seine Dissoziationsenergie 6 Volt. (Nature 124. 337. 31/8. Leningrad, Phys. Inst. d. Univ.) GURIAN.

R. C. Johnson und R. K. Asundi, *Struktur der Kohlenstoffbanden, die bei hohem Druck erscheinen, und das Swansystem*. Die von den Vff. näher untersuchten „Hochdruckbanden“ wurden 1910 von FOWLER (Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 70 [1910]. 484) in Entladungsröhren, die mit CO von relativ hohem Druck gefüllt waren, aufgefunden u. seitdem nicht mehr untersucht worden. Durch Wiederholung der FOWLERschen Verss. gelang es, zu den 6 Doppelkanten von FOWLER (4350—6440 Å) noch 4 ebensolche im nahen Ultraviolett u. 2 im Rot (7083 u. 7852 Å) aufzufinden. Alle 12 Banden bilden eine einzige Progression ($n' = 0, n'' = 0$ bis 11). Die Kantenformel lautet $\nu = 29\,212 - (1627n'' - 11,7n'')^2$ ($n'' = 0, 1, 2 \dots$). Die Übereinstimmung der Koeffizienten im n'' -Glied mit den entsprechenden Koeffizienten in der Formel der SWAN-Banden beweist, daß die beiden Systeme einem u. demselben Träger angehören u. einen gemeinsamen Endterm haben. Die Tatsache, daß die „Hochdruckbanden“ durch H₂-Zusatz zum CO vernichtet werden, bildet einen Beweis mehr für die Auffassung, daß dieser Träger kein KW-stoff sein kann, sondern nur das Mol. C₂; den gemeinsamen Endterm halten Vff. für den Grundterm dieses Mol. Feinstruktur der Hochdruckbanden: Diese wurde mit einem 21-Fuß-Gitter an den Banden (0,4), (0,5), (0,8) u. (0,9) aufgelöst. Sie ist der der SWAN-Banden sehr ähnlich. Die Banden enthalten nur P- u. R-Zweige, die aber dreifach sind (die Dublettstruktur der Kanten hat nichts mit der eigentlichen Multiplizität zu tun; es handelt sich einfach um eine P- u. eine R-Kante). Die Banden werden daher als ${}^3P \rightarrow {}^3P$ gedeutet (genau wie die SWAN-Banden). Der obere 3P -Zustand ist normal (${}^3P_2 > {}^3P_1 > {}^3P_0$), während der untere (u. der obere Zustand der SWAN-Banden) invertiert ist. Die Rotationsstruktur der Hochdruckbanden wird ausführlich in Beziehung zu den Theorien von HUND, MULLIKEN u. a. diskutiert. Diese Diskussion führt Vf. zu folgender Formulierung der drei nunmehr bekannten Zustände des C₂-Mol. (in der in Deutschland angenommenen Symbolik):

Grundzustand $(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (2p\pi)^3 (3s\sigma) \cdot {}^3P\ II_i$
 Oberer „Swan-Zustand“ . . . $(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (2p\pi)^3 (3s\sigma)^2 \cdot {}^3D\ II_i$
 Oberer „Hochdruckzustand“ $(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (2p\pi)^2 (3s\sigma) (3d\pi) \cdot {}^3D\ II_n$
 Den SWAN-Banden soll also der Elektronensprung $3s\sigma \rightarrow 3p\sigma$, den Hochdruckbanden der Sprung $3d\pi \rightarrow 2p\pi$ entsprechen. Die Anregungsenergie des oberen 3II_n -Terms ist 3,61 V; Vf. erklären die Tatsache, daß die Hochdruckbanden nur in CO, nicht aber in CO₂, C₂N₂, C₂H₂ usw. auftreten dadurch, daß nur bei CO die erste Anregungsspannung > 3,61 V beträgt; daher werden angeregte C₂-Moll. nur durch CO nicht ausgelöscht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 668—688. 1/7. London, Univ., King's Coll.) E. RABINOWITSCH.

R. C. Johnson und R. K. Asundi, *Ein neues Bandensystem des Kohlenoxyds (3¹S — 2¹P), mit Bemerkungen über das System der Ängströmbanden*. Die Ergebnisse wurden schon in der vorläufigen Mitteilung von ASUNDI (C. 1929. I. 1899) kurz angegeben. Die ausführliche Arbeit enthält außerdem eine Rotationsanalyse der neuen Banden u. der Ängströmbanden, die zu folgenden Konstanten der drei Elektronenzustände des CO führt:

	Typus	Trägheitsmoment	Kernabstand
Anfangszustand (n = 0) der neuen Banden	3 ¹ S	14,234 · 10 ⁻⁴⁰	1,1220 Å
Anfangszustand der ÄNGSTRÖM-Banden	2 ¹ S	14,2547 · 10 ⁻⁴⁰	1,1228 Å
Endzustand (n = 0) (gemeinsam)	2 ¹ P	17,343 · 10 ⁻⁴⁰	1,2384 Å

Im Term 2¹P (1) werden Störungen gefunden, während der früher als gestört angesehene Term 2¹P (0) nach den Vff. normal ist. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 123. 560—74. 6/4. London, Univ., King's Coll.) E. RABINOWITSCH.

O. W. Richardson und K. Das, *Spektrum des H₂: Banden, die dem Orthohelium-Linienspektrum analog sind*. Teil II. (I. vgl. C. 1929. I. 1899.) 1. Unter Berücksichtigung der von SANDEMAN (C. 1929. I. 2621) in dem früher von Vff. mit 3³S → 2³S bezeichneten System neu aufgefundenen ultraroten Banden wird die frühere Klassifikation revidiert; die neuen Banden gehören bei kleineren Schwingungsquanten als die früher bekannten, so daß alle α' -Werte erhöht werden müssen. Der schwingungslose „3¹S-Term“ erniedrigt sich somit soweit, daß die Vff. ihn nunmehr

zu den zweiquantigen Termen rechnen u. mit $2^1S'$ bezeichnen. 2. Es wird ein neues System (in Blau) zusammengestellt, welches aus nur 3 Banden (mit stärkeren *R*- u. schwächeren *P*-Zweigen) besteht, u. ebenfalls zum Endterm 2^3S führt, wie aus der Übereinstimmung der Rotations- u. Schwingungstermdifferenzen folgt. Der Termwert des oberen Zustandes ist 8810 cm^{-1} (bezogen auf $H_2^+ = 0$), es hat also die Hauptquantenzahl 3 oder 4, die Vff. bezeichnen ihn mit $3^3S'$. Die Konstanten der Terme $2^3S'$ u. $3^3S'$ sind:

	Termwert	Dissoziationsenergie	Grundschwingung	Kernabstand
$2^3S'$	17733 cm^{-1}	$1,42_5 \text{ Volt}$	2130 cm^{-1}	$1,119 \text{ \AA}$.
$3^3S'$	8810 cm^{-1}	$2,20_5 \text{ Volt}$	$2184 (?)$	$1,114 \text{ \AA}$.

3. Vff. finden noch zwei ausgesprochene n'' -Progressionen, die von zwei oberen Schwingungstermen mit unbekanntem n'' -Werten zu den Termen $n'' = 0, 1, 2 \dots$ des 2^3S -Zustands führen, eine wahrscheinliche Deutung ist, daß es sich um einen Teil des Systems $2^3S' \rightarrow 2^3S$ handelt, u. daß die n'' -Werte 5 u. 6 betragen. 4. Eine neue Bande wird im Gelb aufgefunden, der eine der wenigen noch unklassifizierten starken H_2 -Linien in sich aufnimmt. Sie führt zum $2^3S(1)$ -Term. 5. Gegenüber der Auffassung von FINKELNBURG u. MECKE (C. 1929. I. 2620), die die $\alpha, \beta, \gamma \dots$ -Banden zum Singulettssystem zählen, u. dafür die von RICHARDSON u. DAVIDSON als Singulettbanden klassifizierten Systeme eine Zuordnung zum Triplettssystem fordern, verbleiben Vff. bei ihrer ursprünglichen Auffassung. Die Banden von RICHARDSON u. DAVIDSON gehören jedenfalls zum Singulettssystem, da sie alle durch Kombinationen mit dem Grundniveau des H_2 verknüpft sind, welches jedenfalls zum Singulettssystem gehört. Daraus, daß die von RICHARDSON u. DAS analysierten Banden Terme ergeben, die mit dem Grundterm nicht kombinieren, folgern die Vff., daß diese Banden wahrscheinlich zum Triplettssystem gehören, obwohl eine Triplettaufspaltung bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden konnte. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 125. 309—30. 2/9. London, Roy. Soc. u. King's Coll.) E. RABINOWITSCH.

O. W. Richardson und P. M. Davidson, *Das Spektrum des H_2 : Banden, die dem Parheliumlinienspektrum analog sind.* Teil II. (I. vgl. C. 1929. II. 8.) 1. In Fortsetzung der in Teil I angegebenen beiden von den Vff. zum Singulettssystem gerechneten Bandensystemen wird ein drittes Bandensystem (vorläufige Bezeichnung $3^1A \rightarrow 2^1S$) zusammengestellt, dessen Banden durch starke *P*- u. schwache *R*-Zweige gekennzeichnet sind. Das System enthält etwa 30 Banden ($n' = 0$ bis 3, $n'' = 0$ bis 8). Es wird die CONDONSche Intensitätsparabel für das neue System gezeichnet. 2. Die drei Systeme „ $3^1A \rightarrow 2^1S$ “, „ $3^1B \rightarrow 2^1S$ “ (*Q*-Zweige) u. „ $3^1C \rightarrow 2^1S$ “ (starke *R*-, schwache *P*-Zweige) werden verglichen. Es zeigt sich eine große Ähnlichkeit, besonders zwischen den Systemen $B \rightarrow S$ u. $A \rightarrow S$. Im Gebiet 3620 bis 3700 Å finden Vff. eine Reihe von Bandenfolgen, die sie den Hauptquantenzahl-sprünge $4 \rightarrow 2$ zuordnen; fast alle gehören zu dem Schwingungsübergang $0 \rightarrow n''$, eine zu $1 \rightarrow n''$. Die fünf Bandensysteme, zu denen diese Banden gehören, werden vorläufig als 4^1A , 4^1B , 4^1C , $4^1\gamma$ u. $4^1E \rightarrow 2^1S$ bezeichnet, auch sie enthalten nur *P*- u. *R*-Zweige. 3. Best. der Termwerte. Indem Vff. bestimmte Systeme mit vierquantigen Ausgangsniveaus bestimmten Systemen mit dreiquantigem Niveau als höhere Serienglieder zuordnen, erhalten sie die Möglichkeit, mit Hilfe einer RYDBERG-Formel die Grenze u. die Absolutwerte der Terme zu berechnen. Aus den Banden $3^1A \rightarrow 2^1S$ u. $4^1A \rightarrow 2^1S$ u. $3^1B \rightarrow 2^1S$ u. $4^1B \rightarrow 2^1S$ erhalten sie die Seriengrenze zu $2^1S = 34\,365 \text{ cm}^{-1}$, u. daraus über die LYMAN-Banden $2^1S \rightarrow 1^1S$ den Grundterm zu $1^1S = 124\,569 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend 15,381 V Ionisierungsspannung. (Elektronenstoßverss. haben 15,9 V ergeben.) Wenn

man diesen Wert in den Kreisprozeß: $H_2 \begin{matrix} \nearrow H_2^+ + \text{El} \\ \searrow H + H \end{matrix} \rightarrow 2H + 2\text{El}$ einsetzt, u.

für die Gesamtenergie des Ions H_2^+ den von BURRAU (C. 1927. II. 2533) theoret. berechneten Wert 16,16 V nimmt, so erhält man für die Dissoziationsenergie des Vorgangs $H_2 \rightarrow H + H$ 4,476 V (gegen den spektroskop. bestimmten Wert $4,34 \mp 0,1 \text{ V}$). Vff. berechnen die Ionisierungsspannung des H_2 noch mit Hilfe von wellenmech. Formeln u. finden auf diese Weise $D_{H_2} = 4,450 \text{ V}$; sie halten den Mittelwert $D_{H_2} = 4,46_5 \text{ V}$ für den z. Z. sichersten Wert dieser Größe. Die Berechnung der Konstanten

des H_2^+ -Ions ergibt $D_{H_2^+} = 2,50$ V, $\omega_0(H_2^+) = 2280$ cm^{-1} . (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 123. 466—88. 6/4. London, Roy. Soc. u. King's Coll.) E. RABIN.

O. W. Richardson und P. M. Davidson, *Spektrum des H_2 : Banden, die dem Parhelium-Linienspektrum analog sind*. Teil III. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden 4 neue Bandensysteme des H_2 -Mol. zusammengestellt, die mit 1K , 1L , 1M , ${}^1N \rightarrow 2{}^1S$ bezeichnet werden, also alle einen gemeinsamen Endterm haben; dieser ist auch Endterm der im Teil II beschriebenen Systeme ${}^1A \rightarrow 2{}^1S$ usw., sowie Anfangsterm der LYMAN-Banden $2{}^1S \rightarrow 1{}^1S$. Die Banden enthalten P- u. R-Zweige. Das erste System, ${}^1K \rightarrow 2{}^1S$, ist sehr stark u. enthält einige stärkste Linien des H_2 -Viellinienspektrums; es werden ca. 20 Banden identifiziert, mit $n' = 0, 1, 2$ u. $n'' = 0$ bis 7. Einige Eigentümlichkeiten im Intensitätsverhältnis dieser Banden werden hervorgehoben. Die Systeme ${}^1M \rightarrow 2{}^1S$ u. besonders ${}^1L \rightarrow 2{}^1S$ sind schwächer als ${}^1K \rightarrow 2{}^1S$, sonst aber ähnlich gebaut; ${}^1N \rightarrow 2{}^1S$ ist wieder ein starkes System (15 Banden, $n' = 0, 1$; $n'' = 0$ bis 7). (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 50—68. 2/5. London, Royal Soc. u. King's Coll.) E. RABINOWITSCH.

O. W. Richardson und P. M. Davidson, *Spektrum des H_2 : Banden, die dem Parheliumlinienspektrum analog sind*. Teil IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Im Viellinienspektrum des H_2 werden noch 5 Bandensysteme zusammengestellt. Die ersten zwei, mit ${}^1O \rightarrow 2{}^1S$ u. ${}^1Q \rightarrow 2{}^1S$ bezeichnet, stehen ihren Eigg. nach zwischen den in II. beschriebenen Systemen ${}^1A \rightarrow 2{}^1S$ usw., u. den in III. beschriebenen Systemen ${}^1K \rightarrow 2{}^1S$ usw., enthalten ebenfalls P- u. R-Zweige u. haben mit allen diesen Systemen den Endterm $2{}^1S$ gemeinsam. Das 3. u. 4. System werden vorläufig mit den Wellenlängen 4142,8 u. 4097,4 Å bezeichnet, an denen die Progressionen beginnen; es scheint sich in beiden Fällen nur um Q-Zweige zu handeln. Das letzte System liegt im Ultrarot; ein großer Teil der dazugehörigen Linien dürfte im noch unbekanntem Spektralgebiet zu suchen sein. Es enthält P- u. R-Zweige. Nach der Lage der Banden ist es möglich, daß sie den Übergängen zwischen den beiden Zuständen „B“ u. „C“ entsprechen, die aus ultravioletten H_2 -Banden bekannt sind. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 69—88. 2/5. London, Roy. Soc. London u. King's Coll.) E. RABIN.

A. Filippow und W. Prokofjew, *Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolet*. Mit Hilfe eines Flußspatinterferometers wurde die anomale Dispersion in der Nähe der 25 Dubletts der Hauptserie des Na beobachtet u. bei 16 Dubletts ausgemessen. Der allgemeine Verlauf der Dispersionskurve ist untersucht u. die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der Hauptserie des Na sind bestimmt worden. Die beobachteten Werte stimmen für die vier ersten Dubletts mit den wellenmechan. berechneten gut überein. Vom elften Dublett an folgen die Übergangswahrscheinlichkeiten dem Gesetz $A_n = c/n^3$, wo n die Hauptquantenzahl ist. Die Zahl der Dispersionszentren aller Na-Dubletts vom zweiten an beträgt $1,8\%$ der Zahl der Dispersionszentren des ersten. Aus den theoret. Werten der „Stärke des Ersatzoscillators“ f_1 für das erste Dublett wird f für die kontinuierliche Absorption an der Grenze der Hauptserie berechnet. (Ztschr. Physik 56. 458—76. 29/7. Leningrad, Opt. Staatsinst.) LESZYNSKI.

A. Zwaan, *Intensitäten im Calcium-Funkenspektrum*. Schon referiert nach einer vorläufigen Mitteilung (C. 1929. I. 1900). (Arch. Néerland. Science exact. nat. Serie 3a. 12. 1—75.) E. RABINOWITSCH.

W. N. Thornton und W. H. Crew, *Über das kontinuierliche Spektrum des Quecksilbers*. (Vgl. CREW u. DAWSON, C. 1929. I. 18.) Unter geeigneten Bedingungen wird bei der kondensierten Entladung durch Hg-Dampf ein Spektrum aus zwei starken Banden (Maximum bei λ 4500 u. λ 3300) u. vier äußerst schwachen Linien (λ 5461, λ 4358, λ 4047, λ 2536) erhalten. Es wird die Auffassung gestützt, daß das kontinuierliche Hg-Spektrum auf die Rekombination von Elektronen mit Moll. bzw. mit Atomen im Mol.-Verband zurückzuführen ist. (Physical Rev. [2] 33. 1072. Juni. U. S. Naval Acad.) LESZYNSKI.

B. Venkatesachar und L. Sibaiya, *Spektrum des Quecksilberbogens in einer Fremdgasatmosphäre*. In Fortsetzung einer früheren Unters. (C. 1928. I. 644) über den Einfluß der Luft auf die relative Intensität der Linien im Quecksilber-Bogenspektrum untersuchen die Vff. den Einfluß von CO_2 u. H_2 . Auch in diesen Verss. zeigt sich eine (relative) Verstärkung der höheren Serienglieder beim Fremdgaszusatz. Mit 20 mm CO_2 erhält man Serien bis zum 23. Glied. Die Unters. wurde bei CO_2 -Drucken 0,1 bis 60 mm ausgeführt; der Bogen konnte noch bis 100 mm aufrechterhalten werden, wurde aber sehr heiß. Mit Erhöhung des CO_2 -Drucks treten besonders die höheren

Glieder der Serie $^3D \rightarrow 2^3P$ scharf u. verstärkt auf. Fremde Moll. stören also die Emission der höheren Serienglieder viel weniger, als dies andere Hg-Atome tun; auffallend u. den üblichen Theorien der Druckverbreiterung von Spektrallinien widersprechend ist die große Schärfe der in CO_2 -Atmosphäre auftretenden höheren Serienglieder. Vff. meinen, daß man die starke verbreiternde Wrkg. der eigenen Atome vielleicht durch Bldg. von lose gebundenen Atompaairen aus einem angeregten u. einem unangeregten Atom erklären könnte, die in Anwesenheit von Fremdgasen unterbleibt. Auch die Intensität der verbotenen Linien steigt mit Druckzunahme; doch wirkt auch hier, wie bei der Verbreiterung, das Hg selbst viel stärker als CO_2 . Wasserstoff hat einen ähnlichen Einfluß, wie CO_2 , doch wirkt er schon bei kleineren Drucken. Insbesondere ruft er schon bei 10 mm eine Linienverbreiterung hervor, die CO_2 erst bei 40 mm erzeugt; dies wird von den Vff. auf Bldg. von H-Atomen mit ihrem bedeutenden Dipolmoment zurückgeführt. Der Bogen im H_2 geht schon bei 10 mm leicht aus. Dies wird auf die hohe Ionisierungsspannung des H_2 u. des H^+ zurückgeführt. Funkenlinien des Hg (1942, 1974, 2003 Å) werden ebenfalls durch Zuführung des Fremdgases verstärkt, auch treten einige neue Linien (3248, 3275, 3281, 3382 Å) auf. (Indian Journ. Physics 4. 179—92. Aug.) E. RABINOWITSCH.

A. Ellett, *Polarisation von Cadmium-Resonanzstrahlung* $1^1S_0 - 2^3P_1$, 3261 Å. Bei Anregung durch linear polarisiertes Licht erscheint die Resonanzlinie des Cd 3261 Å vollständig polarisiert, wenn das Fluoreszenzgefäß sich außerhalb eines Magnetfelds befindet. Ein Magnetfeld parallel zu der Ebene des elektr. Vektors des einfallenden Lichts hat keine depolarisierende Wrkg.; ein senkrecht magnetfeld H ergibt bei der Beobachtung in der Richtung der Magnetkraftlinien, eine durch die Gleichung $(J_x - J_y)/(J_x + J_y) = 1/(1 + 3640 H^2)$ darstellbare Depolarisation. Nach den Formeln von ELDRIDGE u. BREIT folgt daraus die mittlere Lebensdauer der 2^3P_1 -Moll. des Cd zu $2,30 \cdot 10^{-6}$ sec (während SOLEILLET nur 92% Polarisation ohne Feld u. eine Lebensdauer von nur $2,0 \cdot 10^{-6}$ sec fand). (Physical Rev. [2] 33. 124. Jan. Univ. of Iowa; Vortrag bei der Tagung der Amerik. Physik. Ges. 29/11.—1/12. 1928.) E. RAB.

R. Hilsch und R. W. Pohl, *Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide*. Vff. führen in Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. 1928. I. 2908) Absorptionsmessungen im Ultraviolett an Alkalihalogeniden durch, die sie durch Vakuumsublimation in dünnen Schichten ($5 \cdot 10^{-5}$ mm) erhalten. Untersucht werden: LiBr , NaBr , KBr , RbBr , CsBr , LiJ , NaJ , KJ , RbJ , CsJ . Die Meßmethode besteht in lichtelektr. Photometrie mit doppelt zorgelegtem monochromat. Licht, die den Vff. zuverlässiger erscheint als die PFUNDSche photograph. Methode (vgl. C. 1928. II. 1745). Zur theoret. Abschätzung der Energiestufen im Ultraviolett gehen Vff. von der experimentellen Tatsache aus, daß die Absorption in der ersten Energiestufe Abtrennung eines Elektrons vom Halogenion u. Verwandlung des Kations in ein neutrales Atom bewirkt. Die aus dem COULOMBSchen Anteil der Gitterkräfte, der Elektronenaffinität der Halogene u. der Ionisierungsspannung der Alkalien berechneten ultravioletten Eigenfrequenzen stimmen annähernd mit den gemessenen überein. Der Einfluß der Gitterkräfte ist in der Rechnung nicht berücksichtigt. Seine Bedeutung geht aus Messungen an Mischkristallen von $\text{NaCl} + \text{NaJ}$, $\text{KCl} + \text{KJ}$, $\text{RbCl} + \text{RbJ}$ (je 1% J), die zwischen Quarzplatten ohne Pressung in einer Stärke von 0,01 mm hergestellt worden waren, hervor. Die Absorptionsbanden der Jodide sind gegenüber reinen Jodidkristallen um einen von der Gitterenergie des Chlorids abhängigen Betrag verschoben. — Ferner wird durch Reflexionsmessungen zwischen $0,250 - 0,185 \mu$ der Anschluß an die Reststrahlungsmessungen hergestellt. (Ztschr. Physik 57. 145—53. 2/9. Göttingen, 1. Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Magdalene Forró, *Über die Absorptionsspektren einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen*. Die Temp.-Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Tl -, Pb - u. Ag -haltigen Alkalichlorid- u. -bromidphosphoren wird bis zu Temp. von etwa 550° untersucht. Die Chloridphosphore zeigen besonders einfache u. übersichtliche Verhältnisse. Man kann beispielsweise bei Tl -haltigen Chloriden eine einzelne Bande von der Temp. der fl. Luft bis zu 550° ohne Änderung ihrer Lage verfolgen. Bei den Ag -haltigen Phosphoren ist das gesamte Absorptionsspektrum derartig stark temperaturabhängig, daß Ag -haltige Phosphore bei der Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Trägern besondere Schwierigkeiten bereiten dürften (vgl. FROMHERZ u. MENSCHICK, C. 1929. II. 1944). — Bei etwa 450° wurden die Absorptionsspektren von natürlichem NaCl sowie von „reinem“ synthet. NaCl , KCl u. KBr gemessen; ferner wird die Temp.-Abhängigkeit der Absorptionsbande (Maximum bei $203 m\mu$) bestimmt, die man in

KCl durch KNO₃-Zusatz erhält. (Ztschr. Physik 56. 534—43. 29/7. Göttingen, I. Phys. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

K. Sommermeyer, *Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung*. Das neue Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide (vgl. C. 1928. II. 1529) entsteht bei Übergängen vom Normalzustand zum niedrigsten Anregungszustand des Elektronensystems dieser Moll. Die Moll. sind in diesem Anregungszustand im wesentlichen durch Polarisationskräfte gebunden. Aus den Daten werden die Dissoziationsarbeiten in n. Atome u. die Werte einer großen Zahl von Grundschwingungsquanten bestimmt:

	Größtes exper. Grundschwingungsquant cm ⁻¹	1. Grundschwingungsquant nach BORN u. HEISENBERG cm ⁻¹	Abbruchstelle der Banden cm ⁻¹	Dissoziationsarbeit kcal/mol	Chem. best. Dissoziationsarbeit kcal/mol
CsJ . . .	140	153	27166	77	74
RbJ . . .	179	188	26874	76,5	90
KJ . . .	246	252	26997	76,5	84
NaJ . . .	279	384	24745	70	69
CsBr . . .	192	189	31437	≧ 89	104
KBr . . .	283	300	30855	≧ 87,5	100
RbCl . . .	253	296	31939	> 90,5	120

Bei NaBr, KCl, NaCl werden keine Banden gefunden. Die Unters. erfolgte in evakuierten Quarzröhren, in welche die Alkalisalze unter dauerndem Pumpen hineindest. wurden. Durch Anwendung eines Pt-Ofens konnten die Temp. der Röhre bis auf etwa 1100° gesteigert werden. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den nach den Ansätzen von REIS, BORN u. HEISENBERG, UNSÖLD u. BRÜCK berechneten bestätigt die Klassifizierung der Alkalihalogenide als Ionenmoll. (Ztschr. Physik 56. 548—62. 29/7. Göttingen, II. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Agnes Arsenjewa, *Über den Einfluß des Röntgenlichtes auf die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidphosphore*. Das Absorptionsspektrum der Alkalihalogenidphosphore wird durch Röntgenbestrahlung beeinflusst; außer der — bei NaCl-Phosphoren gelben — „Fremdfärbung 1. Art“ (vgl. C. 1928. I. 2164) tritt eine Veränderung in den Erregungsbanden ein. Vf. untersucht diesen Einfluß an KCl—Pb-, KBr—Pb-, NaCl—Pb-, KCl—Tl-, KBr—Tl-, NaCl—Tl-Phosphoren. Es werden Verschiebungen, bisweilen Aufspaltung der Absorptionsbanden, u. Entstehung kontinuierlicher Absorption beobachtet. Durch Erhitzen wird das ursprüngliche Absorptionsspektrum wieder hergestellt. Die Einflüsse des Röntgenlichtes sind unabhängig davon, ob „Fremdfärbung 1. Art“ bei der Bestrahlung bereits vorhanden ist oder nicht. (Ztschr. Physik 57. 163—72. 2/9. Göttingen, I. Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, *Ein Bericht über den Raman-Effekt in Lösungen*. Es wird über RAMAN-Unters. an 44 verschiedenen Fl. berichtet. Die verwendeten Versuchsanordnungen sind die von RAMAN (vgl. C. 1928. I. 3038) u. WOOD (vgl. C. 1929. I. 355) angegebenen. Die Meßergebnisse werden in Tabellenform u. teilweise überdies als Spektrogramme wiedergegeben. Im Anhang befindet sich größeres Tabellenmaterial, aus dem die gemessenen Wellenlängen u. geschätzten Intensitäten der RAMAN-Linien, ihre Zuordnung zu den erregenden Hg-Linien, sowie die Frequenzdifferenz gegen die erregende Hg-Frequenz zu entnehmen sind. 1. Paraffine: untersucht wurden n-Pentan, n-Heptan u. n-Octan. Charakterist. ist eine meist in 5 Linien aufgespaltene Bande bei $\Delta\nu = 2850\text{—}2960\text{ cm}^{-1}$; diese regelmäßige Aufspaltung soll den ultraroten Rotationsfrequenzen der Moleküle entsprechen. Schwaches kontinuierliches RAMAN-Spektrum, am stärksten im Octan. 2. Halogenderiv. des CH₄: Chloroform, Bromoform, Kohlenstofftetrachlorid. Große Ähnlichkeit der RAMAN-Spektren von CHCl₃ u. CHBr₃. 3. Schwefelkohlenstoff: keine Übereinstimmung zwischen RAMAN-Frequenzen u. Ultrarotabsorption. 4. Alkohole: Methyl-, Athyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allylalkohol, Phenol u. Glycerin. Auffallend eine Linie bei ca. 1460 cm⁻¹; verschiedenartige Aufspaltung der CH-Frequenz bei 2900 cm⁻¹. Auftreten neuer Liniengruppen bei den Isoverbb. Schwacher kontinuierlicher Untergrund, der bei den höheren Gliedern zunimmt. Linien des Allylalkohols zeigen die

Tendenz als Dubletts aufzutreten; ob dies dem ungesätt. Charakter zuzuschreiben ist, kann nicht entschieden werden. Methylalkohol zeigt ein Band von 4150—4190 Å, das in W. sehr stark, in den höheren Alkoholen aber nicht vorkommt. Glycerin zeigt ein besonders starkes kontinuierliches Spektrum, das durch die große Viscosität verursacht sein dürfte. 5. Fettsäuren: Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure. Ähnlichkeit mit dem Spektrum der entsprechenden Alkohole, aber diffuser Charakter, der bei höheren Gliedern stärker wird. Der kontinuierliche Untergrund wächst in gleicher Richtung. Neue Linien entsprechend $\Delta\nu$ ca. 1700 cm^{-1} , charakterist. für die Carbonylgruppe. 6. Ketone: Aceton, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Diäthylketon u. Acetophenon. CH-Linie bei ca. 2900 u. C=O-Linie bei ca. 1700 cm^{-1} . 7. Nitro-körper: Nitromethan, Tetranitromethan, Nitrobenzol u. o-, m-, p-Nitrotoluol. Charakterist. für alle NO₂-Körper eine RAMAN-Linie bei ca. 1347 cm^{-1} . 8. Benzol u. Deriv.: Benzol, Toluol, Äthylbenzol u. o-, m-, p-Xylol. Die aromat. CH-Frequenz ist scharf, ungespalten u. liegt höher (3066 cm^{-1}) als die aliph. Im Toluol u. Xylol treten aromat. u. aliph. CH-Frequenz nebeneinander auf. Charakterist. für Benzol eine RAMAN-Frequenz von $\Delta\nu = 990 \text{ cm}^{-1}$. Die 3 Xylole zeigen ungefähr die gleichen Linien, die, je nach der Stellung, verbreitert oder aufgespalten werden; o-Xylol zeigt einige Linien, die in den beiden anderen Isomeren nicht auftreten. 9. Äther: Diäthyl-äther u. Anisol. 10. Cyclohexan: Die aliph. CH-Frequenz tritt geringfügig verändert auf, die aromat. fehlt, die Linie bei 992 entspricht der des Benzols. 11. Pyridin: Die zwei bei ca. 990 bzw. 3060 cm^{-1} liegenden Frequenzen des Benzols treten auch hier auf. 12. Chinolin: starke Fluorescenz von 4200—5050 Å; RAMAN-Spektrum ähnlich dem des Naphthalins. 13. Anorgan. Stoffe: Salzsäure (wss. Lsg.), übereinstimmend mit der Theorie kein RAMAN-Spektrum. Salpetersäure (wss. Lsg.), Frequenzen bei $\Delta\nu = 951, 1045, 1130$ u. 1305 cm^{-1} . Schwefelsäure, $\Delta\nu = 1044$ u. 1149 cm^{-1} . Wasser, Bande bei ca. 3400 cm^{-1} , bei Eis in 3 Banden aufgespalten. Der Zusammenhang zwischen RAMAN-Effekt u. Ultrasorption wird diskutiert u. Unters. über den Polarisationsgrad der RAMAN-Linien mitgeteilt; auffallend ist, daß die aromat. CH-Frequenz im Gegensatz zur aliph. nur unvollkommen polarisiert ist. (Indian Journ. Physics 4. 195—280. 15/8. Calcutta.) DADIEU.

L. S. Ornstein und J. Rekveld, Prüfung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes durch Intensitätsmessungen im Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff. Es wird durch einen Gedankengang analog dem, welcher von EINSTEIN zur Herleitung des PLANCKschen Gesetzes angewandt worden ist, gezeigt, daß für das Intensitätsverhältnis der STOKESSchen u. anti-STOKESSchen Ramanlinien die Beziehung gilt:

$$J_S/J_{AS} = \left[\frac{\nu - \nu_i}{\nu + \nu_i} \right] e^{\frac{h\nu_i}{kT}}$$

Intensitätsmessungen an CCl_4 ergeben eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Es wird gezeigt, daß die Methode sich zu einer Präzisionsmessung von h/k ausarbeiten läßt. (Ztschr. Physik 57. 539—44. 10/9. Utrecht.) LESZYNSKI.

F. G. Brickwedde und M. G. Peters, Temperaturvariation des Ramaneffekts in Quarz. Vff. untersuchen den Ramaneffekt in Quarz (2400—5000 Å) bei Temp. von -180° bis $+550^\circ$. Die antistokesschen Linien, die der Ultraschallbande 81μ u. besonders der Bande 21μ entsprechen, nehmen mit wachsender Temp. an Intensität stark zu, während die nichtantistokesschen Linien etwas schwächer werden. Der Abstand der verschobenen Linien von der erregenden Linie wird mit Temp.-Zunahme kleiner, die Linien selbst diffuser. (Physical Rev. [2] 33. 116. Jan. Bureau of Stand.; Vortrag bei der Tagung der Amerik. Physik. Ges. 29/11.—1/12. 1928.) E. RABINOWITSCH.

J. Rud. Nielsen, Die molekulare Streuung des Lichtes. Die von CABANNES u. DAURE (C. 1928. II. 523) bei der Streuung des Lichtes an Butan beobachteten Erscheinungen werden diskutiert. Wenn der von CABANNES u. DAURE nicht angegebene Streuwinkel zu 90° angenommen wird, entspricht die Lage der verschobenen Linie einer COMPTON-Streuung. Der Deutung der Erscheinung als COMPTON-Effekt widerspricht aber das Fehlen einer unverschobenen Linie. (Science 69. 15. 4/1. Oklahoma, Univ.) LESZYNSKI.

W. Geffcken, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. XI. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen“. (X. vgl. GEFFCKEN u. KOHNER, C. 1929. I. 1239.) Es wird die Abhängigkeit der Äquivalentrefraktion von der Konz. im Gebiet von etwa 2-n. bis nahe zur Sättigung bei 25° für folgende Elektrolyte untersucht: KF, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NH₄Cl,

NaJ , $NaNO_3$, KNO_3 , $ZnSO_4$, $LiClO_4$, $Al(ClO_4)_3$, $Hg(ClO_4)_2$. Ferner wird die Mol.-Refr. von $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ in wss. Lsg. gemessen. — Es wird eine neue Darst.-Methode von reinem NaJ durch elektrolyt. Red. von $NaJO_3$ angegeben. — Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, bei Präzisionsmessungen an dem mit einem genaueren Teilkreis versehenen PULFRICHSchen Refraktometer eine Fehlerkurve für die Trommelablesung aufzunehmen. — Der Ausdruck zur Berechnung der Äquivalentrefraktion wird in zwei Teile zerlegt: $R_{\text{gel.}} = \text{const.} \cdot (\Phi + II)$. Φ ist eine einfache Funktion nur der D. u. Konz. der Lsg., II eine Funktion des Brechungsindex u. der Konz. Auf Grund einer graph. Darst. von Φ in Abhängigkeit von der Konz. kann man die D. aus der Konz. u. umgekehrt die Konz. aus der D. mit einer Genauigkeit berechnen, welche für die D. etwa $0,1\%$, für die Konz. etwa 1% beträgt. Aus diesen Beziehungen ergab sich eine bequeme Kontrollmethode für Messungen der D. u. des Brechungsindex.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (vgl. KOHNER, C. 1929. I. 1193) wird bei fast allen untersuchten Salzen eine mehr oder minder starke, sehr angenähert lineare Änderung der Refraktion mit der Konz. festgestellt, die in bezug auf das Vorzeichen u. die relative Stärke sich qualitativ zwanglos u. widerspruchsfrei deuten läßt auf Grund der Annahme (vgl. FAJANS, C. 1929. I. 5) einer mit steigender Konz. des Elektrolyten in zunehmendem Maße erfolgenden Bldg. von solchen Kombinationen entgegengesetzt geladener Ionen, die ohne Zwischenschaltung von W.-Moll. in direktem Kontakt miteinander stehen, also undissoziierte Anteile bilden. Deutliche Abweichung von der Linearität zeigte sich bei NaJ u. KF . Im Falle des $Hg(ClO_4)_2$ konnte infolge des wenig bekannten refraktometr. Verh. von nicht edelgasähnlichen Kationen die Konstanz der Refraktion im Gebiet von 2—11 Äquiv./1000 g H_2O noch nicht gedeutet werden. — Eine rohe Abschätzung der undissoziierten Anteile auf Grund des Konz.-Ganges der Refraktion bei $NaClO_4$, $LiClO_4$ u. $Al(ClO_4)_3$ führte zu nicht unplausiblen Werten. — Die für unendliche Verdünnung extrapolierten Werte der Äquivalentrefraktionen von Elektrolyten erweisen sich innerhalb der Vers.-Fehler als streng additiv (größte absol. Abweichung 0,025, mittlere Abweichung 0,01). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 81—123. Sept. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abt.)

LESZYNSKI.

Max Bodenstein, *Die chemischen Wirkungen des Lichts*. Akademievortrag. Allgemeiner Überblick. (Naturwiss. 17. 788—95. 11/10. Berlin.)

LESZYNSKI.

Kali Pada Basu, *Über den Primärprozeß der Lichtabsorption und Aktivierung bei photochemischen Reaktionen*. Nach der durch den Ramaneeffekt bestätigten Theorie von SMEKAL ist eine Teilung von Quanten bei der Absorption möglich. Auf diese Teilung sind nun nach der Hypothese des Vf. wenigstens teilweise die bei photochem. Rkk. gefundenen hohen Quantenausbeuten zurückzuführen. Berechnet man nach ARRHENIUS die einem Temp.-Koeffizienten von 2,5 entsprechende Aktivierungswärme, so findet man $Q = 17\,360$ cal. Nun entspricht 4000 Ä einer Energie von etwa 70 000 cal, d. h. ein Quant violetten Lichtes kann 4—5 Moll. aktivieren. Da Vf. für photochem. Rkk. eine geringere Aktivierungswärme als für Dunkelrkk. annimmt, erhöht sich die Zahl der durch ein Quant aktivierbaren Moll. auf 8 bis 10. — Da nach RAYLEIGH die Streuung proportional λ^{-4} ist, ist mit zunehmender Frequenz eine Zunahme der Streuung u. damit der aktivierten Moll. zu erwarten. — Auch der Befund, daß Moll. Energie absorbieren können, deren Größe die Dissoziationsenergie übertrifft, ohne zu zerfallen, findet durch die Hypothese des Vf. eine Erklärung. (Journ. physical Chem. 33. 1200—03. Aug. Dacca, Univ., Chem. Lab.)

LESZYNSKI.

Johannes Werner, *Über das photoelektrische Verhalten von Salzen*. Vf. untersucht den Photoeffekt von CdJ_2 , $PbCl_2$ u. KNO_3 , welche entweder sublimiert oder gelöst oder geschmolzen auf die Kathode der Photozelle gebracht werden. Der Photoeffekt ist dem Salze selbst zuzuschreiben. Die Photoströme nehmen rasch ab u. nehmen nach 20—60 Min. einen stationären Wert an. Nach Anlegen einer die Emission verzögernden Spannung oder nach Unterbrechung der Bestrahlung nimmt der Strom zu. Die Ursache der zeitlichen Abnahme des Stromes ist nicht durch eine dauernde Veränderung der Oberfläche („lichtelektr. Ermüdung“), sondern durch Verarmung der Elektronen in der äußeren Schicht des Salzes verursacht. Die Verarmung hängt vom Verhältnis der Abspaltungs- u. Emissionsgeschwindigkeit ab, wie durch besondere Verss. nachgewiesen wird. Die Erholung während Bestrahlung durch eine angelegte Spannung beruht auf Abspaltung von Elektronen, die die Emissionsverluste decken; die Erholung im Dunkeln kommt durch allmähliche Nachlieferung von Elektronen

aus dem Inneren zustande. — Die Abhängigkeit des Photostromes vom Gasgeh. des Salzes ist — wie bei Metallen — derart, daß durch Entgasen die Stromstärke zuerst sich vergrößert, dann (bisweilen bis Null) abnimmt. Durch Wasserdampf wird die photoelektr. Empfindlichkeit wieder vergrößert, durch trockene Luft nicht. (Ztschr. Physik 57. 192—226. Münster, Phys. Inst. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

S. E. Sheppard, W. Vanselow und V. C. Hall, *Photovoltaische Zellen mit Silber-Silberbromid-Elektroden*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1929. II. 701.) Es wird eine Apparatur angegeben, die die Veränderungen im Photopotential während der ersten Sekunde der Belichtung photograph. zu registrieren gestattet. Es werden Ag-AgBr-Zellen in KBr, AgNO₃, Ag₂SO₄ u. Ag-Acetal untersucht. Ein SVENSSON-BECQUEREL-Effekt (Austreten eines Photopotentials bei Belichtung des Elektrolyten u. unbelichteten Elektroden) wird nicht beobachtet. Der Einfluß des Alters der Elektroden (Zeit zwischen der elektrochem. Bldg. der AgBr-Schicht u. der Messung) ist nur gering, u. zwar nimmt die Größe des negativen Potentialfalls mit dem Alter zu. Die Ggw. eines Halogenacceptors (*Semicarbazone*) in der KBr-Lsg. erhöht den negativen Effekt, wobei das Maximum später erreicht wird als bei Abwesenheit des Acceptors. Die Ag-Salze zeigen einen stärkeren negativen Effekt als KBr. Die Gesamtstrahlung des Hg-Bogens zeigt einen doppelt so starken Effekt als λ 365 m μ allein. Intermittenzvers. zeigen den trägheitslosen Charakter des negativen Effekts. Der negative Gesamteffekt ist bei intermittierender Belichtung geringer als bei kontinuierlicher. Der Mechanismus $Br + h\nu \rightarrow Br + \ominus$ für den negativen Effekt wird durch die beschriebenen Vers. gestützt. (Journ. physical Chem. 33. 1403—14. Sept. Kodak Res. Lab. Commun. No. 362.)

LESZYNSKI.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Nina Litvinow und W. Litvinow, *Die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im kritischen Zustande*. Die DE. des fl. Ä. wird nach einer Resonanzmethode bei Temp. bis zur krit. bestimmt. In der Nähe des krit. Zustandes bestätigt es sich, daß die Vers.-Ergebnisse weder mit der Theorie von DEBYE, noch mit der von GANS übereinstimmen. (Ztschr. Physik 57. 134—44. 22/8. Leningrad, Physikal. Lab. d. Militär. Medizin. Akad.)

LESZYNSKI.

R. Seeliger, *Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie*. Vf. versucht die von LANGMUIR entwickelte Theorie der Vorgänge an Sonden, die in Trägerwolken (Plasma) eintauchen, auf die Vorgänge anzuwenden, die sich an der Kathode bei jeder Glimmentladung gewöhnlicher Art abspielen. Auch hier liegt letzten Endes vor einer (negativen) Sonde, der Kathode, eine Raumladungsschicht, in der ganz wie nach der LANGMUIRSCHEN Theorie das ganze Sondenfeld abgesättigt ist, d. h. in der die gesamte Potentialdifferenz der Sonde gegen den Entladungsraum konzentriert u. an deren äußerer Grenze die Feldkraft so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Es sind aber auch einige grundsätzliche Verschiedenheiten zwischen dem Mechanismus der LANGMUIRSCHEN Raumladungsdunkelräume u. des Kathodendunkelraumes vorhanden. Vf. beginnt eine Diskussion der Frage, wie u. ob die „LANGMUIR-Entladungen“ in die Glimmentladungen übergehen können. (Physikal. Ztschr. 30. 527—31. 1/9.)

WRESCHNER.

K. F. Herzfeld, *Der Einfluß von Oberflächenbedingungen und Raumladungen auf die Leitfähigkeit schlechter Leiter*. Damit eine Substanz ein schlechter Leiter ist, ist es nicht nur notwendig, daß sie selbst keine leitenden Teilchen enthält, sondern auch, daß keine leitenden Teilchen in sie eindringen können, wenn sie in Berührung mit einem guten Leiter steht. Betrachtungen über die Bedingungen an der Oberfläche von Metallen in Berührung mit Kristallen zeigen, daß Elektronen aus dem Metall nicht in den Kristall übertreten wegen der größeren Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall gegenüber der aus dem Kristall. In ähnlicher Weise betrachtet Vf. die Frage, warum W. elektrolyt. u. nicht elektron. Leitung besitzt. Ionen können an den Elektroden entladen werden, aber nicht Elektronen, weil sie nicht direkt in die Elektrodenoberfläche eindringen können. — Weiter diskutiert Vf. Raumladungen in fl. oder festen Isolatoren. Diffusion spielt dabei nur eine Rolle in der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektroden, die Raumladung ist vollkommen durch ungenügende Rekombination der Ionen bedingt. (Physical Rev. [2] 34. 791—807. 1/9. JOHN HOPKINS Univ., Phys. Dep.)

LORENZ.

J. A. Becker, *Thermionenemission als Funktion der Menge der adsorbierten Substanz*. Die Annahme, daß der log des Thermionenstroms i linear mit Θ , dem mit einem elektropositiven Stoff bedeckten Bruchteil der Oberfläche, ansteigt, wird durch

Verss. an *Ba*-bedecktem *W* widerlegt. Die zwischen $\log i$ u. Θ gefundenen Beziehungen erlauben die folgenden Aussagen: Für kleine Werte von Θ ist jedes fünfte *Ba*-Teilchen als Ion adsorbiert, die anderen als Atome; mit steigendem Θ nimmt das Verhältnis Ion/Atom ab; die Tendenz zur Bldg. adsorbierter Ionen ist annähernd proportional dem Überschuß der thermion. Arbeitsfunktion über das Resonanzpotential des *Ba*; für $\Theta = 1$ ist etwa jedes zehnte adsorbierte Teilchen ein Ion. (Physical Rev. [2] 33. 1082. Juni. Bell Teleph. Lab.)

LESZYNSKI.

H. Reinhold, *Über Thermolyse fester Stoffe (Ludwig-Soretphänomen)*. (Vgl. C. 1929. II. 140.) Die thermolyt. Ionenwanderung wird studiert bei Mischkrystallen der Jodide, Sulfide, Selenide des Silbers u. Kupfers, welche sich wegen ihrer hohen inneren Diffusion besonders geeignet erwiesen. Zur Messung der Konz.-Änderungen wurde das TUBANDTSCHE Wägevorf. ausgearbeitet. Die Durchführung der Verss. wird tabellar. erläutert. Die Unterss. zeigen die nahen Beziehungen zwischen isothermer elektr. Ionenwanderung, thermolyt. Ionenwanderung in Mischkrystallen u. thermolyt. Eigg. reiner fester Stoffe. (Ztschr. Elektrochem. 35. 627—31. Sept. Halle, Phys.-chem. Labor. d. chem. Inst. d. Univ.)

GURIAN.

A. D. Goldhammer, *Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen NaCl-Krystallen*. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Arbeiten des Vf. auf diesem Gebiete (vgl. C. 1928. I. 2489). Es werden *NaCl*-Krystalle verschiedener Herkunft u. Krystalle mit Zusätzen von *Cu*, *Pb*, *Tl* in Schichten 0,4—1 mm untersucht. Gemessen wird die Elektrizitätsmenge, die im Zeitintervall von 0,001 bis 0,11 sec den Krystall durchfließt; Temp. ist 120—140° C. Während der kurzen Meßdauer findet kein Abfall der Stromstärke statt. Aus dem Einstromstrom errechnet sich eine Leitfähigkeit, die von den kleinsten Spannungen bis zu 600 V konstant ist. Der Einfluß der Vorbehandlung auf die Leitfähigkeit der Krystalle wird untersucht. Je nachdem, ob die Krystalle frisch hergestellt oder gealtert bzw. einer Wärmebehandlung unterzogen worden sind, zeigen sie charakterist. Unterschiede in Größenordnung, zeitlichem Verlauf u. Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens. Fremdionen sind von starkem Einfluß auf die Größe des Leitvermögens. (Ztschr. Physik 57. 173—85. 2/9. Göttingen, 1. Phys. Inst. d. Univ.)

G. Malquori, *Viscosität und Leitfähigkeit gemischter Lösungen von Bleinitrat und Ammoniumnitrat*. (Gazz. chim. Ital. 59. 355—62. Mai. Rom. Univ. — C. 1929. II. 142.)

WRESCHNER.

O. Scarpa, *Vollkommen metallische Konzentrationsketten, deren Wirkung im Gegensatz zum Voltaschen Gesetz steht*. Vf. entdeckte elektromotor. Kräfte in Stromkreisen, die aus verschiedenen Metallen gleicher Temp. zusammengesetzt sind. Er untersuchte die Ketten: Pt|ZnAmalgam (Konz. C_1)|ZnAmalgam (Konz. C_2)|Pt u. Pt|Cd-Amalgam (Konz. C_1)|Cd-Amalgam (Konz. C_2)|Pt. Die elektromotor. Kraft der frisch hergestellten Ketten betrug $0,7 \cdot 10^{-6}$ Volt respektive $1 \cdot 10^{-6}$ Volt. Diese rein metall. Konzentrationsketten dürfen nicht mit den bekannten Amalgam-Konzentrationsketten verwechselt werden, bei denen eine Elektrolytsg. eingeschaltet ist. Bei allen Verss. wurde dafür gesorgt, etwa vorhandene Thermokräfte auszuschalten. Die Amalgame waren in U-förmigen Glasröhren untergebracht, die mit kugelförmigen Erweiterungen u. Glashähnen versehen waren. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 1007—14. 1/7.)

WRESCHNER.

V. Sihvonen und **G. Kerkkären**, *Über den Einfluß des magnetischen Feldes und der Elektrolytrührung auf das elektrolytische Potential*. (Vgl. C. 1929. II. 1779.) Es wird gezeigt, daß die reine Feldwrkg. eines mittelstarken Elektromagneten auf das elektrolyt. Potential ziemlich selten auftritt. An einer Fe-Elektrode wurde ein negativierender, diamagnet. Effekt eines mit einer Cu-Hülse umgebenen Fe-Magneten in einer konz. Cupriammoniakchloridsg. gefunden. Die rein magnet. Potentialänderungen waren schleiernd im Gegensatz zu dem momentanen schwingungsartigen Rührungseffekt am Potential bei der elektrodenbewegenden Magnetisierung. (Acta Chemica Fennica 1929. 6 Seiten Sep. [finnisch].)

E. MAYER.

L. W. Mc Keehan und **O. E. Buckley**, *Atomordnung beim Ferromagnetismus*. Das Feld um ein paramagnet. Atom in einer ferromagnet. Substanz kann keine sphär. Symmetrie besitzen, auch nicht in kub. Krystallen. Es muß durch das magnet. Moment des Atoms bedingt, mindestens eine magnet. Achse vorhanden sein. Das mechan. Feld hat ebenfalls bestimmte ausgezeichnete Linien oder Ebenen, die, um der Magnetostriktion Rechnung zu tragen, in definierter Orientierung in bezug auf die magnet. Achse angenommen werden müssen. Diese Orientierung ist an sich von Atom zu Atom

verschieden, u. der Grad, in dem verschiedene Atome die gleiche Orientierung aufzuweisen haben, kann als Grad der magnet. oder mechan. Ordnung bezeichnet werden. Da die Wrkgg. mechan., chem. u. therm. Prozesse auf die mechan. Ordnung vorausgesetzt werden können, bietet sich hier ein Weg zu leichterem Verständnis der Wrkg. magnet. Einflüsse. (Physical Rev. [2] 33. 636. April. Yale Univ. u. Bell Tel. Lab.) LESZ.

F. Bloch, *Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit*. Es wird gezeigt, daß zum Entscheid der Frage, ob ein Metall ferromagnet. ist, die Frage der Nullpunktsenergie von wesentlicher Bedeutung ist, daß ferner dieselben Elektronen, die für die elektr. Leitung verantwortlich sind, auch zum Ferromagnetismus Anlaß geben können. Die Arbeit enthält eine elementare Ableitung der Formeln für Energieschwerpunkt u. Multiplizität der verschiedenen Termsysteme bei beliebiger Ausgangsbesetzung der Zellen. (Ztschr. Physik 57. 545—55. 10/9. Zürich, Physikal. Inst. d. E. T. H.) LESZYNSKI.

N. Akulov, *Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms*. Aus früheren Unters. des Vf. (vgl. C. 1929. II. 839) geht hervor, daß die magnet. Eigg. des Fe-Einkrystals sich durch ein magnet. Dipol- u. Quadrupolmoment darstellen lassen; diese Momente werden jetzt mit den entsprechenden Momenten des Fe-Atoms in Beziehung gesetzt. Die Energiedichte des Gitters wird ausgewertet. Das Quadrupolmoment des Fe-Atoms wird aus der Abhängigkeit der zum Felde parallelen Magnetisierung von der Feldrichtung u. unabhängig aus der Magnetisierungskurve für die zum Feld senkrechte Komponente bestimmt. (Ztschr. Physik 57. 249—56. 2/9. Moskau, Magnet. Labor.) EISENSCHITZ.

G. J. Sizoo, *Über das Magnetisierungsdiagramm von Nickeleinkrystallen*. (Vgl. C. 1929. II. 1902.) Es wird ein Verf. zur Herst. von langen, drahtförmigen Ni-Einkrystallen beschrieben (Aufsteigen des geschmolzenen Metalls in einem mit einer Pumpe verbundenem Quarzrohr, vgl. SIZOO u. ZWICKER, C. 1929. II. 632); das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Einkrystallen von Ni-Fe-Legierungen. Die Magnetisierungskurven der Ni-Krystalle bestehen ebenso wie die der Fe-Krystalle (vgl. l. c.) aus einem unteren Teil, in dem die Magnetisierung mit Hysterese verbunden ist, u. aus einem oberen Teil, auf dem die Magnetisierung vollkommen oder jedenfalls nahezu vollkommen reversibel verläuft. Im ersten Teil der Magnetisierungskurve wurde mit großer Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein von Knicken festgestellt. Der letzte Knick bildet den Übergang zum reversiblen Teil. Die Remanenz ist von der Krystallrichtung abhängig u. erreicht ihr Maximum wahrscheinlich in der Richtung der tetragonalen Achse. Es wurde nach der Methode von STEINHAUS u. GÜMLICH (Verh. Dtsch. Physik. Ges. 17 [1915]. 369) die ideale Magnetisierungskurve eines Krystalls gemessen. Für die ideale Anfangsuszeptibilität ergibt sich ein unendlich großer, oder jedenfalls ein sehr hoher Wert. (Ztschr. Physik 57. 106—14. 22/8. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabr.) LESZYNSKI.

A. T. Waterman, *Anwendung der Fermi-Diracschen Statistik auf die spezifische Wärme fester Körper*. Unter der Annahme, daß ein fester Körper ein System harmon. atomarer Oszillatoren mit je drei Freiheitsgraden darstellt, führt die FERMI-DIRACsche Statistik in Übereinstimmung mit dem DULONG-PETITSchen Gesetz zu den Ausdrücken $U = 3kT$ u. $C_v = 3Nk$. Im Grenzfall extremer Entartung wird C_v proportional der absol. Temp. Die für die spezif. Wärme erhaltenen Kurven entsprechen annähernd den experimentell ermittelten, zeigen aber keinen Inflektionspunkt. Hiernach sind die Abweichungen der Atomwärme vom DULONG-PETITSchen Gesetz bedingt durch die zunehmende Entartung des Oszillatorensystems. (Physical Rev. [2] 33. 637. April. Yale, Univ.) LESZYNSKI.

—, *Festes Helium bei hohen Temperaturen*. Besprechung der Verss. von SIMON, RUHEMANN u. EDWARDS (C. 1929. I. 2393). (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1929. 134—36. 30/9.) BEHRLE.

K. Kuhn, *Das Erdinnere nicht flüssig, sondern fest. Nicht Verflüssigung, wohl aber Verfestigung bei hohen Drucken*. Es ist nicht möglich, ein Gas oberhalb seiner krit. Temp. zu verflüssigen. Doch gelang es SIMON (vgl. C. 1929. II. 14), He bei -231° , also 40° oberhalb seiner krit. Temp., zu verfestigen. Das stimmt mit Befunden von TAMMANN u. BRIDGMAN überein, die CO_2 oberhalb ihres krit. Punktes bei 12 000 at verfestigen konnten. Auch N_2 u. Ar konnten von SIMON oberhalb ihrer krit. Temp. verfestigt werden. Man darf aus diesen Verss. schließen, daß im Erdinneren, wo Drucke von etwa 2 Millionen at angenommen werden müssen, nicht der fl., sondern der feste

Zustand herrscht. Hierfür spricht auch die Fortpflanzung der Erdbebenwellen (Umschau 33. 778—80. 28/9.) SALMANG.

L. Frank, *Dampfdruck- und Siedepunktkurven von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen*. Die von DODGE u. DUNBAR (vgl. C. 1927. I. 2793) angegebenen Daten für N₂-O₂-Gemische werden nach der Formel des Vfs. (vgl. C. 1925. I. 2055) umgerechnet u. mit den Versuchsdaten verglichen. Die Übereinstimmung genügt für techn. Zwecke. (Ztschr. kompr. flüss. Gase 28. 25—27. Kofu, Japan.) W. A. ROTH.

Otto Ruff und Fritz Laas, *Die Konstanten des Chlorfluorids*. I. *Die Schmelztemperatur und der Dampfdruck des Chlorfluorids*. (Vgl. C. 1929. I. 734.) Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Zahlen sind die definitiven. Die Substanz wird mit neu geeichten Thermoelementen fünfmal fraktioniert. F . —154 ± 0,5°. *Dampfdruckmessung* zwischen —150 u. —105° mit einem Quarzglasspiralmanometer als Nullinstrument. $\log p = 15,738 - 3109/T + 1,538 \cdot 10^5/T^2$. K_p . —100,8°. *Molekulare Verdampfungswärme* 2,27 kcal., TROUTONsche Konstante 13,17, *krit. Temp.* ca. —14°.

Bildungswärme von HF, mit v. WARTENBERG-FITZNERs App. (C. 1926. I. 2779) bei 35° +62,3 ± 0,3 kcal., Best. der gebildeten Mengo HF gravimetr., Best. der gebildeten V-Menge aus der Differenz. Die Korrektur ist unerheblich. *Bildungswärme von FCl* aus der Rk. $ClF + H_2 = HCl + HF$ bei 35° +25,7 kcal., wenn die Bildungswärme von HF zu 62,3 kcal. angenommen wird. Mit v. WARTENBERG's Wert von 64 kcal. erhöht sich die Bildungswärme auf +27 kcal. Dadurch wird der mitunter explosive Charakter der Cl₂-F₂-Mischungen erklärlich. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183. 214—22. 2/10. Breslau, Anorgan.-chem. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

Joel H. Hildebrand, *Die Kompressibilitäten und der thermische Druckkoeffizient gewisser Flüssigkeiten*. In der Arbeit von WESTWATER, FRANTZ u. HILDEBRAND (vgl. C. 1928. I. 1635) sind die therm. Druckkoeffizienten ($\partial p/\partial T$)_p zum Teil irrig berechnet; eine neue Tabelle wird aufgestellt u. die Daten mit denen früherer Forscher verglichen. Durch neuere Arbeiten nach ganz anderen Methoden (TYRER [1913] u. FREYER, HUBBARD u. ANDREWS [vgl. C. 1929. I. 2284]), die umgerechnet werden, werden die Werte der Vff. gut bestätigt, während ältere Literaturangaben meist kleiner sind. An den Zahlen von TYRER u. den Vff. wird für Bzl. gezeigt, daß $v^2 T (\partial p/\partial T)_p$ von 10—70° ausgezeichnet konstant ist. (Physical Rev. [2] 34. 649—51. 15/8. Univ. of California, Chem. Lab.) W. A. ROTH.

W. A. Roth, *Thermochemische Revisionen*. I. I. Wenn auch exakte thermochem. Messungen z. Z. tiefer im Kurs stehen als elektron. Spekulationen, muß bei der Unsicherheit der meisten anorgan.-chem. Daten experimentell weitergearbeitet werden. Hierbei ist die Ordnungszahl eine gute Kontrolle, die auch falsche Werte (ZrO₂, vgl. ROTH u. SCHWARTZ, C. 1928. II. 224) erkennen läßt. Gegen BERKENHEIMS Berechnung der Bildg.-Wärmen aus der Ordnungszahl wird polemisiert. Die experimentellen Voraussetzungen einer exakten anorgan.-thermochem. Messung werden behandelt. — II. *Bildungswärme von SiO₂*. Mit D. Müller. Die vorliegenden Werte (179,6 u. 196 kcal) sind zu klein. Krystallisiertes Si (D₁₈ 2,333) mit 94,35% Si (Rest SiO₂ u. FeSi) wurde ohne Paraffinölzusatz mit einem dünnen Cu-Draht gezündet, wobei 64 bis 77% verbrannten. *Bildungswärme* bei konst. Druck 204,0 ± 2,1 kcal. Die *Bildungswärme* von fl. SiCl₄ (vgl. ROTH u. SCHWARTZ, a. a. O.) erhöht sich auf +151 kcal. Ebenso werden die meisten anderen Daten für Si anders. — III. *Bildungswärme von Al₂O₃*. Mit D. Müller. MOOSE u. PARR fanden (C. 1925. I. 2060) mit weniger reinem Al 375,8 kcal. Das von den Vff. untersuchte Al war 99,83% ig. (D₁₈ 2,692). 98—99% verbrannten bei der Zündung mit einem Cu-Draht ohne Paraffinölzusatz. Für Spinellbildg. wurde nicht korrigiert, da besondere Verss. ergaben, daß die Korrektur sehr klein ist. *Bildungswärme* bei konst. Druck +380,8 kcal; Unsicherheit höchstens 2%/₀₀. Die Revisionen (ZrO₂, Cr₂O₃, CrO₃, CO) werden fortgesetzt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 144. 252—53. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

F. Goldmann, *Explosionen mit Parawasserstoff*. (Vgl. nachst. Ref.) Die untere Explosionsgrenze mit Luft ist für reinen Parawasserstoff prakt. die gleiche wie für gewöhnlichen Wasserstoff. Für gleiche Teile Ortho- u. Parawasserstoff ist die obere Grenze nicht kleiner als für gewöhnlichen. Zündet man 74,3% reinen Parawasserstoff u. 25,7% Luft, so wird der überschüssige Wasserstoff in gewöhnlichen verwandelt (Flammentemp. ca. 900°). In der Explosionszone stellt sich das Gleichgewicht also viel schneller her als unter gewöhnlichen Bedingungen (Stoß der energiereichen Primärteilchen der H₂-Verbrennung). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 305—06. Okt. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

F. Goldmann, *Über Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoffknallgas*. (Vgl. vorst. Ref.) Die untere Explosionsgrenze von H_2 mit O_2 oder Luft ist von der Stellung des Rohres abhängig. Zündet man am oberen Ende, so muß der H_2 -Geh. größer sein (9,2%), als wenn man unten zündet (ca. 4,2%). Dabei entstehen Tempp., wo O_2 u. H_2 noch nebeneinander beständig sind. Bei der Zündung von unten ist die Verbrennung ganz unvollständig. Die betreffenden Verss. von COWARD u. BRINSLEY (1914) werden mit Erfolg wiederholt. Für die obere Explosionsgrenze ist die Fortpflanzungsrichtung der Flamme gleichgültig. — Die Erklärung für die Erscheinungen an der unteren Explosionsgrenze bei Zündung von unten ist das Auftreten eines aufsteigenden Gasballens von hoher Temp., in dem H_2 hineindiffundiert u. verbrennt, wobei feine Metallteilchen zum Glühen kommen u. katalysieren. Bei Verwendung von Pt- oder Pd-Elektroden sind viele solche Teilchen zu beobachten, selbst bis zu 3,0% H_2 herunter. Mit anderem Elektrodenmaterial treten sie nicht auf. Bei Zündung von oben lassen sich mit Pd-Elektroden mehrere, nacheinander entstehende Flammen beobachten, auch wenn der H_2 -Geh. nur 7,8% beträgt. An der oberen Explosionsgrenze treten keine glühenden Teilchen auf. Nur Zündung von oben gibt die wahren Explosionsgrenzen, bei der von unten entsteht durch Diffusion Entmischung, die bei stark beweglichen Gasen zu Teilverbrennungen führt, worauf HABER schon 1914 hingewiesen hat. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 307—15. Okt. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

F. Goldmann, *Über die Zündung sich kreuzender Strahlen von Sauerstoff und brennbarem Gas*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird geprüft, ob man bei der Begegnung h. u. k. Strahlen von O_2 bzw. H_2 Erscheinungen findet, die in die Zündkurve des Knallgases fallen, oder ob neue Erscheinungen auftreten. Der Begriff „Zündkurve“ wird schärfer definiert. — Zwei Gasstrahlen, deren Temp. mit Thermoelementen gemessen werden, kreuzen sich senkrecht; die Temp. des einen Strahls wird konstant gehalten, die des anderen erhöht, bis gerade Zündung eintritt. Bei H_2 u. CO werden die Temp. beider Gase variiert, mit anderen Gasen nur die des O_2 bis zur „ O_2 -Zündungstemp.“ Die O_2 -Zündungstemp. mit 20° w. H_2 liegt nur ca. 25° höher als die minimale Zündungstemp. (560°), dagegen liegt die H_2 -Zündungstemp. mit 20° w. O_2 bei 770°. Die Zündungskurve zeigt also einen steilen Anstieg nach der H_2 -Seite, einen langsamen Abfall nach der O_2 -Seite, ähnlich wie DIXON u. CRAFTS 1914 gefunden haben. Eine Verdünnung mit N_2 beeinflusst die O_2 -Zündungstemp. von H_2 wenig, CO_2 -Zusatz erhöht stark. Bei $CO-O_2$ ist die minimale Zündungstemp. von etwa 640°, wenn beide Gase diese Temp. besitzen, um ca. 200° niedriger als die O_2 -, um ca. 130° niedriger als die CO -Zündungstemp. Die Zündkurve steigt von einem Minimum nach beiden Seiten stark an. — Für C_2H_4 , CH_4 u. A. findet Vf. weit höhere Zündungstemp. als DIXON u. COWARD (1909), weil der Zündungsvorgang längere Zeit beansprucht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 316—26. Okt. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

W. P. Jorissen und **B. L. Ongkikhong**, *Über das Auslöchen von Flammen*. (Vgl. JORISSEN u. VELŠEK, C. 1924. I. 2499.) Eine Zusammenfassung älterer u. neuerer Arbeiten, welche Verss. beschreiben, bei denen das Auslöchen von Flammen durch Änderung des O_2 -Geh. auf Zusatz von N_2 , CO_2 u. anderen Gasen u. Dämpfen erfolgt. (Chem. Weekbl. 26. 433—36. 31/8. Leiden.) K. WOLF.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

G. Rossi und **A. Marescotti**, *Über den Brechungsindex kolloider Schwefellösungen*. Disperse S-Teilchen erhöhen den Brechungsindex der Elektrolytlsgg., die die dispergierende Fl. bilden. Die Zunahme des Brechungsindex ist der S-Konz. direkt proportional. Das Verhältnis des Brechungsindex zur S-Konz. ist in Lsgg. von geringem Elektrolytgeh. größer als in Lsgg. mit großem Geh. an H_2SO_4 u. Na_2SO_4 . (Gazz. chim. Ital. 59. 309—13. Mai. Bologna, Univ.) WRESCHNER.

G. Rossi und **A. Marescotti**, *Über die Koagulation kolloider Lösungen*. (Vgl. C. 1928. I. 168.) Der Dispersitätsgrad des As_2S_3 -Sols nimmt mit wachsender Verdünnung zu, im Gegensatz zum Fe_2O_3 -Sol. Das Verhältnis der Kolloidkonz. zur Elektrolytmenge, die zur Fällung notwendig ist, steigt daher mit wachsender Verdünnung beim As_2S_3 mehr als beim Fe_2O_3 . Bei allen Fällungsregeln für das As_2S_3 -Sol ist also der Verdünnungsgrad besonders zu beachten. (Gazz. chim. Ital. 59. 319—30. Mai. Bologna, Univ.) WRESCHNER.

Walter C. Preston und **A. S. Richardson**, *Die Oberflächeneigenschaften der Seifenlösungen*. Vff. untersuchen die Schaumfähigkeit von Seifenlsgg. u. den in der

Literatur oft behaupteten Zusammenhang zwischen Schaumfähigkeit, Oberflächenspannung u. Oberflächenviscosität. Vergleichende Verss. mit verschiedenen Seifentypen, an deren Lsgg. die in Betracht kommenden Eigg. sowohl vor als auch nach längerem Stehenlassen an der Luft gemessen wurden, lassen indessen keine einfachen Beziehungen erkennen. Die Tatsache, daß alle Seifenlsgg. niedrige Oberflächenspannung zeigen, beweist noch nicht, daß diese Eigg. mit der Schaumfähigkeit zusammenhängt, da andere Lsgg. von derselben niedrigen Oberflächenspannung nicht schäumen. Dasselbe gilt für die Oberflächenviscosität, welche nicht notwendigerweise die Schaumfähigkeit bedingt. Sehr stark schäumende Lsgg. haben bisweilen dieselbe Oberflächenviscosität wie W. (Journ. physical Chem. 33. 1142—50. Aug. Ivorydale, Ohio, Chem. Abt. d. Procter u. Camble Comp.)

GURIAN.

O. Koenig und E. Lange, *Über die Temperaturabhängigkeit der Elektrocapillarkurve des Quecksilbers. Ein Beitrag zur Frage nach dem Absolutwert elektrochemischer Potentiale.* Vf. behandeln die Bedeutung absol. elektrochem. Potentiale zur Best. von Ionenhydratationswärmen, die verschiedenen Voraussetzungen der Best.-Möglichkeiten absol. Potentiale mittels Elektrocapillarkurven, diskutieren die vorhandenen Arbeiten u. teilen Interess. über die Temp.-Abhängigkeit von $\sigma - \varphi^p$ -Kurven mit. Zum Schluß wird die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Kontaktpotentialen bei der gegenseitigen Berechnung von Einzelpotentialen betont. (Ztschr. Elektrochem. 35. 686—95. Sept. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch., phys.-chem. Abt.)

GURIAN.

Yozo Kobayashi, *Über die Adsorption eines Gases.* Vf. leitet Gleichgewichtsbedingungen ab für den Fall der monomolekularen Adsorption eines Gases an einer einfachen Oberfläche unter der Annahme, daß sich das adsorbierte Mol. wie ein zweidimensionales Gasmol. verhält u. Schwingungen senkrecht zur adsorbierenden Oberfläche ausführt. Die vom Vf. aufgestellte Gleichung wird auf HOMFRAYS Daten über die Adsorption von Ar an Cocosnußkohle zwischen 83 u. 273° abs. angewendet u. die Schwingungsfrequenz des adsorbierten Ar-Moll. berechnet $< 2,5 \cdot 10^{12}/\text{sec}$. (Chem News 139. 153. 6/9.)

WRESCHNER.

Erwin Engel, *Über Adsorption mit aktiver Kohle.* Vortrag. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 157—68. Juli.)

WILLSTAEDT.

A. J. Allmand, R. Chaplin und D. O. Shiels, *Die Adsorption von Wasserdampf an aktiver Holzkohle.* II. *Isothermen in Gegenwart von Luft.* (I. vgl. C. 1929. I. 1969.) Die Adsorption von W.-Dämpfen in Ggw. von Luft wird untersucht an A. durch Luft aktivierte Birkenkohle, B. mit ZnCl_2 aktivierte Fichtenkohle, C. mit W.-Dampf aktivierte Cocosnußkohle. Die Kohlen wurden bei 270° bzw. 800° evakuiert u. die pro g Kohle festgehaltene W.-Dampfmenge gemessen. Die aufgenommenen Isothermen zeigen starke Hysteresis, insbesondere ist dies bei Kohle B der Fall. Bei niedrigen Drucken sind keine Unterschiede wesentlicher Art zwischen den Kurven zu vermerken. Dagegen ist dies bei Drucken über 10 mm feststellbar. Kohle C zeigt die stärkste Adsorption bis zu 16 mm, von da ab erweist sich Kohle B am meisten aktiv. — Kohlen, deren Evakuierung unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wurde, geben nicht dieselben Isothermen. Bei 800° entgaste Kohlen haben einen höheren Sättigungswert u. zeigen stärkere Hysteresis als bei 270° entgaste Kohlen. (Journ. physical Chem. 33. 1151—60. Aug. Univ. of London, King's Coll.)

GURIAN.

A. J. Allmand und P. G. T. Hand, *Die Adsorption von Wasserdampf an aktiver Holzkohle.* III. *Isothermen in Gegenwart von Stickstoff.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zweck der Arbeit war festzustellen, ob bei den von ALLMAND, CHAPLIN u. SHIELS ausgeführten Verss. die Adsorptionseigg. der Kohlen vom O_2 -Inhalt des Luftstromes wesentlich abhängen. Es wurden deshalb Verss. ausgeführt, bei denen an Stelle der Luft Stickstoff verwandt wurde. Die mit einer durch Luft aktivierten Birkenkohle, sowie mit der durch W.-Dampf aktivierten Cocosnußkohle erzielten Ergebnisse führen zu Isothermen, welche nichts wesentlich neues zeigen, bis auf die Tatsache, daß hier meist größere Mengen W.-Dampf adsorbiert werden als bei den Verss. mit Luft. (Journ. physical Chem. 33. 1161—66. Aug. Univ. of London, King's Coll.)

GURIAN.

L.-S. Lévy, *Über die mutmaßliche Rolle der Ammoniak-Komplexsalze bei der Adsorption von Kupfer- und Nickelsalzen durch Eisenhydroxyd.* (Vgl. C. 1929. II. 2424.) Das Ammoniak bewirkt je nach seiner Konz. die Bldg. von Komplexsalzen u. ihre Stabilisierung, ein Überschuß von Ammoniak beeinflußt die Adsorption nur insofern, als das pH des Mediums geändert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 426—28. 16/9.)

WRESCHNER.

B. Iiin und B. Rosanow, *Sedimentation und Benetzungswärme*. II. Kurze Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 1935.) Es wird die Benetzungswärme von Pulvern mit einer Lsg. in Abhängigkeit von der Konz. dieser Lsg. calorimetr. bestimmt. Als Benetzungsfll. werden wss. Lsgg. von Methylalkohol untersucht. Eine Tabelle gibt die Ergebnisse für Holzkohlepulver (als hydrophobes Pulver) u. Pulver aus Glaswatte (als hydrophiles Pulver) wieder. Fehlergrenze für Kohlepulver $\pm 5\%$, für Glaspulver $\pm 14\%$. Die Änderung der Benetzungswärme bei Konz.-Zunahme (von 5,8 cal auf 17,0 cal) übersteigt diese Grenzen wesentlich, ist also experimentell sichergestellt. Für die theoret. Unters. ist wesentlich, daß die Benetzungsfläche für verschiedene Fll. nicht die gleiche ist. Aus den Messungen von GURWITSCH (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 47 [1915]. 813) folgt, daß unter der Annahme, daß der Zerstäubungsgrad der Benetzungsfläche proportional ist, die Benetzungswärme für die gleiche Benetzungsfläche für verschiedene Fll. annähernd konstant ist. (Ztschr. Physik 55. 285—88. 6/6. Moskau, Physikal. Lab. d. Akad. f. Aviatik; Inst. f. Physik u. Biophysik.) LESZYNSKI.

B. Anorganische Chemie.

P. Harteck und U. Kopsch, *Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Kohlenwasserstoffe*. Bei der Einw. von O-Atomen auf KW-stoffe wurde — entsprechend dem Verh. der H-Atome (BONHOEFFER u. HARTECK, C. 1929. II. 152) — bei allen untersuchten KW-stoffen eine schnelle Rk. beobachtet mit Ausnahme des Methans, das sich wie gegen H-Atome auch gegen O-Atome als indifferent erwies. Die Rk.-Zone war als bläulichviolette Flamme erkennbar. Diese Färbung wurde von der CH-Bande hervorgerufen. Durch eine festgestellte starke Emission der OH-Banden, die bei Blindvers. vollständig ausfiel, ist die Bldg. des OH-Radikals in der Flamme nachgewiesen. Die relative Intensität der CH-Banden nahm gegenüber den OH-Banden von Bzl. über C_2H_4 nach gesätt. KW-stoffen auffallend ab, entsprechend dem abnehmenden C-Geh. Von den Rk.-Prodd. ließ sich CO_2 leicht identifizieren. (Naturwiss. 17. 727. 13/9. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) LESZYNSKI.

Albert L. Henne, *Ein Laboratoriumsozonisator*. Die beschriebene Anordnung ist prinzipiell die von SMITH (C. 1925. II. 1736) angegebene, aber wesentlich vereinfacht u. verbilligt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2676—77. Sept. Ithaca [N. Y.], CORNELL Univ.) KLEMM.

Luis Rossi, *Das Fluor. Einige Überlegungen zu den heutigen Darstellungsverfahren*. Das Verf. von LEBEAU u. DAMIENS zur elektrolyt. Darst. von F wird besprochen. Einige Erörterungen über die künftige Anwendung des F werden angestellt. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 18. 176—80. April.) WILLSTAEDT.

A. Sanfourche, *Über die Oxydierbarkeit des Siliciums und die allotrope Modifikation von Moissan und Siemens*. MOISSAN u. SIEMENS (C. 1904. II. 81) ließen Si in Ag krystallisieren u. fanden, daß es dann zum Teil in H_2F_2 l. ist; sie schlossen daraus auf die Bldg. einer allotropen Modifikation, die nur durch diese Löslichkeit charakterisiert sein sollte, während alle anderen chem. u. physikal. Eig. unverändert blieben. MANCHOT u. seine Mitarbeiter (C. 1923. I. 573) zeigten später, daß diese Löslichkeit nicht durch die allotrope Form, sondern durch den Verteilungszustand des Si bedingt ist, u. BEDEL (C. 1929. II. 709) vermutet, daß die Konz. der H_2F_2 , die Oxydationsbedingungen u. das Auftreten von elektromotor. Kräften eine wichtige Rolle spielen. Vf. untersucht die Oxydierbarkeit des Si. Er beizt fein verteiltes Si mit H_2F_2 u. verdampft die Fl. durch Erhitzen in einer Pt-Kapsel bei ca. 150° . Sobald das Si trocken ist, sieht man es an einer oder mehreren Stellen weißglühend werden, die Weißglut breitet sich aus, u. es bilden sich an diesen Stellen weiße Schichten von Siliciumoxyd. Wird die Prozedur oft genug wiederholt, so läßt sich fast die ganze Si-Menge oxydieren. Vermutlich bleibt die Oxydation bei geringen Temp. oft bei niedrigeren Oxydationsstufen stehen, u. es bildet sich das HÖNIGSCHMIDTSche Si_3O_2 u. Si_2O_4 oder das Silicon u. Leucon von WÖHLER. Ein Freiwerden von H_2 , das man vermuten müßte, wird weder von MOISSAN u. SIEMENS, noch von BEDEL beschrieben. Vf. beobachtete nur selten eine Gasentw., die aber zu gering war, um sie zu analysieren. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1672 bis 1675. 24/6.) WRESCHNER.

E. Schemjakin, *Mononatriummetaarsenit*. Bei Verss. zur Darst. von meta-Arseniten aus Soda u. As_2O_3 wurde die Bldg. von Krystallen der Zus. $NaH_2(AsO_2)_3$ beobachtet, die 85,86% As_2O_3 enthielten u. als wertvoller Ersatz für $NaAsO_2$ bei der Heuschreckenbekämpfung gelten können. Die Krystalle gehören der rhomorphmat.

Symmetrie der monoklinen Syngonie (α^{2pc}) an. D. der Krystalle in Bzl. 3,504. Das Salz ist gelblichweiß. L. bis zu 9% in W. bei 19°. Bei höherem Salzgeh. der Lsg. wird dieses zersetzt unter Bldg. von As_2O_3 , wobei sich in Lsg. das Gleichgewicht $Na_2O : As_2O_3 = 1 : 2$ einstellt. Das Salz ist bei n. atmosphär. Bedingungen u. ca. 15° an der Luft beständig. Bei höherem Feuchtigkeitsgeh. der Luft (über 80% bei 15°) zers. sich das Salz allmählich. Zwecks Darst. des Salzes im Laboratorium soll eine Lsg. verwendet werden, die 30% H_2O u. $Na_2O : As_2O_3$ im Verhältnis 1 : 2,3 enthält. Zur Darst. von 100 g $NaH_2(As_2O_3)_3$ sind erforderlich 24,8 g Na_2CO_3 , 106,9 g As_2O_3 u. 52 g H_2O . In das sd. W. ($1\frac{1}{2}$ -facher Überschuß gegen die angegebene Menge) gibt man die ber. Mengen Soda u. As_2O_3 u. verdampft dann bis zum angegebenen W.-Geh. Nach Erkalten rührt man um, um die Bldg. winziger Krystalle zu begünstigen, die man dann abfiltriert u. mit 50—60%ig. A. nachwäscht. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 228—33. BRITZKE-Inst. f. angew. Mineral. u. Metallurgie.)

SCHÖNFELD.

A. B. F. Duncan, *Die Zersetzung von Thallioxyd*. Vf. betont zunächst die Abhängigkeit der Zers.-Drucke von der Korngröße; beim Tl_2O_3 zeigt sich ferner ein Einfluß der Darst.: Das aus dem Hydrat $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ erhaltene Oxyd verliert O_2 schon unter 100°, die braune, krystalline Modifikation unter 500°, während die stabile schwarze Form nach RABE (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 41 [1906]. 431) mehrere Stdn. bei 500° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden kann; es mußte also durch Schmelzen unter O_2 -Druck die braune in die schwarze Form übergeführt werden. — Zur Aufnahme der O_2 -Drucke wurde als Gefäßmaterial ein bei 2500° vorbehandelter MgO -Tiegel benutzt, da SiO_2 angegriffen wird; ferner wurde dieser Tiegel vakuumdicht in eine Silberkapsel eingeschmolzen, um Fehler durch die Flüchtigkeit von Tl_2O_3 zu vermeiden; der entwickelte Sauerstoff diffundierte schnell durch die Silberwand. Der Gleichgewichtsdruck wurde zwischen 676 u. 770° für den gesamten Konz.-Bereich bestimmt. Er fiel geradlinig mit der Konz. ab, d. h. die Oxyde lösen sich im fl. u. festen Zustande ineinander; die Lsgg. scheinen das RAOULTSche Gesetz zu befolgen. Die $\ln K$ -Werte sind $1/T$ linear zugeordnet; als Wärmetönung wird für 949, 997 u. 1025° 77,0, für 973° 71,4 kcal. angegeben; außerdem wurden die ΔF -Werte berechnet. — F. von Tl_2O_3 wurde zu $717 \pm 5^\circ$ bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2697—2705. Sept. Baltimore [Maryland], JOHN HOPKINS Univ.)

KLEMM.

Ed. Chauvenet und J. Davidowicz, *Über Zirkonjodid*. Durch Eindampfen einer Lsg. von Zirkonhydroxyd in HJ erhält man $J_2ZrO_8 \cdot 8H_2O$. Wird dieses bis zur Rotglut erhitzt, so zers. es sich z. T. in ZrO_2 u. HJ, z. T. nach folgender Gleichung: $2J_2ZrO_8 \cdot 8H_2O = ZrO_2 + ZrJ_4 + 16H_2O$. Das ZrJ_4 verbindet sich dabei sofort mit dem bei der Nebenrk. entstehenden HJ zu H_2ZrJ_6 , das in W. ll. ist u. sich dabei sofort zu Oxydjodid zers. In der Hitze zers. sich die Zirkonjodwasserstoffsäure leicht zu ZrJ_4 u. 2HJ. Direkt läßt sich ZrJ_4 durch Rk. zwischen Zr u. Überschuß an J_2 in der Hitze darstellen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 408—09. 9/9.) LORENZ.

Elis Persson und Einar Oehman, *Eine bei hoher Temperatur erhaltene Manganmodifikation*. Das γ -Mangan ist eine Modifikation, die bei hoher Temp. existenzfähig ist, sie geht bei 150° in α -Mangan über u. ist völlig unbeständig bei Zimmertemp. Die Unters. der Mn-Cu-Legierungen erlaubte es, reines γ -Mangan mit verschiedenem Cu-Geh. darzustellen u. einen Gleichgewichtszustand zwischen β - u. γ -Mangan zu erhalten. Der Umwandlungspunkt der γ -Modifikation in β -Mangan liegt bei $1191 \pm 3^\circ$ (Nature 124. 333—34. 31/8. Stockholm, Inst. f. allg. u. anorgan. Chem. d. Univ., Inst. f. Metallogr.)

GURIAN.

J. Jewtuschenko, *Katalytisches Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure*. Bei Einw. von H_2SO_4 auf Cu in Ggw. von Luft geht das Cu unter Oxydation langsam in Lsg. Vf. versucht, den Vorgang durch Zusatz von Katalysatoren zu beschleunigen u. ihn für die techn. Herst. von $CuSO_4$ aus Cu-Spänen u. H_2SO_4 verwendbar zu machen. Am wirksamsten erwiesen sich in dieser Hinsicht *Cr-Verbb.* So stieg in Ggw. von 1% $K_2Cr_2O_7$, die in 3 Stdn. gel. Cu-Menge von 5,74% auf 13,8%, in Ggw. von 1% $Cr(SO_4)_3$ u. 0,5% HNO_3 auf 30,0%. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 329—30.)

SCHÖNFELD.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. (Vgl. C. 1929. II. 1910.) Der Vortrag behandelt zusammenfassend die Frage, welche Gesetzmäßig-

keiten für das Mengenverhältnis der chem. Elemente u. für die Verteilungsweise der chem. Elemente in ird. u. kosm. Materiale bestimmend sind. Vf. weist darauf hin, daß die geochem. Forschung in besonderem Maße der Röntgenphysik zu Danke verpflichtet ist, weil einerseits die röntgenspektrograph. Methoden der chem. Analyse, andererseits die Best. der Atom- u. Ionendimensionen an Krystallgittern grundlegendes Tatsachenmaterial für die heutige Geochemie geliefert hat. (Physikal. Ztschr. **30**, 519—20. 1/9. Göttingen u. Oslo.)

LESZYNSKI.

Alois F. Kovarik, *Ausgangspunkt zur Berechnung des Alters eines Minerals*. Ableitung von Formeln zur Berechnung des Alters von Mineralien aus den Werten für den Geh. an U, Th u. Pb u. das At.-Gew. von Pb. (Physical Rev. [2] **33**, 1069—70. Juni. Yale Univ.)

LESZYNSKI.

R. Thoraues, *Radioaktive Fundstätten und die gegenwärtige Radiumproduktion*. Vortrag über die Ra-Funde seit der Entdeckung des Elements unter besonderer Berücksichtigung der Kongolagerstätten u. ihrer Ausbeutung. (Svensk Kem. Tidskr. **41**, 216—22. Sept. Physik. Inst. des Ra-Heims.)

R. K. MÜLLER.

M. Fenoglio, *Petrographische Untersuchungen der Canavese Zone. Der Granit von Belmonte*. Die Canavesezone bildet tekton. eine Einheit für sich u. bietet für den Geologen viele noch ungel. Probleme. Vf. führte makroskop., mkr. u. chem. Interess. der betreffenden Gesteine aus. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der chem. Zus. beim Granit von Belmonte u. dem Granit von El Capitan im Yosemiteal. (Atti R. Acad. Lincei [Roma], Rend. [6] **9**, 1141—45. 16/6. Turin, Univ.)

WRESCH.

F. W. P. Götz und **G. M. B. Dobson**, *Beobachtungen über die Höhe der Ozonschicht in der oberen Atmosphäre*. Teil II. (I. vgl. C. 1928. II. 1757.) Die in I. beschriebenen Verss. wurden weitere 6 Monate lang fortgesetzt. Eine Neuberechnung der Konstanten des benutzten Spektroskops führt zur Korrektur der in I. angegebenen mittleren O₃-Höhen um +18 km; dies führt zu einem Mittelwert von ca. 50 km, was gut mit Ergebnissen anderer Beobachter übereinstimmt. In einer Figur werden alle Messungen der Ozonhöhe über Arosa von Sept. 1927 bis Okt. 1928 zusammengestellt; eine zweite Figur gibt die mittlere Höhe in Abhängigkeit von der Menge des Ozons. Es ergibt sich kein Beweis für die meteorolog. Theorien, nach denen das Ozon um so tiefer lagert, je größer seine Menge gerade ist. (Proceed. Roy. Soc., London. Serio A. **125**, 292—94. 2/9. Arosa, Lichtklima. Obs.)

E. RABINOWITSCH.

[russ.] **W. Assonow**, Die fossilen Kohlen des Gouvernements Rjasan. Rjasan 1929. (38 S.) Ohne Preis.

[russ.] **A. Kirikow**, Radium-Fundstelle Tjuja-Mujun. Leningrad: Geologisches Komitee 1929. (65 S.) Rbl. 1.40.

D. Organische Chemie.

J. N. E. Day, *Organische Chemie*. Kurzer Bericht über einige organ.-chem. Arbeiten aus der amerikan. u. engl. Literatur von 1928 u. 1929. (Science Progress **24**, 204—09. Okt. London, Univ.)

LINDENBAUM.

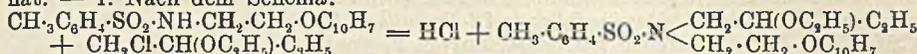
Rudolf Pummerer und **Herbert Kranz**, *Über n-Hentriakonten*. Wenn der Kautschuk eine offene Kette aus Isoprenresten darstellt, muß sich an ihrem Ende eine Doppelbindung befinden. Es wurde daher als Modell das n-Hentriakonten C₃₁H₆₂ durch therm. Zers. des Palmitinesters des Myricylalkohols gewonnen. Letzterer, aus Carnaubawachs mit alkoh. KOH unter Zusatz von Bzl. erhalten, ist nach Mischprobe u. Mischprobe der Acetate — trotz gegenteiliger Behauptungen in der Literatur — ident. mit dem Melissylalkohol aus Bienenwachs. Die Doppelbindung läßt sich durch Hydrierung (zum bereits länger bekannten Hentriakontan) sowie durch Halogenaddition (Br₂ oder ClJ) nachweisen, mit Ozon entsteht Ameisensäure u. eine Säure mit (wahrscheinlich) 30 C-Atomen, aus PAc. weiße Krystallbüschel vom F. 88°. Bemerkenswert ist, daß warmbereitete 1%ig. Lsgg. von Hentriakontan oder Hentriakontan in Bzl. gallertig erstarren können, sowie der Löslichkeitsprung von Hentriakontan bei 10° in Bzl. u. Chlf., der an das Verh. von Guttapercha in Ä. erinnert.

Versuche. *Palmitinsäuremyricylester* (vgl. C. 1920. III. 126), F. 75° aus Ä., wurde aus Palmitylchlorid u. Myricylalkohol dargestellt. Letzterer schmolz, aus Amylalkohol umkrystallisiert, bei 86,5°, seine mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat hergestellte Acetylverb. bei 74°. — *Hentriakonten*, C₃₁H₆₂. Durch Destillation des Esters im CO₂-Vakuum von 13 mm. Aus Aceton zah verfilzte silberweiße Krystalle vom

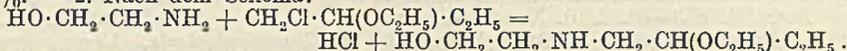
F. 64°, Kp.₁₅ 295°. Unl. in A., Ä., Aceton, unter 10° Bzl. u. Chlf. Der KW-stoff ist paraffinartig, aber nicht schuppig, sondern so zäh, daß er nur zerschnitten werden kann. — *Hen triakontendibromid*, C₃₁H₆₂Br₂. Aus dem vorigen mit Br₂ in CS₂. Weiße wachsartige M. vom F. 62°. In Chlf. trat (beim Fällen mit A.) HBr-Abspaltung ein. — *Hen triakontan*, C₃₁H₆₄. Aus Hen triakonten mit Pt-Mohr u. H₂ in Cyclohexan. Aus Aceton glänzende Krystallschuppen vom F. 68—69°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2620—28. 9/10. Erlangen, Univ.)

BERGMANN.

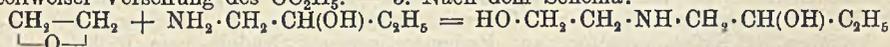
M. de Montmollin und P. Matile, *Darstellung von dihalogenierten gemischten sekundären aliphatischen Aminen*. I. (Vgl. DE MONTMOLLIN u. ZOLLIKER, C. 1929. II. 1151.) Das Ziel vorliegender Unters. war die Darst. von Hydrohalogeniden des [β-Bromäthyl]-[β-brombutyl]-amins, CH₂Br·CH₂·NH·CH₂·CHBr·C₂H₅. Es wurden 3 Verff. durchgeführt, von denen sich jedoch keines als wirklich vorteilhaft erwiesen hat. — 1. Nach dem Schema:



[β-γ-Toluolsulfamidäthyl]-β-naphthyläther, C₁₉H₁₉O₃NS. Je 1 Mol. p-Toluolsulfamid, [β-Bromäthyl]-β-naphthyläther u. KOH in A. einige Stdn. kochen, vom ungel. Disubstitutionsprod. (vgl. MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1157) filtrieren. Krystalle, F. 116°. Ausbeute 45%. — *Verb. C₂₅H₃₁O₄NS*. Alkoh. Lsg. von je 1 Mol. voriger Verb., Äthylchloridiäthyläther u. KOH im Autoklaven 1 Tag auf 110° erhitzen, ungel. Teil mit W. waschen, aus Eg. umkrystallisieren. Krystalle, F. 137°. Ausbeute 45%. — 2. Nach dem Schema:



Äthylchloridiäthyläther mit 2 Moll. Aminoäthanol in A. im Autoklaven bis auf 200° erhitzt, Prod. mit KOH behandelt, Basengemisch im Vakuum dest., Fraktion 150 bis 160° (15 mm) angesäuert, NaNO₂ zugesetzt, gekocht, mit Chlf. extrahiert. Erhalten [β-Oxyäthyl]-[β-äthoxybutyl]-nitrosamin, C₈H₁₈O₅N₂, Kp.₁₅ 168—171°. Hydrolyse desselben ergab ein Amingemisch von Kp.₁₅ 170—210° mit 10,9% N, offenbar infolge teilweiser Verseifung des OC₂H₅. — 3. Nach dem Schema:



Durchführung vgl. nachst. Ref. — Die nach den 3 Verff. erhaltenen Prodd. lieferten, mit HBr (D. 1,49) im Rohr erhitzt, mit schlechter Ausbeute ein u. dasselbe [β-Bromäthyl]-[β-brombutyl]-aminhydrobromid, C₈H₁₄NBr₂, kristallin., Zers. ab 190°, nicht ganz rein erhalten. *Pikrat*, C₁₂H₁₀O₇N₄Br₂, gelbe Kryställchen, F. 139°. (Helv. chim. Acta 12. 870—73. 1/10.)

LINDENBAUM.

M. de Montmollin und F. Achermann, *Darstellung von dihalogenierten gemischten sekundären aliphatischen Aminen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Durchführung des 3. Verff. (vorst. Ref.) wurde zunächst die Darst. des β-Oxybutylamins zu verbessern gesucht. — 1. *1-Nitrobutanol*-(2). Lsg. von 61 g Nitromethan u. wenig K₂CO₃ in 30 cm W. bei 50° unter Rühren tropfenweise (5—6 Stdn.) mit Lsg. von 64 g Propionaldehyd in 50 cm W. versetzen, ausäthern. Ausbeute 82%. Kp.₁₁ 93—95°, Kp.₇₂₀ 168—170°. — *β-Oxybutylamin*. Lsg. des vorigen in je 5 Teilen A. u. W. allmählich unter Rühren u. Kühlen mit Al-Amalgam (10% Überschuß) versetzen (Temp. nicht über 50°), einige Stdn. erwärmen, absaugen usw. Ausbeute ca. 50%. Kp.₁₂ 75—77°. *Dibenzoylderiv.*, F. 107°. *Oxalat*, F. 192°. *Pikrolonat*, gelbe Nadeln aus A., F. 154°. — 2. *α-Butylenchlorhydrin* (dieses vgl. DE MONTMOLLIN u. MATILE, C. 1924. I. 1769) in h. konz. KOH tropfen, wobei Butylenoxyd überdest. Ausbeute nicht über 50%. Oxyd in bei 0° gesätt. wss. NH₄OH eintragen, nach Stehen über Nacht NH₃ verdampfen, β-Oxybutylamin im Vakuum dest. Ausbeute nicht über 33%. — *β-Äthoxybutylamin*. 120 g Äthylchloridiäthyläther in 600 cm bei 15° gesätt. alkoh. NH₃ eintragen, im Autoklaven 3 Stdn. auf 140° erhitzen, mit HCl ansäuern, Filtrat verdampfen, mit KOH alkalisieren, mit Bzl. extrahieren u. fraktionieren. Kp.₇₂₀ 139—141°. *Pikrat*, F. 152 bis 154°. *Pikrolonat*, C₁₆H₂₃O₆N₅, gelbe, seidige Nadelchen, F. 169—170°. — Zur Darst. des gemischten sek. Amins wurde β-Oxybutylamin in 1/5 seines Gewichts W. gel., mit 1 Mol. Äthylenoxyd versetzt u. 18 Stdn. in Eis stehen gelassen. Trennung des Amingemisches (von starkem Fischgeruch) gelang weder durch Fraktionierung noch durch HNO₂, wohl aber glatt nach Äthylierung der OH-Gruppen. Gemisch mit gleichem Vol. Bzl. verd., nötige Menge K zugeben, schließlich erwärmen, Bzl. verdampfen, C₂H₅Br zusetzen, erwärmen, KBr abfiltrieren u. fraktionieren. Erhalten: 1. Obiges

β -Äthoxybutylamin. 2. [β -Äthoxyäthyl]-[β -äthoxybutyl]-amin, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C_2H_5$, Kp.₆ 105—107°, Kp.₇₂₀ 210—212°; Nitrosoderiv., $C_{10}H_{22}O_3N_2$, gelbes, gewürzig riechendes Öl, Kp. 150—152°. 3. Di-[β -äthoxyäthyl]-[β -äthoxybutyl]-amin, $(C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C_2H_5$, Kp.₁₂ 140—142°. — Auf Grund dieses eleganten Trennungsverf. geht man am besten direkt vom β -Äthoxybutylamin aus. Dieses liefert mit Äthylenoxyd [β -Oxyäthyl]-[β -äthoxybutyl]-amin, $C_8H_{19}O_2N$, Kp.₁₀ 115—117°, aminartig riechend; Nitrosoderiv., $C_8H_{18}O_3N_2$, Kp.₁₀ 165—166°; Pikrolonat, F. 125—126°. Durch Äthylierung erhält man das oben beschriebene Amin. — Die Äthoxyamine sind reaktionsfähiger als die Oxyamine. So liefert β -Äthoxybutylamin mit 2 Moll. Äthylenoxyd leicht Di-[β -oxyäthyl]-[β -äthoxybutyl]-amin, $C_{10}H_{23}O_3N$, Kp.₁₁ 162°. — Obige sek. Oxy- u. Äthoxyamine werden mit 5 Teilen HBr (D. 1,78) im Rohr 6—7 Stdn. auf 160° erhitzt, zur Trockne verdampft, wss. Lsg. durch Kochen mit Kohle entfärbt, wieder verdampft, mit sd. absol. A. aufgenommen, noch w. Lsg. mit absol. Ä. versetzt. Das ausfallende [β -Bromäthyl]-[β -brombutyl]-aminhydrobromid, $C_8H_{14}NBr_3$, bildet ein nicht hygroskop. Pulver, F. unscharf oberhalb 300°. Ausbeute ca. 60%. Das mit 50%/ig. KOH abgeschiedene u. in Bzl. aufgenommene freie Amin bildet ein braunes, stark aminartig riechendes Öl, welches im geschlossenen Rohr nach einigen Tagen zers. ist. Pikrolonat, $C_{16}H_{21}O_5N_2Br_2$, F. 148—150°. — Die tert. Oxy- u. Äthoxyamine liefern analog Di-[β -bromäthyl]-[β -brombutyl]-aminhydrobromid, $C_8H_{14}NBr_4$. Pikrat, $C_{14}H_{19}O_7N_4Br_3$, Zers. ab 260°. Freies Amin nicht unzers. destillierbar. — Die dihalogenierten sek. Amine sollen zur Synthese von disubstituierten Piperidinen (vgl. DE MONTMOLLIN u. MARTENET, C. 1929. II. 1005) verwendet werden. (Helv. chim. Acta 12. 873—81. 1/10. Neuchâtel, Univ.) LINDENBAUM.

H. Gordon Reeves, Die Methylierung des d,l-Glycerinaldehyds. Verss., durch direkte Methylierung zu einem Dimethyläther des Glycerinaldehyds zu gelangen, sind gescheitert. Bei der Einw. von Dimethylsulfat u. Alkali erhält man nur in 10%/ig. Ausbeute ein hellgelbes Öl mit 21,9% OCH_3 , das FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. Mit CH_3J u. Ag_2O läßt sich der OCH_3 -Geh. nicht erhöhen. Auch ein durch 24-std. Erhitzen auf 100° von Glycerinaldehyd mit CH_3OH gewonnenes, nicht reduzierendes braunes Öl nahm bei weiterer Methylierung kein CH_3 mehr auf. Bei der Einw. von 4% HCl enthaltendem CH_3OH auf Glycerinaldehyd wurde das Dimere eines Monomethyläthers, $(C_4H_8O_3)_2$ erhalten, aus Essigester prismat. Nadeln vom F. 204,5°, II. in W. u. Bzl., wl. in Chlf., Lg., unl. in Ä. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Es ist verschieden von dem Methylcycloacetal des Glycerinaldehyds von FISCHER u. TAUBE (C. 1927. II. 1341) vom F. 158,5—159,5°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1327—29. Juni. London, Univ.) OHLÉ.

Heinrich Goldschmidt, Helmer Haaland und Ragnar Sommerschild Melbye, Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol. (Vgl. C. 1929. II. 2035.) Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol. Lsg. wurde untersucht bei Anwendung der Katalysatoren HCl, Pikrinsäure u. Trinitro-m-kresol. Alle diese Verss. zeigten, daß die Rk.-Geschwindigkeit der Konz. der H-Ionen proportional ist. Im Durchschnitt aus allen Verss. wurde \mathfrak{K}_0 , die Gleichgewichtskonstante, für die H-Ionenkonz. 1 zu 633 gefunden. Bei der Selbstveresterung der Ameisensäure in A. wurde in guter Annäherung Proportionalität gefunden zwischen Veresterungsgeschwindigkeit u. der Konz. der H-Ionen, die die Ameisensäure selbst liefert (Autokatalyse). Zusatz eines Formiats zur Ameisensäurelsg. verlangsamt die Veresterung in hohem Grade. Salzzusätze (0,025—0,25-n.) bewirkten dieselbe Verlangsamung. Größere Salzzusätze wirkten etwas beschleunigend. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 278—86. Sept. Oslo, Univ.) WRESCHNER.

E. Schilow, Chlorierung von Essigsäure. Im Gegensatz zu MAGIDSON (vgl. C. 1928. II. 2234) hat Vf. die Angaben BRÜCKNERS (vgl. C. 1928. I. 2076) über die Chlorierung von Essigsäure in Ggw. von J, P u. PCl_5 voll bestätigen können. Es hat sich aber gezeigt, daß die Chlorierung von Essigsäure auch ohne PCl_5 , nur mit J u. P u. auch ganz ohne diese Katalysatoren gelingt. In Ggw. von P u. J verläuft die Rk. ganz ähnlich, wie bei Zusatz von PCl_5 , da beim Durchleiten von Cl über P sofort PCl_5 gebildet wird. In Abwesenheit von J verläuft die Rk. viel langsamer. Die Chlorabsorption durch Eg. nimmt anfänglich ab u. läuft dann über ein Maximum. Setzt man Chloressigsäure zu, so kann das Maximum nicht beobachtet werden, auch verläuft die Cl-Absorption in Ggw. von $ClCH_2COOH$ viel rascher. Der Prozeß scheint demnach autokatalyt. zu sein. Bei Zusatz von Chloracetylchlorid verläuft die Chlorierung der Essigsäure sehr schnell auch bei völliger Abwesenheit der Katalysatoren. Acetylchlorid setzt

die Rk.-Geschwindigkeit herab, ebenso Acetanhydrid. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 538—40.) SCHÖNFELD.

Richard Kuhn und **Harusada Suginomé**, *Über Tetramethylmargarinsäure und Tetramethylstearinsäure*. Nach der von KUHNS u. WINTERSTEIN (C. 1928. I. 2840. II. 775) vorgeschlagenen Bixinformel kommt dem Perhydrobixin die Formel $\text{CO}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zu. Durch Entfernung des CO_2CH_2 auf reduktivem Wege würde man zu Monocarbonsäuren gelangen, welche in der charakterist. „Isoprenstellung“ seitenständige CH_3 -Gruppen tragen. Vff. haben vom Phytol bzw. Dihydrophytol aus einige Säuren dieser Art synthetisiert.

Versuche. *Dihydrophytol*. Durch Hydrieren von Phytol in absol. A. + PtO_2 , wobei auch etwas Phytan entsteht. $\text{Kp}_{0,3-0,4}$ 149—152°, $n_D^{20} = 1,4538$. — *Phytyljodid* (richtiger Dihydrophytyljodid; d. Ref.) oder *3,7,11,15-Tetramethyl-1-jodhexadecan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{J}$. Voriges im Rohr bei -20° mit HJ-Gas sättigen, nach Zuschmelzen 3 Stdn. auf $70-80^\circ$ erhitzen, in Ä. aufnehmen usw. $\text{Kp}_{0,12-0,22}$ 152—154°, D_{20}^{20} 1,0791, $n_D^{21} = 1,4799$, $M_D = 107,5$ (ber. 107,4), farb- u. geruchlos, unl. in W., swl. in CH_3OH , Eg., zl. in A., sonst l. Mit alkoh. AgNO_3 bei Raumtemp. allmählich Nd. von AgJ. — *Phytylbromid* oder *3,7,11,15-Tetramethyl-1-bromhexadecan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}$. Analog mit $66\%_{16}$ g. HBr (Rohr, 210—220°, 6 Stdn.). $\text{Kp}_{0,13}$ 147°, $\text{Kp}_{0,8}$ 161°, also viel niedriger, als KARRER u. Mitarbeiter (C. 1929. I. 541) angeben. D_{20}^{20} 0,9738, $n_D^{20} = 1,4651$, $M_D = 102,6$ (ber. 102,3), sonst wie voriges. — *Phytylmalonester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_4$. Aus den beiden vorigen mit K-Malonester u. ein wenig KJ in sd. absol. A. (1 Stde. beim Jodid, 6 Stdn. beim Bromid), mit wenig Eg. neutralisieren, A. abdest., Malonester mit W.-Dampf übertreiben, ausäthern usw. $\text{Kp}_{0,34}$ 191—192°, farb- u. geruchlos, leichter als W. — *5,9,13,17-Tetramethylstearinsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Voriges mit sd. alkoh. KOH verseifen, Phytylmalonsäure 5 Min. auf $170-190^\circ$ erhitzen. $\text{Kp}_{0,22}$ 182°, D_{20}^{20} 0,8772, $n_D^{21} = 1,4548$, $M_D = 105,2$ (ber. 105,3), farb- u. geruchloses Öl, lackmussauer, unl. in W., sonst l. Die Alkalisalze geben stark schäumende Lsgg. u. sind in A. viel leichter l. als in W. *Tribromanilid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{ONBr}_3$, Nadeln aus A., F. 63,5—64,5°, — *4,8,12,16-Tetramethylmargarinsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Phytylbromid mit aktiviertem Mg-Grieß in sd. Ä. (über P_2O_5 getrocknet) umsetzen, unter Eiskühlung lebhaft CO_2 einleiten, mit verd. H_2SO_4 zers., Ä.-Rückstand in w. verd. alkoh. KOH aufnehmen, filtrieren, ansäuern, nach Sättigen mit NaCl ausäthern. $\text{Kp}_{0,2}$ 169°, sonst der vorigen ähnlich. *Tribromanilid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{ONBr}_3$, Nadelchen aus A., F. 62—63°. (Helv. chim. Acta 12. 915—19. 1/10. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

P. Chuit und **J. Hausser**, *Reduktion der Polymethylendicarbonsäuredimethylester von 15 bis 21 Kohlenstoffatomen durch Natrium und Alkohol*. Einige der nachst. beschriebenen Verb. wurden schon früher (C. 1926. I. 3033) auf anderem Wege dargestellt; vgl. daselbst auch einige Ausgangsmaterialien. Über die durch partielle Red. gananter Ester gebildeten Alkoholsäuren vgl. C. 1929. II. 27.

Versuche. (Teilweise mit Boelsing und Malet.) Einfachere Darst. der *Tridecan-1,13-dicarbonsäure*: Durch Ozonisierung von Brassidinsäure (aus Kolzaöl nach Isomerisierung der Erucasäure mit N_2O_5) gewonnene Brassylsäure wird wie l. c. in 1,13-Dibromtridecan übergeführt u. dieses 3 Tage mit KCN in wss. A. erhitzt. Erhalten *Tridecan-1,13-dicarbonsäuredimethyl*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$, nach Dest. Krystalle aus Pae. wenig Bzl., F. 31—31,5°, $\text{Kp}_{2,5}$ 215—216°. Verseifung durch alkoh. KOH. — *Pentadecandiol-(1,15)*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Dimethylester voriger Säure mit Na u. absol. A. reduzieren, A. abdest., W. zusetzen, Gemisch von Glykol, Dicarbonsäure u. Alkoholsäure trocknen, Glykol mit sd. Bzl. ausziehen. Aus Bzl., F. 88°. — *1,15-Dibrompentadecan*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Br}_2$. Aus vorigem mit HBr-Gas bei 130° . Kp_2 197°, Blättchen aus A., F. 27,2—27,5°. — *Hexadecandiol-(1,16)*, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Aus Thapsiasäuredimethylester wie oben. Krystalle aus Bzl., F. 91,2—91,5°, Kp_3 197—199°. — *1,16-Dibromhexadecan*. Aus vorigem wie oben. Blättchen oder Nadeln, F. 56,2—56,7°. — *Hexadecamethylenbromhydrin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OBr}$. Aus vorigem durch Erhitzen mit 1 Mol. Na-Acetat oder aus dem Glykolmonoacetat (dieses vgl. C. 1929. II. 27) mit HBr-Gas bei $110-120^\circ$, erhaltenes Bromacetin in sd. CH_3OH mit etwas H_2SO_4 verseifen. Ausbeute in beiden Fällen schlecht. Nach Reinigung über die CaCl_2 -Verb. Krystalle aus Pae., F. 53—54°. Liefert mit h. Acetanhydrid das *Acetat*, Kp_1 192—194°, F. 31°. — *Heptadecandiol-(1,17)*, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Aus Pentadecan-1,15-dicarbonsäuredimethylester. Kp_2 204—205°, Blättchen aus Bzl., A. oder Essigester, F. 96—96,5°. — *1,17-Dibromheptadecan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Br}_2$, Kp_3 208—210°, Blättchen aus A., F. 38—38,4°. — *Octadecandiol-(1,18)*, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$. Aus Hexadecan-

1,16-dicarbonssäuredimethylester. Kp.₂ 210—211°, Blättchen aus Bzl., A. oder Essigester, F. 98,6—99° (vgl. FRANKE u. LIEBERMANN, C. 1923. I. 1152). — *1,18-Dibromoctadecan*, C₁₈H₃₆Br₂, Kp._{1,5} 205—207°, Nadeln oder Blättchen aus A., F. 63,5—64°. — Die bei der Darst. der Heptadecan-1,17-dicarbonssäure als Zwischenprod. entstehende *Pentadecan-1,15-dimalonsäure*, (CO₂H)₂CH·[CH₂]₁₅·CH(CO₂H)₂, bildet Krystalle aus Bzl., F. 89—90°. — *Nonadecandiol-(1,19)*, C₁₉H₄₀O₂. Aus Heptadecan-1,17-dicarbonssäuredimethylester. Kp._{1,5} 212—214°, Blättchen aus Bzl., A. oder Essigester, F. 101°. — *1,19-Dibromnonadecan*, C₁₉H₃₈Br₂, Kp._{1,5} 210—211°, Blättchen aus A., F. 46,2—46,5°. — *Octadecan-1,18-dicarbonssäure*, C₂₀H₃₈O₄ (vgl. RUZICKA, STOLL u. SCHINZ, C. 1929. I. 505). 1,16-Dibromhexadecan mit Na-Malonester in absol. A. 12 Stdn. kochen, mit A. extrahieren, mit alkoh. KOH verseifen, Tetracarbonssäure (Nadeln aus Bzl., F. gegen 93°) allmählich auf 200° erhitzen, Dicarbonssäure über einen der Ester reinigen. Aus Bzl. oder Essigester, F. 123°. *Dimethylester*, Kp.₂ 223—224°, Blättchen aus CH₃OH, F. 65,5—66°. *Diäthylester*, Kp.₂ 230—232°, Blättchen aus A., F. 54,5—55°. — *Eikosan-diol-(1,20)*, C₂₀H₄₂O₂. Aus vorigem Dimethylester. Kp._{1,5} 215—217°, Krystalle aus Bzl. oder A., F. 103°. — *1,20-Dibromeikosan*, C₂₀H₄₀Br₂, Kp.₂ 220—222°, Blättchen aus A., F. 67,4—68°. — *Nonadecan-1,19-dicarbonssäure*, C₂₁H₄₀O₄ (vgl. RUZICKA, STOLL u. SCHINZ, C. 1928. II. 749 u. l. c.). Aus 1,17-Dibromheptadecan wie oben über die Tetracarbonssäure (F. 96—97°). Aus Bzl., dann Essigester, F. 123°. *Dimethylester*, Kp.₃ 225—228°, Blättchen aus CH₃OH, F. 65,3—65,8°. *Diäthylester*, Kp.₃ 238 bis 239°, Blättchen aus A., F. gegen 57°. — *Heneikosandiol-(1,21)*, C₂₁H₄₄O₂. Aus vorigem Dimethylester. Kp._{1,5} 223—224°, Krystalle aus Bzl. oder A., F. 105—105,5°. *Diacetat*, Kp.₃ gegen 240°, Krystalle aus PAc., F. gegen 60°. — *1,21-Dibromheneikosan*, C₂₁H₄₂Br₂, Kp._{2,5} 226—228°, Krystalle aus A., F. 52,5—53°. — Die Ausbeuten an den Glykolen nehmen mit steigendem Mol.-Gew. ab, von ca. 56 auf 23%, die an den Alkoholsäuren in demselben Maße zu. — In Ergänzung der früher (l. c.) festgestellten F.-Kurven ist zu sagen, daß die Kurven der paaren u. unpaaren Glykole sich hinter C₁₅ schneiden, bei C₁₈ wieder zusammentreffen, um in eine einzige Kurve auszulaufen. Die Kurven der Dibromide von C₈ bis C₂₀ u. von C₁₃ bis C₂₁ sind fast parallel u. zeigen die Tendenz, sich bei Fortsetzung zu nähern. Die FF. der Dicarbonssäuren u. ihrer Ester schließen sich den früheren Kurven an. (Helv. chim. Acta 12. 850—59. 1/10. Genf, Lab. der Firma M. NAEF & Co.)

LINDENBAUM.

C. S. Hudson und H. S. Isbell, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. XIX. *Verbesserte Darstellung der Aldonsäuren*. (XVIII. vgl. C. 1928. II. 872; vgl. auch C. 1929. II. 1652.) Bei der Oxydation der Aldosen mit Br-W. wirkt die entwickelte HBr stark reaktionsverzögernd. Dieser Nachteil wird verhindert, wenn man dem Oxydationsgemisch die Ca- oder Ba-Salze organ. Säuren, z. B. der Benzoesäure, zusetzt, die als Puffer wirken. Man läßt die Rk. am besten im Dunkeln vor sich gehen u. erhält die entsprechenden Hexonsäuren in fast quantitativer Ausbeute. Rk.-Dauer ca. 36 Stdn. bei Zimmertemp. Besonders zur Oxydation der reduzierenden Disaccharide ist das Verf. sehr geeignet. Es wird an den Beispielen *Gluconsäure*, *Xylonsäure* u. *Lactobionsäure* beschrieben. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2225—29. Juli.)

OHLE.

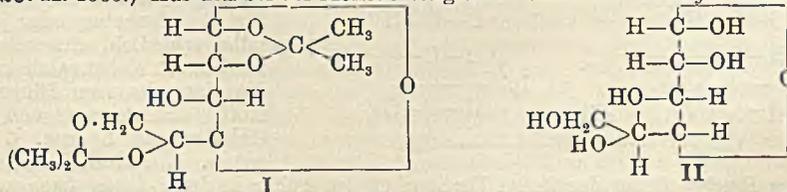
J. K. Dale, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. XX. *Zwei isomere kristallisierte Verbindungen der d-Mannose mit Chlorcalcium*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) *Mannose* bildet, je nach den Versuchsbedingungen, mit CaCl₂ 2 verschiedene kristallisierte Mol.-Verbb., die sich besonders durch ihr opt. Verh. spezif. voneinander unterscheiden. Die eine Verb., C₆H₁₂O₆·CaCl₂·4 H₂O, als „erstes Isomeres“ bezeichnet, kristallisiert aus der konz. wss. Lsg. der beiden Komponenten bei Zimmertemp., F. 101—102°, ll. in W., CH₃OH u. h. absol. A. Die Substanz zeigt Mutarotation, die sehr schnell abdingt. Die aus der Drehungskurve extrapolierte Anfangsdrehung liegt für die wss. Lsg. bei $[\alpha]_D^{25} = ca. -30^\circ$, umgerechnet auf reine d-Mannose bei -60° , passiert nach 23 Min. ein Maximum mit $+11,35^\circ$, u. erreicht schließlich den konstanten Endwert von $+6,50^\circ$. In CH₃OH verläuft die Mutarotation wesentlich langsamer u. beginnt mit -33° bzw. $-66,6^\circ$ für reine d-Mannose. Für die jenseits des Maximums stattfindende Mutarotation wurde die monomolekulare Rk.-Konstante bei 20° berechnet zu: $k_1 + k_2 = 0,025$. Sie ist also von derselben Größenordnung wie die Konstante für die Mutarotationsgeschwindigkeit der α - u. β -Mannose. Da die Anfangsdrehung der bekannten β -Mannose -17° beträgt, u. andererseits die aus der Drehung der α -Mannose berechnete Drehung für die zum gleichen Ringtypus gehörende β -Form -65° ist, nimmt Vf. an, daß sich das hier beschriebene Additions-

prod. von einer bisher *unbekannten* β -Form der Mannose ableitet. Diese Auffassung wird weiterhin dadurch gestützt, daß diese Verb. beim Kochen ihrer alkoh. Lsg. sich in das sog. „zweite Isomere“, $C_6H_{12}O_6 \cdot CaCl_2 \cdot 2 H_2O$, umlagert, das aus sd. A. in harten, dreieckigen Prismen vom F. 159–160° (korr.) krystallisiert. $[\alpha]_D^{20} = -7,70^\circ \rightarrow +6,73^\circ$ (W.; $c = 12,0584$). $k_1 + k_2 = 0,024$. Umgerechnet auf freie Mannose, liegt der Anfangswert bei $-16,2^\circ$, entsprechend dem Anfangswert der *bekanntem* β -Mannose. Dieses „zweite Isomere“ geht beim Eindampfen seiner wasserhaltigen Äthylalkoh. Lsg. wieder in das „erste Isomere“ über. Bei der Acetylierung in Pyridin liefert das „erste Isomere“ ein sirupöses Pentacetat, während aus dem „zweiten Isomeren“ 50% der Theorie des *bekanntem* β -Mannosepentacetats erhalten werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die bisher *bekanntem* α - u. β -Formen der Mannose nicht das gleiche Ringsystem besitzen. — Die Kombination von Zuckern mit Metallsalzen scheint also eine geeignete Methode darzustellen, um die sonst nicht faßbaren, labilen Zuckerformen in krystallisiertem Zustand abzuscheiden. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2788–95. Sept. Washington, Bureau of Standards.) OHLE.

Errik Hägglund und Helmut Urban, *Über den Einfluß von Bisulfidlösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 2037.) Ebenso wie Glucose wird auch Mannose beim Erhitzen mit Calciumbisulfid-Schwefligsäurelsg. oxydiert unter Bldg. von Mannonsäure. Die Bldg. von polymeren Zuckern wurde dabei nicht beobachtet, ebensowenig das Auftreten von Sulfonsäuren. Charakterisierung der Mannonsäure durch ihr Brucinsalz. — Die Einw. der Calciumbisulfid-Schwefligsäurelsg. auf Fructose ist weniger einheitlich. Neben geringen Mengen Ameisensäure treten als Hauptprodd. α, β, γ -Trioxy-*n*-buttersäure, identifiziert als Ca- u. Brucinsalz, u. eine Sulfosäure auf, gleichfalls charakterisiert durch die Ca- u. Brucinsalze, welche die PINOFFSche u. SELIWANOFFSche Rk. zeigt. Die freie Säure zersetzt sich beim Eindicken ihrer wss. Lsg. bei 100° unter SO_2 -Entw., ebenso beim Kochen mit 10% H_2SO_4 , ist dagegen in k. 2-n. NaOH beständig. In der Hitze tritt jedoch langsam Zers. ein, worauf auch ihr schwaches Red.-Vermögen gegen FEHLINGSche Lsg. zurückzuführen sein dürfte.

Versuche. 6 g Mannose ergaben nach 5,5-std. Erhitzen mit 300 cem einer Lsg. von 3,6 g CaO u. 12 g SO_2 auf 130° 1,2 g mannonsaures Calcium. Durch längeres Erhitzen kann die Ausbeute auf etwa das doppelte gesteigert werden. Fructose wird unter den gleichen Bedingungen in 8 Stdn. bis zu ca. 60% umgesetzt. Trennung der beiden Ca-Salze nach Extraktion der Ameisensäure mit A. durch fraktionierte Fällung mit A. bzw. A. Brucinsalz der Trioxybuttersäure, F. 216° (Zers.), $[\alpha]_D = -22,7^\circ$. Brucinsalz der Frucosesulfosäure, $C_{23}H_{26}O_5N_2$, H_2SO_3 , $C_6H_{12}O_6$, aus A. prismat. Krystalle vom F. 246–247° (Zers.). Daraus das Ba-Salz, $C_6H_{12}O_6$, $SO_3H \cdot Ba/2 + H_2O$, durch Fällung der konz. wss. Lsg. mit A. Die Säure wird von Br nicht verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2046–51. 18/9. Abo, Inst. für Holzchemie.) OHLE.

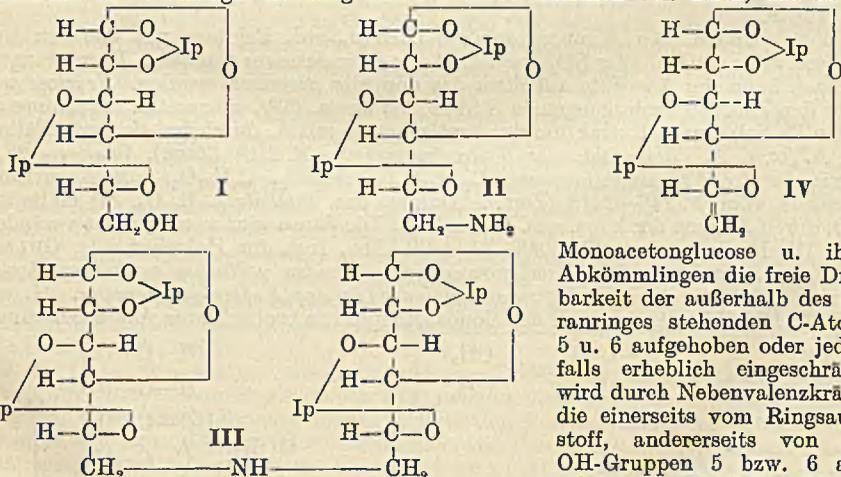
Karl Josephson, *Zur Konfiguration der furoiden γ -Glucose und ihrer Aceton-derivate*. II. Mitt. über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydratgruppe. (I. vgl. C. 1929. II. 1395.) Aus den bei der Monoacetonglucose beobachteten Acylwanderungen



sowie aus der leichten Bldg. der 3,6-Anhydromonoacetonglucose zieht Vf. den Schluß, daß die primäre Carbinolgruppe in der Nähe der am C-Atom 4 haftenden OH-Gruppe steht. Vf. glaubt dies auch in den Formeln zum Ausdruck bringen zu sollen u. schlägt daher für die Diacetonglucose Formel I u. für ihre Muttersubstanz, die Glucofuranose II vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1913–16. 18/0. Stockholm, Univ.) OHLE.

Heinz Ohle und Ladislaus v. Vargha, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Derivate*. XIV. Mitt. Isodiacetonglucose. (XIII. vgl. C. 1928. II. 2119.) Für die Haftstelle der Toluolsulfogruppe in der Mono-*p*-toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 108° kamen nach den bisherigen Ergebnissen nur die O-Atome 5 u. 6 in Frage. Die Hydrolyse zur *p*-Toluolsulfoglucose u. ihre Acetylierung entschied die Frage zugunsten der 6-Stellung. Es entstehen 2 isomere Tetracetate, von denen das eine mit

der *1,2,3,4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- β -glucose-(1,5)* von HELFERICH u. KLEIN (C. 1927. I. 1149) ident. ist. Das Isomere wird auf Grund seiner hohen Rechtsdrehung als die zugehörige α -Form betrachtet. — Die *6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose* geht bei der Acetonierung mit H_2SO_4 als Katalysator in die *p-Toluolsulfoisodiacetonglucose* über, wie bereits früher mitgeteilt. Es wird nunmehr gezeigt, daß auch in dieser Verb. die Toluolsulfogruppe sich in Stellung 6 befindet. Bei ihrer Umsetzung mit HBr-Eg. entsteht ein sirupöser Bromkörper, der mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 das *2,3,4-Triacetyl-6-p-toluolsulfo- β -methylglucosid-(1,5)* von HELFERICH, BREDERECK u. SCHNEIDMÜLLER lieferte (C. 1927. II. 2541). Bei der *partiellen Hydrolyse* der *p-Toluolsulfoisodiacetonglucose* entsteht zunächst *6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose*, dann *6-p-Toluolsulfoglucose*. Methylalkoh. NH_3 greift bei Zimmertemp. nicht an. Erst bei 100° wird die Toluolsulfogruppe abgesprengt u. man erhält 3 Verb.: *Diacetonglucosyl-6-amin* (II), *Bis-(isodiacetonglucosyl-6)-imin* (III) u. *Diacetonglucoseen- $\langle 5,6 \rangle$* (IV). Das *Isodiacetonglucosyl-6-amin* liefert bei der Hydrolyse das bekannte *Glucosyl-6-amin*, identifiziert durch das *p-toluolsulfosaure Salz* seines Hydrazons. Die *direkte Verseifung* der *p-Toluolsulfoisodiacetonglucose* mit alkoh. NaOH oder $NaOCH_3$ ergibt ein Gemisch von *Isodiacetonglucose* u. *Diacetonglucose*, dessen Trennung bisher nicht gelang. Dagegen ist die *Isodiacetonglucose* durch *Desaminierung* des *Isodiacetonglucosyl-6-amins* mit HNO_3 leicht zugänglich. Ihr *Methyläther* liefert bei der Hydrolyse den *6-Methyläther der Glucose* von HELFERICH u. BECKER (C. 1924. II. 2829). Aus allen diesen Umsetzungen folgt übereinstimmend für die *Isodiacetonglucose* die Konst. I. Sie gehört mithin zu einem neuen Typus von Acetonverbb., der in der Zuckerreihe bis jetzt erst einmal von HAWORTH u. PORTER (C. 1928. I. 2933) für die *Diacetonxylose* diskutiert worden ist. Auch das *Diacetonglucose-6-bromhydrin* von FREUDENBERG, TOEFFNER u. ANDERSEN (C. 1928. II. 2123) ist als Deriv. dieser *Isodiacetonglucose* aufzufassen. Es scheint danach, daß Derivv. dieser Substanz immer nur dann entstehen können, wenn die OH-Gruppe 6 durch einen stark negativen Substituenten ersetzt ist. Den Grund für die bevorzugte Stellung dieser Derivv. erblicken Vff. darin, daß in der



für eine Beschränkung der freien Drehbarkeit ist früher in der *3-Benzoylmonoacetonglucose* beschrieben worden. (Vgl. C. 1924. I. 1913). — Bei der Einw. von CH_3J auf *Isodiacetonglucose* in Ggw. von Ag_2CO_3 wurde das *Methylcarbonat der Isodiacetonglucose* erhalten.

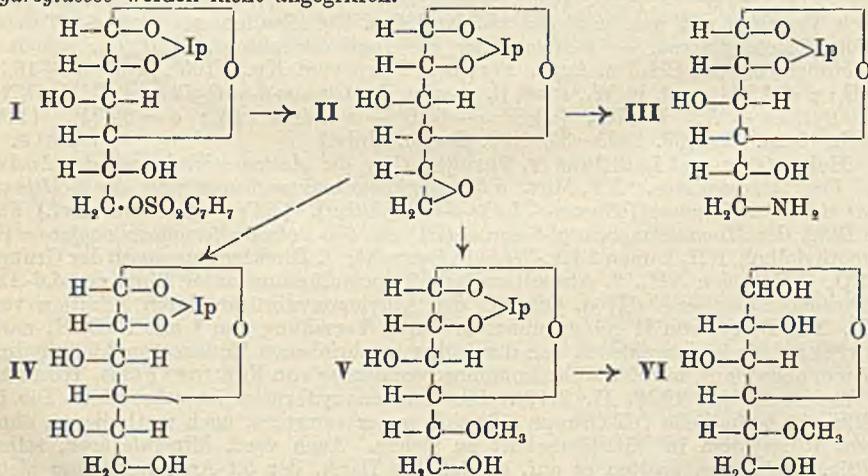
Versuche. *2,3,4-Triacetyl-6-p-toluolsulfo- β -methylglucosid-(1,5)*, aus *p-Toluolsulfoisodiacetonglucose* mit HBr-Eg. 20 Stdn. bei Zimmertemp. u. Umsetzung des sirupösen Bromkörpers mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 . Aus A. Krystalle vom F. 164° . *6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose*, aus *p-Toluolsulfoisodiacetonglucose* mit 80% ig. Essigsäure bei Zimmertemp. bis zum Minimum der Drehung (ca. 96 Stdn.). *6-p-Toluolsulfoglucose*, aus vorst. Verb. mit 70% ig. Essigsäure bei 37° . $[\alpha]_D^{20} = +45,3^\circ$ (70% ig. Essigsäure). Sirup, ll. in W., A., wl. in Essigester, Ä., Chlf. Gibt ein öliges Hydrazon, wl. in W. — *1,2,3,4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- β -glucose-(1,5)*, $C_{21}H_{26}O_{12}S$, aus vorst.

Monoacetonglucose u. ihren Abkömmlingen die freie Drehbarkeit der außerhalb des Furanringes stehenden C-Atome 5 u. 6 aufgehoben oder jedenfalls erheblich eingeschränkt wird durch Nebervalenzkräfte, die einerseits vom Ringsauerstoff, andererseits von den OH-Gruppen 5 bzw. 6 ausgehen. Ein ähnliches Beispiel

Verb. in Pyridin mit Acetanhydrid 3 Tage bei 37°. Aus A. Krystalle vom F. 200°, $[\alpha]_D^{20} = +23,97^\circ$ (Chlf.; $c = 4,046$). Aus den Mutterlaugen davon das *Hydrat der 1,2,3,4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- α -glucose-(1,5)* (?), aus 50%/ig. A. Nadeln vom F. 129 bis 130°, $[\alpha]_D^{20} = +105,7^\circ$ (Chlf.; $c = 3,008$). — *Isodiacetonglucosyl-6-amin* (II), aus 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose mit methylalkoh. NH_3 4 Stdn. bei 100°. *p-toluolsulfosaures Salz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{NS}$, aus Essigester, dann aus Bzl. Nadeln vom F. 172,5°, $[\alpha]_D^{20} = +30,96^\circ$ (W.; $c = 4,004$), ll. in W. u. A., weniger in k. Essigester u. Bzl., wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzn., PAe. — *Diacetonglucoseen-(5,6)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (IV), aus den Essigester-Mutterlaugen der vorst. Verb. durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum Kp._{0.1} 150° (Bad). Zähflüssiger Sirup, unl. in W., sonst durchweg ll. $[\alpha]_D^{20} = +33,2^\circ$ (Chlf.; $c = 2,35$). Entfärbt Br in Chlf. momentan. — *Bis-(isodiacetonglucosyl-6)-imin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{10}\text{N}$ (III), dest. als 2. Fraktion vom Kp._{0.05} 220° (Bad). Spröde kolophonartige M., unl. in W., sonst durchweg ll. $[\alpha]_D^{20} = +41,4^\circ$ (Chlf.; $c = 2,776$). *p-toluolsulfosaures Salz*, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{NS}$, aus absol. A. mit PAe., feine Nadeln vom F. 183° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +20,1^\circ$ (Chlf.; $c = 2,336$), ll. in A., Essigester, Bzl., Chlf., weniger in W., Ä., unl. in PAe., Bzn. — *Isodiacetonglucose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (I), aus dem p-toluolsulfosaurem Salz des Diacetonglucosyl-6-amins in wss. Lsg. mit 1,5 Moll. NaNO_2 u. einigen Tropfen Essigsäure in der 10-fachen Menge W. bis zum Aufhören der N_2 -Entw. bei Zimmertemp. Sirup vom Kp._{0.4} 150°, durchweg ll., ausgenommen in PAe. u. W., $[\alpha]_D^{20} = +42,8^\circ$ (Chlf.; $c = 4,056$). Gibt mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin die 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose vom F. 87°. — *Acetylisodiacetonglucose*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$, zähflüssiges Öl vom Kp._{0.4} 140°, $\alpha_D^{20} = +32,8^\circ$, unl. in W., sonst ll. — *Benzoylisodiacetonglucose*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$, zäher Sirup vom Kp._{0.6} 200° (Bad), $[\alpha]_D^{20} = +29,5^\circ$ (Chlf.; $c = 1,694$), unl. in W., sonst ll. — *Methylcarbonat der Isodiacetonglucose*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$, aus Isodiacetonglucose, CH_3J u. Ag_2CO_3 durch 10-std. Kochen. Aus 50%/ig. A. Nadeln vom F. 111°, $[\alpha]_D^{20} = +38,4^\circ$ (Chlf.; $c = 3,124$), unl. in W., sonst ll. Identifizierung durch Verseifen mit wss. methylalkoh. NaOH u. Toluolsulfonierung als 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose. — *6-Methyläther der Isodiacetonglucose*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$, aus Isodiacetonglucose mit CH_3J u. Ag_2O . Farbloser Sirup vom Kp._{0.1} 105°, $[\alpha]_D^{20} = +15,3^\circ$ (Chlf.; $c = 4,244$), unl. in W., sonst ll. *Osazon des Glucose-6-methyläthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4$, aus Pyridin + W., F. 178°, $[\alpha]_D^{20} = -69,6^\circ \rightarrow -46,4^\circ$ (A.; $c = 0,474$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2425—34. 18/9. Berlin, Univ.) OHLE.

Heinz Ohle und Ladislaus v. Varhga, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Abkömmlinge*. XV. Mitt. *5,6-Anhydromonoacetonglucose und der 5-Methyläther der Glucofuranose (Glucose-<1,4>-5-methyläther)*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Für die Bldg. des *Monoacetonglucosyl-6-amins* (III) aus 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose (I) u. methylalkoh. NH_3 kamen 2 Rk.-Wege in Betracht: 1. Direkter Austausch der Gruppe $\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ gegen NH_2 , 2. Abspaltung von Toluolsulfosaure unter Bldg. der *5,6-Anhydromonoacetonglucose* (II) u. Öffnung der Äthylenoxydbrücke durch Addition von NH_3 . Die Darst. von II gelang nunmehr durch Verseifung von I mit NaOCH_3 nach ZEMPLÉN. Sie ist verschieden von der früher beschriebenen Monoaceton-3,6-anhydroglucose, aber ident. mit der Anhydromonoacetonhexose von FREUDENBERG, TOEFFER u. ANDERSEN (C. 1928. II. 2123). Die Äthylenoxydbrücke ist sehr labil. Die in Stellung 3 befindliche OH-Gruppe läßt sich weder verestern, noch methylieren, ohne dieses Ringsystem in Mitleidenschaft zu ziehen. Auch verd. Mineralsäuren, selbst 80%/ig. Essigsäure, spalten es auf, so daß die Darst. der 5,6-Anhydroglucose nicht möglich ist. Auch Alkalien öffnen die Äthylenoxydbrücke, jedoch führt die Addition von H_2O nicht zur Monoacetonglucose zurück, sondern es entsteht daneben unter WALDENscher Umkehrung am C-Atom *5-Monoaceton-d-idose* (IV) u. höher molekulare Prodd., die noch nicht identifiziert worden sind. Die Abtrennung der Monoacetonidose erfolgte über ihr *Triacetat* u. ihre Identifizierung nach Hydrolyse als *Idosazon*. Für die spezif. Drehung des allerdings noch glucosehaltigen Idosederiv. ergab sich $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$, während VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA (C. 1908. II. 1583) für l-Idose $[\alpha]_D = +7,5^\circ$ angeben. Offenbar haben diese Forscher ein stark verunreinigtes Präparat in der Hand gehabt. Durch die Umwandlung der 5,6-Anhydromonoacetonglucose in die Monoacetonidose ist auch gleichzeitig die Konst. des Anhydrozuckers bewiesen. — NH_3 lagert sich gleichfalls leicht an die Äthylenoxydbrücke an unter Bldg. von Monoacetonglucosyl-6-amin (III). Seine Bldg. aus 6-p-Toluolsulfo-monoacetonglucose (I) dürfte daher vorwiegend auf dem zweiten der eingangs angeführten Rk.-Wege verlaufen. — Die Addition von NaOCH_3 an die 5,6-Anhydromonoacetonglucose erfolgt unter Bldg. des *5-Methyläthers der Monoacetonglucose* (V), was durch erschöpfende Methylierung

u. Umwandlung in den 2,3,5,6-Tetramethyläther der Glucofuranose bewiesen wird. Der aus der Monoacetoneverb. bereitete 5-Methyläther der Glucose (VI) ist mit den bekanntesten Monomethyläthern dieses Zuckers nicht ident. Dasselbe gilt für sein Phenylsazon. In dem neuen Methyläther der Glucose liegt also das erste krystallisierte Deriv. der Glucofuranose vor, in dem nur eine einzige OH-Gruppe verschlossen ist. Er verhält sich wie eine n. Hexose, zeigt abklingende Mutarotation, stellt also die α -Form dar. Die Mutarotation verläuft allerdings wesentlich schneller als bei der Glucose. Anfangsdrehung u. Gleichgewichtsdrehung liegen sehr nahe bei den entsprechenden Werten der n. Glucose. Die Verb. reduziert kräftig FEHLINGSche Lsg. in der Wärme u. ammoniakal. Silberlag., rötet aber nicht fuchsin-schweifige Säure, zeigt also gar keine Neigung, leicht in die Aldehydform überzugehen. In Anbetracht der großen Ähnlichkeit dieser Verb. mit der Glucopyranose ist die Frage erneut aufzuwerfen, ob in den wss. Gleichgew.-Lsgg. der Glucose neben den α - u. β -Formen des pyridinen Typus auch die α - u. β -Formen der Glucofuranose vorhanden sind. — Es ist anzunehmen, daß außer Na-Methylat auch andere Alkoholate u. Phenolate in analoger Weise an die 5,6-Anhydromonoacetonglucose addiert werden, womit gleichzeitig ein neuer Weg zur Synthese von Disacchariden gewiesen ist, die abweichend von den natürlich vorkommenden einen oder auch zwei furoidgebaute Zuckerkomplexe enthalten. — Auch H_2S , $NaHSO_3$, Phosphate usw. werden von der 5,6-Anhydromonoacetonglucose addiert. — Die Anwendbarkeit des ZEMPLENSchen Verf. auf die Verseifung anderer Toluolsulfoderiv. der Zucker ist recht beschränkt. Die Abspaltung der Toluolsulfogruppe scheint nur dann zu gelingen, wenn sie sehr locker gebunden ist u. infolgedessen eine ausgeprägte Neigung zur Bildg. von Anhydroverb. gegeben ist wie bei der 6-p-Toluolsulfo- u. 5,6-Di-p-toluolsulfomonoacetonglucose. 3-p-Toluolsulfodiacetonglucose, 6-p-Toluolsulfoisodiacetonglucose, 3,5,6-Tri-p-toluolsulfomonoacetonglucose u. 5-p-Toluolsulfomonoacetone-3,6-anhydroglucose werden nicht angegriffen.



Versuche. 5,6-Anhydromonoacetonglucose, $C_9H_{14}O_5$ (H), aus 6-p-Toluolsulfomonoacetonglucose in der 2,5-fachen Menge abs. Chlf. mit 1 Atom Na in 15 ccm abs. CH_3OH unter Schütteln 10 Min. bei -10 bis -15° . Aus Bzl. Nadeln vom F. $133,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -26,5^\circ$ (W.; c = 4,0). Ausbeute 80% der Theorie. Unl. in Bzn. u. PAe., ll. in W. sonst mehr oder weniger gut l. — In analoger Weise läßt sich 5-p-Toluolsulfomonoacetone-3,6-anhydroglucose aus Di-p-toluolsulfomonoacetonglucose darstellen. — Die Hydrolyse der 5,6-Anhydromonoacetonglucose mit n- H_2SO_4 bei 37° ist nach 70 Stdn. beendet. Endprod.: Glucose, isoliert als Phenylsazon. Mit 80% Essigsäure bei 37° kommt die Rk. nach 193 Stdn. prakt. zum Stillstand, ohne daß das gesamte Ausgangsmaterial aufgespalten wird. — Die Hydrolyse mit der 10-fachen Menge n. NaOH ist bei 100° bereits nach 30 Minuten beendet. Die neutralisierte u. eingedampfte Lsg. liefert bei Extraktion mit Essigester ca. 50% Monoacetonglucose. Der in Essigester ll. Anteil liefert bei der Acetylierung in Pyridin Triacetylmonoacetone-d-ideose, $C_{15}H_{22}O_9$, Sirup vom Kp._{0,05} $130-135^\circ$ unl. in W., sonst durchweg ll. $[\alpha]_D^{20} = +58,3^\circ$ (Chlf.; c = 2,144) (das Präparat ist noch nicht ganz einheitlich). Die 2. Fraktion zeigt Kp._{0,05} $205-210^\circ$.

Spröde glasige M., $[\alpha]_D^{20} = +8,9^\circ$ (Chlf.; $c = 2,02$), unl. in W., sonst ll. Es ist vermutlich das Acetat eines diacetonierten Dihexosäthers, bzw. ein Gemisch von Isomeren desselben, vielleicht auch das acetylierte Dimere der 5,6-Anhydromonoacetonglucose. — *Trimethylmonoaceton-d-idose*, $C_{12}H_{22}O_8$, aus der in Essigester ll. Fraktion von der alk. Hydrolyse der 5,6-Anhydromonoacetonglucose durch 3-malige Methylierung mit CH_3J u. Ag_2O u. Trennung von dem dimolekularen Kondensationsprod. durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum. Leicht bewegliches Öl vom $Kp_{0,07} 92-93^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +66,2^\circ$ (CH_3OH ; $c = 3,960$). Die 2. Fraktion zeigt $Kp_{0,01} 186^\circ$. Zähler Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -24,1^\circ$ (CH_3OH ; $c = 2,196$). — Die Hydrolyse der Triacetylmonoaceton-d-idose zur Monoaceton-d-idose mit alkoh. wss. n. NaOH ist bei 100° in einer halben Stde. beendet. Aus der Drehung der neutralisierten Lsg. berechnet sich für die noch unreine *Monoaceton-d-idose* (IV), $[\alpha]_D^{20} = +22,8^\circ$ ($c = 1,53$). Die Lsg. wurde ohne Isolierung dieser Verb. mit $1/10$ -n. H_2SO_4 bei 100° in einer Stde. zur *d-Idose* gespalten. Aus der Drehung dieser Lsg. ergibt sich $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$ ($c = 6,2$). *Phenylsazon der d-Idose*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$, feine citronengelbe, zu Flocken zusammengeballte Nadelchen vom F. 168° . — *5-Methyläther der Monoacetonglucose*, $C_{10}H_{18}O_6$ (V), aus 5,6-Anhydromonoacetonglucose mit 2 Atomen Na in absol. CH_3OH 2 Tage bei Zimmertemp. Sirup vom $Kp_{0,1} 140-150^\circ$ (Bad), der beim Anreiben mit Ä. krystallisiert. Aus Ä.-PAe. feine lange Nadeln vom F. 71 bis 72° , $[\alpha]_D^{20} = -6,42^\circ$ (Chlf.; $c = 3,112$). Daraus der *Trimethyläther der Monoacetonglucose*, $Kp_{0,05} 96^\circ$, $Kp_{12} 138-140^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -27,1^\circ$ (CH_3OH ; $c = 3,434$). *2,3,5,6-Tetramethylglucofuranose*, $Kp_{0,03} 120^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -7,28^\circ$ (W.; $c = 2,334$). — *5-Methyläther der α -Glucofuranose*, $C_7H_{14}O_6$ (VI), aus der Monoacetonverb. mit 50%ig. Essigsäure 2 Stdn. bei 100° . Aus abs. A. Nadeln vom F. $143-144^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +101,2^\circ \rightarrow +59,92^\circ$ W.; Endwert nach 3 Stdn.) Ist ll. in W., CH_3OH , Ä., unl. in Essigester, Bzl., Bzn., PAe. Sein Red.-Vermögen beträgt ca. 80% desjenigen der Glucose. *Phenylsazon*, $C_{18}H_{21}O_4N_4$, aus A., F. 180° (Zers.). Zeigt in Pyridin ansteigende Mutarotation. Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = -101,9^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2435—44. 18/9. Berlin, Univ.)

OHLE.

Burckhardt Helferich und Richard Gootz, *Über Fluorderivate von Kohlehydraten*. Die größere Beständigkeit der Fluorverb. gegenüber derjenigen der Cl- u. Br-Deriv. veranlaßt Vff. dieses Prinzip auch beim Studium der β -Acetohalogenzucker zu benutzen. In der Tat läßt sich β -Acetofluorglucose durch Umsetzung von α -Acetobromglucose mit AgF in einem geeigneten Lösungsm., am besten Acetonitril, ohne Schwierigkeit darstellen. Die so erhaltene Verb. ist wesentlich beständiger als die von SCHLUBACH gewonnene β -Acetochlorglucose, aber es ist trotzdem nicht möglich, sie als Ausgangsmaterial zur Darst. von Glucosiden zu benutzen. Bei der Verseifung mit NH_3 oder $NaOCH_3$ konnte auch das freie β -Glucosylfluorid, jedoch nur als Sirup, gewonnen werden. Auch dieses ließ sich bisher zur Darst. von α -Glucosiden verwerten. — Ferner wurde durch Verseifung der von BRAUNS (C. 1923. III. 27) beschriebenen α -Acetofluorlactose das α -Lactosylfluorid dargestellt, das sich durch große Beständigkeit auszeichnet u. als brauchbares Ausgangsmaterial für weitere Unters. dienen kann.

Versuche. β -Acetofluorglucose, $C_{14}H_{19}O_9F$, aus Acetobromglucose mit AgF in der 3-fachen Menge Acetonitril 30 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt. Aus Ä. mit PAe., dann aus absol. Ä. oder Bzl. Krystalle vom F. 98° , $[\alpha]_D^{18} = +21,9^\circ$ (Chlf.); ll. in Aceton, Chlf., weniger in Bzl., Ä., A., swl. in W. u. PAe. Mit sd. W. erfolgt Zers. unter Abspaltung von HF. Die feste Substanz ist im Exsiccator monatelang unzers. haltbar. In Lsg. findet allmählich Umlagerung in die α -Form statt. — α -Lactosylfluorid, $C_{12}H_{21}O_{10}F$, aus Heptacetylfluorlactose mit $NaOCH_3$ in CH_3OH bei Zimmertemp. Das Rk.-Prod. scheidet sich zum großen Teil dabei in amorpher Form ab. Der Rest wird mit Ä. ausgefällt. Aus der 3-fachen Menge W. von 60° mit der 12-fachen Menge CH_3OH auf Impfen u. Reiben Krystalle, die bei $180-195^\circ$ verkohlen, ohne zu schm., $[\alpha]_D^{15} = +83,2^\circ$ (W.). In wss. Lsg. findet bei Zimmertemp. in 4 Tagen noch keine merkliche Zers. statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2505—07. 9/10. Greifswald, Univ.)

OHLE.

B. Helferich und E. Himmen, *Über neue Dicarbonsylzucker*. (Vgl. C. 1928. II. 2127.) Das nach einem verbesserten Darst.-Verf. gewonnene β -Methyl-d-glucoseinid (I) lieferte bei der Verseifung mit Säuren einen neuen Zucker der als eine *Methylketoaldopentose* aufzufassen ist u. als *Isorhamnonose* (IV) bezeichnet wird. Die bei der Hydrolyse als Zwischenstufen anzunehmenden Verb. II u. III dürften nicht existenzfähig sein. Der Zucker zeigt Mutarotation, was auf das Vorhandensein von Lactolringen hindeutet, die hier nur furoiden Bau besitzen können. Von Hefe wird der Zucker weder

halten wurde. Der aus dem letztgenannten Glucosid hervorgehende *Glucoseditrimethyläther* ist nicht zur Osazonbildung befähigt u. liefert ein γ -Methylglucosid, was vielleicht für das Vorliegen des 2,6-Dimethyläthers spricht. Diese methylierte Tetraamylose läßt sich nun auf dem Umweg über die Chlorierung mit SOCl_2 u. nachfolgende Umsetzung mit NaOCH_3 in eine *Hendekamethyltetraamylose* überführen, die bei der Hydrolyse Trimethylmethylglucosid u. Dimethylmethylglucosid im molekularem Verhältnis 3:1 liefert. Für 3 der in der Tetraamylose enthaltenen Glucosanreste kommen also nur die Konst. I oder II in Frage. Über den Bau des 4. Glucosanrestes können noch keine Aussagen gemacht werden. — *Dekamethyl- α -tetraamylose*, wachsartige M., $[\alpha]_D = +151,5^{\circ}$ (Chl.). — *Hendekamethyltetraamylose*, amorphe M. 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid, Nadeln vom F. 57° . Daraus 2,3,6-Trimethylglucose, F. $110-112^{\circ}$. — *Dimethylmethylglucosid*, Sirup, $n_D = 1,4738$, im Hochvakuum destillierbar. Daraus *Dimethylglucose*, $[\alpha]_D = +57,8^{\circ}$ (Aceton), liefert kein Osazon, gibt ein linksdrehendes γ -Methylglucosid. Beim Vers., das Prod. mit Aceton zu kondensieren, wurde keine definierte Verb. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2372—78. 18/9. St. Andrews; Berlin, Univ.) OHLE.

J. R. Katz und P. J. P. Samwel, *Zur Untersuchung von Form und Größe der Moleküle bei hochmolekularen Substanzen durch Ausbreiten zu monomolekular dicken Schichten auf einer Wasseroberfläche. II. Vergleich von Polysacchariden mit „abgebauten“ Polysacchariden.* (I. vgl. C. 1929. II. 2176.) Die Spreitung von Cellulosederivv. auf einer Wasseroberfläche hat gezeigt, daß die Cellulose lange kettenförmige Moleküle besitzt. Es wird nunmehr mitgeteilt, daß auch die „abgebauten“ Polysaccharide (Hexaacetylbiosan nach HESZ, Tetramethylbiosan, nach PRINGSHEIM abgebautes Inulinacetat sowie Triacetat des von PRINGSHEIM mittels Benzolsulfosäure erhaltenen, ein $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ entsprechenden Celluloseabbauprod.) dieselbe Oberfläche, Dicke u. sogar (beim Inulinacetat) Kompressibilitätskurve besitzen wie die „echten“ Cellulosederivv. Dieses überraschende Ergebnis bewoist entweder, daß das Cellulosemolekül durch Nebenvalenzen zusammengehalten wird oder — falls man am Vorliegen von Hauptvalenzen festhält — daß die Kryoskop. Bestst. an den „abgebauten“ Präparaten unrichtig sind oder nichts beweisen. (LIEBIGS Ann. 474. 296—300. 26/9.) BERGMANN.

Kurt Hess und Karl Trogus, *Über reversible und irreversible Gitteränderungen von Triacetylcellulose. Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten.* III. (II. vgl. TROGUS u. HESS, C. 1929. II. 1912.) Es wird gezeigt, daß sich das Gitter faseriger Triacetylcellulose (Triacetylcellulose I) beim Quellen in organ. Fl. (Cyclohexan, CH_3OH , Bzl., Pyridin, $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$) senkrecht zur Faserrichtung nach Maßgabe des aufgenommenen Quellungsmittels stark aufweitet. Diese Gitteränderung wird bei Verdrängung des Quellungsmittels vollständig reversibel. Beim Übergang zur unbegrenzten Quellung verschwindet das Gitter. Ist Lsg. eingetroten, so bildet sich beim Ausfällen das alte Gitter nicht mehr zurück. Statt dessen tritt ein neues Gitter auf, das mit dem der grob kristallinen Triacetylcellulose (Triacetylcellulose II) ident. ist. Dieses Gitter ist nicht mehr in der angegebenen Weise gegen organ. Fl. empfindlich. — Die Beobachtungen gestatten nähere Aussagen über den Mechanismus der *Quellung* u. *Auflösung* von Triacetylcellulose in organ. Lösungsm. Da beobachtet wurde, daß schon im Faserverband — also bevor noch eine micellare Verteilung in Frage kommt — durch organ. Fl. eine Aufweitung des micellaren Gitters erfolgt, die mit der lösenden Kraft der Fl. parallel geht, ist hier die Quellung nicht allein durch eine Imbibition des Mediums in die intermicellaren Räume der Faser bedingt, sondern durch die Auseinanderdrängung der in den Gitterpunkten des Micells vereinigten Molekülmassen. Für den Lösungsvorgang ist anzunehmen, daß er darin besteht, daß durch das Eindringen des Lösungsm. die Gitterpunkte so weit auseinandergedrängt werden, daß das Gitter seinen Zusammenhang verliert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 5. 161—76. Sept. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) LESZYNSKI.

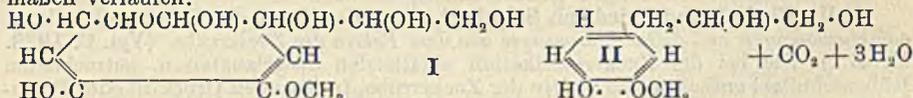
Th. Lieser, *Die Konstitution des Cellulosexanthogenates.* (Vgl. C. 1929. II. 1788.) Durch wiederholtes Behandeln von faserförmigem, rohem Cellulosexanthogenat mit absolut reinem Methylalkohol erhält man reines Na-Cellulosedithiocarbonat in der Faserform der ursprünglichen Cellulose u. von sehr schwach grünelber Farbe. Es ist länger haltbar als das Rohprod., allerdings erleidet die Cellulose dabei eine Umlagerung in die alkalil. Form der Cellulose A, was auch bei Aufbewahren in absolut trockenem Zustand eintritt. Ersetzt man Na durch andere Metalle, so tritt diese Veränderung nicht auf. Hier ist erstmalig der Übergang gewachsener Cellulose in ein kaum reduzierendes Spaltstück unter dem Einfluß von Alkali. — Die Analyse zeigt einen Geh. von Na = 7—7,5%, gegenüber ber. 5,45%. Ob dieses Plus adsorptiv

festgehalten oder als Rest einer Addition von NaOH an das Xanthogenat gedoutet werden muß, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Zahlreiche Analysen haben ferner gezeigt, daß nicht, wie CROSS u. BEVAN angenommen, ein CS_2 mit einem $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, sondern $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ reagieren wie eine Einheit mit einer Hydroxylgruppe. Durch Behandeln mit J erhält man schnell u. quantitativ ein Disulfid. — Läßt man auf das reine, absolut trockene Cellulosexanthogenat neutrale Metallsalzlsg. einwirken, so bildet sich in wenigen Min. das entsprechende Metallellulosexanthogenat. Sie haben schwach gelbe Farbe, die Faserstruktur bleibt erhalten. Bei Einw. eines Ferrisalzes tritt nur sehr wenig Fe in das Xanthogenat, vielmehr tritt Oxydation ein u. es entsteht ein Disulfid. — Hg verhält sich auch anders als die übrigen Schwermetalle; bei Einw. von HgCl_2 -Lsg. auf das reine Xanthogenat werden 2 Na-Atome ersetzt unter Zutritt zweier Xanthogenatreste, gleichzeitig werden noch mindestens 2 HgCl_2 addiert, es entsteht ein gelbliches, faserförmiges Prod., das sich an der Luft schnell dunkel färbt. (Cellulosechemie 10. 156—63. Beilage zu Papierfabrikant 27. 6/10. Königsberg, Univ.) CH. SCHMIDT.

O. Faust, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Viscoselösungen*. Untersucht wurde die Einw. von Essigsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Schwefelsäure mit einem Zusatz von 5% naphthalinsulfonsaurem Na, das mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. des Salzes kondensiert war, auf eine Viscoselsg. mit 5% Cellulose- u. 5% NaOH-Geh. Zwischen der Zers.-Geschwindigkeit einer Viscose aus ungeriffelter Alkalicellulose u. einer aus gereifter Alkalicellulose besteht kein merklicher Unterschied. Bei der höheren Viscosität nicht gereifter Alkalicellulose hätte infolge der verlangsamt Diffusion der Säure die Zers.-Geschwindigkeit eine andere sein können als bei der gereiften, aber dieser Faktor wurde durch die starke Verdünnung u. kräftiges Schütteln weitgehend ausgeschaltet. Auf Grund der Formel von CROSS u. BEVAN $\text{NaS}\cdot\text{CS}\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)\text{Na}$ besitzt die untersuchte Viscose einen Xanthogenatgeh. von 8,54%. Die Xanthogenatabnahme wird in 2 Tabellen für gereifte u. ungeriffte Viscose wiedergegeben. Die größte Geschwindigkeit der Zers. herrscht ganz zu Beginn des Säurezusatzes, sie ist bei den starken Mineralsäuren etwas größer als bei den schwachen. Dieser Unterschied flacht aber allmählich ab. Der Zusatz des Kondensationsprod. der Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd zur Schwefelsäure verursacht eine geringe Verzögerung der Wrkg. — Läßt man auf gereifte oder ungeriffte Alkalicellulose größere Mengen CS_2 einwirken, so erhält man ein an CS_2 reicheres Xanthogenat. Der Verbrauch an CS_2 ist in 2 Kurven wiedergegeben. Ein Maximum liegt anscheinend bei 1,7—1,8 Mol. CS_2 auf eine $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)$ -Gruppe. Auch bei einem Prod., dessen Xanthogenatgeh. 12,8% betrug, ist die Zers.-Geschwindigkeit in den ersten Sekunden besonders groß. Die Wrkgg. der Oxalsäure, der Salzsäure, der Schwefelsäure mit u. ohne Zusatz sind meist sehr verschieden voneinander u. wesentlich stärker als die der Essigsäure. — Zur Ausführung der Best. werden 25 ccm der auf das 10-fache mit W. verd. Viscoselsg. in einem mit 2 l W. beschickten 2-l-Kolben mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt u. der Kolben durch einen mit einem kleinen Tropftrichter versehenen Stopfen verschlossen. Die Temp. muß streng konstant gehalten werden. Man gibt 6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure in den Kolben, indem man durch Blasen einen kleinen Überdruck in dem Tropftrichter erzeugt. Das Zulassen der Säure muß immer möglichst dieselbe Zeit dauern u. auch möglichst schnell vor sich gehen. Alle Manipulationen sind mit der Stoppuhr zu üben. Nach dem Zulassen oder auch schon während dessen (aber bei allen Verss. gleichmäßig) wird kräftig umgeschüttelt, dann ein Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. ebenso wie die Säure zugefügt u. der J-Rest titriert. Die Zeit zwischen der Entfärbung des Phenolphthaleins u. dem Zufügen des J ist die wirksam gewesene Zersetzungszeit. Die kürzeste eingehaltene war 2 Sek. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2567—73. 9/10. Mannheim-Waldhof, Zellstoff-Fabrik.) CH. SCHMIDT.

Peter Klason, *Beiträge zur Konstitution des Fichtenholzlignins*. IX. Mitt.: *Bemerkungen zu Freudenberg's Mitt. 11 über Lignin und Cellulose*. (VIII. vgl. C. 1929. I. 1924. Vgl. FREUDENBERG u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 1654.) Unter der Voraussetzung, daß das Lignin wenigstens zwei, in ihren Eigg. wesentlich verschiedene Substanzen enthält, kommt Vf. unter der Annahme, daß die Glieder der Kette Aldehyde seien, wie sie es zweifellos in den Lignosulfonsäuren sind, u. jedes Glied aus 2 Coniferylaldehyd u. 1 W. besteht, $12\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{120}\text{H}_{132}\text{O}_{42}$, zu derselben Zahl wie FREUDENBERG, wobei er seine Formel für die bessere hält. — Da nun in der α -Lignosulfonsäure, die etwa 70% vom Lignin ausmacht, das Lignin unzweifelhaft ein Aldehyd ist, scheint es, als ob beim Sulfitkochen der A.-Komplex im Lignin des

Holzes in einen Aldehydkomplex der Hydrosulfonsäure übergeht. — Im Anschluß an die Beobachtung, daß sich im Lignin wohl ein aliph. OH methylieren läßt, aber kein Phenol-OH, berichtet Vf. von einer früheren Beobachtung, daß sich nämlich Vanillin nicht mit Dimethylsulfat methylieren läßt. Auch die Wiederholung des Vers. mit trockenem Vanillin-Na u. Dimethylsulfat in trockenem Ä. zeigte wohl das sichtbare Zustandekommen einer Rk., aber nach Zugabe von W. erhielt man die gesamte Vanillinmenge zurück. So ergab Methylierung der α -Lignosulfonsäure verschiedene Resultate. FREUDENBERGS Schluß, daß freies Phenol-OH im Lignin nicht vorhanden sein kann, hält Vf. noch für verfrüht. Durch die Methylierung mit Alkali u. Methylbromid erkennt man, daß eins der 3 vorhandenen Phenol-OH methylierbar ist. Folglich ist der 3. Teil der Phenol-OH im Lignin in freier Form vorhanden. Dies kann auch bestätigt werden, wenn man Lignin mit überschüssigem KOH versetzt u. die Fl. auf einem Planfilter absaugt, dann verschwindet im Ablauf soviel KOH, daß sich daraus das Mol.-Gew. 524 ableiten läßt; ber. für trimeren Coniferylaldehyd 534. Auch die Lignosulfonsäure bildet bas. Salze, die Alkaliverb. des Lignins ist in W. fast unl. Entweder sind in der trimeren geschlossenen Kette des Lignins die 2 Phenol-OH indifferent, oder sie bilden eine offene Kette mit einem freien Phenol-OH u. einem freien Aldehydkomplex: HO·R·CH(OH)·O·R·CH(OH)·O·R·CHO. — Für das Naphthylaminsalz der α -Lignosulfonsäure stellt Vf. die Formel auf: $(3C_{10}H_{10}O_3 + 2H_2O) + H_2SO_4 + C_{10}H_9N - H_2O$. — Durch abwechselndes Extrahieren mit h. W. u. Ä. erhielt Vf. mit FAGERLIND (Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker Nr. 2) in Ausbeute von 1–2% vom Holz eine Substanz: $2C_{10}H_{10}O_3 + 2H_2O$ (getrocknet über P_2O_5), Mol.-Gew. in Eisessig 362, ber. 392, kuppelt mit Naphthylamin. — Doppelte, für SO_2 additionsfähige Bindungen entstehen wohl erst beim Kochen durch Verlust des aliph. W. — Ca-Salz der Lignosulfonsäure hatte nach kräftigem Kochen u. Trocknen über P_2O_5 die Zus. $C_{20}H_{21}O_2SCa_{0.5}$. — Im Anschluß an frühere Arbeiten des Vf. u. die Resultate FREUDENBERGS soll Bldg. des Coniferylalkohols folgendermaßen verlaufen:



Der Coniferylalkohol ist nach früheren Darlegungen autoxydabel zu Coniferylaldehyd, der sich zu ligninähnlichen Körpern polymerisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2523–26. 9/10.)

CH. SCHMIDT.

Hermann Friese, Zur Kenntnis des Lignins. I. Mitt. Acetylierung und Darstellung wasserlöslicher Abbauprodukte. Kiefern- u. auch Fichtenholzmehl läßt sich durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 in verschiedenen Konz., wenn die Temp. niedrig gehalten wird, in einen chloroformlöslichen, methoxylfreien, wasserunl. u. einen stark methoxylhaltigen, wasserlöslichen unverzuckerbaren Bestandteil zerlegen. Diese, vorläufig als „Ligninacetate“ bezeichneten Verb. sind nicht einheitlich u. lassen sich nach dem Verseifen in einen in Methylalkohol u. W. sehr ll. u. einen nur in W. l. Anteil zerlegen. Der Methoxylgeh. schwankt stark. Beide Präparate l. in NH_3 , Alkali u. Soda. Starke HCl wirkt besonders in der Wärme verharzend, Rk. gegen Lackmus schwach sauer. Mit Pyridin u. Essigsäure lassen sich 26–36% Essigsäure einführen, beide Acetate ll. in W., schwer bzw. unl. in Aceton. Nur Acetat von I l. in Chlf., Eisessig u. Pyridin. Wird das Acetat von I durch Dimethylsulfat u. Alkali methyliert, so ist die Isolierung des gebildeten Prod. sehr schwierig, weil es nur in W. u. Methanol l., nicht l. in Chlf. u. Ä. II braunes Pulver u. nicht hygroskop., I selbst u. sein Verseifungsprod. stark hygroskop. Mol.-Gew. von II = 600, Mol.-Gew. I = 172. II: 51% C, I: 38% C, während für Lignin gewöhnlich 38% angenommen werden. — Vf. kommt auf Grund seiner Vers. zu der Annahme einer chem. Bindung des Lignins innerhalb des Zellverbandes. — Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Eisessiggemisch bei Ggw. von $ZnCl_2$ lieferte keine beträchtliche Menge löslicher Prodd.

Versuche. 95 g feingesiebtes Fichtenholzmehl werden unter Kühlung in ein Gemisch von 375 ccm Eisessig, 425 ccm Essigsäureanhydrid u. 70 ccm H_2SO_4 eingetragen, 5 Tage bei 32–33° belassen, zentrifugiert u. die Lsg. in 5 l W. gegossen. Nach dem Ausschütteln mit 5–6 l Chlf. wird mit der genau berechneten Menge $BaCO_3$ neutralisiert u. im Vakuum bis auf 250 ccm eingedunstet. Dazu wird die 3–4fache Menge Ä. gegeben, vom ausgefallenen (14,7 g) abfiltriert u. die Mutterlauge zur Trockne

eingedunstet, wobei 6 g methoxylfreie Substanz zurückbleiben, die durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin spielend in Chlf. I. werden. Das mit A. gefällte Prod. läßt sich durch Lösen in W. u. Zugabe von Aceton in Fraktionen von verschiedenem Methoxyl- u. Essigsäuregeh. zerlegen. Es ist jedoch am besten, zuerst mit $\frac{1}{3}$ -n. Ba(OH)₂-Lsg. oder 8—10-n. methylalkoh. NH₃ zu verseifen. Man erhält so 13,2 g. II. in W., die zweimal mit 500 ccm u. zweimal mit 250 ccm Methylalkohol h. extrahiert wurde. Nach dieser Behandlung war nichts mehr in Lsg. zu bringen. Die methylalkohol. Auszüge lieferten nach dem Eindunsten insgesamt 7,5 g. Das Gewicht des in Methylalkohol unl. betrug 5,6 g. Gärvrgk. bei beiden Präparaten nicht zu bemerken. Das Red.-Vermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg. nach ALLIHN entsprach bei I etwa 1% von dem der Glucose, bei II etwa 4,2%. Beide gaben bei der Dest. mit 12%ig. HCl nach TOLLENS mit Anilinacetat schwache Rotfärbung. — Einw. von methylalkohol. HCl ergab kein einheitliches Prod., z. T. hatte kaum Methoxylaufnahme stattgefunden. — Zur Verseifung von I wurden nach ZEMPLEN 5,5 g Acetat in der gerade zur Lsg. ausreichenden Menge Methylalkohol (oder Chlf.) gel., unter Eiskühlung mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Na-Methylatlsg. versetzt, 2 Stdn. bei 0° belassen u. nach Zugabe von einigen Eisstückchen mit genau der entsprechenden Menge $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄, die man vorher gegen die Methylatlsg. eingestellt hat, versetzt; im Vakuum eingedunstet u. das Verseifungsprod. durch Lösen in Methylalkohol gereinigt. 4 g braunes Prod., nicht einheitlich. Verbrennung deutet auf II. — Der nach dem Eindunsten des Chlf.-Extraktes verbleibende Rückstand war in einigen Tagen durchkrystallisiert u. hinterließ nach dem Verreiben mit 700 ccm Ä. 12 g kryst. Substanz, die sich nach dem Umkrystallisieren aus 75%ig. A. als Cellobioseacetat (F. 222°) erwies. — Aus der Ä.-Lsg. fiel beim Eindunsten 1 g dunkles verharztes Prod. Der Rückstand krystallisierte z. T. u. wog 73,2 g. Essigsäuregeh. 75,98%. Mit $\frac{1}{2}$ -n. Na-Methylatlsg. verseift, blieb ein Kohlenhydrat als heller, in Methylalkohol l. Sirup. C = 40,74%, H = 6,34%. Ausbeute 34,2 g. Vergoren wurden 20,2 g. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2538—50. 9/10. Berlin, Univ.)

CH. SCHMIDT.

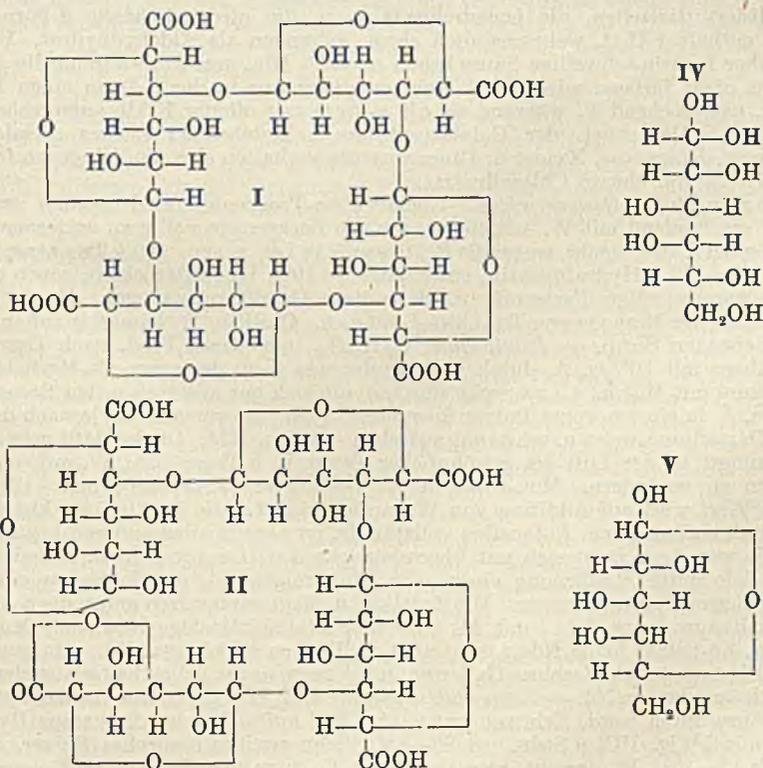
Felix Ehrlich und Friedrich Schubert, Über die Chemie der Pektinstoffe: Tetragalakturonsäuren und d-Galakturonsäure aus dem Pektin der Zuckerrübe. (Vgl. C. 1929. II. 415.) Die bei der Zuckerfabrikation abfallenden ausgelaugten u. getrockneten Rübenschnitzel enthalten das *Pektin* der Zuckerrübe, früher auch Urpektin oder Protopektin genannt, in einer Form, die in k. W. unl. ist. In h. W. geht das Pektin in Lsg., erleidet aber darin offenbar schon eine chem. Veränderung. Das beim Eindampfen dieser Lsgg. als amorphe, blättrige, gelatineähnliche M. zurückbleibende *Hydratopektin* läßt sich durch Behandlung mit 70%ig. A. in 2 Substanzen trennen: Ein darin lösliches links drehendes *Araban*, das bei der Hydrolyse mit verd. Säuren ca. 90% *l-Arabinose* liefert, u. das darin unl., rechts drehende *Ca-Mg-Salz der Pektinsäure*. Im genuinen Pektin liegt eine lockere chem. Verb. dieser beiden Komponenten vor, da sich aus den Rübenschnitzeln mit 70%ig. A. das Araban nicht extrahieren läßt. Der Arabangeh. des Hydratopektins der Zuckerrübe sowie entsprechender Präparate aus Früchten beträgt fast allgemein 20—30%. — Die aus ihrem Salz durch Fällung der wss. Lsg. mit HCl u. A. in Freiheit gesetzte Pektinsäure gibt unl., gelartige Schwermetallsalze, ist aber durch Erdalkalisalze nicht fällbar. Sie ist aufgebaut aus 4 Moll. *Galakturonsäure*, 1 Mol. *Arabinose*, 1 Mol. *Galaktose*, 2 Moll. *Essigsäure* u. 2 Moll. *Methylalkohol*, die durch Austritt von 9 Moll. H₂O zusammengeschlossen sind u. für die wasserfreie *Pektinsäure* die Bruttoformel C₁₁H₆₀O₃₆ ergeben. Infolge ihres kolloiden Charakters kann die Säure in verschiedenen Hydratformen auftreten, die sich durch eine verschieden große spezif. Drehung unterscheiden. Der Methylalkohol ist esterartig gebunden u. durch Verseifung mit k. Laugen abspaltbar. Über die Haftstellen der Acetylgruppen sowie der beiden Zuckerkomponenten läßt sich zurzeit noch nichts aussagen.

Durch vorsichtige Hydrolyse der Pektinsäure mit 2—5%ig. HCl bei 100° läßt sich das aus 4 Galakturonsäureresten aufgebaute Kernstück herauspräparieren. Neben einer in HCl u. A. unl., in W. wl. *Tetragalakturonsäure* a entsteht dabei auch eine in W. u. HCl ll., mit A. fällbare *Tetragalakturonsäure* b, die mit der a-Säure isomer ist. Die *Tetrasäure* a ist in $\frac{1}{50}$ -n. wss. Lsg. zu 10% dissoziiert, ihr Na-Salz dagegen zu 72,2%, was früher ein zu niedriges Mol.-Gew. vorgetauscht hat. Die nunmehr mit der freien Säure vorgenommenen Mol.-Gew.-Bestst. haben ein mit der angenommenen Formulierung übereinstimmendes Ergebnis geliefert. Die Säure zerfällt durch 8—10-std. Erhitzen mit 12%ig. HCl quantitativ im Sinne der Gleichung: C₂₀H₂₈O₁₆(CO₂H)₄ =

4 C₅H₄O₂ (Furfurol) + 4 CO₂ + 8 H₂O. Durch 3tägiges Erhitzen in 5%ig. HCl mit Br liefert sie bis zu 60,5% Schleimsäure.

Die *Tetrasäure b* ist ein Umwandlungsprod. der Tetrasäure a u. bildet sich auch aus dieser beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, sogar schon beim Erhitzen mit W., besonders unter Druck. Ihre 1/50-n. Lsg. in W. zeigt ebenso wie die der a-Säure p_H = 2,8. Im Gegensatz zur a-Säure reduziert sie deutlich FEHLINGSche Lsg., was auf das Vorhandensein einer freien Aldehydgruppe hinweist, u. enthält nur 3 freie COOH-Gruppen, während die 4. in Form einer Lactongruppe vorliegt. Ihre sonstiges chem. Verh. deckt sich mit dem der a-Säure.

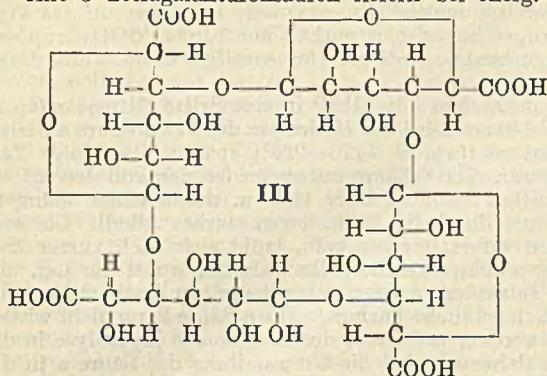
Die Tetrasäure a geht beim Behandeln mit Alkali in eine dritte *Tetragalakturonsäure c* über, die auch an Stelle der Säure a bei der Hydrolyse der Pektinsäure auftritt, wenn man hochdrehende Pektinsäure ([α]_D = +170—220°) spaltet, die einige Zeit mit k. HCl vorbehandelt worden war. Die c-Säure unterscheidet sich von den beiden andern durch die schleimig-gallertige Struktur ihrer Gele u. durch einen Mehrgeh. von 1 H₂O, speziell von der a-Säure durch ihr Verh. gegen starkes Alkali. Die wss. Lsg. der a-Säure färbt sich damit sofort intensiv gelb, trübt sich nach kurzer Zeit plötzlich u. scheidet das in Laugen schwerlösliche Alkalisalz ab, wobei die Lsg. allmählich ganz farblos wird. Die Tetrasäure c zeigt unter denselben Bedingungen nur eine schnell vorübergehende schwach gelbliche Färbung. Die c-Säure kann nicht wieder in die a-Säure zurückverwandelt werden, wohl aber durch schwache Hydrolyse in die b-Säure übergehen. Vf. nehmen daher an, daß die Umwandlung der Säure a in die Säure c in der Öffnung eines Lactolringes durch Addition von H₂O besteht. Diese eigenartige Auffassung: Sprengung einer Acetalgruppe durch Alkali, wird weiterhin dadurch gestützt, daß alle 3 Tetragalakturonsäuren trotz ihrer glucosidartigen Verknüpfung der 4 Galakturonsäurereste schon durch 7-std. Erhitzen mit 2%ig. NaOH bei 100° vollkommen zerstört werden, wobei unter tiefer Braunfärbung Substanzen entstehen, die auch nach dem Erhitzen mit Säuren FEHLINGSche Lsg. nicht mehr reduzieren u. nur noch eine minimale Rechtsdrehung zeigen. Es scheint also, als ob



infolge der Anhäufung der elektronegativen Carboxylgruppen die glucosid. Sauerstoffbrücken stark gelockert sind.

Auf Grund dieser Umwandlungen erteilen Vff. den 3 Tetragalakturonsäuren a, b u. c die Konst.-Formeln I, II u. III.

Alle 3 Tetragalakturonsäuren liefern bei energ. Hydrolyse am besten mit 1%
 H_2SO_4 , 10–20 Min. im Auto-



klaven auf etwa 4–5 at er-
 hitzt, *d*-Galakturonsäure in
 einer Ausbeute von ca. 35%
 der Theorie, ident. mit der
 von OHLE u. BEHREND
 (C. 1926. I. 2187) aus *d*-Galak-
 tose dargestellten Säure.
 Die kristallisierte *d*-Galak-
 turonsäure verhält sich in
 vieler Hinsicht der freien
d-Glukuronsäure sehr ähnlich.
 Sie gibt alle Rkk. auf Pentosen
 infolge Zerfalls in Furfural
 u. CO_2 , deren Messung auch
 zur quantitativen Best. ver-

wendet werden kann. Sie reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte nicht. 1 g Galakturonsäure in 1% O_2 ig. Lsg. reduziert bei 2 Min. langem Kochen 150,5 ccm FEHLINGSche Lsg. vollständig. Mit h. HNO_3 gibt sie 72% Schleimsäure, mit Br-W. in quantitativer Ausbeute. Auch mit Hypojodit ist sie titrierbar. Dissoziationskonstante = $3,04 \cdot 10^{-1}$. In $\frac{1}{20}$ -n. wss. Lsg. ist $p_{\text{H}} = 2,5$. Das dem Glucuron entsprechende Lacton, Galakturon, konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden.

d-Galakturonsäure zeigt Mutarotation u. zwar ließen sich beide möglichen Formen kristallisiert darstellen, die hochdrehende α - u. die niedrigdrehende β -Form. Die α -Form enthält 1 H_2O , wahrscheinlich chem. gebunden als Aldehydhydrat. Von ihr wird daher fuchsin-schweflige Säure schon nach $\frac{1}{2}$ Min. gerötet, während die β -Form zunächst nicht färbend wirkt. Vff. nehmen daher nur in der β -Form einen Lactoring an, entsprechend V, während sie die α -Form mit offener Kette entsprechend IV formulieren. Die genet. der Galakturonsäure nahestehenden Zucker *d*-Galaktose, *l*-Arabinose, Rhamnose, Xylose u. Glucuronsäure verhalten sich ähnlich gegen fuchsin-schweflige Säure, ebenso Chloralhydrat.

Versuche. *Hydratopektin*. Zuckerrüben-Trockenschnitzel werden erst bei 50–55° erschöpfend mit W. ausgelaugt, um die Zuckerreste völlig zu entfernen, dann 2 Stdn. mit W. ausgekocht, wobei die Pektinstoffe in Lsg. gehen. 500 g Trockenschnitzel liefern 137–142 g Hydratopektin, enthaltend 8–10% W. (lufttrocken), sowie geringe Mengen caramelartige Farbstoffe u. Saponine. Galakturonsäuregeh. 45–54%, ermittelt nach der Methode von TOLLENS-LEFÈVRE. Quillt in W. leimartig auf zu einem stark klebenden Sirup. — *Pektinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_{30}$, aus vorst. Prod. nach Extraktion des Arabans mit 70% O_2 ig. A. durch Fällung der wss. Lsg. des rohen Ca-Mg-Salzes der Pektinsäure mit HCl u. A.; amorphe Flocken, die sich gut absetzen u. bei Behandlung mit A. u. Ä. in ein amorphes Pulver übergehen. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ ist verschieden je nach der speziellen Darstellungsweise u. schwankt zwischen +125 u. 185°. Die bei 110° getrocknete Säure nimmt an der Luft bei gewöhnlicher Temp. in 5 Tagen 33% W. auf, ohne ihr Aussehen zu verändern. Mol.-Gew. bestimmt: 1321–1380; ber. 1128. Der erhöhte Wert wird auf Addition von W. zurückgeführt. Die Pektinsäure löst sich in k. W. nach anfänglichem Aufquellen vollständig, ist aber in allen anderen Lösungsmm. unl. Die wss. Lsg. färbt sich mit überschüssiger NaOH stark gelb u. scheidet nach einiger Zeit unter Entfärbung einen sehr feinkörnigen Nd. des Na-Salzes einer demethoxylierten Pektinsäure aus. Mit Erdalkali u. Magnesiumsalzen geben die wss. Lsgg. der Pektinsäure keine Ndd., mit Al- oder Zn-Sulfat feinflockige Ndd., mit Mn-, Fe-, Ni-, Hg-, Zn-Salzen keine Ndd., mit CuSO_4 hellblauen schleimigen Nd., mit neutralem u. bas. Pb-Acetat dicke farblose Gallerten, mit Uranylacetat hellgelbe Gelausscheidung, mit Gerbsäure keinen Nd. — *Tetragalakturonsäure a*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{24}$ (I), aus niedrigdrehender Pektinsäure durch 8-st. Erhitzen mit 2% O_2 ig. HCl auf 100° oder direkt aus Hydratopektin mit 5% O_2 ig. HCl 6 Stdn. bei 80–85°. Schneeweißes amorphes Pulver, das an der Luft 12–15% W. anzieht, aber bereits im Vakuum über H_2SO_4 bei Zimmertemp.

wieder abgibt. Löslichkeit in W. bei 20° 0,63%, bei 100° 3,15%; unl. in anderen Lösungsm. In ihrer Stärke entspricht sie der Milchsäure. In 0,02-n. Lsg. ist $p_H = 2,9$. Bei der Titration mit Alkali wird weniger Alkali verbraucht als ber., was Vff. auf den Geh. von geringen Mengen lacton- oder anhydridartigen Verb. zurückführen, da nach längerer Behandlung stimmende Werte erhalten werden. $[\alpha]_D^{20} = +277,7^{\circ}$ (W.; $c = 0,65$). Die schwach saure oder alkal. Lsg. zeigt fast die gleiche Drehung. Die Säure bildet leicht übersätt. Lsgg., die durch Mineralsäuren ausgeflockt werden. Der Ausflockungspunkt liegt etwa bei $p_H = 1,4$. Die Säure kann auch mit NaCl ausgesalzen werden. Von konz. HCl bei 0° wird die Säure nicht merklich angegriffen. Die wss. Lsg. der Säure gibt mit überschüssiger NaOH unter Gelbfärbung das in NaOH wl. Na-Salz der Tetrasäure *c*, mit Kalk oder Baryt-W. steife Gallerten der entsprechenden Salze, auch schon mit Ca-, Sr- u. Ba-Salzen entstehen gallertartige Ndd., während $MgSO_4$ nicht fällend wirkt. Mit Zn-, Al- u. Mn-Salzen weiße flockige Ndd. Als schleimig flockiges Gel fällt das gelbliche Fe-Salz, das grünliche Ni-Salz, das hellblaue Cu-Salz u. das farblose Sn-Salz. Mit neutralem u. bas. Pb-Acetat dicke durchsichtige Gallerten, mit Uranylacetat hellgelbe Schleimabscheidung, mit $HgCl_2$ u. Gerbsäure keinen Nd. 1 g Säure reduziert 5 cem FEHLINGSche Lsg. *Na-Salz*, $C_{21}H_{23}O_{21}Na \cdot H_2O$ weißes amorphes Pulver, ll. in k. W. mit neutraler Rk. $[\alpha]_D^{20} = +245,3^{\circ}$ (W.); $c = 1,867$. — *Tetragalakturonsäure c*, $C_{21}H_{32}O_{21} \cdot H_2O$ (III), durch Behandlung der Tetragalakturonsäure *a* mit Alkali bzw. mit NH_3 oder durch hydrolyt. Spaltung der hochdrehenden Pektinsäure mit 2%/ig. HCl bei 100°, amorphes weißes Pulver, $[\alpha]_D^{20} = +285,0^{\circ}$ ($1/10$ -n. NaOH; $c = 2,021$). Löslichkeit in W. bei 20° 0,35%, bei 100° 0,87%. Ausflockungspunkt bei $p_H = 2,3$. Gibt dieselben Fällungsrrk. wie die Säure *a*, jedoch haben die Ndd. eine mehr schleimige Konsistenz. Na-Salz ist ident. mit dem aus der Tetragalakturonsäure *a* erhaltenem Salz. — *Tetragalakturonsäure b*, $C_{21}H_{32}O_{21}$ (II), aus den Mutterlaugen der Tetragalakturonsäure *a* von ihrer Darst. aus Hydratopektin bzw. aus Pektinsäure, oder durch 8-std. Hydrolyse der Tetragalakturonsäure *a* mit 5%/ig. HCl bei 100°. Isolierung durch Fällen der salzsauren Lsg. mit der 5-fachen Menge 96%/ig. A. Sie kann auch durch längeres Kochen der wss. Lsg. oder durch 30 Min. langes Erhitzen auf 125° (2 at) aus der Säure *a* oder *c* gewonnen werden. Amorphes Pulver, das an der Luft 12—15% H_2O anzieht. $[\alpha]_D^{20} = +250,5^{\circ}$ (H_2O ; $c = 1,956$), ll. in W. Die 0,02-n. Lsg. zeigt $p_H = 2,8$. Sie ist aus wss. Lsg. mit A. nicht fällbar, sondern nur in Ggw. eines Elektrolyten. 1 g der Säure reduziert in 2 Min. ca. 20 cem FEHLINGSche Lsg. Gibt mit Alkali Gelbfärbung aber erst nach langer Zeit einen Nd. des Na-Salzes, in HCl vollständig l. Mit Kalk u. Barytwasser Gelbfärbung, Trübung, flockiger Nd., mit Erdalkalisalzen nur unvollkommene Fällung. Gibt sonst die gleichen Fällungsrrk. wie die voranstehenden Säuren. *Na-Salz*, $C_{21}H_{28}O_{21}Na \cdot H_2O$, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} = +217^{\circ}$ (W.; $c = 1,849$).

α -d-Galakturonsäure, $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ (IV), aus W. feine Nadeln vom F. 156—159° (Zers.) u. vorherige Verfärbung, $[\alpha]_D^{20} = +98,0^{\circ} \rightarrow +50,9^{\circ}$ (W.; $c = 2,102$), bezogen auf wasserfreie Substanz; $[\alpha]_D^{20} = +107,1^{\circ} \rightarrow +55,6^{\circ}$ (Enddrehung nach 2 Stdn.). — *β -d-Galakturonsäure*, $C_6H_{10}O_7$ (V), aus der α -Form durch Behandlung mit kochendem absol. A., Nadelchen vom F. 160° (Zers. u. vorherige Verfärbung), $[\alpha]_D^{20} = +27,0^{\circ} +55,3^{\circ}$ (W.; $c = 2,251$; Endwert nach 2 Stdn.). Durch Behandlung mit W. geht die β -Form wieder in die α -Form über, während andererseits diese Form bei der Trocknung bei höherer Temp. sich wenigstens zum Teil in die β -Form umlagert. Die β -Form ist in W. u. A. leichter l. als die α -Form. Sie zeigt in 0,05-n. Lsg. $p_H = 2,5$. Sie reduziert Ag-Lsg. in der Wärme kräftig. FEHLINGSche Lsg. wird in der Kälte nicht reduziert. 1 g wasserfreie Säure reduziert in 2 Min. 150,5 cem sd. FEHLINGSche Lsg. Sie gibt die α -Naphtholrk. auf Zucker u. alle typ. Pentoserrk. Die Rk. mit Naphthoresorcin wird modifiziert: 10 mg Galakturonsäure werden in 3 cem konz. HCl + 3 cem W. gel. u. mit 100 mg Naphthoresorcin 1 Min. stark gekocht. Blaugrüne Färbung u. Abscheidung einer öligen Emulsion. Der Ätherextrakt ist rotviolett u. schlägt auf Zusatz des gleichen Vol. A. in ein tiefes Indigoblau um, mit starken Banden in Gelb u. Grün des Spektrums. Auch *Glucuronsäure* verhält sich bei dieser modifizierten Probe ebenso. Galakturonsäure gibt die Aldehydrrk. mit Diazobenzolsulfonsäure u. Benzsulphydroxamsäure sehr deutlich. Fuchsin-schweflige Säure wird von der α -Form schon in 30—40 Sek., von der β -Form erst nach 2,5 Min. gerötet. Maximale Farbtiefe nach 20 Min. Die Farbe verblaßt ziemlich schnell. — Die Metallsalze der Galakturonsäure sind in W. l. u. mit A. fällbar. Von sd. Alkalien wird sie unter Gelbfärbung zers. Mit Kalk- u. Barytwasser entstehen bei längerem Kochen eigelbe, flockige Ndd. von Zers.-Prodd. Von

Pb-Acetat wird Galakturonsäure nicht gefällt, mit Bleiessig entsteht ein feinflockiger Nd., der im Überschub des Trennungsmittels l. ist. — *Na-Salz*, $C_6H_5O_7Na$, aus W. mit A. mkr. kristallin. Nd. $[\alpha]_D^{20} = +36,02^\circ$ (W.; $c = 1,305$) zeigte kein Mutarotation. — *Cinchoninsalz*, $C_6H_{10}O_7$, $C_{19}H_{22}N_2O_4$, H_2O , aus A. Nadelchen vom F. 178° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +139,0^\circ$ (W.; $c = 1,0$). — *Brucinsalz*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_6H_{10}O_7$, H_2O , aus W. mit Aceton, Nadelchen vom F. 180° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -7,70^\circ$ (W.; $c = 3,83$). — *Morphinsalz*, $C_{17}H_{19}NO_3$, $C_6H_{10}O_7$, aus A. Nadelchen vom F. $162-163^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -56,6^\circ$ (W.; $c = 1,167$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1974—2027. 18/9. Breslau, Univ.)

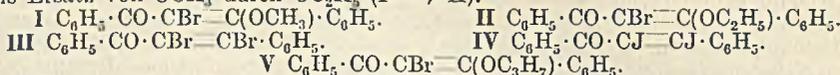
OILLE.

D. Vorländer. *Das Benzol und die Beweglichkeit der Jodogruppe.* Ganz allgemein ist es nicht möglich, mit Hilfe einer *Benzoltheorie* etwas über den Verlauf einer Rk. eines Benzolderiv. vorauszusagen. Vom Standpunkt einer Art Theorie der alternierenden Polaritäten diskutiert Vf. die Beweglichkeit der Jodogruppe, die aus Jodobenzol u. m-Nitrojodobenzol nicht abgelöst werden kann, wohl aber aus p-Nitrojodobenzol (I) sowie aus 2,4-Dinitro-1-jodobenzol (II). I gibt mit NaOH, II sogar schon mit Silbernitratlg. Jodat u. Nitrobenzol bzw. m-Dinitrobenzol. Mit Natriumnitrit gibt I p-Dinitrobenzol: $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + NaNO_2 \rightarrow NaJO_2 + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO$, u. p-Nitrophenol: $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + NaO \cdot NO + H_2O \rightarrow OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + HNO_2 + NaJO_2$, worauf die jodige Säure das Phenol in p-Nitro-o-dijodphenol umwandelt. (Ferner entsteht etwas p-Nitrojodobenzol.) Analog gibt $NaNO_2$ mit II, u. zwar schon in der Kälte 1,2,4-Trinitrobenzol sowie 2,4-Dinitrophenol. Mit Na-Azid wird in I u. II die Jodo- gegen die Azidogruppe ausgetauscht. Aus II entsteht ferner mit HCl Dinitrojodbenzol, mit 10% ig. Essigsäure 2,4,6-Dinitrojodphenol, das auch aus 2,4-Dinitrophenol durch Jodierung erhalten wird. — Diese Ergebnisse können entweder durch die Annahme erklärt werden, daß die von den Nitrogruppen u. dem JO_2 ausgehenden Polaritäten einander entgegenwirken u. ein *gestörtes Feld* hervorrufen, oder durch die Annahme, daß das positive JO_2 an einem stark positiven C-Atom haftet u. die Haftfestigkeit um so geringer ist, je kleiner die Gegensätze zwischen den Molekülteilen werden. — *2,4-Dinitro-1-jodobenzol*, $C_6H_3O_6 \cdot N_2J$, weiße prismat. Platten aus konz. HNO_3 , Explosionstemperatur $140-160^\circ$, entsteht aus Dinitrojodbenzol in Eg. mit unterchloriger Säure. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 912—18. 28/8. Halle, Univ.)

BERGMANN.

Charles Dufraisse und Alfred Gillet, *Stereochemische Untersuchungen in der Reihe des Benzalacetophenons. α -Brom- β -alkoxybenzalacetophenone. Äthylenisomerie und Polymorphismus.* Im Gegensatz zu WEYGAND unterscheiden Vf. prinzipiell zwischen polymorphen Modifikationen einer Substanz u. Isomeren — wenn auch mitunter eine Zuordnung nicht ganz leicht ist. So wird festgestellt, daß das α -Brom- β -methoxybenzalacetophenon (I) in drei Formen existiert, von denen eine als Isomeres A (F. 102°), die andere als polymorphe Formen (B_α u. B_β , F. 64 bzw. 72°) des zweiten Isomeren (cis-trans-Isomerie!) anzusprechen sind, daß hingegen die drei Formen des Äthoxykörpers II sämtlich im Verhältnis polymorpher Modifikationen zueinander stehen (F. 65, 73, 76°). Von H existiert noch eine bei $84-85^\circ$ schmelzende, beim Belichten der alkoh. Lsg. entstehende Form, die aber wegen ihrer Instabilität nicht untersucht werden konnte. — Das bei der Darst. von I entstehende Gemisch der Isomeren A u. B kann entweder völlig in A, oder völlig in B verwandelt werden, je nachdem man es (mit einer zur Lsg. nicht hinreichenden Menge Lösungsm.) bei Ggw. von Säure oder von Pyridin belichtet. Es wurde nämlich gefunden, daß im Gegensatz zur Wrkg. der Erwärmung, die A in B verwandelt, B im Sonnenlicht oder im Licht des Hg-Bogens (unter Vermeidung von Erwärmung) quantitativ etwa im Verlauf einer Stde. in A übergeführt wird. Bei langer Belichtung, bei der durch Nebenrkk. das Medium sauer wird, entsteht jedoch wiederum B — die saure Rk. ist Vorbedingung für diesen Prozeß. — Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit des Isomeren B_α von I mit den B-Isomeren des Dibrom- u. Dijodbenzalacetophenons (III u. IV), die sich im Isomorphismus der drei Substanzen äußert, u. z. B. gestattet, daß die unterkühlte Schmelze von I B beim Impfen mit III B zu I B_α erstarrt. Auch die A-Isomeren der drei Substanzen sind untereinander ähnlich, ohne daß bisher durch Impfakte der Isomorphismus bewiesen werden konnte. Der Isomorphismus, der die Ähnlichkeit in der Konst. der Körper am sichersten beweist, stimmt überein mit der Ähnlichkeit der Schmelzbarkeit u. der Löslichkeit; hingegen unterscheiden sich die drei isomorphen B-Körper in bezug auf Stabilität (nur bei I ist die B-Form die stabile) u. in bezug auf Farbe. — Auffälligerweise finden sich diese Isomorphiebeziehungen bei II nicht wieder, so daß als Ersatz

von Br durch OCH_3 (III \rightarrow I) den räumlichen Bau des Moleküls weniger verändert, als Ersatz von OCH_3 durch OC_2H_5 (I \rightarrow II).



Versuche. Die blaßgelben α -Brom- β -alkoxybenzylacetophenone gewinnt man durch Alkoholabspaltung aus den Monoacetalen des Bromdibenzylmethans (Erhitzen auf 220—240° unter vermindertem Druck). Im Gegensatz zu den β -Alkoxybenzylacetophenonen werden die α -bromierten Körper erst durch langes Erhitzen mit Säuren (zu Bromdibenzylmethan) hydrolysiert. Erst im Licht wird Brom aufgenommen, aber unter Abspaltung von HBr; dagegen läßt sich leicht wieder ein Alkohol an der Doppelbindung addieren (vgl. C. 1923. III. 1216). — α -Brom- β -methoxybenzylacetophenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Δ derbe, trübe, blaßgelbe Prismen, F. 101—102°, *B* rhomb. Krystalle, F. 64—65°, oder Nadeln, F. 71—72°. Die beiden Formen von *B* unterscheiden sich auch in der Löslichkeit in Bzn. u. A. deutlich. — α -Brom- β -äthoxybenzylacetophenon, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$ (II). Die drei Formen schmelzen bei 65, 73, 76°. — α -Brom- β -propyloxybenzylacetophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$ (V). Existiert nur in hexagonalen Blättchen, F. 50—51°. (Ann. Chim. [10] 11. 5—21. Jan./Febr.)

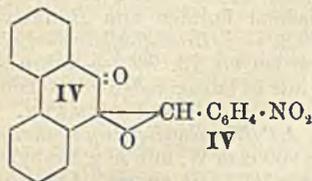
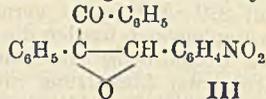
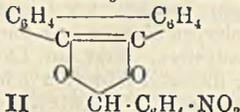
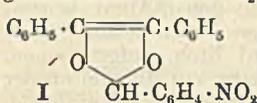
BERGMANN.

H. Rivier und A. Farine, Über einige Derivate des 4,4'-Diaminodiphenylmethans. 4,4'-Diaminodiphenylmethan. 260 g Anilinhydrochlorid in 600 ccm W. mit 76 g Methylal 1 Stde. auf 60°, dann 3 Stdn. langsam bis auf 90° erhitzen, CH_3OH abdest., Lsg. von 40 g NaOH zugeben, auskrystallisiertes Monohydrochlorid in verd. HCl lösen, vorsichtig mit NaOH fällen, zuerst ausfallendes Harz abfiltrieren. Reinigung durch fraktioniertes Fällen aus Bzl. + PAe., dann Krystallisieren aus 50%ig. A. Ausbeute 60 bis 70%. — 4,4'-Diacetaminodiphenylmethan. Aus vorigem in Eg. mit 2 Moll. Acetanhydrid (W.-Bad, 1 Stde.), in W. gießen. Aus A., F. 227—228°. — 4,4'-Diacetaminobenzophenon, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus vorigem mit CrO_3 in Eg., CrO_3 -Lsg. langsam zugeben, 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen. Aus A., F. 235°. Von FIERZ u. KOEHLIN (Helv. chim. Acta 1 [1918]. 220) auf anderem Wege dargestellt. — 4,4'-Diaminobenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Voriges mit 20—30%ig. H_2SO_4 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen, mit NH_4OH fällen. Nadelchen aus A., F. 244—245°. Ausbeute bis 70%, wenn man von reinem Diaminodiphenylmethan ausgeht u. die Zwischenprodd. nicht isoliert; das Verf. ist dem FIERZschen vorzuziehen. Phenylhydrazon, F. 240—241°. — Aus COCl_2 , Acetanilid u. AlCl_3 (Rohr, 25—30°) wurden höchstens 20% Diacetaminobenzophenon erhalten. — 3,3'-Dibrom-4,4'-diacetaminodiphenylmethan, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Lsg. von Diacetaminodiphenylmethan in Eg. langsam mit 2 Br₂ in Eg. versetzen, zum Kochen erhitzen, mit W. fällen. Aus A., F. 230—231°. — 3,3'-Dibrom-4,4'-diaminodiphenylmethan, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$. Aus vorigem mit 25%ig. H_2SO_4 (W.-Bad), mit NH_4OH fällen, aus A. umkrystallisieren, aus Bzl. + PAe. fraktioniert fällen. Nadeln, F. 111 bis 112°, wl. in konz. HCl, l. in viel sd. verd. HCl, diazotier- u. kuppelbar. Kann auch aus Formaldehyd oder Methylal u. o-Bromanilinhydrochlorid in h. verd. A. erhalten werden (Konst.-Beweis). — 3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-diaminodiphenylmethan, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_4$. Aus Diaminodiphenylmethan mit 4 Br₂ in verd. HCl oder CCl_4 . Aus Bzl., Zers. gegen 250° bei langsamem, F. 270° (Zers.) bei schnellem Erhitzen, fast unl. in A., unl. in verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4 , diazotier- u. kuppelbar. Entsteht auch mit schlechter Ausbeute aus Methylal u. 2,6-Dibromanilin in A. + HCl. — 3,3'-Dibrom-4,4'-diaminobenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Durch Aufkochen von Diaminobenzophenon mit 2 Br₂ in verd. HCl. Nadeln aus Bzl.-A., F. 243—244°, unl. in verd., l. in konz. Säuren, diazotier- u. kuppelbar. — Diacetylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$. Durch Bromierung von Diacetaminobenzophenon, Acetylierung des vorigen oder CrO_3 -Oxydation von Dibromdiacetaminodiphenylmethan. F. 237—238°. (Helv. chim. Acta 12. 865—69. 1/10. Neuchâtel, Univ.)

LINDENBAUM.

Georg Hahn, Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen. (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von Bergmann und J. Hervey.) Die Rkk. des p-Nitrobenzylchlorids bei Ggw. von HCl-entziehenden Mitteln (Bldg. von Dinitrostilben, sowie von Kondensationsprodd. mit Aldehyden, o-Diketonen u. ähnlichen Verb.) waren von BERGMANN u. HERVEY (C. 1929. I. 2759) auf das Auftreten eines freien Methylen zurückgeführt worden. Vf. nimmt (was von BERGMANN u. HERVEY gleichfalls diskutiert, aber abgelehnt worden ist) primäre Wanderung eines H-Atoms der CH_2Cl -Gruppe an, insbesondere wegen des verschiedenen Verh. von Diphenylbrommethan. — Von BERGMANN u. HERVEY waren aus Benzil bzw. Phen-

anthrenchinon u. p-Nitrobenzylchlorid (mit K_2CO_3) Prodd. erhalten worden, denen ohne näheren Konstitutionsbeweis Formel I u. II zuerteilt wurde. Für I ist jedoch die isomere Formel eines 1-Phenyl-1-benzoyl-2-p-nitrophenyläthylenoxyds zu setzen. Aus Desoxybenzoin u. p-Nitrobenzaldehyd wurde nach RUHEMANN (C. 1904. I. 450) p-Nitrobenzaldehyd, $C_{21}H_{15}O_3N$, aus A. F. 162—163°. — RUHEMANN erhielt statt dessen das Chlor-p-nitrobenzylaldehyd desoxybenzoin von ähnlichem F. — hergestellt u. mit alkal. H_2O_2 in Aceton- CH_3OH in III übergeführt. III gibt mit Phenyl-



hydrazin ein Phenylhydrazon, $C_{27}H_{21}O_3N_3$, farblose Nadeln aus viel A., F. 169—170°, u. macht aus KJ in Eg. Jod frei bei 2-stdg. Kochen; es entstanden zwei nicht näher untersuchte Abbauprodd., aber nicht das erwartete Nitrobenzaldehydbenzoin. Analog ist für II Formel IV eines 9-p-Nitrobenzalphenanthron-10-oxyds zu setzen; es gibt gleichfalls ein Phenylhydrazon, $C_{27}H_{19}O_3N_3$, gelbe Nadeln vom F. 134—135°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2485 BERGMANN.

bis 2489. 9/10. Frankfurt, Univ.)

Ernst Kleucker, *Bemerkungen zu der Mitteilung der Herren Ernst Bergmann und Jenö Hervey*: „Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen.“ Nach Ansicht des Vfs. wird die Beweglichkeit von H-Atomen in o- u. p-Nitrotoluol durch Chlorierung der Methylgruppe erhöht, so daß die Kondensationen des p- u. o-Nitrobenzylchlorids, die von BERGMANN u. HERVEY (C. 1929. I. 2759) beschrieben u. auf das Auftreten freier Methylen zurückgeführt worden sind, auch durch Annahme beweglicher H-Atome erklärt werden können, ebenso wie die analogen Rkk. des 9-Chlorfluorens (vgl. C. 1922. III. 508, wo gleichfalls K_2CO_3 als Kondensationsmittel für ähnliche Rkk. vorgeschlagen worden ist). — Aus p-Nitrobenzylchlorid u. Benzaldehyd erhielten BERGMANN u. HERVEY ein p-Nitrostilbenoxyd vom F. 125 bis 126°; das cis-trans-Isomere vom F. 74—76° ist von CHRZESCINSKI (Diss. Straßburg 1911) isoliert worden. Der von BERGMANN u. HERVEY in minimaler Menge aus Benzylchlorid u. p-Nitrobenzaldehyd erhaltene, nicht analysierte Körper kann also kein p-Nitrostilbenoxyd sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2587—88. 9/10. Dessau.) BERGMANN.

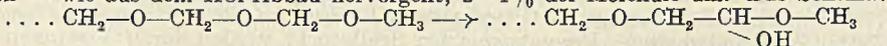
H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis und O. Schweitzer, *Über hochpolymere Verbindungen*. 18. Mitt. über die Konstitution der Polyoxymethylene. (16. vgl. C. 1929. I. 1814; vgl. auch 20. Mitt. C. 1929. II. 2330.) Entgegen der Auffassung von K. H. MEYER haben bei Polymerhomologen die makromolekularen Prodd. gleiches Bauprinzip, wie die niedermoll. Als Molekül ist die Summe aller Atome zu verstehen, die durch normale Co-Valenzen verbunden sind (jedes Atom liefert ein Elektron). Bei Assoziationsvorgängen wirken koordinative Co-Valenzen (2 Elektronen eines Atoms gehen zum andern). — Vff. untersuchen eingehend die polymer-homologen Polyoxymethylene. Das Polyoxymethylendihydrat (Paraformaldehyd) setzt sich zwar mit Benzoylchlorid zu $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ u. $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$ um; aber trotz dieser unerklärlichen Rk. darf man nicht den Paraformaldehyd als assoziiertes Dimeres des Formaldehyds ansprechen, also ihm ein Strukturelement $(CH_2O)_2$ zuschreiben, sondern muß in ihm eine Kette ... $O-CH_2-O-CH_2-(O-CH_2)_2-O-CH_2-$ annehmen. Die Verschiedenheit der vier ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) Polyoxymethylene beruht auf der verschiedenen Besetzung der Endgruppen. Die α -Form besteht aus — immer polymer-homologen — Polyoxymethylendihydraten (Endgruppen OH), die β -Form aus einem Schwefelsäureester (Endgruppen OH u. OSO_3H); die γ -Form ist der Dimethyläther der α -Form (Endgruppen OCH_3); die δ -Form ist in den Endgruppen mit der γ -Form ident., nur haben sich in der Kette einige Moll. umgelagert (vgl. unten). Die α -Form zeigt die Rkk. des Methylenhydrats, weil sie zunächst (durch ammoniak. Silberlsg., Alkalisulfid, Alkali) zu letzterem abgebaut wird. Die Dimethyläther werden durch Sulfid u. durch Alkali nicht gespalten, gehen also nicht in Lsg., ebenso die Diacetate, die jedoch allmählich verseift werden. Mit Säuren wird auch der Dimethyläther gespalten u. zu Methylendihydrat abgebaut, weshalb alle Formen beim Kochen

mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin das p-Nitrophenylhydrazon des Formaldehyds geben. Während also die chem. Eig. durch die Endgruppen bestimmt werden, hängen die physikal. von der Kettenlänge (Gitterkräften zwischen den Ketten) ab. Schmelzpunkt u. Löslichkeit aller Formen sind bei gleicher Kettenlänge gleich. — Die Durchschnittsgröße eines Polyoxymethylens kann man entweder aus dem Geh. an Endgruppen oder durch Unters. niederer (krystalloider) Polymerhomologer u. Vergleichen physikal. Konstanten errechnen. Jedoch darf man nicht allgemein einfach aus physikal. Eig. auf hohes Mol.-Gew. schließen. — Die hochmol. Polymeren können sich nicht so bilden, daß die großen Moleküle schon in Lsg. oder in der Gasphase entstehen; vielmehr bilden sich zuerst kürzere Ketten, scheiden sich ab u. wachsen in festem Zustand weiter. Bei der Anlagerung an das Krystallgitter entsteht eine kovalente Bindung. Ebenso ist auch der Abbau der Polyoxymethylene eine topochem. Rk. Alle Polyoxymethylene sind kristallisiert; jedoch sind bei niedermolekularen Homologen die den Krystall aufbauenden Moll. bereits in der Lsg. oder in der Schmelze vorhanden, während bei den hochmolekularen die Makromoleküle erst bei der Krystallisation gebildet werden. Erstere bilden Krystalle mit einem Molekülgitter wie andere chem. Substanzen, die letzteren bilden ein faseriges Prod., weil die ungleichlangen Moleküle, die schon in der amorphen Phase parallel liegen, keinen störungsfreien Krystall bilden können.

Polyoxymethylendiacetate entstehen, wenn man 1 Mol. Acetanhydrid bei 170° mit 5 Moll. Formaldehyd in Gestalt der Polyoxymethylene umsetzt: fl. Diacetate mit 1–5, feste lösliche mit 7–20 u. unl. mit mehr als 20 Formaldehydgruppen. Methylendiacetat statt Acetanhydrid gibt dasselbe Resultat. Trotzdem findet nicht beim Acetanhydridvers. etwa eine Aufbauark. statt, denn die Rk. von Methylendiacetat mit Polyoxymethylen verläuft viel langsamer. Die Diacetate aus 4–20 Moll. disproportionieren sich in der Schmelze, man darf zu ihrer Gewinnung nur kurze Zeit auf 170° erhitzen, gerade nur, um die Gitterkräfte zu überwinden, die im Krystall die langen Ketten aneinanderhalten. Die entstehenden Spaltstücke werden durch Acetanhydrid in ein Gemisch der Diacetate verwandelt. Die Diacetate mit 1–5 u. 8–20 Formaldehyden wurden isoliert u. ihr Mol.-Gew. physikal., aber auch chem. durch Best. des Formaldehydgeh. nach der Spaltung mit HCl ermittelt. Es liegen definierte Verbb. vor, nicht etwa Adsorptionsverbb. von Acetanhydrid an Polyoxymethylene. Das Vorliegen von Hauptvalenzverbb. wurde durch Best. der Mol.-Refraktion bestimmt. F. u. Zähigkeit der Diacetate nimmt wie die D. mit steigendem Mol.-Gew. regelmäßig zu, was auf die Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte zurückgeführt werden muß. Der endgültige Beweis für das Vorliegen chem. einheitlicher Substanzen wurde röntgenograph. erbracht, da die Abstände der C—O—C-Gruppe in der einen Richtung (normale Co-Valenzen!) größer sind als in den anderen. Die Moleküllängen lassen sich aus Netzebenenabständen errechnen; der Längenzuwachs pro Formaldehydgruppe ist 1,9 Å. Mit zunehmender Molekülgröße nehmen die Dimensionen der Krystalle ab. Durch die Wahrscheinlichkeit, daß nur Moleküle annähernd gleicher Länge zu einem Krystall zusammentreten, ist die Möglichkeit der Trennung von Diacetatgemischen gegeben. Mit zunehmender Molekülgröße nimmt auch die therm. Beständigkeit ab, ebenso wie bekanntlich bei den Paraffinen. Reine Prodd. sind haltbar, unreine zersetzen sich unter Abscheidung von Polyoxymethylen. (Tabellen über die physikal. Eig. der Polymerhomologen siehe im Original). — Die unl. hochmolekularen Polyoxymethylendiacetate haben 23–70 Formaldehydmoleküle. Das Prod. (Gemisch) zers. sich nämlich bei 145° (das 22-Diacetat bei 116–118°) u. enthält keine Dihydrate (Endgruppen OH) u. Hydratacetate (Endgruppen OH u. OOCCH₃), da der Acetanhydridgeh. 9% sich beim Kochen mit W. nicht ändert. Beim Erhitzen tritt Formaldehyd, bei 280° nebenher *Tetraoxymethylen* auf (F. 112°). Außerdem tritt teilweise Umlagerung in eine Kohlehydratgruppierung auf. Die Bldg. von Tetraoxymethylen ist spezif. für die unl. Polyoxymethylendiacetate.

Lösliche Polyoxymethylendimethyläther wurden von STAUDINGER u. LÜTHY (C. 1925. I. 1582) aus γ -Polyoxymethylen u. h. W. dargestellt. Aus Polyoxymethylen u. CH₃OH erhält man Methylätherhydrate (Endgruppen OH u. OCH₃), leicht zersetzlich durch W., Sulfid u. Lauge. Bei Ggw. von konz. H₂SO₄ oder HCl hingegen entsteht bei 150° ein Gemisch der Dimethyläther. Der Rk.-Verlauf ist derselbe wie mit Acetanhydrid: kleine Kettenbruchstücke bilden zuerst Methylätherhydrate, die weiter methyliert werden. Die Ausbeuten sind gering, da zur Gewinnung höhermol. Prodd. Unterschuß an CH₃OH erforderlich ist. Infolge des Auftretens des Trioxymethylens (Nadeln vom

F. 61—62°) u. Tetraoxymethylens — nebenher entsteht noch CH_3OH u. Ameisensäure, die weiter in CO u. H_2O zerfällt oder mit Methylätherhydraten die in Dimethyläther u. CO_2 zerfallenden Methylätherformiate bilden kann — konnte Di- u. Trioxymethylendimethyläther nicht isoliert werden. Dagegen konnten durch Krystallisation u. Destillation höhere Glieder fast rein dargestellt werden. Die Formel kann durch Best. des Formaldehyd- u. Methylalkoholgehaltes ermittelt werden. Die niederen Glieder sind in W. ll., das Gemisch der festen Polymeren ist wachsartig. Mit zunehmender Trennung werden die Krystalle (Blättchen) größer. Die große Krystallisationsfähigkeit hängt mit dem symm. Bau u. mit der Tatsache zusammen, daß die endständigen Methylgruppen (wegen der Ähnlichkeit mit dem Methylen) das Gitter weniger stören als z. B. Acetylgruppen. Röntgenometr. erweisen sich auch die Dimethyläther als lange Ketten. Von unl. Polyoxymethylendimethyläthern entstehen je nach den Bedingungen Prodd. mit 30—500 Formaldehydgruppen. Die niederen sind in hochsd. Lösungsm. eben noch l. γ -Polyoxymethylen ist (siehe oben) ein Prod. mit einem Polymerisationsgrad >100 . Es entsteht bekanntlich beim Fällen einer methylalkoholhaltigen Formalinslg. mit konz. H_2SO_4 u. wird von seinen Nebenprodd. auf Grund seiner Unlöslichkeit in NaOH oder Na_2SO_3 getrennt. Auffallend ist die Krystallisationsfähigkeit angesichts der Tatsache, daß es aus Hunderten von Homologen besteht. Je nach der Darst. zeigen die Präparate etwas verschiedenes Verh.; alle liefern mit Acetanhydrid Methylendiacetat. Im Gegensatz zur β -Form färbt sich γ -Polyoxymethylen mit bas. Farbstoffen nicht an, wohl aber mit dem sauren Kongorot. — Analog wurde Polyoxymethylendiäthyläther u. -dipropyläther dargestellt u. gereinigt. Zum Nachweis der Alkylgruppen wurde mit HCl gespalten, Formaldehyd an sulfanilsaures Na gebunden u. der betreffende Alkohol nach dem Abdestillieren mittels p-Nitrobenzoylchlorid nachgewiesen. — Bei der Bldg. von δ -Polyoxymethylen durch Kochen der γ -Form mit W. lagern sich — wie aus dem HCl -Abbau hervorgeht, 2—4% der Moleküle um. Das Schema:



wird durch das Verh. gegen Acetanhydrid bewiesen; neben Methylendiacetat⁶ entsteht Glykolaldehydtriacetat, das mittels Phenylhydrazin oder p-Nitrophenylhydrazin als Phenylsazon des Glyoxals (F. 167—168°) bzw. als p-Nitrophenylsazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Nitrobenzol F. 310—311°, isoliert werden konnte. Nebenher entstehen außerdem noch höher sd. Prodd. Die Kohlehydratgruppierung, die röntgenograph. wegen ihrer geringen Menge nicht nachweisbar ist, bewirkt, daß die δ -Form als einzige unterhalb des Zers.-Punktes schmilzt.

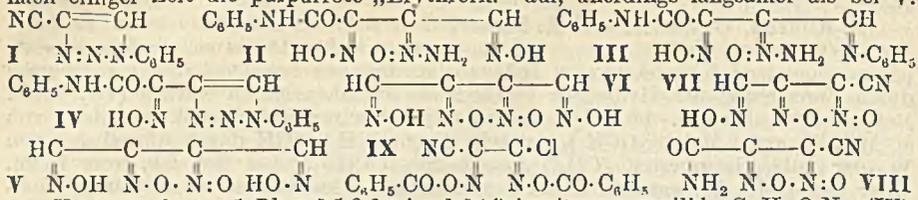
Die niederen Glieder der Reihe der *Polyoxymethylendihydrate* (1—8 Gruppen) liegen in der wss. Formalinslg. vor; sie konnten wegen ihrer Reaktivität nicht isoliert werden. Die Polymeren mit 8—50 Formaldehydgruppen hat man im Paraformaldehyd, der sich beim Eindampfen der Formalinslg. gallertig, aber krystallin abscheidet. α -Polyoxymethylen, nach AUERBACH u. BARSCHALL (C. 1907. II. 1734) dargestellt, enthält mehr als 100 Gruppen, wie aus dem Vergleich mit den hochmolekularen Polyoxymethylendimethyläthern hervorgeht. — β -Polyoxymethylen (Endgruppen OH u. $\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$), gleichfalls nach AUERBACH u. BARSCHALL dargestellt, krystallisiert in hexagonalen Tafeln, enthält H_2SO_4 . Da niedermolekulare Schwefelsäureester der Polyoxymethylenhydrate nicht bekannt sind, läßt sich nicht sagen, ob wirklich Verb. vorliegen, zumal der Schwefelsäuregeh. beim Auswaschen der Präparate mit W. abnimmt. Das Auftreten von γ -Polyoxymethylen beim langen Stehen der β -Form ist darauf zurückzuführen, daß durch H_2SO_4 zunächst Formaldehyd nach der CANNIZZAROSCHEN Rk. in CH_3OH verwandelt wird. Charakterist. für das β -Prod. ist die Fähigkeit bei der Sublimation neben festen Krusten der α -Form Fasern zu liefern, die zum Unterschied von der Cellulose nicht haltbar sind, trotzdem aber als erste künstliche organ. Faser angesehen werden muß. — Vff. wenden sich gegen die Ansichten von HESS u. BERGMANN über die Cellulose, die gerade auf Grund vorst. Unters. als hochmolekulare Verb. angesehen werden muß, wofür auch der eukolloide Charakter von Polysaccharid-lsgg. spricht, der ganz verschieden ist von dem der assoziationskolloiden Seifen. Auch für die Polysaccharide wird angenommen, daß in der Zelle das Molekülwachstum mit dem Krystallwachstum Hand in Hand geht. — Dasselbe gilt für die kolloide Kieselsäure. Die kontinuierlich fortschreitende Entwässerung ist kein Beweis gegen die chem. Bindung des W., da beim Paraformaldehyd dasselbe zu beobachten ist. Allerdings kondensiert sich die monomere Kieselsäure zu dreidimensionalen Molekülen, die kein Gitter bilden können. Überhaupt bestehen zwischen Kohlenstoff- u. Siliciumderivv.

in bezug der Polymerisationsfähigkeit weitgehende Ähnlichkeiten. (LIEBIGS Ann. 474. 145—275. 26/9.) BERGMANN.

E. Konrad, O. Bächle und R. Signer, *Über polymere Kieselsäureester*. 19. Mitt. *über hochpolymere Verbindungen*. (18. vgl. vorst. Ref.) Da es schwierig erscheint, polymerhomologe Kieselsäuren zu isolieren, u. da auch bei den Polyoxymethylenen durch Veresterung der Hydroxyle beständigere Prodd. erhalten wurden (vgl. vorst. Ref.), untersuchen Vff. die polymerhomologen Kieselsäureester. Bei der Einw. von $\frac{1}{2}$ Mol. W. auf 1 Mol. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ entsteht über $(\text{OCH}_3)_3\text{SiOH}$ durch Abspaltung von W. der Dikieselsäureester, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$. Bei der Rk. von 1 Mol. Ester mit 1 Mol. W. entsteht fast quantitativ ein Kieselsäureester mit einem Mol.-Gew. über 10 000. Da die insgesamt in Rk. tretende W.-Menge doppelt so groß ist, wie die zugesetzte, sind diese Tatsachen leicht zu verstehen; ebenso läßt sich errechnen, daß der Polymerisationsgrad p , wenn m Moll. W. auf n Moll. Orthoester einwirken, $= n/(n-m)$ ist. Es konnten (Tabellen im Original) polymere Ester mit 2—10 Si-Atomen systemat. dargestellt werden; es wurde gezeigt, daß normale Hauptvalenzverbb. vorliegen. Bei den Verss. wurden naturgemäß Gemische erhalten, die durch fraktionierte Dest. gereinigt wurden. Außer Polymerhomologen treten Nebenprodd. infolge von Ringschluß oder Bldg. von Seitenketten auf, wie aus dem Si-Geh. berechnet werden kann. Besonders starker Ringschluß bedingt das Auftreten von gallertartigen bis festen Prodd. bei der Einw. von mehr als 1 Mol. H_2O pro Mol. Orthoester. Kp., D. u. Viscosität der Prodd. hängen linear vom Mol.-Gew. ab. (LIEBIGS Ann. 474. 276—95. 26/9. Freiburg, Univ.) BERGMANN.

Heinrich Wieland, Walter Frank und Zenjiro Kitasato, *Zur Konstitution der polymeren Knallsäuren*. VIII. Mitt. *über die Knallsäure*. (VII. vgl. C. 1925. II. 1431.) I. Über Erythrocyanilsäure. Von den vielen Verss., welche unternommen wurden, um die l. c. für die Erythrocyanilsäure aufgestellte Konst.-Formel weiter zu sichern, führte nur die Umsetzung mit Anilin zum Erfolg. Dieselbe verläuft nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5 + \text{NH}_2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ ist schwach sauer, bildet ein neutrales Acetylderiv. u. ist recht beständig gegen Säuren u. Alkalien. Mit SOCl_2 reagiert sie heftig im Sinne der Gleichung: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{CO}_2$. Verb. $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4$ wurde durch Verseifung zur bekannten 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure als Nitrid dieser Säure (I) erkannt, welche letztere weiter zum Phenyltriazol decarboxyliert wurde. — Die Umsetzung der Erythrocyanilsäure mit Anilin führt also wie die Einw. von Alkali (l. c.) in die Triazolreihe. Zuerst entsteht unter Ringaufspaltung II. Dann wird das N·OH der Aldoximgruppe durch N· C_6H_5 verdrängt unter Bldg. von III, aus welchem durch Ringschluß u. H_2O -Abspaltung Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ (IV) hervorgeht. I entsteht aus IV durch BECKMANNSCHE Umlagerung 2. Art. Diese Rkk. stehen mit der früheren Formel der Erythrocyanilsäure durchaus im Einklang. — II. Über β -Isocyanilsäure. Die dem „ β -Methazonsäureanhydrid“ von STEINKOPF früher (l. c.) zugeschriebene Formel muß aufgegeben werden, da sie einer anderen Säure (nächst. Ref.) erteilt werden muß. Die STEINKOPFSche Verb. ist mit Isocyanilsäure stereoisomer, u. zwar wahrscheinlich im Sinne der Formeln V (Isocyanilsäure) u. VI, welches daher als β -Isocyanilsäure bezeichnet wird. Folgende Gründe führen zu dieser Auffassung: 1. Durch NH_4OH werden V u. VI in Peri- u. Metacyanilsäure (beide vgl. nächst. Ref.) umgewandelt. — 2. VI liefert wie V ein Dibenzoylderiv. — 3. Bei längerem Kochen mit W. geht VI über in ein öliges Prod. u. eine prächtig krystallisierte Verb., welche um H_2O ärmer ist als VI u. aus VI auch mit SOCl_2 entsteht. Dieselbe wird durch sukzessive Einw. von Alkali u. Säure in die l. c. beschriebene Anhydroisocyanilsäure (VIII) umgelagert u. besitzt daher zweifellos Formel VII. Die in VI angenommene syn-Konfiguration der einen Oximgruppe erklärt die leichte W.-Abspaltung. Obiges öfliche Prod. ist die l. c. beschriebene Cyanmethazonsäure, deren Konst. einer primären aci-Nitroverb. durch Überführung mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ -Pyridin in IX bewiesen wurde (hierzu vgl. C. 1929. I. 3088 u. nächst. Ref.). Ihre Bldg. aus VI ist so zu erklären, daß der Furoxanring hydrolyt. geöffnet wird, die beiden Aldoximgruppen in CN übergehen u. das der aci-Nitrogruppe benachbarte CN hydrolyt. abgespalten wird. — 4. Mit sd. SOCl_2 liefert auch VI das l. c. beschriebene Dicyanfuroxan. — 5. Durch Anilinhydrochlorid in sd. W. wird VI in dasselbe Aniloxim (F. 121—122°) übergeführt wie V. Entsprechend der jetzigen Auffassung der β -Säure erhält dieses Aniloxim endgültig die cycl. Formel (also l. c. VII., nicht VIII.). — 6. Mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ liefert VI dieselbe Verb. $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_5$ wie Cyanmethazonsäure (l. c.). Die reaktionsfähige Aldoximgruppe wird also hydrolyt. ab-

gespalten. Diese Rk. tritt bei V nicht ein. — 7. Kocht man VI mit 4-n. Lauge, so tritt nach einiger Zeit die purpurrote „Erythrorck.“ auf, allerdings langsamer als bei V.



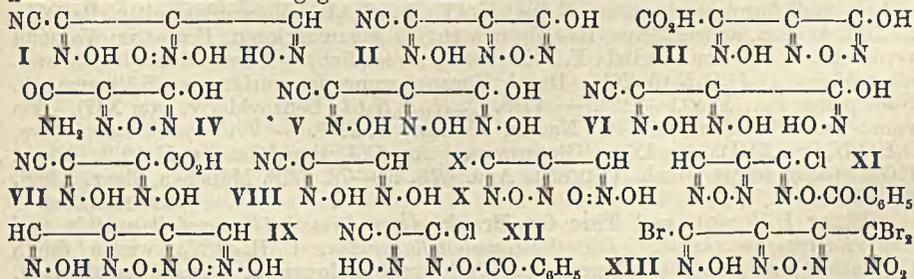
Versuche. 1-Phenyl-1,2,3-triazolyl-(4)-isonitrosoacetanilid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ (IV). Durch kurzes Erwärmen von Erythrocyanilsäure mit Anilin in Essigester. Aus A., F. 202—203°, meist wl., beständig gegen sd. konz. HCl, Br in Eg., CrO_3 , HNO_2 , unverändert l. in konz. H_2SO_4 , langsam l. in sd. methylalkoh. KOH zum K-Salz, welches auf Zus. von W. in Nadeln von F. 212—213° (Zers.) ausfällt. Acetylderiv., $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5$, Nadeln aus Aceton- CCl_4 , F. 171—172°. — 1-Phenyl-4-cyan-1,2,3-triazol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4$ (I). IV in SOCl_2 eintragen, kurz kochen, mit Eis zers. Nadeln aus CCl_4 , F. 121—122°. — 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure. I mit n. alkoh. KOH bis zur beendeten NH_3 -Entw. kochen, mit W. verdünnen, von geringem Nd. (F. 232°) filtrieren, mit HCl fällen. Krystalle aus CH_3OH mit 1 Mol. des letzteren, F. 150° unter CO_2 -Entw. Liefert durch Erhitzen über den F. 1-Phenyl-1,2,3-triazol, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3$, aus W., F. 55—56°, arom. riechend. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_9$. Durch Eintragen von Erythrocyanilsäure in alkoh. Phenylhydrazinlsg. u. Gießen in verd. HCl, wenn eine Probe mit Alkali keine Carminfärbung mehr gibt. Krystalle aus A. oder Eg., F. 217—218° (Zers.). Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt mit sd. konz. HCl ein Prod. von F. 261—262° (Zers.). — β -Iscocyanilsäure (VI). Darst. nach STEINKOPF. Blättchen aus W., F. 119°. — Dibenzoylderiv., $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$. In Pyridin unter Eiskühlung. Nadeln aus A., F. 155°. — β -Anhydroisocyanilsäure oder Cyanfuroxanaloxim, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$ (VII). 1. VI oder besser V (welches zuerst in VI übergeht) 30 Min. mit W. unter Rückfluß kochen, wobei sich Krystalle im Kühler absetzen, diese mit W.-Dampf übertreiben. 2. VI mit SOCl_2 einige Min. erwärmen, im Vakuum verdampfen. Nadeln aus W., F. 90—91°, meist ll. — Anhydroisocyanilsäure (VIII). VII in 1 Mol. 0,1-n. NaOH lösen, mit HCl ansäuern, im Vakuum-exsiccator verdampfen, mehrfach mit Ä. extrahieren, Lsg. eindunsten lassen. Aus W., F. 185—186° (Zers.). Da VII aus der Lsg. in sd. verd. HCl unverändert krystallisiert, muß in der alkal. Lsg. eine Konfigurationsänderung der Oximgruppe eintreten. — Die Lsg. von VI in konz. NH_4OH scheidet in 3 Tagen ein gelbes NH_4 -Salz aus, welches mit verd. HCl Pericyanilsäure, Schüppchen aus W., F. 187° (Zers.), liefert. Aus der Mutterlauge durch Verdampfen im Vakuum, Ansäuern u. Ausäthern Metacyanilsäure, Tafeln, F. 70° (LIEBIGS Ann. 475. 42—54. 2/10.)

LINDENBAUM.

Heinrich Wieland und Zenjiro Kitasato, Zur Konstitution der polymeren Knallsäuren. Pericyanilsäure, Epicyanilsäure und Metacyanilsäure. IX. Mitt. über die Knallsäure. (Unter Beteiligung von F. Fromm.) (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es hat sich gezeigt, daß die in der VII. Mitt. als $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_4$ formulierte u. als „Hydratoisocyanilsäure“ bezeichnete Verb. kein konstitutionell gebundenes W., sondern 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches sich entfernen läßt u. auch den Salzen fehlt. Sie ist also auch eine tetramere Knallsäure u. wird jetzt Pericyanilsäure genannt. Sie wird durch Anilinhydrochlorid — im Gegensatz zu den Isocyanilsäuren (VII. u. VIII. Mitt.) — lediglich zu einer neuen Säure isomerisiert, welche wie Pericyanilsäure selbst mit h. HCl in die schon in der VII. Mitt. kurz beschriebene Epicyanilsäure übergeht. Da letztere u. die neue Säure stereoisomer sind (vgl. unten), werden sie durch die Präfixe α (neue Säure) u. β (frühere, stabile Säure) unterschieden. Die Metacyanilsäure (vgl. VII. Mitt.) steht außerhalb dieser Umlagerungsreihe. — Pericyanilsäure. Die frühere Konst.-Formel (XI. in der VII. Mitt.) ist natürlich aufzugeben. Da die Säure Triacylderiv. u. ein Trimethylderiv. bildet, muß der Furoxanring aufgespalten sein. Mit SOCl_2 liefert die Säure eine Anhydroverb. $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$, welche noch 2 benzoylierbare H-Atome enthält, zum Übergang in Erythrocyanilsäure nicht mehr fähig, gegen Säuren sehr beständig ist, aber durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter NH_3 -Abspaltung zu einer Carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_4$ verseift wird. Letztere spaltet leicht CO_2 ab u. geht dabei in Isosulminursäure (IV) über, deren Konst. früher (VI. Mitt.) aufgeklärt worden ist. Für die Carbonsäure ergibt sich nun Formel III; während oder nach der Abspaltung des CO_2 lagert sich das gebildete Oxim in das Säureamid IV um. Obige Anhydroverb. ist das zu III

gehörige Nitril II. Pericyanilsäure kann wegen ihrer Fähigkeit zum Übergang in Erythrocyanilsäure den Furazanring noch nicht enthalten u. dürfte Formel I besitzen, aus Isocyanilsäure gebildet durch hydrolyt. Ringöffnung u. Dehydratisierung einer Aldoximgruppe. — α -u. β -Epicyanilsäure. Bei der Isomerisierung von I zur β -Episäure durch h. HCl wird zweifellos die α -Episäure als Zwischenstufe überschritten. Beide Episäuren liefern nun mit sd. SOCl_2 ebenfalls II. Man darf daher annehmen, daß die Umwandlung von I in II durch SOCl_2 über die beiden Episäuren führt, daß also II in letzter Stufe aus der β -Episäure entsteht. Beide Episäuren geben sich durch ihre tiefrote FeCl_3 -Rk. als Hydroxamsäuren zu erkennen. Tatsächlich werden sie durch HNO_2 in eine Carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ übergeführt, deren Decarboxylierungsprod. durch Synthese als *Cyanglyoxim* (VIII) erkannt wurde. Von VIII aus ergibt sich rückwärts für die Carbonsäure Formel VII u. für die Hydroxamsäure Formel VI, welche die Anhydrierung zu II zwanglos erklärt. Da beide Episäuren Hydroxamsäuren sind, können sie nur ster. isomer sein. Wenn VI die stabilere β -Säure repräsentiert, so erhält die α -Säure die syn-Konfiguration V. Bei dem Übergang von I in V verschiebt sich ein O-Atom von der aci-Nitrogruppe zum benachbarten äußeren C-Atom, ein Vorgang, für den sich eine nähere Erklärung noch nicht geben läßt.

Metacyanilsäure. Diese unterscheidet sich von den Isomeren durch ihre große Beständigkeit, auch gegen h. Alkalien, u. ihr Verh. bei der Benzoylierung, indem 2 Benzoyl eintreten u. OH durch Cl ersetzt wird. Die Säure verhält sich also wie die prim. aci-Nitroverb., welche, wie Vff. kürzlich (C. 1929. I. 3088) gezeigt haben, benzoyleerte Hydroxamsäurechloride liefern. Die aci-Nitrogruppe findet sich auch in den mittels SOCl_2 erhaltenen Deriv. der Säure. Bei gelinder Einw. des Agens entsteht eine isomere, bei stärkerer Einw. eine um H_2O ärmere Säure, welche durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter NH_3 -Abspaltung zu einer Carbonsäure verseift wird. Wird letztere unter Kühlung benzoyleert, so wird das Carboxyl abgespalten u. im übrigen nur die immer noch vorhandene aci-Nitrogruppe angegriffen. Aber schon bei ca. 20° tritt noch ein Benzoyl ein, u. es entsteht dieselbe Verb., welche aus *Cyanmethazonsäure* erhalten worden ist (Formel IX im vorst. Ref.). Nun zeigen bekanntlich einseitig substituierte Furazanderiv. große Neigung, sich unter Ringöffnung zu Isonitrosocyanverb. zu isomerisieren. Gibt man dem Prod. der einfachen Benzoylierung obiger Carbonsäure Formel XI, so führt dessen Isomerisierung zu XII, welches nochmals benzoyleert wird. Die Carbonsäure erhält Formel X ($\text{X} = \text{CO}_2\text{H}$). Das Anhydroderiv. der Metacyanilsäure ist das zugehörige Nitril ($\text{X} = \text{CN}$) u. das Isomerisierungsprod. der Metacyanilsäure das Carbonamid ($\text{X} = \text{CO}\cdot\text{NH}_2$). Metacyanilsäure selbst besitzt Formel IX. Sie entsteht also aus den Isocyanilsäuren durch Verschiebung des extranuclearen O vom Furoxanring an die benachbarte Isonitrosogruppe. Obwohl I u. IX aus den Isocyanilsäuren nebeneinander durch dasselbe Agens u. mit fast gleicher Geschwindigkeit gebildet werden, handelt es sich um 2 völlig getrennte Rkk.



Versuche. *Pericyanilsäure*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$ (I). Das Krystallwasser wird im Vakuum bei 110° abgeben. *NH₄-Salz*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$. *Pyridinsalz*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, aus der Lsg. von I in h. Pyridin, Prismen aus A., F. 179° (Zers.). — *Trimethylderiv.*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Suspension von I in CH_3OH unter Eiskühlung mit äth. CH_2N_2 -Lsg. versetzen, 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen. Nadeln aus A., F. 128°. Mit sd. Lauge NH_3 -Abspaltung, kein Erythrosal. — *Tribenzoylderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. In Pyridin unter Kühlung. Nadeln aus Eg., F. 189° (Zers.). Durch sd. Laugen Verseifung u. Umlagerung zur Erythro-säure. — *Triacetylderiv.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$. Mit sd. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 162° (Zers.). — *Anhydroepicyanilsäure* oder *Oxyfurazanisonitrosoacetonitril*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$ (II). I in Chlf. mit SOCl_2 bis zur Lsg. (3 Stdn.) kochen, Chlf. u. SOCl_2 im Vakuum entfernen,

in wenig Chlf. aufnehmen, nach Entfernung von Schmierem verdunsten. Nadeln aus W., F. 102°, lackmussauer, beständig gegen konz. HCl (Rohr, 100°). Schwache FeCl₃-Rk. Mit sd. Lauge Abspaltung von NH₃ u. CO₂. *Dibenzoylderiv.*, C₁₈H₁₆O₅N₄, Nadeln aus A., F. 158°. — *Isofulminursäure* oder *Oxyfurazancarbonsäureamid*, C₈H₅O₅N₃ (IV). II mit 0,1-n. Baryt 20 Min. kochen, Ba mit H₂SO₄ genau ausfällen, Filtrat im Vakuum eingengen, wobei eine blättrige M. ausfällt. Blättchen aus W., F. 202—204° (Zers.), lackmussauer. Schwache FeCl₃-Rk. Liefert mit sd. Barytsg. (bis zur beendeten NH₃-Entw.) *Oxyfurazancarbonsäure*, Nadeln aus W., F. 175°, mit C₆H₅·COCl in Pyridin *Benzoyloxyfurazan*, C₉H₅O₃N₂, Nadeln aus A., F. 212°. — *Oxyfurazanisonitrosoessigsäure*, C₁H₃O₅N₃ (III). Aus dem Filtrat des rohen IV durch völliges Verdunsten im Vakuum u. Aufnehmen in Ä. Nadeln aus Ä.-Bzl., F. 165° (Zers.). Schwache FeCl₃-Rk. — *α-Epicyanilsäure*, C₄H₃O₄N₁ (V). 1. I mit wss. Anilinhydrchloridsg. 30 Min. kochen u. noch 30 Min. erhitzen, h. filtrieren. 2. Besser I bei 10° in konz. H₂SO₄ lösen, nach ½ Stde. auf Eis gießen. Nadelrosetten aus W., F. 170° (Zers.). Mit sd. Alkali NH₃-Entw. ohne Färbung. Mit FeCl₃ kirschrot. *Tetrabenzoxyderiv.*, C₂₂H₂₀O₈N₄, Nadeln aus A., F. 179° (Zers.). — *β-Epicyanilsäure* (VI). V mit konz. HCl bis zur Lsg. erhitzen, im Vakuum einengen. F. 162° (Zers.). — *Cyanglyoximcarbonsäure*, C₄H₃O₄N₃ (VII). V oder VI in verd. Lauge lösen, NaNO₂ zugeben, unter Eiskühlung mit verd. HCl ansäuern, im Vakuum verdunsten, mit Ä. ausziehen. Nadelrosetten aus Essigester-Gasolin, F. 98°. — *Cyanglyoxim*, C₃H₃O₂N₃ (VIII). 1. VI in wenig CH₃OH mit 2-n. methylalkoh. KOH ½ Stde. kochen, wobei sich unter NH₃-Entw. das blutrote Salz löst u. ein gelbes Salz ausscheidet, dieses mit verd. HCl zers., ausäthern. 2. Ebenso aus VII. 3. Synthet. aus amphichlorglyoxim u. NaCN in sd. A. (1 Stde.), Filtrat im Vakuum verdampfen, mit HCl ansäuern, ausäthern, Ä.-Rückstand in CH₃OH mit methylalkoh. KOH neutralisieren, gelbes Salz wie oben zers. Krystalle aus W., F. 175° (Zers.), kongosauer. Mit FeCl₃ rote, gegen HCl unbeständige Färbung. — *Metacyanilsäure* oder *[aci-Nitromethyl]-furazanaldoxim* (IX). Lsg. von Isocyanilsäure in wenig Pyridin mit konz. NH₃OH versetzen, nach 3 Tagen NH₄-Salz von I absaugen, im Vakuum stark einengen, einige Stdn. in Eis stehen lassen, Krystalle absaugen, in wenig h. W. lösen, ungel. Salz von I h. absaugen, aus Filtrat auskrystallisiertes Salz mit HCl u. Ä. zers. Aus der Mutterlauge des NH₄-Salzes wird mit Ba(OH)₂ der Rest als Ba-Salz abgeschieden. F. 70°. Gibt deutliche Nitrosäurek. — *Verb.* C₁₈H₁₁O₅N₄Cl. Aus IX mit C₆H₅·COCl in Pyridin unter Eiskühlung. Nadeln aus Eg., F. 168°. — *[aci-Nitromethyl]-furazancarbonsäureamid*, C₄H₃O₄N₄ (X, X = CO·NH₂). Aus IX mit SOCl₂ in sd. Ä. (10 Min.), im Vakuum verdampfen. Blättchen aus Bzl., F. 105°. — *Anhydrometacyanilsäure* oder *[aci-Nitromethyl]-cyanfurazan*, C₄H₂O₄N₄ (X, X = CN). IX mit SOCl₂ 30 Min. kochen, im Vakuum verdampfen, in Ä. aufnehmen. Öl, Kp. 2 98°, ll. außer in W., kongosauer. Schwache FeCl₃-Rk. — *Cyanfurazanbenzoxyhydroxamsäurechlorid*, C₁₁H₅O₃N₄Cl. Durch Benzoylierung des vorigen. Nadeln aus A., F. 157°. — *[aci-Nitromethyl]-furazancarbonsäure*, C₄H₃O₅N₃ (X, X = CO₂H). Vorvoriges mit n. Ba(OH)₂ 20 Min. kochen, ausgefallenes Ba-Salz mit H₂SO₄ genau zerlegen, Filtrat im Vakuum verdampfen. Prismen aus Bzl., F. 100° (Zers.), zersetzlich. — *Furazanbenzoxyhydroxamsäurechlorid*, C₁₀H₄O₃N₄Cl (XI). Durch Benzoylierung des vorigen im Kältegemisch. Nadeln aus Eg., F. 211—212°. — *Verb.* C₁₇H₁₀O₄N₃Cl (Benzoylderiv. von XII). Wie vorst. unter Kühlung mit W. Nadeln aus Eg., F. 221°. — *Tribrommetacyanilsäure*, C₄HCl₃N₄Br₃ (XIII). Aus IX mit Bromwasser. Aus CCl₄, dann Gasolin, F. 122°. Alkoh. KOH spaltet sofort Br ab. (LIEBIGS Ann. 475. 54—78. 2/10. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

Einar Biilmann und Tine ter Braak, *Über Dimethyldipropylalloxanthin und sein Reduktionspotential*. Dimethyldipropylalloxanthin, C₁₆H₂₂O₈N₄, wurde durch Oxydation von Propyltheobromin zu Methylpropylalloxan u. darauffolgende Red. mit H₂S dargestellt. Krystalle aus W. Das Red.-Potential — das ein Maß der Affinität der Red. zur korrespondierenden Dialursäure ist — ist in 0,1-n. H₂SO₄ (760 mm H₂) bei 18° 0,3643, bei 25° 0,3616 Volt. Es wurde in der Kette Chinhydrin—0,1-n. H₂SO₄/0,1-n. H₂SO₄—Alloxanthin, also ohne Diffusionspotential, gemessen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 919—21. 28/8. Kopenhagen, Univ.) BERGMANN.

M. Bergmann, L. Zervas und H. Köster, *Autoracemisation argininhaltiger Aminosäureanhydride*. (Beitrag zur Struktur des Clupeins.) 27. Mitt. über Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. (26. vgl. C. 1929. I. 1107, vgl. auch C. 1929. II. 2206.) Aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich *D*-Phenylalanyl-*D*-argininanhydrid u. *d*-*α*,*δ*-Bisguanido-*n*-valeriansäureanhydrid einerseits, andererseits Clupein selbst racemi-

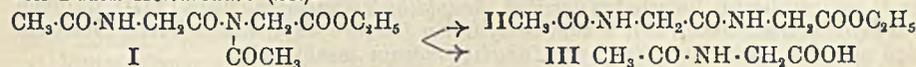
sieren, wird wahrscheinlich gemacht, daß im Clupein das Arginin nicht anhydridartig gebunden ist. —

Versuche: *Inakt. Phenylalanylargininanhydridhydrochlorid.* $C_{15}H_{22}O_2N_5Cl + H_2O$. 0,1711 g *d*-Phenylalanyl-*d*-argininanhydrid mit 2,48 cem $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge 2 Stdn. bei 20°, mit starker Salzsäure kongosauer machen. F_1 170° unter Aufschäumen, dann F_2 241—243° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1901—05. 18/9.) ZIMMERMANN.

Max Bergmann, Leonidas Zervas und Vincent du Vigneaud, Synthese arginin-haltiger Peptide: *d*-Tyrosyl-*d*-arginin und sein Anhydrid. 28. Mitt. über Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. (27. vgl. vorst. Ref.) Vff. erhielten das *d*-Tyrosyl-*d*-arginin u. sein Anhydrid. Das Anhydrid zeigt nicht die am *d*-Phenylalanyl-*d*-argininanhydrid beobachtete Autoracemisation (vgl. C. 1929. II. 2206), jedenfalls durch intramolekulare Ababtägung des Phenolhydroxyls mit der Guanidogruppe. Wenn also im Anhydrid neben dem Guanidorest saure Gruppen vorhanden sind, gilt die l. c. aufgestellte Regel für die Autoracemisation nicht. Im Clupein sind indes saure Gruppen nicht vorhanden.

Versuche. 5,5 g *d*-Arginin + 7,7 g Azlacton der α -Acetamino-p-acetoxyzimtsäure in 55 cem Aceton + 19 cem W. 2 Stdn. bis zur Lsg. schütteln, nach 15 Stdn. im Vakuum (35—40°) zur Trockne eindampfen, amorphen Rückstand in 50 cem Eg. gel. mit Palladiumschwarz hydrieren, filtrieren, verdampfen. Sirup im W. lösen u. erneuert verdampfen. *Diacetyl-*d*-tyrosin-*d*-argininacetat.* $C_{19}H_{27}O_6N_5, CH_3COOH$. F . 196°, $[\alpha]_D^{21}$ (W.) = -19,5°. — 9 g Acetyldipeptid mit 180 cem n-Salzsäure 35 Minuten gekocht, im Vakuum bei niederer Kühlung mit 2-n. Natronlauge lackmusneutralisiert, 10 cem n. Natronlauge zugesetzt u. mit 2,3 cem Salicylaldehyd bei 0° 12 Stdn. unter Schütteln aufbewahrt. *Salicyliden-*d*-tyrosyl-*d*-arginin.* $C_{22}H_{25}O_6N_5$. Gelbe Nadeln. F . 192—194° oder aus Methanol farblose Blättchen. F . 252—254°. — 5 g Salicylidenverb. (F . 252°) mit 1 Äquivalent Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmen, ausäthern, mit Baryt neutralisieren, filtrieren, unter Ausschluß von CO_2 eindampfen. *d*-Tyrosyl-*d*-arginin. $C_{15}H_{22}O_4N_5$. F . 200—202° (Zers.), $[\alpha]_D^{23}$ (in $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure) = -105,7°. *d*-Tyrosyl-*d*-argininanhydridhydrochlorid. $C_{15}H_{22}O_3N_5Cl$. F . 220° (Zers.), sintert bei 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1905—09. 18/9.) ZIMMERMANN.

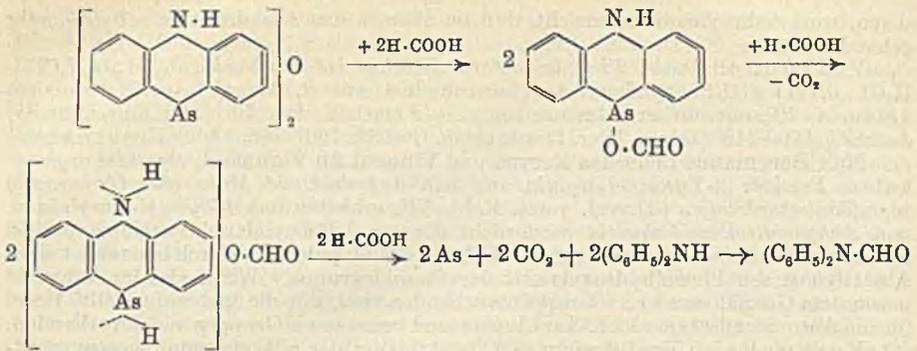
Max Bergmann, Vincent du Vigneaud und Leonidas Zervas, Acylwanderung und Spaltungsvorgänge bei acylierten Dioxopiperazinen. 29. Mitt. über Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. (28. vgl. vorst. Ref.) Wenn man *N,N'*-Diacetyl-2,5-dioxopiperazin in wss. Lsg. mit einem Alkalisalz des Glykokolls oder freiem *d*-Arginin zusammenbringt, wandern die Acetyle unter Bldg. von Acetursäure, Acetyl-*d*-arginin u. freiem Dioxopiperazin. Vff. halten auf Grund der beobachteten Labilität Dioxopiperazine, die durch Aminosäuren *N*-substituiert sind, nicht für existenzfähig. In alkoh. Lsg. wird Diacetyldioxopiperazin durch Arginin katalyt. alkoholyt. gespalten unter Bldg. des *Diacetylglycylglycinäthylester* (I). Die an der Iminogruppe acetylierte Peptidbindung ist gegen Basen sehr empfindlich. Argin spaltet in A. das Acetyl ab zum *Monoacetylglycylglycinäthylester* (II), der mit Alkali nur Acetylglycylglycin liefert. Alkalien dagegen in wss. Lsg. spalten die acetylierte Peptidbindung auf unter Bldg. von 2 Mol. *Acetursäure* (III).



Versuche. *N,N'*-Diacetylglycylglycinäthylester (I). $C_{10}H_{16}O_5N_2$. F . 74—76°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1909—13. 18/9. Dresden, K. W. I. f. Lederforschung.) ZIMM.

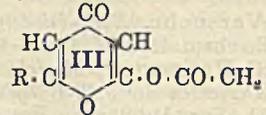
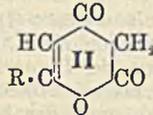
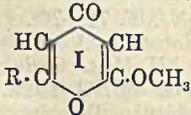
G. Rasuwajew, Merichinoide Derivate der Phenarsazinreihe. III. Mitt. *Reduktion von Derivaten des 9,10-Dihydrophenarsazins mit Ameisensäure.* (II. vgl. C. 1929. II. 1007.) Zur Aufklärung des Rk.-Mechanismus der bei der Red. von Dihydrophenarsazinderivv. entstehenden merichinoiden Verb. wurde eine bestimmte Menge *9,10-Dihydrophenarsazinoxid* mit Ameisensäure erwärmt, die entstehende gefärbte Lsg. mit O entfärbt, wieder erwärmt usw., bis die beim Erwärmen eintretende Färbung ausblieb. Die Spaltprodd. (abgeschiedenes As u. CO_2) wurden quantitativ bestimmt. Neben einem Nd. von As wurden in der Lsg. nach der Rk. *Phenarsazinsäure* u. *N*-Formyl-*diphenylamin* gefunden. Der quantitativ verlaufende Rk.-Vorgang ging dabei nach umstehendem Schema vor sich. In analoger Weise wurde die Rk. noch beim *3,6-Dimethyl-9,10-dihydrophenarsazinoxid* untersucht.

Versuche. (Unter Mitwirkung von W. Malinowski.) Die ameisensaure Lsg. von *9,10-Dihydrophenarsazinoxid* wurde erwärmt, abgekühlt u. mit Luft geschüttelt, wieder erwärmt usw. Dabei schied sich ein Nd. von As ab, das Filtrat wurde ein-

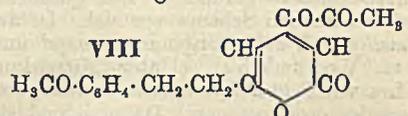
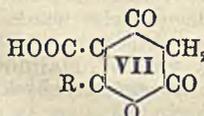
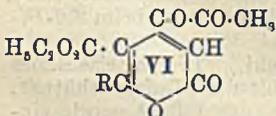
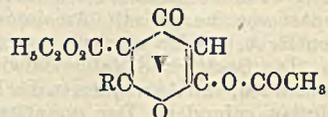
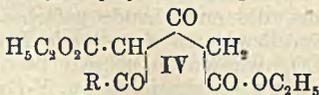


gedampft u. *N*-Formyldiphenylamin (F. 72—73°) mit h. A. aus dem Rückstand extrahiert. In der restlichen Menge wurde die gebildete *Phenarsazinsäure* bestimmt. Zur Best. der abgeschiedenen CO₂ wurde die Rk. unter N ausgeführt. — Die analoge Red. von *3,6-Dimethyl-9,10-dihydrophenarsazinoxid* (aus AsCl₃ u. Di-*m*-tolylamin) führte zur Bldg. von *N*-Formyldi-*m*-tolylamin, C₁₅H₁₅ON (F. 85—86°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2675—77. 9/10. Leningrad, Chem. Inst. d. Akad. d. Wissenschaften.) POETSCH.

W. Borsche und **C. K. Bodenstern**, *Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel*. IX.: *Die Synthese des Yangonins*. (VIII. vgl. C. 1929. I. 1564.) Bei der Hydrolyse des in der Kawawurzel enthaltenen *Yangonins* (I), das von BORSCHÉ u. GERHARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47. [1914]. 2902) als cycl. Anhydrid des Yangonasäuremethylesters betrachtet wurde, entstand *Yangonasäure*, die bei der Veresterung u. Erwärmen des gebildeten Esters mit Acetanhydrid zunächst ein *Yangonalacton* (II) lieferte, das sogleich zum „Acetylyangonalacton“ (III) von WINZHEIMER (RIEDEL'S Berichte 1908, S. IX) weiter acetyliert wurde. Dieser hatte bei der Verseifung eine „Acetylyangonasäure“, C₁₈H₁₆O₆, erhalten, die sich aber als ident. mit II herausstellte u. bei der Methylierung in I überging. Zur Synthese von I haben Vff. nun 4-Methoxyzimtsäurechlorid mit Na-Aceton- α,α' -dicarbonsäurediäthylester zu γ -Carbäthoxyyangonasäureäthylester (IV) kondensiert, der bei der Acetylierung ein Gemisch zweier isomerer *Acetylyangonalactoncarbonsäureäthylester* (V u. VI) lieferte. V u. III, die sich leicht entacetylieren ließen, formulierten Vff. als Derivv. des γ -Pyrons im Gegensatz zu VI u. einem von Vff. erhaltenen *Acetylisoyangonalacton* vom F. 185—186°, die sich sehr beständig erwiesen u. als α -Pyronderivv. aufgefaßt wurden. Das Gemisch der beiden Isomeren V u. VI lieferte mit NaOH einen einheitlichen *Yangonalactoncarbonsäure-3-äthylester*, der sich leicht weiter zur freien Säure VII verseifen ließ. Das durch Decarboxylierung von VII erhaltene Prod. erwies sich in jeder Beziehung als ident. mit H. Das oben erwähnte Acetylisoyangonalacton, das Vff. nur einmal erhalten konnten, wurde erst nach mehrstd. Erwärmen mit NaOH zu II entacetyliert u. lieferte bei der Red. *Acetyldihydroisoyangonalacton* (VIII), während ein Hydrierungsversuch von V zum acetylfreien *Dihydroyangonalacton* führte; letzteres ließ sich mit Dimethylsulfat zum *Dihydroyangonin* methylieren.

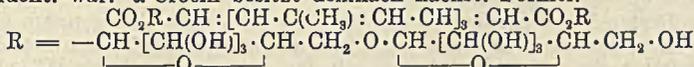


[R = CH₃O·C₆H₄·CH·CH·]



Versuche. (Mitbearbeitet von Lewinsohn.) *Yangonasäure*, $C_{14}H_{14}O_5$. Durch Aufspaltung von Yangonin mit KOH nach WINZHEIMER (l. c.). Aus CH_3OH hellgelbe Nadelchen, F. 126—127°, ll. in A., Essigester, Aceton, swl. in Ä. *Methylester*, $C_{15}H_{16}O_6$. Mit Diazomethan. Aus Ä.-PAe. gelbe Blättchen, F. 78,5°. — *Acetylyangonalacton*, $C_{16}H_{14}O_6$ (III). Aus vorigem Methylester oder der Säure mit Acetanhydrid. Orangerote Prismen, F. 133°. — *Yangonalacton*, $C_{14}H_{12}O_4$ (II). Aus III durch Erhitzen mit CH_3OH oder Schütteln mit methylalkoh. KOH. Aus CH_3OH oder A. gelbe Prismen oder derbe Keile, F. 238°. L. in Eg., wl. in Essigester, Ä. u. Bzl. — *Yangonin*, $C_{15}H_{14}O_4$ (I). Aus II mit Diazomethan oder Dimethylsulfat. F. 153 bis 154°. — [*Methoxy-4-cinnamoyl*]-*aceton- α,α -dicarbonsäurediäthylester*, $C_{18}H_{22}O_7$ (IV). Aus der Na-Verb. von Acetondicarbonsäurediäthylester u. 4-Methoxyzimtsäurechlorid (Kp.₁₃ 182°) über die *Cu-Verb.* von IV (aus CH_3OH grüne Nadeln, F. 138—140°). Aus CH_3OH schwefelgelbe Prismen, F. 51—52°. — *Acetylysoyangonalactoncarbonsäure-3-äthylester*, $C_{19}H_{18}O_7$ (VI). Aus IV mit Acetanhydrid. Aus Aceton orangefarbene Nadelchen, F. 220°. — *Acetylyangonalactoncarbonsäure-3-äthylester*, $C_{19}H_{18}O_7$ (V). Aus der Mutterlauge von VI auf Zusatz von CH_3OH . Derbe Prismen, F. 103—104°. — *Yangonalactoncarbonsäure-3-äthylester*, $C_{17}H_{16}O_6$. Aus dem Gemisch der beiden acetylierten Ester durch Schütteln mit NaOH. Aus CH_3OH orangegelbe Prismen oder gelbbraune Tafeln, F. 149—150°. *Freie Säure*, $C_{15}H_{12}O_6$ (VII). Aus CH_3OH orangefarbene Blätter, F. bzw. Zers.-Punkt 212—215°. Durch Kochen mit Nitrobenzol Bldg. von II (F. 238—239°) neben einer verunreinigten Substanz vom F. 90—95°. — *Acetylysoyangonalacton*, $C_{16}H_{14}O_5$. Aus einem Ansatz von Yangonasäure u. Acetanhydrid. Aus Essigester orangerote Prismen, F. 185—186°. L. in Alkali ohne Acetylspaltung im Gegensatz zu V. Bei 3-std. Kochen mit NaOH Entacetylierung unter Bldg. von II. — *Acetyldihydroisoyangonalacton*, $C_{16}H_{16}O_5$ (VIII?). Aus vorigem durch Hydrierung (+ Pd). Aus Chlf. gelbe Prismen, F. 107—108°. L. in CH_3OH , Eg., Essigester u. Aceton. — *Dihydroyangonalacton*, $C_{14}H_{14}O_4$. Durch Hydrierung von III (+ Pd). Aus Essigester Nadeln, F. 181—182°. — *Dihydroyangonin*, $C_{15}H_{16}O_4$. Aus vorigem mit Dimethylsulfat. Nadelchen, aus CH_3OH F. 101—103°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2515—23. 9/10. Frankfurt, Univ.) POETSCH.

P. Karrer und Kozo Miki, Über Pflanzenfarbstoffe. XV. *Der Zucker des α -Crocins*. (XIV. vgl. C. 1929. II. 1014.) KARRER u. SALOMON (C. 1928. I. 2839) haben gezeigt, daß der Zucker des α -Crocins ein Disaccharid ist. Dieses konnte jetzt in Form des schön kristallisierten Acetats isoliert werden, welches mit *Gentiobioseacetat* in jeder Hinsicht ident. war. α -Crocin besitzt demnach nachst. Formel.



Versuche. α -Crocin, in wenig W. gel., mit 4,5-n. alkoh. NH_3 3 Tage bei Raumtemp. in N-at. stehen lassen, NH_4 -Salz des α -Crocetins absaugen, Filtrat mit Essigsäure eben ansäuern, nach Zusatz von Na-Acetat im Vakuum bei 35° verdampfen, über P_2O_5 trocknen, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 1 Stde. erhitzen, in Eiswasser gießen. Das ausgefallene *Gentiobioseacetat*, $C_{28}H_{38}O_{19}$, bildet seidige Nadeln aus CH_3OH , F. 189,5—191,5°, $[\alpha]_D^{25} = -4,9^\circ$ in Chlf. (Helv. chim. Acta 12. 985—86. 1/10. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Fritz Wrede und Otto Hettche, Über das Prodigiosin, den roten Farbstoff des *Bacillus Prodigiosus*. (I. Mitt.) Der die sogen. „blutige Hostie“ bewirkende Farbstoff wird durch Züchtung des *Bac. Prodigiosus* in größerer Menge isoliert. Der *Bac.* wird auf Traubenzucker-Pepton-Agar in dünnen Schichten kultiviert. Kulturdauer 4—5 Tage bei 25°. Aus dem blutroten Bakterienrasen wird aus 1 qm Fläche 150 mg *Prodigiosin* gewonnen. Zur Zerstörung der Bakteriensubstanz wird die Kultur mit verd. Lauge behandelt, dann mit PAe. extrahiert. Aus dem gelben Extrakt wird das Chlorhydrat des Farbstoffs gefällt u. aus A. das Perchlorat kristallisiert erhalten. Daraus wird der freie Farbstoff in amorphen Blättchen von grünem Metallglanz dargestellt. Er bildet *Perchlorat*, *Pikrat*, *Salicylat*, *Benzoat*, alle unl. in W.; das *Tartrat* ist etwas l. in W. Die Analyse deutet für die Verbb. etwa auf die Formel $C_{20}H_{25}N_3O$, Ac (Ac = einbas. Säure) u. für das *Prodigiosin* $C_{20}H_{25}N_3O$ oder $C_{20}H_{27}N_3O_2$. Das Mol.-Gew. des freien Farbstoffs in Bzl. ist das doppelte der Formel, in Eg. das einfache, das Salicylat in Bromoform ebenfalls das einfache. Die Salze u. die freie Base sind fast unl. in W., ll. in organ. Lösungsm. Die Salzsgg. rot, die der freien Base gelbbraun. Durch Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ Umschlag der Salze von rot nach gelbbraun. —

Die Lichtechtheit der Farbst. ist gering. — Er reagiert nicht mit Hydrosulfit, alkoh. SO_2 -Lsg., langsam mit Na-Amalgam unter Farbaufhellung nach gelb. Mit PtO-Wasserstoff in A. oder Eg. wird H_2 aufgenommen, entsprechend einer Doppelbindung. Die hydrierte Verb. ist fast farblos. — KMnO_4 in Aceton entfärbt sofort; pro Mol. werden 13 O verbraucht. Auch durch CrO_3 , H_2O_2 , HNO_3 u. HNO_2 erfolgt Oxydation. — Das Prodigiosin enthält eine Methoxy- oder Äthoxygruppe. N-Best. nach VAN SLYKE ist negativ; Methylierung gelingt nicht.

Versuche. Prodigiosingewinnung. Die Agarnährsg. für den Bac. prodigiosus enthält je 9% Pepton u. Fleischbrühe, 5% Glucose, etwas MgSO_4 . Kultivierung in flachen Blechschalen, Abimpfen mit steriler Bouillon von Stammkultur. Nach 4 bis 5 Tagen wird die rote M. abgeschabt, mit verd. NaOH behandelt, mehrmals mit PAe. extrahiert; durch Einleiten von HCl in den PAe. wird das Chlorhydrat gefällt. — *Prodigiosin-Perchlorat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$, HClO_4 . Durch Lösen des Chlorhydrats in A., Versetzen mit 5% ig. HClO_4 bis zu beginnender Trübung. Nadeln. F. 228°. Unl. in W., wl. in A., Bzl., l. in A. u. Chlf. — *Prodigiosin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Aus dem Perchlorat mit NaOH, Aufnehmen in Chlf. Amorphe M. von grünem Metallglanz. Sintern zwischen 70 u. 80°, kein F. Unl. in W., ll. in organ. Lösungsmm. — *Hydrierung*. 0,16 g Prodigiosin nimmt in A. mit PtO in 5 Stdn. 15,9 ccm H_2 auf. Fast farblose Lsg., die sich in der Luft schnell dunkel färbt. Dasselbe Verh. in Eg. — *Prodigiosin-Pikrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Lösen von 0,1 g freiem Prodigiosin in 20 ccm A., Versetzen mit wss. Pikrinsäurelsg. bis zur Trübung. Krystalle. F. 176°. Unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. — *Prodigiosin-Salicylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Dargestellt wie das Pikrat. Goldglänzende Nadeln. F. 178°. Unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. — *Prodigiosin-Benzooat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Darst. wie das Salicylat. Goldglänzende Nadeln. F. 170°. Unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2678—85. 9/10. Greifswald, Univ.)

MICHAEL.

A. A. Hijmans v. d. Bergh, Über Porphyrinmodifikationen. Unter Mitarbeit von P. Muller und A. Hijmans. Vff. beschreiben einen Fall kongenitaler Porphyrinurie, bei dem im Urin des Patienten nach der Methode von HANS FISCHER (C. 1916. I. 1070) ein in Ä. l. *Koproporphyrin* festgestellt wurde, das nicht ident. ist mit dem sonst in der Natur vorkommenden Koproporphyrin. Während es sich spektroskop. nicht von letzterem unterscheidet, zeigen die Methylester der beiden Koproporphyrine in ihren Schmelzpunkten beträchtliche Unterschiede. So schmilzt der *Methylester* des bisher in der Natur beobachteten *Koproporphyrins* genau wie der von HANS FISCHER synthet. dargestellte *Koproporphyrin-1-methylester* bei 251°; dagegen zeigt der Methylester des von Vff. isolierten Koproporphyrins den F. 169—170°. Die Vff. konnten ebenso wie HANS FISCHER, der alle vier theoret. möglichen Koproporphyrine synthet. dargestellt hat, die Identität dieses Koproporphyrins mit dem dem Ätioporphyrin III entsprechenden Koproporphyrin feststellen. Somit ist erstmalig das Vork. von Koproporphyrin III in der Natur bewiesen, eine Möglichkeit, die schon früher (Handbuch der normalen u. patholog. Physiologie 6. Band, 1. Hälfte, 1. Teil, S. 191) theoret. erwogen wurde. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 32. 15—19.)

PFLÜCKE.

E. Biochemie.

V. Cofman, Biophysikalische Chemie. Teil II. (I. vgl. C. 1929. II. 757.) Vf. beschäftigt sich mit Kolloiddynamik, mit dem Muskel als chem. Maschine, erklärt die Begriffe p_{H} (Alkalinität-Acidität) u. r_{H} (Oxydation-Red.), verbreitet sich über deren Bedeutung in der Biologie, behandelt dann die Frage, ob Kolloide amorph sind, die Periodizität in Raum u. Zeit u. den Zusammenhang von Katalyse u. Leben. (Journ. chem. Education 6. 1090—99. Juni. Wilmington [Del.], Du Pont de Nemours & Co.)

BEHRLE.

Henry Laurens, Einige physiologische Wirkungen strahlender Energie. Zusammenfassender Vortrag über die physiol. Wrkg. des Lichtes einschließlich Infrarot u. Ultraviolett auf den tier. u. menschlichen Organismus u. Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse in der Anwendung bei der Strahlentherapie. (Journ. opt. Soc. America 18. 237—52. März.)

NOETHLING.

A. T. Cameron, A textbook of biochemistry; for students of medicine and science. 2nd ed London: Churchill 1929. (482 S.) 8°. 15 s. net.

E₁. Enzymchemie.

Rudolf Weidenhagen, *Über die Spezifität und den Wirkungsmechanismus der zuckerspaltenden Enzyme*. Vf. gibt eine Zusammenfassung des bisherigen experimentellen Materials (vgl. auch C. 1929. I. 2311—12) u. erörtert die theoret. Grundlagen unter Berücksichtigung der bestehenden Auffassungen. Der Ersatz der spezif. Disaccharidasen durch in bezug auf die Disaccharidspaltungen unspezif. Glykosidasen führt zu wesentlich einfacheren Vorstellungen u. ermöglicht eine Erklärung derjenigen Erscheinungen, für die weder Zweienzymtheorie (KÜHN), noch Zweiaffinitätstheorie (v. EULER u. JOSEPHSON) ausreichten. Damit sind die bisher als sehr verwickelt angesehenen Spezifitätsverhältnisse der Carbohydrasen auf drei einfache Grundtypen zurückgeführt, für welche die Bezeichnungen: Strukturspezifität, Stereospezifität u. Ringspezifität vorgeschlagen werden. Die Strukturspezifität bedingt, daß bereits geringe Veränderungen am glykosid. Angriffszucker ausreichen, um die Enzymwrkg. auszuschalten. Schon epimere Glykoside werden von verschiedenen Enzymen gespalten. Doch genügen häufig schon Substitutionen im Angriffszucker, um das betreffende Enzym wirkungslos zu machen (Raffinose, Melecitose). Die Asymmetrie des glykosid. C-Atoms, die zwei stereomere, strukturiert. Glykoside im Gefolge hat, bedingt wieder zwei spezif. Enzyme (Stereospezifität). Schließlich besagt die Ringspezifität, daß die Enzymtätigkeit an bestimmte Sauerstoffbrücken der Zucker gebunden ist. β -h-Fruktosidase spaltet nicht β -n-Methylfructosid u. α -n-Glucosidase spaltet nicht α -h-Methylglucosid. Es zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung von Enzym u. Zucker in bezug auf die Punkte, welche ihre Individualität bedingen. Die Zahl der Einzelindividuen hat gleichzeitig eine erhebliche Beschränkung erfahren.

E n z y m	S u b s t r a t e
α -Glucosidase	α -Glucoside, Maltose, Rohrzucker, Melecitose.
β -Glucosidase	β -Glucoside, Gentiobiose, Cellobiose.
α -Galactosidase	α -Galactoside, Melibiose, Raffinose.
β -Galactosidase	β -Galactoside, Lactose.
α -h-Fruktosidase	α -h-Methylfructosid (?).
β -h-Fruktosidase	β -h-Methylfructosid, Rohrzucker, Raffinose, Gentianose.

Die neuen Befunde erfordern weiterhin eine Einschränkung in der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Natur u. Menge der Begleitstoffe spielen eine größere Rolle als man bislang angenommen hat. Eine Reihe beobachteter Affinitäten hat offensichtlich mit dem Enzym nichts zu tun, sondern wird durch accessor. Begleitstoffe vorgetäuscht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 115—54. Ztschr. angew. Chem. 42. 833—35. März. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) WEIDENHAGEN.

Rudolf Weidenhagen, *Zur Kenntnis der β -Glucosidase*. I. *Spaltung von Amygdalin*. Die β -Glucosidase des Emulsins vermag beide β -Bindungen des Amygdalins zu lösen. Die Hydrolyse des Gentiobioseteils erreicht wesentlich schneller 100%, als die Prunasinspaltung. Bei graph. Darst. verläuft letztere gegen die Abscisse konvex, später konkav. Die Kurve zeigt einen deutlichen Wendepunkt beim Hundertpunkt der Gentiobiosespaltung. Die Prunasinspaltung wurde durch Blausäurebest. nach BRUNSWIK ermittelt. Die Gentiobiosespaltung ergab sich als Differenz von Gesamtglucose-Prunasinglucose. — Auch die β -Glucosidase aus Hefe löst beide β -Bindungen des Amygdalins. Die Konz. des Enzyms in der Hefe ist etwa 10—20000mal schwächer als in einem n. gereinigten Emulsinpräparat (Sal. f. = 0,57). Stimmt man die Konz. beider Enzyme aufeinander ab (2000 mg trockne Hefe u. 0,1 mg Emulsin), so liegen die Punkte der Amygdalinspaltung auf derselben Kurve. Die Amygdalase von LEIBOWITZ (C. 1926. I. 1661) ist also abzulehnen. Sie ist ident. mit β -Glucosidase. — Zur Best. der Carbohydrasen wird vorgeschlagen, als „Normalbedingungen“ festzulegen, wenn 2,500 g Maltose (Hydrat) oder die äquivalente Menge eines andern Substrats bei optimalem p_H u. 30° in 50 ccm Gesamtvol. mit dem Enzym behandelt werden. Als Enzymwert soll immer die Zahl der Enzymeinheiten (C. 1923. I. 1330) in einem Gramm Trockensubstanz verstanden werden. Als „Normalgewichte“ ergeben sich: 2,500 g Maltose + H₂O; 2,375 g Saccharose; 1,875 g Melecitose + 2H₂O; 4,125 g Raffinose + 5H₂O; 2,375 g Cellobiose; 1,986 g Salicin; 2,500 g Lactose + H₂O; 2,625 g Melibiose + 2H₂O. Es ist weiterhin zweckmäßig, zum Vergleich der einzelnen Enzyme, von den möglichen Substraten ein besonders bequemes als „Standardsubstrat“ zu verwenden.

α -Glucosidase	Maltose	β -Galactosidase	Lactose
β -Glucosidase	Salicin	β -h-Fruktosidase	Saccharose
α -Galactosidase	Melibiose		

(Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 591—602. Sept. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) WEID.

E₂. Pflanzenchemie.

Erich Schmidt, Matthias Atterer und Hans Schnegg, Über die Abwesenheit von Galaktanen in den Skelettsubstanzen inkrustierter Zellwände. Aus den Zellwänden der Archeogoniaten u. Phanerogamen werden die Skelettsubstanzen, das sind Komplexe aus Hemicellulose (H₅) u. Cellulose, mit Chlordioxyd u. Natriumsulfit gewonnen. Es werden die Skelettsubstanzen von Fichte, Esparto oder Halfa, Roggen, Buche, Hanf, Flachs u. Schwarzwurzel untersucht. Da man niemals in den Hydrolysenprodd. der Cellulose *d*-Galaktose (I) gefunden hat, so schließen Vff., daß Skelettsubstanzen allgemein *d*-galaktosefrei sind. Sie sind nur aus *d*-Glucose u. dieser nahestehenden Kohlenhydraten aufgebaut. Da sich I in Form von Galaktanen am Aufbau der verholzten Zellwand beteiligt, man sie aber in der mit Natriumsulfit hergestellten Skelettsubstanz nicht feststellen kann, so müssen die während des Chlordioxyd-Natriumsulfit-Aufschlusses Galaktan führenden Kohlenhydrate zusammen mit den Oxydationsprodd. des Lignins in natriumsulfitlösliche Form übergegangen sein. Danach konnte man annehmen, daß das Natriumsulfit eine Trennung in l. galaktanhaltige u. unl. galaktanfreie Kohlenhydrate bewirkt, weil es vielleicht den Galaktanen gegenüber eine spezif. lösende Wrkg. zeigt. Vff. konnten aber zeigen, daß die lösende Fähigkeit des Natriumsulfits nicht auf der Wrkg. der Na- u. OH-Ionen beruht, da diese Eigg. beim Aufschluß ausgeschaltet werden konnten; denn sie konnten durch Wechselwrkg. von Chlordioxyd mit Natriumbisulfit, Resorcin u. Pyridin auch ligninfreie Cellulose-Hemicellulosen-Komplexe darstellen. Da diese auch keine Galaktane enthalten, besitzt also das Natriumsulfit gegenüber Galaktanen keine spezif. lösenden Eigg. — Vff. verwenden den biochem. Nachweis zur Feststellung kleiner Mengen I in Hydrolysaten. Durch Vergären eines Hydrolysates mit I vergärenden u. I nicht vergärenden Hefen kann man aus der Differenz oder Übereinstimmung der Messungsergebnisse auf Anwesenheit oder Abwesenheit von I im Hydrolysat schließen (vgl. C. 1927. I. 1191). Es wird zunächst die Hydrolyse von H₅ mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure u. Oxalsäure untersucht u. die letzte Methode als brauchbarste beibehalten. Dann werden die Nährsgg., die Selbstgärung u. Aufzucht der Hefen besprochen. Vff. verwenden Saccharomyces Vordermannii u. Schizosaccharomyces Pombé, die in heller Bierwürze der Staatsbrauerei Weihenstephan im Thermostaten bei 25° gezüchtet wurden. Vff. verwenden das von TH. LOHNSTEIN angegebene Präzisions-Gärungs-Saccharometer mit Quecksilberindicator.

Versuche. Zur Darst. der H₅ wird zunächst der in 250 ccm 5%ig. NaOH gel. Sauerstoff durch einständiges Einleiten von N bei Zimmertemp. verdrängt, 25 g Skelettsubstanz eingetragen, noch 30 Min. N eingeleitet u. die Flasche bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt. Nach 24 Stdn. wird die Cellulose abfiltriert u. mit W. gewaschen. Das nach nochmaligem Filtrieren klare gelbe bis orange gefärbte Filtrat wird im Mischzylinder mit doppeltem Vol. A. versetzt u. die ausgefallte Hemicellulose abfiltriert u. mit A. gewaschen. Die feuchte H₅ wird in Porzellanschale mit A. fein verrieben u. bis zur sauren Rk. gegen Lackmus mit Eg. versetzt. Zur Entfernung der Hauptmenge Essigsäure wird die H₅ nach 12 Stdn. in Soxhletrühen abfiltriert u. über Nacht mit A. aufbewahrt, dann noch 16 Stdn. im Soxhlet mit A. extrahiert, A. durch Ä. verdrängt, die H₅ über P₂O₅ u. dann zur Analyse bei 78° im Hochvakuum getrocknet. Die aus den verschiedensten Skelettsubstanzen gewonnenen Hemicellulosen sind weiße, leicht zerreibliche, lockere Substanzen, l. in W. u. wasserfreier Ameisensäure, beständig gegen Chlordioxyd, wenn die 3% Asche vorher durch Elektrodialyse entfernt sind. — Vff. geben eine Übersicht über die Vergärung von Hydrolysaten, die aus H₅ oben angeführter Pflanzen mit H₂SO₄ gewonnen wurden, dann folgt die Hydrolyse mit 3%ig. Salpetersäure u. Vergärung des Hydrolysats, dann mit 5%ig. Oxalsäure, zuletzt die Vergärung von *l*-Xylose nach Behandlung mit 1/10-n. NaOH. (Cellulosechemie 10. 126—34. Beilage zu Papierfabrikant 27. 4/3. München, Weihenstephan.) MICHEEL.

Erich Schmidt, Matthias Atterer und Helmut Thaler, Entfernung der gärungshemmenden Huminsubstanzen aus den Hydrolysaten von Hemicellulosen. Zur Zerstörung von Huminsubstanzen, deren Bldg. bei der Hydrolyse von pentosan- u. säurerreichen Hemicellulosen bisher nicht zu vermeiden war u. die besonders auf Galaktose ver-

gärende Hefen entwicklungs- u. gärungshemmend einwirken, ließen Vff. auf die Hydrolysate vor der Gärung Chlordioxyd einwirken. Wie die Verss. gezeigt haben, bleibt auch nach der Oxydation der Huminsubstanzen durch Chlordioxyd die Menge der vergärbaren Zucker erhalten u. die Gärung verläuft auch ohne Zusatz von gepufferten Nährsgg. quantitativ. Es konnte so erneut nachgewiesen werden, daß Chlordioxyd auf Kohlenhydrate nicht einwirkt. — Ebenso wie die Hemicellulose aus der Skelettsubstanz der Buche (SCHMIDT, ATTERER u. SCHNEGG, vorst. Ref.) erweisen sich auch die von Adlerfarn, Roggenstroh, Buchenblättern u. Fomes fomentarius (Holz zerstörender Pilz) als frei von Galaktose, wobei darauf hingewiesen wird, daß zur Hydrolyse von Hemicellulosen nur bei Archegoniaten u. Phanerogamen die Oxalsäure verwendet werden kann, während die Hydrolyse der Hemicellulosen des Pilzes nach dem früher angegebenen Verf. (C. 1927. I. 1191) mit H₂SO₄ ausgeführt wurde.

Versuche. Im Hochvakuum bei 78° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Hemicellulosen werden mit einer Lsg. von 6,35 g krystall. Oxalsäure in 50 cem W. 8 Stdn. unter Rückfluß im sd. Wasserbad erhitzt, mit CaCO₃ „zur Analyse“ bei Wasserbadtemp. neutralisiert, Filtrat u. Waschwasser auf 500 cem eingengt u. mit 20 cem einer 0,8—1%ig. wss., mineraläurefreien ClO₂-Lsg. versetzt. Nach 12 Stdn. wird unverbrauchtes ClO₂ durch Ä. in 1½ Stdn. extrahiert. Ist die äth. Schicht bei Zimmer-temp. verdampft, wird wieder mit CaCO₃ „zur Analyse“ neutralisiert, der Bodenkörper abfiltriert u. ausgewaschen u. das Filtrat im evakuierten Exsiccator über P₂O₅ u. KOH zum Sirup eingengt, der mit W. oder Pufferlsg. aufgenommen wurde. Vergoren wurde mit Schizosaccharomyces Pombe u. Saccharomyces Vordermannii. (Cellulosechemie 10. 153—55. 5/8. Beilage zu Papierfabrikant 27. 6/10. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) CH. SCHMIDT.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hans Wozak, *Stickstoffgehalt und Stickstoffverteilung in einigen Leguminosen während des Wachstums auf Grund vergleichender Untersuchungen*. Auf Grund umfassender Verss. mit Pferdebohnen, weißen Lupinen, Erbsen, Wicken, schwarzen Buschbohnen, Rotklee u. Luzerne bringt Vf. in lehrreichen Tabellen Belege über die N-Vermehrung u. Trockensubstanzvermehrung der geernteten Pflanzen, die %ig. N- u. Trockensubstanzmenge in Knöllchen, Wurzeln u. Kraut, die mittlere Tageszunahme an N, den N-Geh. in % der Trockensubstanz sowie die Erträge an N u. Trockensubstanz in den Ernterückständen u. der ganzen Pflanze zur Zeit der Blüte. (Fortachr. d. Landwirtschaft. 4. 485—88. 1/8. Groß-Pavlovitz [Mähren].) GRIMME.

J. Chaze, *Über die Art der cytologischen Bildung und den Nachweis von Alkaloiden in der Tabakspflanze*. Die Verss. zeigten das Ergebnis, daß die Samen des Tabaks kein Nicotin enthalten, sondern daß sich das Alkaloid erst in den Keimpflanzen u. zwar in den Zellvakuolen nachweisen läßt. Zum Nachweis diente das Reagens von Bouchardat (Jodjodkalium). (Bull. Histologie appl. Physiol. et Pathol. et Techn. microscopique 5. 7 Seiten. 1928. Sep.) GRIMME.

H. G. M. Jacobson und T. R. Swanback, *Die Giftigkeit von Mangan für Tabak*. Bei Versuchskulturen von Tabakpflanzen in stark Mn-haltigen Böden traten Schädigungen der Pflanzen auf. Je höher die Bodenacidität war, um so größer war auch der Prozentsatz an Mn im Pflanzenmaterial. (Science 70. 233—84. 20/9. New Haven [Conn.], Agric. Exp. Stat.) BEHRLE.

Frederick E. Emery, *Aminosäurestoffwechsel von Paramaccium caudatum*. Quantitativ bestimmte Mengen von Paramaccien aus Massenreinkulturen wurden in 0,1%ig. Lsgg. von Aminosäuren gehalten u. der Geh. an Aminosäuren mit Formol titriert. Paramaccien nutzen Aminosäuren aus, u. zwar stärker bei höherer Temp. (bis 32°), während Chlf., Ä., Nitroglycerin den Stoffwechsel hemmen. Die einzelnen der geprüften 14 Säuren werden verschieden gut ausgenutzt, u. zwar am wenigsten Phenylalanin (7,70%), am stärksten Glutaminsäurehydrochlorid (45,60%). Auch Gemische werden sehr gut genutzt. Mit steigendem Abbau von Aminosäuren steigt der NH₃-Geh. Aus Cystin wurde nicht Cystein gebildet. (Journ. Morphology Physiology 45. 555—77. 1928. Wisconsin, Med. School. Sep.) SCHNITZER.

Artturi I. Virtanen, *Über die Bildung der Citronensäure*. Verss. mit einem aus Laboratoriumluft isoliertem Aspergillus niger-Stamm führten zu der Annahme, daß die Bldg. der Citronensäure aus Zers.-Prodd. des Zuckers (Oxalsäure, Acetaldehyd bzw. Essigsäure) erfolge. Es gelang dem Vf. der Nachweis, daß in Ggw. von Ca-Sulfit (zwecks Bindung von Acetaldehyd) eine Verminderung der Citronensäurebildg. eintritt. Ferner

wird gezeigt, daß Temp. u. Acidität von wesentlichem Einfluß sind. (Acta Chemica Fennica 1928. 101—09. Sep.)

E. MAYER.

C. Wehmer, *Zur Zersetzung der Gluconsäure durch Pilze*. Die im Zuckerabbau durch aerobe Pilze auftretende *Gluconsäure*, die als Zwischenprod. der Citronensäure- u. Fumarsäurebdg. angesehen wurde, verschwindet bei längerer Versuchsdauer wieder. Meist geht ihr Ca-Salz in Oxalat über (vgl. C. 1928. II. 1342). Dagegen wird durch *Aspergillus mutatus* (eine Variante von *Aspergillus fumaricus*) aus Ca-Gluconat in zuckerhaltigen Kulturen in erheblicher Menge *Calciumcarbonat* gebildet. Aus Ca-Gluconat in zuckerfreien Kulturen wird bei langer Versuchsdauer (12—13 Wochen) ohne Zusatz von Neutralisationsmitteln ausschließlich u. fast quantitativ CaCO₃ gebildet; organ. Säuren sind nicht nachzuweisen. Aus 5 g Ca-Gluconat wird 1 g CaCO₃, statt 1,16 g theoret., ber. auf Ca, erhalten. Zur Best. des Carbonats wird die Kultur mit h. Essigsäure ausgezogen, das Ca-Acetat gewogen. — Dagegen wird Na-Gluconat von demselben Pilz in erheblicher Menge in *Na-Oxalat* verwandelt. Ebenso wird aus den Ca-Salzen von *Milch-* u. *Äpfelsäure Carbonat* gebildet, aus den *Alkali-Salzen* dieser Säuren *Oxalat*. Das Na-Oxalat wird beim Einengen der Kulturfl. in fester Form erhalten, als Ca-Oxalat identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2672—74. 9/10. Hannover, Techn. Hochsch.)

MICHAEL.

E₅. Tierphysiologie.

Frank N. Allan, *Hyperinsulinismus*. Es wird ein Krankheitsbild beschrieben, dessen Symptome der Wrkg. von Insulinüberdosierung entsprechen. Es wird dies auf eine Überproduktion von Insulin durch Störung der Funktion der Pankreasinseln zurückgeführt. (Arch. internal Med. 44. 65—70. Juli. Rochester, Minn. Mayo Foundation.)

MEIER.

Walter K. Myers, *Die Wirkung doppelseitiger Entfernung der Ovarien bei Katzen auf die Empfindlichkeit gegenüber Insulin*. Wenn man bei Katzen beide Ovarien entfernt, steigt sofort die Empfindlichkeit gegenüber *Insulin*. Sie geht aber wieder zurück u. wird schließlich geringer als zuvor. — Insulinschock u. Senkung des Blutzuckerstandes gehen nicht immer parallel, sie sind 2 voneinander getrennte Äußerungen der Insulinwrkg. Das Divergieren von beiden scheint einige Zeit nach der Ovarienentfernung besonders deutlich hervorzutreten. — Das Körpergewicht nahm bei den Katzen nach doppelseitiger Ovarienentfernung stark zu. (Amer. Journ. Physiol. 89. 610—17. 1/8. JOHN HOPKINS Med. School Physiol. Lab.)

F. MÜLLER.

Einar Hammarsten, Olof Wilander und Gunnar Ågren, *Versuche zur Reinigung von Sekretin*. Das nach der etwas modifizierten DALE-LAIDLAWSSchen Methode gewonnene Rohsekretin wird mit 95%ig. Alkohol extrahiert. Die optimale Konz. des wirksamen Prinzips wird durch Adsorption einer Fällung in der Fläche zwischen Chf. u. W. erhalten. Der chloroforml. Anteil ist unwirksam, während der wasserrl. stark wirkt. (Acta medica Scandinavica 68. 239—47. 1928. Sep. Stockholm, physiol.-chem. Abt. d. Karolin Inst.)

FREUND.

Werner Christiansen, *Das Menotoxinproblem und die mitogenetischen Strahlen*. Die widersprechenden Resultate bei der Einw. von Menstrualblut auf Hefen werden dadurch erklärt, daß ein Jahrescyclus vorzuliegen scheint, indem in den Sommermonaten durch Menotoxin die Hefe abgetötet wird, im Winter hyphenartige Auswüchse u. in den Übergangszeiten Kontraktionszustände des Protoplasmas entstehen. Trifft der Jahrescyclus der graduellen Giftigkeit zu, so kann dies nur durch klimat. Einflüsse verursacht sein. — Speichelgärverss. zeigten Gärhemmung beim Menstruationstermin von z. T. 30—40% gegen die Kontrolle. Anhaltend sonniges Wetter steigerte die Gärwerte. — Die tox. Wrkg. wird durch Diathermiebehandlung gesteigert. Mitogenet. od. besser GURWITSCH-Strahlen der Zwiebeln erzeugten z. T. bei Bierhefe analoge Erscheinungen wie das Menstrualblut. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 47. 357—70. 25/7. Kiel, Bakteriolog. Inst. d. Preuß. Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.)

ENGEL.

Andor Rona und Olga Waldbauer, *Über chemische Untersuchungen des Menstrualblutes*. Im Menstrualblut u. im Venenblut wird Gesamteiweiß, Plasmaciweiß u. Rest-N bestimmt. Während Gesamteiweiß u. Plasmaciweiß meist gleich sind, ist Rest-N im Menstrualblut meist erhöht, besonders am ersten Tage der Menses. Ob diese Eiweißspaltprod. für die Gerinnungshemmung von Bedeutung sind, ist vorläufig nicht entschieden. (Ztrbl. Gynäkologie 1928. 997—1005. Budapest, Gyn. Abt. der Graf Apponyi Poliklinik. Sep.)

MEIER.

Arthur Grollman, *Die Löslichkeit von Gasen in Blut und Blutflüssigkeit*. In Verb. mit der HENDERSONSchen Methode zur Best. des Schlagvolumens durch Gase wird die Löslichkeit von Äthylen, Acetylen u. N₂ im Blut u. Lipoidsuspensionen u. dem Blut ähnlichen Salzlsgg. untersucht. Die Löslichkeit von N₂ u. Acetylen ist in W., Blutplasma, Hämoglobinlg. ungefähr die gleiche. Die Löslichkeit von Äthylen ist im Gesamtblut wesentlich höher, in Blut verschiedener Tierarten etwa um denselben Betrag. Lipoidsuspensionen haben einen gleichen Löslichkeit erhöhenden Effekt. (Journ. Biol. Chemistry 82. 317—25. Mai. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Lab. of Physiol.) MEIER.

Marcel Labbé, F. Nèpveux und Hejda, *Der Ammoniakgehalt des menschlichen Blutes in normalem und pathologischem Zustande*. Beim n. Menschen ist der NH₃-Geh. des Blutes im Mittel 0,48 mg, Grenzen 0,3—0,72 mg in 1000 ccm Blut, der Geh. ist in bezug auf Mittelwert u. Grenzen bei Leberzirrhose, Ikterus, diabetischer Acidose unverändert; eine Erhöhung findet sich nur bei fortgeschrittener Lungentuberkulose. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 738—39. 4/3.) MEIER.

Charles M. Gruber, *Der arterielle Blutdruck und der Blutstrom in den Skelettmuskeln von nicht narkotisierten Katzen infolge von intravenöser Injektion von Epinephrin*. (Vgl. C. 1929. I. 1227.) Bei nichtnarkotisierten Katzen ruft Epinephrin in kleinen Dosen während der intravenösen Injektion ein Steigen des Blutdruckes hervor, darauf folgt eine mehrere Min. anhaltende Blutdrucksenkung. Manchmal sieht man allein diese Senkung. Die Skelettmuskeln erweitern sich bei diesen kleinen Dosen Epinephrin, auch wenn der Blutdruck sich nicht ändert. — Große Epinephrindosen wirken beim nichtnarkotisierten Tier ebenso wie beim narkotisierten. Es tritt Gefäßverengung der Skelettmuskelgefäße u. starke Blutdrucksteigerung ein. Darauf folgt Absinken unter den n. Stand zugleich mit Zunahme des Blutstromes durch die Skelettmuskulatur. (Amer. Journ. Physiol. 89. 650—61. 1/8. St. Louis, WASHINGTON Univ. School of Med., Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

H. Bierry, *Biochemische Untersuchungen über die Spezifität und die Umwandlung der Eiweißkörper des Blutplasmas*. (Vgl. C. 1929. I. 770 u. 1835.) Durch Injektion von Mannose in die Vena saphena des Hundes tritt eine Erhöhung des Eiweißzuckers ein. Beim Kaninchen ruft eine Injektion von Pepton in die Bauchhöhle eine Verminderung des freien u. des Eiweißzuckers in gleichem Umfange hervor. Vf. ist der Ansicht, daß aus diesen Änderungen des Eiweißzuckers auf eine Variabilität der Serumeiweißkörper geschlossen werden kann. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 740—42. 4/3.) MEIER.

Olof Brandberg, *Über die Wirkung des Äthylesters des Chaulmugraöls auf den Gehalt des Blutes an Leukocyten und an Thrombocyten beim Meerschweinchen*. Das Öl von *Hydnocarpus* (auch *Gynocardiaöl* genannt) wird bekanntlich zur Leprabehandlung benutzt. Da dieses Öl sehr giftig ist, wird es gelegentlich durch den Äthylester, „Antileprol“ genannt, ersetzt. Dieser Äthylester bewirkt bei subcutaner Injektion ein sehr schnell auftretendes Schwinden der Thrombocyten im Blut, darauf folgt eine Vermehrung dieser Elemente. Gleichzeitig sieht man Abnahme der Leukocytenzahl, die schnell vorübergeht. — Die Thrombocytose dürfte durch Reizung des Knochenmarks bedingt sein. Die Abnahme der polymorphkernigen Leukocyten durch negative Chemotaxis, eine Leukocytose, wie sie beim Menschen nach Anwendung des Chaulmugraöls oder Äthylesters beobachtet wird, fand sich beim Kaninchen nicht. (Skand. Arch. Physiol. 57. 40—51. Juni. Upsala, Univ. Royale, Inst. Pharmacol.) F. MÜLLER.

P. A. Heeres und Herman Vos, *Fructosurie*. Eine Patientin mit Fructosurie wird eingehend untersucht. Fructose wird nur dann im Urin ausgeschieden, wenn sie in der Nahrung zugeführt wird, oder rectal oder intravenös infundiert wird. Es wird von der zugeführten Menge Fructose immer ungefähr der gleiche Prozentsatz ausgeschieden (ca. 14%). Dabei kommt es zu einer Erhöhung des Blutzuckerspiegels durch im Blut kreisende Fructose. Wird Fructose mit anderen Zuckern zugeführt, so wird die Fructosurie verstärkt. Die Verwendung von Dextrose, Galaktose, Maltose u. Mannose ist nicht gestört. — Sorbose wurde bei diesem Fall in ähnlicher Weise wie Fructose im Urin ausgeschieden. (Arch. internal Med. 44. 47—63. Juli. Groningen, Holland Clinic for Intern. Med.) MEIER.

J. Hofbauer, *Der Einfluß von Gallensalzen auf die automatischen Kontraktionen des Uterus und auf die Wirkung von Hypophysenextrakt während der Gravidität: Eine mögliche Erklärung für die Ursache der Wehen*. Von der Beobachtung ausgehend, daß im Blut von Graviden eine Erhöhung der Gallensäuren im Blut gefunden wird, findet Vf., daß gallensaure Salze die spontanen Kontraktionen des Uterus stark hemmen. Hypophysin erregt den Uterus bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gallensäuren in kleinen

Konzz. nicht, wird es in großen Dosen gegeben, so treten andersartige Uteruskontraktionen wie vorher von wehenartigem Charakter auf. (Amer. Journ. Obstetrics Gynecology 16. 9 Seiten. 1928. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Dep. of Obstetrics. Sep.) MEIER.

J. Hofbauer, *Experimentelle Untersuchungen über die Toxämie in der Gravidität. Kann Histaminvergiftung als ätiologischer Faktor angesehen werden?* Die akute Histaminvergiftung ruft am graviden Meerschweinchen ähnliche anatomische Veränderungen hervor, wie sie bei der vorzeitigen Placentarlösung bei Frauen bekannt sind, bei Karnivoren ähneln die Erscheinungen denen der Eklampsie. Längerdauernde Applikation kleiner Dosen ruft Wrkgg. ähnlich dem Schwangerschaftserbrechen hervor. Im Blut finden sich bei Eklampsie Stoffe mit histaminähnlicher Wrkg. Vf. glaubt, daß dem Histamin bei der Schwangerschaftstoxikose eine ursächliche Bedeutung zukommt. (Amer. Journ. Obstetrics Gynecology 12. 29 Seiten. 1926. Baltimore, Johns Hopkins Dep. of Obstet. Sep.) MEIER.

Edward Tolstoi, *Die Wirkung von ausschließlicher Fleischnahrung während eines Jahres auf die Kohlehydrattoleranz zweier gesunder Männer.* Die beiden gesunden Versuchspersonen lebten 1 Jahr lang nur von magerem u. fettm Fleisch. Außer der Vermehrung der Lipoido u. des Cholesterins im Blut war die chem. Blutzusammensetzung kaum verändert, sie kehrte schnell zur Norm zurück, wenn gemischte Diät wieder genommen wurde. — Der Harnsäuregeh. stieg, fiel aber ungefähr nach 3 Monaten, obwohl die Fleischernahrung noch mehrere Monate weiter fortgesetzt wurde. — Die Alkalireserve änderte sich nicht nennenswert, obwohl täglich Ketonkörper während der ganzen Dauer des Vers. im Harn zur Ausscheidung kamen. — Es wurden keine Anzeichen für das Vorhandensein einer Nierenschädigung gefunden. (Journ. biol. Chemistry 83. 747—58. Sept. New York, Russel Sage Inst. of Pathol.) F. MÜLLER.

A. W. Meyer und **L. M. Mc Cormick**, *Experimenteller Skorbüt beim Meerschweinchen.* Genaue Beschreibung des pathol.-anatom. Bildes des Skorbutis beim erwachsenen Meerschweinchen. Die Veränderungen bestehen im wesentlichen in fettiger Degeneration u. Blutungen in allen Organen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 25. 494 bis 496. 1928. Sep. Stanford Univ. Dep. of Anatomy.) MEIER.

R. W. Whitehead und **O. W. Barlow**, *Untersuchungen über die Anämie bei der Reiskrankheit der Ratten. Der Einfluß von Vitamin A, B und D, von Eisen, Kupfer, Muskelfleisch und Leber auf den Verlauf und die Wiederherstellung von dieser Anämie bei Reiskrankheit.* (Vgl. C. 1928. I. 1544.) Durch Füttern mit poliertem gekochtem Reis u. Salz werden Ratten anäm. Das Körpergewicht u. der Blutfarbstoffgeh. nehmen stärker ab als die Zahl der roten Blutkörperchen. Zusatz von 2% Preßhefe gleicht den Schaden aus. Die Kost ist dann fast balanciert. Hefe wirkt allerdings gegen die Reiskrankheit weniger heilend als vorbeugend. — Lebertran mit Vitamin A u. D verhindert das Auftreten der Reisanämie nicht, ebensowenig wirken Fe u. Cu einzeln oder zusammen heilend oder vorbeugend. — Zusatz von Ochsenfleisch oder Leber zum Reis oder Ersatz des Reises durch diese bewirkt sofort vollkommenes Aufhören der Anämie, schneller als nach irgendeinem anderen Nahrungsmittel. (Amer. Journ. Physiol. 89. 542—47. 1/8. Cleveland, Med. School of Western Reserve Univ., Dept. of Pharmacol.) F. MÜLLER.

O. W. Barlow und **R. W. Whitehead**, *Ein Vergleich des Körpergewichts, der Erythrocytenzahl und des gesamten Blutvolumens bei gesunden Ratten, bei an Beriberi kranken und hungernden Ratten. Der Einfluß von Milchezucker, Mineralöl und Magnesiumcarbonat auf die Anämie bei der Reiskrankheit.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Reiskrankheit oder im Hungerzustand sinkt die Blutkörperchenzahl, die Blutfarbstoffmenge u. das gesamte Blutvol. Das Körpergewicht nimmt stärker ab als die Blutkörperchenzahl. Es entwickelt sich eine Art hydräm. Plethora. Durch Milchezucker, MgCO₃ oder Mineralöl werden die Folgen der durch Hunger hervorgerufenen Anämie bekämpft, u. zwar nicht dadurch, daß das Blut wieder konz. wird, sondern dadurch, daß weniger rote Blutkörper zerfallen als zuvor. (Amer. Journ. Physiol. 89. 548—54. 1/8. Cleveland, School of Med. of Western Reserve Univ., Dept. of Pharm.) F. MÜLLER.

Y. Funcke und **J. H. v. Sivers**, *Einige Worte über Ol. jecoris und Vigantol* Kurze Zusammenfassung über die günstige Wrkg. von Dorschlebertran, bedingt durch dessen Vitamingeh. Durch Angaben aus den umfassenden Verss. von E. AGDUHR wird auf die unvorteilhafte Giftwrkg. des Ol. jecoris aufmerksam gemacht u. vor Überdosierung gewarnt. Zum Schlusse wird auch zur Vorsichtigkeit bei Anwendung von Vigantol ermahnt. (Svensk farmac. Tidskr. 33. 233—37. 30/5.) E. MAYER.

Soichi Miyake, *Resorption verschiedener Kohlehydratarten im Darmtraktus.* Von

den geprüften Kohlehydraten wird am schnellsten resorbiert Glucose, weniger Galaktose, diese aber besser als Fructose, geschlossen aus der Blutzuckererhöhung. Von den Disacchariden wird Lactose schlecht resorbiert, gut werden resorbiert Saccharose u. Maltose, doch ist die Resorptionszeit lang, bei Maltose setzt sie später ein. Alle Polysaccharide werden wesentlich schlechter resorbiert. (Orient. Journ. Diseases Infants 5. 4. Jan. Kyoto, Kaiserl. Univ. Inst. de Pediatr.) MEIER.

Soichi Miyake, *Einfluß von Salzen auf die Resorption von Kohlehydraten im Darmtraktus.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von NaCl, CaCl₂, Na₂HPO₄ u. FeHPO₄ auf die Resorption von Saccharose, Lactose u. Maltose wird untersucht. Die Phosphate haben die Wrkg., eine plötzliche Steigerung des Blutzuckers hervorzurufen, weniger ausgesprochen hat NaCl die Eig. In großen Konz. der Salze wird die Resorptionsgeschwindigkeit der Zucker meist verlangsamt. (Orient. Journ. Diseases Infants 5. 5. Jan.) MEIER.

William Ogilvie Kermack, Charles George Lambie und Robert Henry Slater, *Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel. IV. Wirkung von Oxymethylglyoxal bei normalen oder hypoglykämischen Tieren.* (III. vgl. C. 1928. I. 1431.) Nachdem man gefunden hat, daß CH₂OH·(CH·OH)₃·CO·CHO (*Glucoson*) sich im Tierkörper bei der Oxydation des Blutzuckers unter Wrkg. von Insulin bildet u. daß darauf zum mindesten teilweise die sogenannten Hypoglykämieerscheinungen zu beziehen sind, wurde CH₂OH·CO·CHO, das einfachste Analogon des Glucosons, untersucht. Es ist, wenn in der Kalte gel., dimol., wenn 5 Min. bei 100° erhitzt, in Lsg. monomol. vorhanden. Die erste Form ist für Mäuse u. Kaninchen hochgiftig u. ruft in noch nicht tödlichen Dosen Symptome hervor, die denen der Hypoglykämie nach *Insulin* ähnlich sind. In der monomol. Form ist die Giftigkeit um 75% verringert, u. die hypoglykäm. Symptome treten nicht auf. Erholung von der Hypoglykämie wird durch Zuführung von Oxymethylglyoxal in keinem der beiden Fälle bewirkt. (Biochemical Journ. 23. 410—15. Edinburgh, Royal College of Phys. Lab. and Univ., Dpt. of Therap.) F. MÜ.

William Ogilvie Kermack, Charles George Lambie und Robert Henry Slater, *Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel. V. Wirkung der Zufuhr von Traubenzucker und von Dioxyceton auf den Glykogengehalt des Muskels bei Katzen ohne Pankreas.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei Katzen wurde nach Decerebrierung das Pankreas entfernt. Führt man kleine Mengen von *Dioxyceton* intravenös zu, so nimmt das Muskelglykogen ein wenig zu, führt man große Mengen zu, so nimmt das Muskelglykogen ab. Zufuhr von Traubenzucker unter den gleichen Bedingungen bewirkt je nach der Dosis verschiedenartige Änderung des Muskelglykogens. — Ist der Blutzuckerstand zu Beginn des Vers. u. vor Entfernung des Pankreas hoch, so besteht Neigung zur Zunahme des Muskelglykogens. Es scheint, daß das Pankreas dann mehr Insulin ausscheidet. — Es wurden keine Beweise dafür gefunden, daß das Muskelglykogen leichter u. schneller aus *Dioxyceton* als aus Traubenzucker gebildet wird. (Biochemical Journ. 23. 416—21. Edinburgh, Univ. Dept. of Therap., Royal College of Phys. Lab.) F. MÜLLER.

E. Aubel und Th. Cahn, *Die Rolle des Phosphors im Stoffwechsel der Kohlehydrate im Muskel.* In ausführlicher Besprechung der Arbeiten der EMBDENSCHEN Schule, von LOHMANN, MEYERHOF, LAQUER u. a. wird zunächst auf den Unterschied des Verh. von intaktem Muskel u. von Muskelbrei hingewiesen. Beim intakten Muskel sieht man Freiwerden von Milchsäure u. Phosphorsäure, aber nie in äquimolaren Mengen. Diese findet man dagegen im Muskelbrei ausnahmsweise. Gleichzeitig mit Freiwerden von Milchsäure treten Phosphorsäureester auf. Am wahrscheinlichsten ist, daß Hexosephosphorsäureester die Grundsubstanz bilden. — Bei der Wrkg. der Milchsäure diastase des Muskels entstehen aus dem Zucker intermediär verschiedene Hexosemonophosphorsäureester. Der auffällige Parallelismus zwischen Hefe u. Muskelsaft wies schon auf die wichtige Rolle der Phosphate für die Umwandlung der Kohlehydrate hin. Mit MEYERHOF glaubt Vf., daß wir zwar mehrere derartige Ester, die während des intermediären Stoffwechsels entstehen, schon kennen, daß aber die Isolierung des primär entstehenden Körpers noch nicht geglückt ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 903—28. Juli/Aug. Paris.) F. MÜLLER.

H. A. Davenport, Helen K. Davenport und S. W. Ranson, *Chemische Untersuchungen über Muskelkontraktur. III. Die Änderung des Glykogengehaltes während Muskelverkürzung durch Tetanustoxin.* Bei der Muskelkontraktur durch Tetanustoxin ist der Glykogengeh. der Muskel vom Meerschweinchen meist erniedrigt, weniger oft beim Kaninchen, selten oder nie bei der Ratte. Bei denervierten Muskeln, die keine

Krämpfe zeigen, ist der Glykogengeh. unverändert. Bei Kontraktur durch Rückenmarksverletzung wird keine Änderung des Glykogens beobachtet. Da anscheinend Kontraktur auftreten kann ohne Veränderung des Glykogens, glauben Vf., daß das Glykogen für die Kontraktur ohne Bedeutung ist. (Journ. biol. Chemistry 82. 499 bis 504. Mai. Chicago, Inst. of Neurol. Northwestern Univ.) MEIER.

T. Moran, Kritische Temperatur des Gefrierens. — Lebender Muskel. Durch Gefrierenlassen verliert der Muskel an Gewicht durch Auspressen von Fl., von -2° abwärts macht sich eine zunehmende Verkürzung bemerkbar. Wird der Muskel nach der Abkühlung wieder aufgetaut, so tritt nach folgenden Intervallen Unerregbarkeit ein: $-0,9^{\circ}$ nach 7 Tagen, $-1,5^{\circ}$ nach 4 Tagen, -2° nach 20 Stdn., $-3,5^{\circ}$ nach 0,5 Stde. für den Sartorius des Frosches in Luft. Der krit. Punkt scheint demnach zwischen $1,5$ u. 2° zu liegen. Bei Trocknung des Muskels treten ähnliche Erscheinungen auf, die in gleicher Weise durch Wasserverlust gedeutet werden. Bei Trocknung auf ca. 70% des Frischgewichtes hört die Erregbarkeit nach Wiederaufnahme der verlorenen Fl. auf. Diese entspricht dem Wasserverlust beim Gefrierenlassen. Unterkühlte Muskeln (-4° 2 Tage) zeigen, wenn kein Gefrieren eintritt, vollkommen n. Verhalten u. Erregbarkeit. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 105. 177—97. 1/8. Cambridge, Food Investig. Board of the Dep. of Scientific and Ind Res. and Low Temp. Res. Station.) MEIER.

E. C. Smith, Die Bildung von Milchsäure im Muskel in gefrorenem Zustande. (Vgl. vorst. Ref.) Werden Frostmuskeln bei verschiedenen Temp. gefroren, so kommt es bei Aufenthalt von 24—48 Stdn. u. Temp. von -1 bis -7° zu einer Milchsäurevermehrung mit einem steilen Maximum zwischen -2 u. -9° . Der Maximalwert an Milchsäure ist wesentlich höher als bei Totenstarre oder CHCl_3 -Starre. Beim Auftauen kommt es zu einer Verkürzung der Muskel, abhängig von der Temp. des Frierens, zwischen -2 u. -3° tritt beim Tauen keine Verkürzung u. keine Milchsäureblgd. mehr ein, bei höheren u. niederen Temp. tritt Milchsäureblgd. um so stärker auf, je niedriger die Gefriertemp. war, wenn die Muskeln 24 Stdn. bei $+5^{\circ}$ aufgetaut werden. Daß bei tiefer Gefriertemp. die in dieser Zeit gebildete Milchsäure höher ist, scheint dahin zu deuten, daß die Resynthese der Milchsäure durch Temp.-Erniedrigung mehr geschädigt wird als die Milchsäure bildende Funktion. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 105. 198—207. 1/8.) MEIER.

Y. de Lestrangé und Jeanne Lévy, Pharmakodynamik einiger Phenylcholine und ihrer Homologen. Vf. beschreiben die Wirksamkeit einer Anzahl quaternärer Ammoniumbasen, die eine primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppe enthalten, nämlich α -Phenylcholin, α -Benzylcholin, β -Phenylcholin und sein Paramethoxyderiv., Chlormethylat des natürlichen Methylephedrin, β -Benzylcholin, β -Phenyläthylcholin, 1-Phenyl-2-propanol-1-trimethylammoniumchlorid, 2-Phenyl-2-propanol-1-trimethylammoniumchlorid u. Cyclohexanoltrimethylammoniumchlorid-1,2. Die Substanzen, bei denen die sekundäre Alkoholgruppe dem arom. Ring benachbart ist, zeigen Pseudocurare wrkg. u. erhöhen den Gefäßtonus, die Prodd. mit einer primären, tertiären Alkoholgruppe u. solche, bei denen die sekundäre Alkoholgruppe dem arom. Radikal nicht benachbart ist, sowie das Cyclohexanolammoniumderiv. senken den Gefäßtonus (Muscarinwrkg.). Die ersten verlangsamen, letztere erregen die Peristaltik. (Bull. Sciences Pharmacol. 36. 353—79. Juni. Paris.) ZIMMERMANN.

N. Scheinfinkel, Der Einfluß von Cholaten und anderen stark capillaraktiven Stoffen auf den Elektrotonus. (Vgl. auch C. 1927. II. 1488.) Verss. am isolierten N. ischiadicus mit anhaftendem gastrocnemius des Frosches ergaben für *Na-Cholat* u. *Decholin* eine Schwächung der elektroton. Ströme an der Kathode, während diejenigen an der Kathode unverändert blieben. Das gleiche ergab sich für *Caprylalkohol* u. *Optochin*. Die Ergebnisse stehen mit der Hypothese in Einklang, daß ein polarisierender Strom in der Gegend der Kathode eine Auflockerung bedinge u. daß stark capillarakt. Stoffe dieser Auflockerung Vorschub leisten. (Ztschr. Biol. 88. 407 bis 417. 1/3. Bern, Physiol. Inst.) FREUND.

Bunya Kobori, Über den Einfluß von Strychnin auf den Glykogenverbrauch und die CO_2 -Bildung im Rückenmark des Frosches. Am Frosch wird das Blutgefäßsystem mit Ringerlsg. unter Strychninzusatz durchströmt. Der Glykogengeh. des Rückenmarks nimmt nach den Strychninkrämpfen ab, die CO_2 -Produktion nimmt zu. Wird das durch Strychninkrämpfe ermüdete Rückenmark mit Ringerlsg. oder glucosehaltiger Ringerlsg. durchströmt, so steigt bei Durchströmung mit glucosehaltiger Lsg.

der Glykogengeh. wieder an. (Okayama-Igakkai-Zasshi 40. 1416. 1928. Okayama, Japan. Physiol. Inst. d. Univ. Sep.) MEIER.

Masami Nisisita, *Studien über das atemerregende Mittel Lobelin*. I. Mitt. *Beurteilung verschiedener Lobelinpräparate und Vergleich mit Lobelanin und den Gesamtalkaloiden der Lobelia inflata*. Wrkg. auf die Atmung u. Toxicität wird an verschiedenen Lobelinpräparaten ermittelt: Lobelin-HCl-Krystall., Lobelin Ingelheim, Lobelin sulf. Merck, Lobelanin-HCl u. Gesamtalkaloide von Lobelia infl. Die stärkste Wrkg. auf die Atmung u. die Toxicität ist bei frischer Lsg. des krystallisierten Lobelins am stärksten. Lobelanin ruft in relativ kleineren Dosen Krämpfe hervor. Die Brechwrkg. war bei Lobelin sulf. Merck, das in Form bräunlicher Krystalle vorhanden war, am stärksten, alte Lsgg. zeigen ebenso verstärkte Brechwrkg. Diese Wrkg. scheint also durch ein Umsetzungsprod. des Lobelins hervorgerufen zu werden. (Okayama-Iggakkai-Zasshi 39. 1985—86. 1927. Okayama Pharmakol. Inst. Sep.) MEIER.

Masami Nisisita, *Studien über das atemerregende Mittel Lobelin*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Atmung erregende Wrkg. des Lobelins ist bei frisch gel. Lobelin-HCl am stärksten, es fehlt hier fast die sogenannte primäre reflektor. Atemhemmung, diese ist bei alten Lsgg. u. bei braun verfärbtem älteren Lobelin sulf. Merck wesentlich ausgesprochen. Bei Morphin-Atemlähmung ist die atemerregende Wrkg. bei mittleren Morphindosen bei allen Präparaten fast gleich u. bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Morphindosis. Tödliche Morphindosis wird durch Lobelingaben nicht abgeschwächt. Lebensrettend wirkt Lobelin bei Atemlähmung durch Kombination von Morphin u. Urethan. (Okayama-Igakkai-Zasshi 40. 918—19. 1928. Sep.) MEIER.

Masami Nisisita, *Über den Einfluß der größeren Dosen Morphin auf die Atmung*. Die bei kleinen Morphindosen am Kaninchen auftretende Atemlähmung ist bei großen krampfmachenden Dosen nicht vorhanden, die Empfindlichkeit des Atemzentrums gegenüber CO₂-Inhalation, die bei kleinen Dosen stark herabgesetzt ist, wird n. oder größer als n. Durch Lobelin wird die Atmung bei kleineren Morphingaben mehr erregt als bei größeren. Durch Luminalzugabe wird die atemlähmende Wrkg. des Morphins erhöht, u. trotzdem die tödliche Wrkg. verhindert, da die Krämpfe verhindert werden. Vf. ist der Ansicht, daß die Todesursache bei Morphinvergiftung nicht Atemlähmung ist, sondern der direkt krampfmachenden Wrkg. zuzuschreiben ist u. die Krämpfe nicht als Erstickungs Krämpfe aufzufassen sind. (Okayama-Igakkai-Zasshi 40. 819—20. 1928. Okayama, Pharmakol. Inst. Sep.) MEIER.

F. John Poynton und Bernard Schlesinger, *Behandlung der Chorea mit Nirvanol*. Nirvanol scheint auf den Verlauf der Chorea günstig zu wirken u. die Krankheit abzukürzen. (Lancet 217. 267—70. 10/8. London, Hospital for Lick Children. Great Ormond Street.) MEIER.

Robert M. Moore, *Die Wirkungen gewisser Nahrungsstoffe auf die Schnelligkeit der Tätigkeit des ervierten Herzens bei der überlebenden nicht narkotisierten Katze*. Bei Katzen wurden alle extrakardialen Nerven zerstört, es blieb nur der rechte Recurrens zur Kehlkopfinnervation u. für den Magendarmkanal der linke Vagus ohne die Zweige zum Herzen erhalten. Beim Sympathicus wurden alle Zweige vom Ganglion stellatum bis zum Becken herunter zerstört, so daß auch die zu den Nebennieren u. zur Leber ziehenden Zweige vom Zentralnervensystem getrennt waren. Nachdem sich die Tiere von der Operation erholt hatten, wurde geprüft, ob der Herzschlag bei starker Erregung zusammen mit starker Muskeltätigkeit noch beschleunigt wurde. Ist die Operation gelungen, so findet man keine größere Beschleunigung als 10 Schläge pro Min., während n. über 100 Schläge gemessen werden. — Die Wrkg. verschiedenartiger Ernährung war sehr deutlich. — Ohne daß die Körpertemp. anzusteigen braucht, wurde die Herztätigkeit des enorvierten Herzens durch Kohlehydrate nur wenig u. nicht regelmäßig beschleunigt, dagegen nach Fleischnahrung um 25—50% über die beim hungernden Tier beobachtete Zahl. — Die Beschleunigung bleibt 15—20 Stdn. lang bestehen. — Das Eiweiß ist ein Oxydationsreiz, während Fette u. Kohlehydrate nur zur Ernährung des Herzmuskels dienen. — Intravenös zugeführtes Glykokoll, auch äquimolekulare Lsgg. von Traubenzucker steigern die Frequenz des denervierten Herzens. Doch müssen die Injektionen sehr schnell erfolgen. Wenn das Glykokoll in einer den physiolog. Verhältnissen entsprechenden Geschwindigkeit dem Blutstrom beigemischt wird, fehlt die Herzbeschleunigung. — Es dürfte sich um eine Störung des Säurebasengleichgewichts u. des osmot. Gleichgewichts im Blut bei der schnellen Injektion handeln, nicht um eine spezif., reizende Wrkg. des Glykokolls. (Amer. Journ. Physiol. 89. 515—41. 1/8. Harvard Med. School, Lab of Physiol.) F. MÜLLER.

Masami Nisisita, *Über den Einfluß verschiedener Gifte auf das in verschlossenem Raum befindliche Tier*. Mäuse werden in verschlossenen Glasflaschen untergebracht, deren Innendruck durch Gummiblase konstant gehalten wird. Die Tiere sterben nach einiger Zeit an O₂-Mangel. Wird die gebildete CO₂ mit KOH absorbiert, so sterben die Tiere früher bei gleichem Gesamt-O₂-Verbrauch. CO₂-Geh. der Atmosphäre scheint also Sauerstoff ersparend zu wirken. Kleine Dosen *Morphin*, narkot. Dosen von A. u. *Paraldehyd* setzen den Sauerstoffverbrauch herab u. erhöhen die Resistenz gegen O₂-Mangel. A. in Erregung machenden Dosen u. *Hexeton* erhöhen den Sauerstoffverbrauch u. verkürzen die Lebensdauer bei einem gegebenen O₂-Volumen. (Okayama-Igakkaï-Zasshi 40. 545. 1928. Okayama Pharmakol. Inst. Sep.) MEIER.

C. H. C. Dalton, *Arsenikalienvergiftung, mit besonderer Berücksichtigung der Behandlung mit galvanischem Strom*. Bei einem Arsenikarbeiter trat nach mehrfachen Attacken von Darmbeschwerden Lähmung des Tibial. ant. u. der Peronealmuskeln ein. Er wurde mit galvanischem Strom in Form von Bädern behandelt, wobei die negative Elektrode im Bade war. Die Beschwerden verschwanden nach kurzer Zeit, die Beweglichkeit der Muskeln trat wieder ein. In der Badfl. wurde As nachgewiesen, was vielleicht darauf hindeutet, daß diese durch die Galvanisation aus der Haut abgeschieden worden ist. (Brit. Med. Journ. 1929. II. 297. 17/8. East Suffolk and Ipswich Hospital.) MEIER.

Herbert Grace Crabtree, *Beobachtungen über den Kohlehydratstoffwechsel von Tumoren*. (Vgl. C. 1929. I. 1122.) Es wurde die manometr. Technik von WARBURG benutzt u. bei verschiedenen Tumoren von Ratten, Hühnern u. Menschen sehr große Unterschiede im Kohlehydratabbau gefunden. Sie zeigten sich auch bei verschiedenen Tumoren aus dem gleichen Stamm. Am bemerkenswertesten war das Auftreten von hohen Umsatzzahlen sowohl absol., wie verglichen mit aerober oder anaerober Glykolyse. Die Atmung brachte die aerobe Glykolyse nicht zum Stillstand, anders als beim arbeitenden Muskel u. bei vielen sonstigen Säugtiertumoren. Der respirator. Quotient, Milieudifferenzen, Änderungen während des Wachstums, Stärke der Durchblutung des Tumors u. die Höhe des Stoffwechsels bei der Maus sind hierfür von Bedeutung. — Die durch Tumorgewebe hervorgerufene Glykolyse ist eine reine Milchsäuregärung. Die gefundenen respirator. Quotienten lagen mit einer Ausnahme immer unter 1. — *Xylose* wird durch Tumorgewebe nicht verändert. — Manche Tatsachen weisen darauf hin, daß die Glykolyse im Tumor die Atmung zum Stillstand bringt. — Bei 2 Serien von JENSENS Rattensarkom, die gleichzeitig subcutan u. intraperitoneal vorimpft wurden, war die Atmung bei subcutanem Wachstum etwa 50% höher als bei intraperitonealem. — Da die O₂- u. CO₂-Spannung im umgebenden Gewebe das Resultat stark beeinflußt, muß vor Verallgemeinerung der Schlüsse aus den Einzelbefunden auf den Kohlehydratstoffwechsel von Tumoren im allgemeinen gewarnt werden. — Konstant ist die starke aerobe Glykolyse, sie liefert Energien für unbegrenztes Zellwachstum. (Biochemical Journ. 23. 536—45. London, Lab. of the Imperial Cancer Res. Fund.) F. MÜLLER.

Horace Millet, *Die Reaktion des Blutes bei Krebs*. Bei 20 Krebskranken wird p_H im Serum mit der Glaselektrode bestimmt. Es besteht kein Unterschied im Blut-p_H bei Normalen u. Krebskranken. (Journ. biol. Chemistry 82. 263—67. Mai. Liverpool, Muspratt Lab. of Physic. and Elektro-Chem.) MEIER.

Emile Cherbuliez, *Notiz über die Chemotherapie der Tuberkulose*. Vf. hat sich, auf Anregung von TH. STEPHANI, bemüht, ein Cu u. J enthaltendes Benzolderiv. zu finden, welches als Mittel gegen Tuberkulose dienen sollte. Um das Cu in einer in W. unl., in Fett l. Form zur Anwendung zu bringen, wählte Vf. das *Cu-Salz des 3,5-Dijodsalicylaldehyds*. Die Verss. wurden zuerst am Meerschweinchen, dann am Menschen vorgenommen u. durch Verwendung des *Didymsalzes* vervollständigt. Sie sind sehr ermutigend ausgefallen, indem sich Auswurf u. Bakterienzahl verminderten u. das Allgemeinbefinden besserte. Vf. hält es für besonders wichtig, daß die Metalle hier in öligem Lsg. zur Verwendung kommen. (Helv. chim. Acta 12. 920—21. 1/10. Montana-Vermala.) LINDENBAUM.

Georg v. Wendt und F. G. Zeileis, *Beobachtungen über die physiologische Einwirkung unipolarer hochfrequenter elektrischer Entladungen in Verbindung mit Radiumstrahlung*. München: Süddeutsches Verlags-Institut J. Müller; Wien: Österreichisches Verlags-Institut J. Müller 1929. (27 S.) 4^o. M. 2.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Henry Lenormand, *Herstellung und Eigenschaften einiger Doppelcitrate von Wismut und Chinin*. (Vgl. C. 1929. II. 2343.) Es wurden 3 saure Doppelsalze $C_6H_6O_7 \cdot BiOH$, $2(C_6H_8O_7 \cdot C_{20}H_{21}O_2N_2)$, $2H_2O$ (I), $C_6H_6O_7 \cdot BiOH$, $C_6H_8O_7 \cdot C_{20}H_{21}O_2N_2$ (II), $2(C_6H_6O_7 \cdot BiOH)$, $C_6H_8O_7 \cdot C_{20}H_{21}O_2N_2$ (III), ein bas. $C_6H_6O_7 \cdot BiOH$, $2C_{20}H_{21}O_2N_2$ (IV) u. ein neutrales $C_6H_6O_7 \cdot BiOH$, $C_{20}H_{21}O_2N_2$ (V) dargestellt, I—III entweder aus Bi-Citrat in NH_3 u. salzsaurem Chinin in verd. Citronensäure oder aus dem entsprechenden Doppelchlorid (l. c.) u. Na-Citrat in verd. Citronensäure, IV u. V durch Übergießen von Doppelchlorid u. Na-Citrat mit sd. W. Alle Verbb. sind mikrokrystalline Pulver, unl. in organ. Lösungsm. 1 l W. löst bei Zimmertemp. 3,5 g I u. II, 3 g III, 2,9 g IV u. 2,8 g V. Bei 100° gibt I 3, II 1, III 2, IV u. V 1 Mol. H_2O ab. — II wurde in ölgiger Suspension einem Hunde intramuskulär eingespritzt. Im Harn war 23 u. 25 Tage Bi, 6 Tage Chinin nachzuweisen. Aus ihm wurden 54% des Bi u. 32% des Chinins wiedergewonnen. Die Toxicität war gering, die therapeut. Wrkg. zufriedenstellend. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 162—68. 16/8.) **HERTER.**

J. Altpeter, *Heilmittel der Chinolinreihe. I. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und ihre Derivate*. Literaturübersicht über Darst. u. Eigg. der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure u. ihrer Deriv. unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur. Aufzählung einer großen Anzahl von Spezialitäten, die Phenylchinolincarbonsäure enthalten. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 629—36. 26/9. Berlin.) **HERTER.**

Th. Sabalitschka, *Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoesäureester*. (Vgl. C. 1929. II. 192.) Die Ester der p-Oxybenzoesäure, die neuerdings unter den Namen *Nipagin*, *Nipasol*, *Nipacombin* u. *Solbol* in steigendem Maße zur Haltbarmachung verschiedener Materialien Verwendung finden, sind der Benzoesäure u. Salicylsäure in verschiedener Hinsicht überlegen. Ihre Wrkg. übertrifft diejenige der genannten Säuren, je nach der Art des zu konservierenden Materials u. der Art der Mikroorganismen, um mehrfache. Es ergibt sich dabei auch, daß die Wrkg. der Ester im Gegensatz zur Wrkg. der oben erwähnten Säuren unabhängig von der Zus. des zu konservierenden Materials ist. Bei manchen Materialien, so besonders den pharmazout. u. kosmet., störte die Rk. der Säuren, man benötigt als konservierendes Mittel möglichst neutrale Stoffe, als welche die Ester gelten können. Im Gegensatz zu den Säuren verursachen die Ester keine Trübungen u. Ausflockungen in Eiweiß enthaltenden Materialien. Die Ester sind den obigen Säuren auch dadurch überlegen, daß sie die Farbe, das Aussehen, den Geruch u. Geschmack des zu konservierenden Materials in keiner Weise störend verändern. Auch erwiesen sich die Ester für Mensch u. Tier noch unschädlicher als die Benzoesäure. So betrug das Verhältnis der schädlichen Wrkg. bei erheblicher Überdosierung am Hund für Benzoesäure, den Methyl- u. Äthylester der p-Oxybenzoesäure 1: $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{4}$. Zum Nachweis der Ester der p-Oxybenzoesäure können die Färbungen mit $FeCl_3$, mit MILLONS u. mit NICKELS Reagens dienen. (Ztschr. angew. Chem. 42. 936—39. 21/9.) **GOINKIS.**

Friedrich Passek, Hamburg, *Herstellung nicht ausflockender, haltbarer und wirksamer Arzneimittelnkombinationen, welche kolloidale Kieselsäure als Grundlage enthalten*, 1. dad. gek., daß Na-Silicatlgg. mit saure, therapeut. wirksame Salze bildenden anorgan. oder organ. Säuren abgesättigt werden, — 2. dad. gek., daß die Absättigung des Alkalis durch alkalilösliche Sulfanhydride, wie Schwefelantimon, Schwefelarsen usw. vorgenommen wird, — 3. dad. gek., daß man neben den bereits erwähnten Metallen die erhaltenen Kombinationen auch mit kolloiden Au-Hydroxydlsgg. umsetzt. — Z. B. wird Na-Silicatlgg. (I) mit einer zur Bldg. von Na_3PO_4 ausreichenden Menge H_3PO_4 versetzt, wobei die Lsg. auch nach Kochen blank bleibt. Wird H_3PO_4 bis zur Bldg. von NaH_2PO_4 zugegeben, so erstarrt die Fl. nach längerem Stehen; bei Anwendung von H_3PO_4 bis zur Bldg. von NaH_2PO_4 wird auch beim Kochen keine SiO_2 ausgeschieden. — Bei Zusatz von Weinsäure zu I bis zur Bldg. des neutralen Na-Salzes tritt Gallertbildg. ein; enthält die Lsg. jedoch das saure Na-Salz, so tritt keine Ausflockung ein. — Eine durch mehrtägiges Absitzenlassen geklärte Lsg. von Sb_2S_5 in I wird mit Weinsäure versetzt u. etwa entstandener Nd. durch Kochen gel. Die Lsg. läßt sich mit Au-Hydroxydlsg. (vgl. D. R. P. 474 620; C. 1929. II. 1034) vermischen, ohne daß Ausflockung eintritt. — In gleicher Weise läßt sich eine Lsg. von As_2S_5 herstellen. — Als Säuren sind weiter geeignet $B(OH)_3$, Citronensäure,

Glycerinphosphorsäure, Gallensäure. Die Lsgg. sollen therapeut. Verwendung, z. B. zur Behandlung von *Tuberkulose*, finden. (D. R. P. 481 413 Kl. 30h vom 25/3. 1927, ausg. 10/9. 1929.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von 3,5-Dibrom-4-(4'-methoxyphenoxy)-nitrobenzol*, dad. gek., daß man auf *3,5-Dibrom-4-jod-1-nitrobenzol* (I) (vgl. C. 1913. II. 1040) *Hydrochinonmonomethyläther* (II) einwirken läßt. — Z. B. wird eine Lsg. von I u. II in Äthylmethylketon nach Zusatz von wasserfreiem K_2CO_3 16 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus dem Rk.-Prod. wird der Überschuß von II mit verd. NaOH entfernt u. das Prod. aus Eg. umkristallisiert; gelbe Prismen, F. 151—152°, unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Chlf., Eg., Äthylmethylketon. — Die Verb. soll als Zwischenprod. zur Herst. von *thyroxinähnlichen* Verbb. Verwendung finden. (Schwz. P. 133 193 vom 24/3. 1928, ausg. 1/8. 1929.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von β -[3,5-Dijod-4-(3',5'-dibrom-4'-oxyphenoxy)-phenyl]- α -aminopropionsäure* durch Einw. von Br_2 auf β -[3,5-Dijod-4-(4'-oxyphenoxy)-phenyl]- α -aminopropionsäure z. B. in Dampf-Form in einem Exsiccator. Zur Abtrennung von etwa vorhandenem unverbrauchtem Ausgangsstoff wird hierauf mit verd. HCl aufgekocht, filtriert, der Rückstand in A. unter Zusatz von wenig verd. NaOH gel., mit CH_3COOH gefällt; farblose Kristalle, unl. in W., organ. Lösungsm., F. 245—246°. — Die Verb. hat *thyroxinähnliche* Wrkg. (Schwz. P. 133 335 vom 24/3. 1928, ausg. 1/8. 1929.) ALTPETER.

Nyegaard & Co., A/S., übert. von: **Per Laland**, Oslo, Norwegen, *Herstellung eines Desinfektionsmittels.* Eine Lsg. von *kolloidalem Ag*, hergestellt durch Red. von Ag_2O in verd. Lsg. mit Hilfe von Eiweiß-NaOH, wird mit einer Lsg. von Borogluco-siden, wie sie aus *Rhizoma Rhei* durch Behandlung mit $Na_2B_2O_7$ u. K_2CO_3 erhalten werden, vermischt. Die Mischung wird im W.-Bad auf 50° erwärmt u. hierauf bei 40° im Vakuum zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird auf Glasplatten getrocknet, wobei ein nicht hygroskop., in W. ll. braunschwarzes Prod. mit 21% Ag erhalten wird, welches wegen seiner *bakteriziden* Wrkg. zur Bekämpfung von Gonorrhöe Verwendung finden soll. (A. P. 1 662 930 vom 19/5. 1926, ausg. 20/3. 1928. N. Prior. 15/3. 1926.) ALTP.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **S. Loewe**, Dorpat), *Trennung von Lipoidgemischen*, deren Komponenten in wss. organ. Lösungsm. verschiedenen Dispersitätsgrad besitzen, dad. gek., daß man die Gemische in einem wss. organ. Lösungsm., in dem dieser Unterschied am stärksten ausgeprägt ist, durch solche Membranen hindurch dialysiert oder ultrafiltriert, welche die Komponenten höherer Dispersitätsgrade passieren lassen, diejenigen größerer Dispersitätsgrade zurückhalten. — Z. B. wird eine klare Lsg. von *Cephalin* u. *Lecithin* in absol. Ä. mit W. versetzt, bis die Lsg. das FREUNDLICH-DIESELHORSTsche Schlierenphänomen zeigt. Die Lsg. wird durch ein Ultrafilter gesaugt; das Filtrat gibt mit Aceton keine Fällung u. enthält kein Cephalin mehr. — Wird eine Lsg. von *Salicylsäure* u. *Stearinsäure* in 70%ig. Ä. gegen 70%ig. A. durch eine Membran dialysiert, so diffundiert nur die *Salicylsäure*. — Bei der Filtration eines Rohextraktes von *Follikeln* aus Eierstöcken, in 75%ig. Ä. gel., durch Kolloidiumultrafilter enthält das Filtrat die wirksame Substanz neben nur wenig Trockensubstanz. — Bei der Dialyse von *Cephalin* u. *Cholesterin*, in CCl_4 gel., durch Kolloidiummembran dialysiert nur das Cholesterin. (D. R. P. 466 363 Kl. 12o vom 11/9. 1925, ausg. 5/10. 1928.) ALTPETER.

Johannes Korselt, Zittau, *Herstellung haltbarer vitaminreicher Pressäfte aus chlorophyllhaltigen Pflanzen oder Pflanzenteilen*, 1. dad. gek., daß man die aus den Pflanzen erhaltenen Rohsäfte nach Zusatz entsprechender Mengen eines Ca-Salzes, wie des Citrats, Lactats oder Carbonats u. einer aliph., für Ernährungszwecke unschädlichen Oxyssäure unter Luftabschluß auf 100° erhitzt, worauf man die von dem Nd. befreite Fl. durch erneutes Erhitzen in geschlossenen Gefäßen, zweckmäßig in der Atmosphäre eines indifferenten Gases wie N_2 oder He bei etwa 100° sterilisiert, — 2. daß man aus den Rohsäften durch Zusatz von Ca-Citrat, -Lactat oder -Carbonat, zweckmäßig unter Zusatz einer aliph. Oxyssäure zunächst die Oxalsäure u. das Chlorophyll ausfällt, die Lsg. zur Abscheidung des Eiweißes unter Luftabschluß nicht über 100° erhitzt u. nach Entfernung des Eiweißes zur Sterilisation erneut unter Luftabschluß erhitzt, — 3. daß man aus den Rohsäften zunächst das Chlorophyll durch Ansäuern mit einer aliph. Oxyssäure entfernt, die Lsg. hiernach zur Abscheidung des Eiweißes einige Stdn. unter Luftabschluß nicht über 100° erhitzt u. dann durch Zusatz eines Ca-Salzes zu der von Eiweiß befreiten Lsg. die $(COOH)_2$ ausfällt u. die

Lsg. nach Entfernung des Ca-Oxalats unter Ausschluß der Luft sterilisiert, — 4. daß man die Rohsäfte nach Ausfüllung des Chlorophylls durch eine aliph. Oxyssäure mit einem Ca-Salz versetzt, unter Luftabschluß erhitzt u. die Lsg. nach Abtrennen des Nd. von Ca-Oxalat u. Eiweiß unter Ausschluß von Luft sterilisiert, — 5. daß man aus den Rohsäften ohne Zusatz von Säuren das Chlorophyll u. das Eiweiß gleichzeitig durch Erhitzen unter Luftabschluß abscheidet, aus der von diesen Begleitstoffen befreiten Lsg. die $(\text{COOH})_2$ als Ca-Salz, zweckmäßig in saurer Lsg. ausfällt u. die Lsg. nach Entfernen des Nd. unter Ausschluß der Luft sterilisiert, — 6. daß man die Rohsäfte bei Luftabschluß nicht über 100° erhitzt, alsdann die $(\text{COOH})_2$ durch Ca-Salze, zweckmäßig in saurer Lsg. ausfällt, die Fl. nach Entfernen des Nd. durch erneutes Erhitzen unter Ausschluß der Luft sterilisiert. — Nach dem Verf. lassen sich aus *Spinat*, *Mangold*, *Klee*, *Gras* von Ballaststoffen freie vitaminreiche Lsgg. erhalten, die zum Trinken sowie für Injektionen geeignet sind. (D. R. P. 470 012 Kl. 12p vom 18/1. 1927, ausg. 3/1. 1929.)

ALTPETER.

Aktienfabrik zur Erzeugung von Chemikalien (Erfinder: Jan Sil), Kolin, Herstellung eines hormonhaltigen Stoffs pflanzlichen Ursprungs, dad. gek., daß man Keimlinge von nicht gekeimten Getreidekörnern mit konz. H_2SO_4 bei Ggw. von Katalysatoren behandelt u. das erhaltene Prod. schließlich der Einw. chlorierend wirkender Mittel aussetzt. — Z. B. läßt man H_2SO_4 (66°Bé.) bei Ggw. von MnSO_4 auf getrocknete u. gemahlene Roggenkeimlinge wirken, wobei die sich erwärmende M. 4 Stdn. gerührt wird. Nach Verdünnen mit W. wird der den wirksamen Stoff enthaltende Nd. ausgewaschen, in konz. HCl einige Zeit quellen gelassen u. hierauf Cl_2 -Gas eingeleitet oder KClO_3 eingetragen, bis das Prod. sich aufhellt. Hierauf wäscht man mit W., nimmt in Alkalilauge auf u. fällt die filtrierte alkal. Lsg. mit HCl, worauf der ausgewaschene Nd. unter 100° getrocknet wird. Das Prod. ist unl. in W., A., Ä., I. in Alkalien, Aceton, CH_3COOH , Milchsäure, Citronensäure, N-Geh. $3,5\%$; es soll zur Herabsetzung des Zuckergeh. des Blutes u. der Zuckerausscheidung im Harn peroral verabreicht werden. (D. R. P. 468 810 Kl. 12p vom 31/7. 1925, ausg. 23/11. 1928.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Karl Daimler, Friedrich Just und Gerhard Balle), Frankfurt a. M., Desinfektionsmittel, bestehend in solchen arom. oder hydroaromat. Sulfosäuren (Derivv. u. Substitutionsprodd.) oder deren Salzen, welche als Kernsubstituenten eine oder mehrere rein aliph. oder cycloparaffinartige Seitenkette mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen enthalten, gegebenenfalls in Mischung mit bekannten antisept. Mitteln. — Geeignete Stoffe sind z. B. die butylierten u. isobutylierten Naphthalinsulfosäuren. (D. R. P. 482 855 Kl. 30i vom 11/8. 1925, ausg. 21/9. 1929.)

KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

Erling Botolfsen, Reinigung von Quecksilber. Beschreibung eines vom Vf. konstruierten App. zur kontinuierlichen Reinigung von Hg auf chem. Wege, darin bestehend, daß Hg aus einem Sammelgefäß unter schwacher Luftzuführung in eine Röhre gesaugt wird, welche am oberen gebogenen Ende in einen in eine Spitze auslaufenden Trichter mündet. Aus letzterem tropft das Hg in ein zylinderförmiges Gefäß, welches die Reinigungsfl. (z. B. verd. HNO_3) enthält, u. das sich unten sammelnde Hg gelangt durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr wieder in das Sammelgefäß zurück, um von neuem aufgesaugt zu werden (Zeichnung im Original). Durch Dest. im Vakuum eines nach obigem Verf. vorgereinigten Hg konnte nach 3maliger Dest. mit den angewandten Best.-Methoden weder Ag noch Au nachgewiesen werden, weshalb der Vf. zur sicheren Reinigung empfiehlt, das unreine Hg zuerst gründlich chem. zu reinigen (zwecks Entfernung der unedlen Metalle) u. dann dasselbe noch einer wiederholten Dest. im Vakuum zu unterwerfen. (Teknisk Ukeblad 76. 314—15. 2/8. Oslo, Chem. Univ.-Lab., Abt. B.)

E. MAYER.

Ward E. Kuentzel, Ein verbesserter Hahn für Gasanalysenbüretten. Diese besondere Art der Bohrung wird eine Verschmutzung durch Absorptionsfl. vermieden; Zeichnung im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2759—60. Sept. Washington [D. C.], Dep. of Agriculture.)

KLEMM.

Howard James, Eine brauchbare Pipette. Der Vf. empfiehlt, eine Glasröhre von 4 mm innerem Durchmesser in einer h. Flamme vertikal so lange zu schmelzen, bis sich ein Glastropfen zu formen beginnt, nach dem Abkühlen an dem tropfenähnlichen Ende abzubrechen u. rund zu schmirgeln. (Chemist-Analyst 18. Nr. 5. 18. 1/9.)

BLOCH.

M. B. Geiger, *Eine mögliche Fehlerquelle bei raschen Wägungen*. Vf. weist auf die Wägefehler hin, die durch elektrostatische Ladungen hervorgerufen werden. (Journ. chem. Education 6. 1629. Okt. Georgetown, Kentucky, Georgetown-Coll.) **LOR.**

L. A. Pappenhagen, *Ein verbesserter Rückflußkühler*. Um zu verhindern, daß bei Destillat unter Rückfluß der aufsteigende Dampf die am unteren Ende des Kühlers sich ansammelnde Flüssigkeit mircißt, bringt Vf. 2—3 cm oberhalb der unteren Öffnung des Kühlerrohrs eine Öffnung im Kühlerrohr an. (Journ. chem. Education 6. 1618. Okt. Alliance, Ohio, Mount Union Coll.) **LORENZ.**

F. E. Daniels, *Gegengewichte für Pyknometer*. Der Vf. stellt solche aus 1 Zoll-Messingrohr her, das in Stücke von $\frac{5}{8}$ Zoll Länge geschnitten ist, u. je eine Scheibe als Deckel u. als Boden, letztere mit festem Messingfuß, enthält. In die Deckelscheibe ist ein Loch gebohrt, das so geformt ist, daß der Knopf oder Bügel des polierten u. lackierten Gewichtes gefaßt wird. Zur Adjustierung wird feines Bleischrot in das Loch gegossen. Für gleiche Bestst., z. B. alkoh. Destillate, ist das Gegengewicht so eingerichtet, daß es Pyknometer plus eine bestimmte Anzahl g ausgleicht. Bei alkoh. Flüssigkeiten wurden auch Tafeln eingerichtet, die aus dem Gewicht des Destillates im Pyknometer sogleich den Prozentgehalt ohne jegliche Berechnung ersehen lassen. (Chemist-Analyst 18. Nr. 5. 18. 1/9. Harrisburg, Pa., Industrial Waste Sections, Dep. of Health.) **BLOCH.**

Oswald Blackwood, *Ein Apparat zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten*. Es wird eine Anordnung zur Messung der Beweglichkeit von Gasionen beschrieben, die der FIZEAUSCHEN Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit analog ist. (Physical Rev. [2] 33. 1070. Juni. Pittsburgh, Univ.) **LESZYNSKI.**

Ole Lamm, *Zur Theorie und Methodik der Ultrazentrifugierung*. Es werden Konz.-Bestst. an Stärke- u. Proteinlsgg. mit der Ultrazentrifuge auf Grund der Krümmung der Lichtstrahlen ausgeführt u. eine ausführliche Theorie der kombinierten Sedimentation u. Diffusion gegeben. Die Methode eignet sich auch zur Unters. eines gel. Gemisches u. zur Best. des Sedimentationsgleichgewichtes. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 177—90. Sept. Upsala, Univ., Lab. f. Phys. Chem.) **R. SCHMIED.**

I. M. Kolthoff, *Die Wasserkorrektur bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von sehr verdünnten wässrigen Elektrolytlösungen*. Vf. studiert die Verwendbarkeit von Leitfähigkeitswasser bzw. ultrareinem Wasser zu Leitfähigkeitsmessungen in höchst verd. Lsgg. von Salzen u. starken Säuren, u. stellt fest, daß das Wasser mit der Atmosphäre in Gleichgewicht sein muß. Bei alkal. Lsgg. ist ultrareines Wasser unter Fernhaltung von CO_2 notwendig; die Elektroden müssen aus blankem Pt bestehen u. das Gefäß aus alkaliechtem Glas. Messungen ergaben, daß man ultrareines Wasser verwenden muß, wenn die Löslichkeit der Base 10^{-1} übertrifft. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 664—80. 15/7. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) **HANDEL.**

A. Corsi, *Quantitative spektroskopische Analyse von Lösungen*. Die „Linienlänge“ eines Elements (vgl. OCCHIALINI, C. 1929. II. 1181) ändert sich nicht nur mit dem Widerstand des Stromkreises, sondern auch mit der Konz. des Elementes in der Elektrode, sie kann daher als Maß des $\%_0$ -Geh. eines Elements in der Lsg. eines seiner Salze dienen. Vf. zeigt dies an Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 u. CuCl_2 . (Nuovo Cimento 6. 275—80. Juni. Siena, Univ.) **WRESCHNER.**

W. Bielenberg, *Über die Verwendung der Abbéschen Zahl zur refraktometrischen Konstitutionsermittlung flüssiger organischer Verbindungen*. Da das ABBÉ-Refraktometer eine schnelle Best. von n_D u. $n_F - n_C$ gestattet, empfiehlt LÖWE die *Abbésche Zahl* $\nu = (n_D - 1) : (n_F - n_C)$ einer näheren Berücksichtigung, da dieselbe event. für die Kennzeichnung von Erdölen wertvoll werden könnte. Vf. hat die in Frage kommenden homologen KW-stoffreihen darauf geprüft, ob ein verwertbarer Parallelismus zwischen chem. Natur u. Größe der ABBÉschen Zahl besteht. Dies ist in weitem Umfange der Fall. Eine Tabelle zeigt, daß diese Zahl für die einzelnen homologen Reihen eine verschiedene, aber jeweils in ziemlich engen Grenzen konstante Größe hat. Wo die Unterschiede zwischen den homologen Reihen nicht erheblich sind, erhält man durch Mitbenutzung von n_D u. $n_F - n_C$ genügende Klarheit. — Die ABBÉsche Zahl zeigt auch feinere Konst.-Unterschiede an. So prägt sich beim Bzl. u. seinen Hydrierungsprodd. die Zahl der Doppelbindungen deutlich aus, u. beim Naphthalin u. seinen Hydrierungsprodd. übt außerdem die Lage der Doppelbindung einen deutlich erkennbaren Einfluß aus. In den Reihen der Styrole u. hydrierten Chinoline gehen die ν -Werte mit den von v. AUWERS u. Mitarbeitern gefundenen Exaltationen par-

allel. — Wenn sich diese Beziehungen zwischen Konst. u. ABBÉscher Zahl weiterhin bestätigen, so wird letztere ein sehr bequemes Mittel zur schnellen Orientierung bieten, da die Best. von Mol.-Gew. u. D. fortfällt u. die opt. Unters. mit dem handlichen ABBÉ-Refraktometer vorgenommen werden kann. (Ztschr. angew. Chem. 42. 972 bis 975. 5/10. Freiberg i. Sa., Bergakademie.)
LINDENBAUM.

Tokue Takahashi und **L. H. Clark**, *Änderungen im Spektrum des von Quarz-Quecksilberlampen emittierten Lichts*. Vff. untersuchen die Intensitätsverteilung im Spektrum des Lichts von Quarz-Hg-Lampen. Es zeigen sich je nach der Stellung der Lampe ziemlich beträchtliche Änderungen in der spektralen Intensitätsverteilung, die sich auf Unregelmäßigkeiten in den Quarzwänden zurückführen lassen. Vff. konstruieren eine Hg-Lampe, die mit einem ebenen Quarzfenster versehen ist. Dadurch sind die Intensitätsänderungen vermieden, so daß sich eine Lampe solcher Konstruktion für Spektroskop. Unters. gut eignet. (Journ. scient. Instruments 6. 273—77. Sept. Middlesex Hospital, Barnato Joel Lab.)
LORENZ.

H. Kulenkampff und **B. Woernle**, *Ein Ionisationsspektrometer für langwellige Röntgenstrahlen*. Vff. haben ein Spektrometer für das langwellige Gebiet konstruiert u. erprobt, das ein Vordringen zu möglichst langen Wellen ermöglichen soll. Es ist nicht für Wellenmessungen bestimmt, sondern lediglich für Messungen mit Hilfe der spektral zerlegten langwelligen Strahlung, im speziellen zunächst für Absorptionsmessungen. Die Konstruktion geht von der üblichen Form des Vakuumspektrographen aus; um jedoch zu große Dimensionen des Vakuumpfops zu vermeiden, wurde eine Umkehrung der sonst gebräuchlichen Anordnung vorgenommen: die Röntgenröhre ist in das Innere des Vakuumpfops verlegt u. die Ionisierungskammer am äußeren Umfang des Topfes angebracht. Röntgenröhre u. Krystallhalter sind am feststehenden Deckel des Topfes montiert, während dieser selbst mit der Ionisationskammer gedreht wird. Ein mit Al-Folie oder Celluloidhäutchen bedecktes Fenster trennt das Hochvakuum der Röntgenröhre vom Vakuumpopf, der seinerseits direkt ohne weiteres Fenster mit der Ionisierungskammer kommuniziert. Der Gasdruck in beiden ist für eine bestimmte Wellenlänge bzw. Spektralgebiet passend zu wählen. Die Konstruktion des Spektrometers ist in einem Vertikalschnitt u. einem Horizontalschnitt bildlich dargestellt u. in allen Einzelheiten genau beschrieben. Die Anordnung hat sich bisher gut bewährt. Die Röhre verträgt, bei Betrieb mit Wechselspannung, leicht eine Belastung von 10 kVolt eff. u. 30—50 mAmp. Die Messungen konnten ohne Schwierigkeiten bis $\lambda = 8,32 \text{ \AA}$ (Al K α , Gipskrystall) ausgedehnt werden; Vff. beabsichtigen, zu noch längeren Wellen überzugehen. (Physikal. Ztschr. 30. 551—54. 1/9. München, Techn. Hochschule.)
WRESCHNER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

F. W. Horst, *Analyse des Schwefelnatriums*. Vf. beschreibt ein Verf., den Gesamtschwefelgeh. des Schwefelnatriums mittels angesauerter Kupfersulfatlg. maßanalyt. zu bestimmen. (Ledertechn. Rdsch. 21. 180—81. 31/8. Neckargemünd.) STÄTHER.

Ernest H. Swift, *Die jodometrische Bestimmung von Eisen*. Die Zuverlässigkeit der Titration des Fe(III)-Eisens nach MOHR (Red. durch viel KJ in saurer Lsg. u. Titration des gebildeten Jods mit Thiosulfat) erschien Vf. trotz vieler Arbeit noch nicht geklärt; deshalb wurde der Einfluß der Rk.-Bedingungen mit einer Reihe von Studenten nachgeprüft. Es zeigte sich: Man erhält Resultate, die auf 0,2% genau sind, wenn man [auf eine Fe(III)-Menge von 0,0025 Mol] zu 30 cem FeCl₃-Lsg. 0,25—25 Äquivalente HCl u. mindestens 3 g KJ gibt u. die Rk. während 5 Minuten in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen läßt; diese Lsg. wird dann auf etwa 100 cem verd. u. mit Thiosulfat titriert. Die so erhaltenen Endpunkte sind bleibend. Besondere Verss. in CO₂-Atmosphäre zeigten, daß die Richtigkeit der Werte auf die Kompensation zweier Fehlerquellen zurückzuführen ist — je stärker die HCl-Konz. wird, um so unvollständiger wird die Rk. u. um so größer der „Sauerstofffehler“. In schwefelsaurer Lsg. braucht man mehr Säure u. KJ, die Endpunkte sind weniger stabil. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erfahrungen von KOLTHOFF (C. 1922. II. 177) überein. Die Brauchbarkeit der Methode wird an einem Eisenerz nachgewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2682—89. Sept. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)
KLEMM.

K. Daeves und **G. Tichy**, *Ein einfaches Verfahren zur Unterscheidung von kupferstem Stahl*. Es wurde nach einem verhältnismäßig leicht durchführbaren, wenn auch rohem Prüfungsverf. gesucht. Das vorgeschlagene Verf. wird zweckmäßig in

der Weise durchgeführt, daß die geglühten Stücke in verd. HCl im Verhältnis von 1 Teil Säure zu 2 Teilen W. gegebenenfalls unter Zusatz von Sparbeize gebeizt werden. Enthält der Stahl weniger als 0,12% Cu, so zeigt sich nach dem Ablösen der Glühhaut ein silberglänzendes bis mattgraues Aussehen. Stahl mit über 0,20% Cu zeigt nach 20 Min. eine fleckige oder gleichmäßig kupferrote Farbe, die mit steigendem Cu-Geh. immer intensiver u. dichter wird. Durch Verwendung einer panchromat. photograph. Platte können die Farbunterschiede auch im Bilde einigermaßen festgehalten werden. (Stahl u. Eisen 49. 1379. 19/9.) WILKE.

M. Nießner, *Die Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen mit Hilfe des Sulfidnachweises nach F. Feigl*. Die Unterscheidung von S- u. P-Seigerungen nach HEYN u. BAUER durch dunkle (schwarze) u. gelbe Flecken in den Abdrucken enthält einen Fehler, sofern nicht auch die Möglichkeit eines gelben S-Abdruckes durch Bldg. von gelbem Hg-Sulfosalz berücksichtigt wird. Die Frage, ob die gelben Abdrucke nicht vielleicht doch in vielen Fällen S-Abdrucke sind, ist bis jetzt mangels einer Identitätsrk. nicht geprüft worden. Eine solche ist nun in einer von F. FEIGL (C. 1928. II. 1592) aufgefundenen Sonderrk. auf Sulfide vorhanden. Der Sulfidnachweis mittels dieser Jod-Azidrk. nach FEIGL ermöglicht die Erkennung auch von Spuren von Sulfid-S sowohl im Abdruckverf. nach E. HEYN u. O. BAUER als auch in dem von R. BAUMANN. Der positive Ausfall der Jod-Azidrk. an den schwarzen u. gelben Flecken, die bei Ausführung eines Sublimatdruckes erhalten werden, beweist einwandfrei das Vorliegen von sulfid. gebundenem S. Phosphide zeigen keine Jod-Azidrk. Ihre etwaige Bldg. beeinträchtigt daher die Eindeutigkeit des Sulfidnachweises nicht. Das Auftreten von gelben Flecken bei der Durchführung des Abdruckverf. nach HEYN u. BAUER ist daher für P-Seigerungen nicht beweisend. Reine P-Legierungen ergaben bei den vorgeschriebenen Untersuchungsbedingungen kein Abdruckbild. Die Gelbfärbung beim Sublimatdruck rührt von der Bldg. von Quecksilbersulfosalzen her, die sich an Stellen geringer S-Konz. bilden. — Zur Durchführung der Prüfung bedarf es folgender Reagenzien: 1. Jod-Azidlg. In 100 cem $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. werden 1,3 g Natriumazid gelöst. 2. Salzsaurer Quecksilberchloridlsg., 10 g HgCl₂, 20 cem HCl 1,124 u. 100 cem W. 3. Gelatinepapier. Vor Verwendung ist eine Blindprobe mit J-Azidlg. anzustellen, um sich von der Abwesenheit von S-Verbb. des Papiers zu überzeugen. Das Gelatinepapier von entsprechender Größe wird 2 Min. in die HCl-saure Quecksilberlsg. getaucht, dann läßt man oberflächlich abfließen u. legt auf den zu untersuchenden, vollkommen entfetteten Schliff auf u. drückt durch einmaliges Überstreichen mit einem Karton leicht an. Die Einw.-Dauer beträgt 4—5 Min., dann wird das Papier abgezogen u. in fließendem W. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn. gewaschen. Nach dem Trocknen wird auf die zu prüfende Stelle des Abdrucks ein Tropfen der Jod-Azidlg. aufgebracht. Bei positivem Ausfall der Rk. tritt sofort Blasenbildg. von elementarem N auf, die mit freiem Auge sehr gut zu erkennen ist. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 157—61. Aug. Wien, Techn. Hochsch.) WILKE.

Organische Substanzen.

Ivan Marek, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach dem Verfahren von Dumas*. (Mitbearbeitet von Krajeinovic u. G. Zalesov.) (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 555—60. Juni. Agram, Univ. — C. 1929. II. 1830.) LINDENBAUM.

Alan H. Ware, *Die Anwendung von Aldehyden und Dioxyaceton zum Nachweis und zur Differenzierung von Phenolen. I. Farbreaktionen in Schwefelsäurelösung*. Es wird die Verwendung von Dioxyaceton, Weinsäure (sich in Glykolaldehyd spaltend) u. Formaldehyd als Reagenzien auf Phenole beschrieben u. genaue Vorschriften für das Arbeiten mit diesen Reagenzien gegeben. Das betreffende Phenol wird stets in konz. H₂SO₄ gel. Tabellar. zusammengestellt sind die Farbrkk. der drei genannten Verbb. mit α -Naphthol, β -Naphthol, Hydrochinon, Morphin, Kodein, Apomorphin, Diacetylmorphin, Quercetrin, Quercetin, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin, Phenol, den Kresolen, Guajacol, Thymol, Orcin, Resorcin, Phloroglucin, Catechinen, Guajacolcarbonat, Phlorrhizin, Antipyrin, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, Salol u. Brenzcatechin. Ein großer Teil der beschriebenen Farbrkk. ist neu, die schon bekannten werden nach der Arbeitsweise des Vf. schärfer. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 249—53. April/Juni. Plymouth, Techn. Coll.) HERTER.

Alan H. Ware, *Die Anwendung von Aldehyden und Dioxyaceton zum Nachweis und zur Differenzierung von Phenolen. II. Fällungs- und Aufsaugereaktionen unter Ver-*

wendung von Salzsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. gelangt zu einer Trennung von phenol. Verb. in 7 Gruppen durch Ausfällung mit Formaldehyd in einem Medium, das an HCl 0,5—7,5-n. ist u. Feststellung der Löslichkeit der Ndd. in A. u. wss. Alkali. Die Farbe des Nd. u. seine Verfärbung oder Auflösung mit Alkali kann oft zur Identifizierung dienen. Die tabellar. zusammengestellten Resultate beziehen sich auf *Resorein, Orcin, Phloroglucin, Phlobatannine, Machurin, einige Anthoxanthine, Catechine, Phlorrhizin, Aromadendrin, Morin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phenol, Hamatoxylin, die Kresole, Quercetrin, Kreosot, Pyrogallol, Brasilin, Aloin, Gallotannin, Salicylsäure, Protocatechusaure, Guajacol u. Gallussäure.* Die Trennung verläuft mit Dioxyaceton nicht so vollständig, die Ndd. sind aber manchmal charakteristischer. — Wenn man einen Fichtenspan mit der Lsg. gewisser Phenole befeuchtet, eintrocknet, mit konz. HCl befeuchtet u. erwärmt, erhält man z. T. gute Identitätsrkk., ebenso durch Tüpfelrkk. mit Formaldehyd oder Dioxyaceton, konz. HCl u. H₂O₂ auf Filtrierpapier. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 254—64. April/Juni. Plymouth, Techn. Coll.) **HERTER.**

Alan H. Ware, *Die Anwendung von Aldehyden und Dioxyaceton zum Nachweis und zur Differenzierung von Phenolen.* III. *Über den Nachweis von Kresol in Carbonsäure mit Hilfe von Vanillin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zu einer Mischung von 5 cem konz. HCl u. 2 Tropfen einer 2^o/₁₀ig. alkoh. Lsg. von Vanillin gibt man 5 Tropfen der konz. wss. Lsg. des zu prüfenden Phenols. Beide Lsgg. müssen gut gekühlt sein. Reines Phenol ruft höchstens eine schwache lachsrote Färbung hervor, bei Ggw. von Kresol färbt sich das ausgeschiedene Phenol oder die Fl. in 2—4 Min. deutlich rosarot. Nur o- u. m-, nicht aber p-Kresol geben die Rk. Gießt man das Rk.-Gemisch in überschüssiges wss. K₂CO₃, so wird die Färbung durch o-Kresol verstärkt, bei Ggw. von nur m-Kresol nicht, was zur Unterscheidung dieser beiden dienen kann. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 265—66. April/Juni. Plymouth, Techn. Coll.) **HERT.**

Alan H. Ware, *Einige scharfe Reaktionen auf Phenole unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. drittvorst. Ref.) Mit einer größeren Anzahl von Phenolen in H₂SO₄ gibt H₂O₂ grüne, blaue, violette, purpur- oder karminrote Färbungen. Einzelheiten vgl. Original. Außerdem können eine Anzahl der l. c. genannten Rkk. mit Formaldehyd u. Dioxyaceton durch Zusatz von H₂O₂ bedeutend verschärft werden. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 267—70. April/Juni. Plymouth, Techn. Coll.) **HERTER.**

Henry Leffmann und **Charles C. Pines,** *Notizen über ein Fällungsmittel für Aldehyde.* Vff. beschreiben einige Beobachtungen über die Fällung von Aldehyden mit *Dimethyldihydroresorcin* („*Dimedon*“). Formaldehyd reagiert damit unter Bldg. feiner Nadelchen, während Acetaldehyd gewöhnlich größere prismat., X-förmige Krystalle, in einigen Fällen aber auch der Formaldehydverb. ähnliche Nadelchen lieferte. (Bull. Wagner Free Inst. Science Philadelphia 4. 15—16. Juni. Philadelphia.) **ZIMMERMANN.**

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. Javillier, *Der Nucleinphosphor der Gewebe und seine quantitative Bestimmung.* Krit. Sammelreferat. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 644—78. Juni.) **PAAL.**

Freda Katharine Herbert und **Juda Groen,** *Die Verteilung der reduzierenden Substanzen zwischen Plasma und Körperchen. Ein Vergleich der verschiedenen Blutzuckerbestimmungsmethoden.* Verglichen wurden die Methoden von **MACLEAN** (Enteweißung mit Fe), nach **FOLIN-WU**, **SHAFFER-HARTMANN**, in der Modifikation von **SOMOgyI**, **HAGEDORN-JENSEN** im Zinkhydroxyfiltrat u. im Wolframsäurefiltrat, u. die Modifikation **FOLIN-WU** nach **BENEDICT** mit Cu-Reagens. — Im Plasma waren die durchschnittlichen Unterschiede des Red.-Wertes nicht erheblich, dagegen recht bedeutend bei der Berechnung des Red.-Wertes der Blutkörperchen. — Die Methode von **MACLEAN** u. die Originalmethode **HAGEDORN-JENSEN** stimmen sehr genau überein u. geben einen höheren Zuckerwert im Plasma als in den Blutkörperchen. Andererseits stimmen die Methoden **FOLIN-WU** u. **SHAFFER-HARTMANN** sehr gut überein u. weisen auf eine gleichmäßige Verteilung der reduzierten Stoffe zwischen Plasma u. Körperchen hin. — Vergleicht man die beiden Gruppen miteinander, so liefern die ersten beiden niedrigere Red.-Werte als die zweiten, u. erheblich niedrigere Zahlen für die Blutkörperchen. Die letzte Modifikation von **BENEDICT** zur **FOLIN-WU**-Methode gibt Zahlen, die am meisten mit **MACLEAN** u. der Originalmethode **HAGEDORN-**

JENSEN übereinstimmen, doch sind die BENEDICTSchen Zahlen für Plasma u. Körperchen etwas höher. — Die HAGEDORN-JENSEN-Methode im Wolframsäurefiltrat gibt sehr hohe Zahlen für die Blutkörperchen, u. nur bei ihr wäre der sogen. „Zuckerwert“ der Blutzellen höher als im Plasma. Verwendet man die MACLEAN-Methode mit Wolframsäurefiltrat, so sind die Zahlen für die Blutkörperchen höher als bei der Originalmethode. — Es wird vermutet, daß die Ursache dieser Verschiedenheiten in dem Vork. einer reduzierenden Substanz in den Blutzellen liegt, die nicht Traubenzucker ist. Diese findet sich in dem Wolframsäurefiltrat, fehlt in dem Feder-Zn-Filtrat, oder ist wenigstens nur zum Teil darin enthalten. Die letzten beiden Filtrate reduzieren das Cu-Reagens von FOLIN-WU in der Kälte nicht, ebensowenig Plasmafiltrat mit Wolframsäure, dagegen reduziert es Wolframsäurefiltrat von Gesamtblut oder von Blutkörperchenbrei. — Da die Unterschiede sich auch nach Vergärung mit Hefe in der „Restred.“ finden, wird angenommen, daß *Glutathion* von erheblicher Bedeutung für die Best. des Blutzuckers ist, nicht störend dagegen Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Ergothionein, da sie in zu geringen Mengen im menschlichen Blut vorkommen. (Biochemical Journ. 23. 339—51. London, St. Bartholomew's Hosp., Dept. of Chem. Pathol.) F. MÜLLER.

Charles Samuel Hanes, *Die Hagedorn- und Jensenmethode zur Bestimmung größerer Mengen reduzierenden Zuckers.* Um das Zehnfache der Zuckermenge, die mit dem ursprünglichen Verf. bestimmbar ist (0,2—0,385 g), quantitativ zu erfassen, werden die Mengenverhältnisse der Reagenzien verändert. Lsg. A.: Kaliumferricyanid 8,25 g, Na_2CO_3 anhydr. 10,6 g in 1 l dest. W. Die Lsg. hält sich 2—3 Tage im Dunkeln. Lsg. B.: KJ 12,5 g, ZnSO_4 25,0 g, NaCl 125,0 g in 500 cem dest. W. Entstehende Jodspuren durch Filtrieren (2 Lagen Filtrierpapier) entfernen. Lsg. C.: 5 cem Eisessig verd. auf 100 cem mit dest. W. Lsg. D.: 1 g l. Stärke (MERCK) in 20 cem k. W. angesetzt, mit 60 cem 2 Min. gekocht. 20 g NaCl zugesetzt. Aufgefüllt auf 100 cem nach Abkühlung. Lsg. E.: $\frac{1}{75}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. eingestellt gegen KJO_3 . Zu 5 cem Lsg. A 5 cem der zu untersuchenden Lsg. In ein zweites Glas kommt die gleiche Menge Lsg. A u. 5 cem dest. W. Beide Gefäße 15 Min. in kochendem W.-Bad, wobei sie zugedeckt werden müssen. Kühlung unter fließendem W. 3 Min. Zusatz 5 cem Lsg. B, 3 cem Lsg. C. Titration mit Lsg. E, wobei Lsg. D als Indicator gesetzt wird. Aus der Differenz des Verbrauchs in beiden Gläsern Berechnung des dem Thiosulfat äquivalenten reduzierten Ferricyanids. Details über Einfluß der Erwärmungsdauer auf die Resultate, besonders für *Maltose*-u. *Glucose*bestst., über den Einfluß des gel. O_2 u. Ggw. von Stärke im Original. (Biochemical Journ. 23. 99—106. Cambridge, Botany School.) OPPENHEIMER.

W. R. Bloor, *Die oxydative Bestimmung von Phospholipoid (Lecithin und Cephalin) in Blut und Geweben.* Die Phospholipoido werden mit A.-Ä.-Gemisch extrahiert, dann nach Eindampfen auf kleines Volumen mit Aceton u. MgCl_2 gefällt, auscentrifugiert u. mit Aceton auf der Zentrifuge gewaschen. Nach Lsg. in feuchtem Ä. wird eingedampft, unter Zusatz von bestimmter Menge Bichromat, H_2SO_4 u. Silberbichromat bei 124° oxydiert u. die überschüssige Menge Bichromat zurücktitriert. Durch Vergleich mit anderen Methoden (P_2O_5 -Best.) wird ermittelt, daß 3 cem 0,1-n. Bichromat 1 mg Phospholipoid entsprechen. Die Werte sind gut reproduzierbar. (Journ. biol. Chemistry 82. 273—86. Mai. Rochester, New York Univ. of Rochester. Dep. of Biochem.) MEIER.

R. J. Lythgoe und K. Tansley, *Eine photographische Methode zur Bestimmung gefärbter Lösungen, mit besonderer Berücksichtigung des Sehpurpurs.* Die Methode besteht darin, daß ein photograph. Platte einerseits hinter der zu untersuchenden Lsg., andererseits hinter einem neutralen Graukeil belichtet wird u. die Schwärzungen miteinander verglichen werden. Die Methode erwies sich als außerordentlich fein bei Verwendung von monochromat. Licht u. gestattete die Unters. kleiner Mengen von sehr verd. Lsgg. des Sehpurps. (Journ. Physiol. 68. 45—48. 28/8. London, Univ. Coll., Dept. of Physiol. and Biochem.) F. MÜLLER.

Walther Schmidt, *Die Brauchbarkeit der Trübungsreaktion nach D. Mertz.* Die Schwangerschaftsrk. im Serum besteht in der Zufügung von 1 cem *Phosphorwolframsäurelsg.* (2,8 g auf 1 l W.) zu 1 cem Serum. Bei bestehender Schwangerschaft tritt nach $\frac{1}{2}$ Stde. eine Trübung ein. Die Rk. wird durch Zufügung von 2—3 Tropfen *Bromphenolblau* verdeutlicht. Die Resultate sind befriedigend. (Ztrbl. Gynäkologie 1929. 214—16. Hannover, Hebammenlehranst. Sep.) SCHNITZER.

Theodor Brugsch, *Die Intrakutanreaktion mit Ferricyankali beim Icterus.* Intensive Blau-Rk. nach intrakutaner Injektion von 1/10 g. K_3FeCy_6 -Lsg. findet sich nur

beim acholerot. Ikterus, sie ist nicht durch Oxydation von Bilirubin erklärbar. Die von DIETRICH in konz. Phosphatpufferlsgg. vorgenommenen Nachprüfungen der intracutanen Eisenblau-Rk. entbehren exakter Grundlagen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1332—34. 9/8. Halle, Univ.)
FRANK.

Herbert v. Versen, *Zur Analyse der intrakutanen Ferricyankaliumreaktion nach Brugsch*. An der Haut ikter. Leichen war mit K_3FeCy_6 allein stets eine Blaufärbung erzielbar. Ein Fe-Nachweis mit HCl u. K_3FeCy_6 -Lsg. oder Rhodankalium war nicht möglich. Diese Angaben beziehen sich allein auf histochem. Unterss. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1422. 23/8. Berlin, Charité.)
FRANK.

Theodor Brugsch, *Entgegnung zu der Arbeit von Herbert v. Versen: „Zur Analyse der intrakutanen Ferricyankaliumreaktion nach Brugsch“*. In den Geweben u. Organen gibt es Ferro- u. Ferri- bzw. Funktionseisen u. Depoteisen. Der histochem. Nachweis bezieht sich auf Depoteisen, das histochem. erst bei einer Konz. von 10 bis 15 mg in 100 g frischer Haut nachweisbar ist. Die Konz. des Funktionseisens hat aber in der Haut beim Ikterus einen viel geringeren Wert. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1422—23. 23/8.)
FRANK.

R. Dietzel und M. Siegert, *Zum Arsennachweis in den Präparaten Acidum lacticum, Calcium lacticum und Ferrum lacticum*. (Vgl. C. 1929. II. 78.) Vff. berichten über Unsicherheiten beim Nachweis von As-Verunreinigungen mittels „Natriumphosphitlsg. D. A.-B. 6“ bei Calcium lacticum (1), Ferrum lactic. (2), Acid. lactic. (3). Die Präparate gaben mit dem Reagens stets Dunkelfärbung (auch wenn kein A. vorhanden war), was auf Anwesenheit höherwertiger Alkohole — Mono- u. Polysaccharide — zurückzuführen ist. Die für (1) gegebene Prüfungsvorschrift des D. A.-B. 6 auf As — für (2) u. (3) nicht gefordert — ändern Vff. dahin ab, daß vor Zusatz des Reagens die organ. Substanz durch HNO_3 u. Glühen zerstört wird, desgleichen bei (2) u. (3). (Apoth.-Ztg. 44. 1046—47. 31/8. München, Pharm. Inst. d. Univ.)
A. MÜLLER.

Charles C. Fulton, *Die Identifizierung von Atropin mit Wagners Reagens*. Der Nd., den Atropin mit WAGNERS Reagens (Jod-KJ) gibt, tritt je nach Konz. des Alkaloids u. des KJ in vier verschiedenen Krystallformen auf. Vf. gibt Vorschriften zur Darst. des Reagens mit vier Konz. an KJ, mit denen man jede gewünschte Form des Nd. erhalten kann. — *Hyoscyamin* gibt ähnliche Ndd. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 12. 312—17. 15/8. Omaha, Nebr., U. S. Prohibition Serv. Lab.)
HERTER.

H. Baggesgaard-Rasmussen und Ingeborg Martins, *Ionisationskonstante des Kodeins*. Vff. bestimmen die Aciditätskonstante bzw. die Ionisationskonstante des Kodeins im Durchschnitt zu $6,7 \cdot 10^{-9}$ bzw. $7,9 \cdot 10^{-7}$. Der Verteilungskoeffizient des Kodeins zwischen $CHCl_3$ u. W. wurde im Durchschnitt zu 86 festgestellt. Die Vff. empfehlen zur *Kodeinbest.* in Syrupen, 50 g des Saftes mit 50 cem W. u. 5 cem 2-n. NaOH zu mischen, 3mal mit je 15 cem $CHCl_3$ auszuschütteln u. den $CHCl_3$ -Auszug nach Eindampfung u. Wiederauflg. in einem Überschuß von 0,1-n. HCl mit 0,1-n. Natriumborat u. Methylrot zurückzutitrieren. (Dansk Tidsskr. Farmaci 3. 197—207. Aug. Kopenhagen, Pharmaz. Hochsch., Abt. f. organ. Chemic.)
E. MAYER.

Richard Holdermann, *Viscosität und Schmelzpunkt von Vaselinen*. Die Viscosität von *Vaselin* bestimmt man einfach u. genau mit dem OSTWALD'schen Reibungsröhrchen (Herst.: R. GÖTZE, Leipzig, Nürnberger Str. 56) bei 60°. Sie geht dem F. nicht parallel. Beide Daten werden für 12 Proben angegeben. (Apoth.-Ztg. 44. 1154 bis 1155. 14/9. Baden-Baden, Lab. von Dr. E. Holdermann Söhne.)
HERTER.

Dr. N. Gerber's Co. m. b. H., Leipzig, *Mariottesche Flüssigkeitsabmeßvorrichtung*, gek. durch eine Capillare, welche am oberen Ende der Abmeßvorr. derartig angeordnet ist, daß sich ihr unteres Ende unterhalb u. ihr oberes Ende oberhalb des theoret. Mariotteschen Niveaus befindet, u. deren Länge kürzer bemessen ist, als die durch Capillarendurchmesser u. Fl. gegebene Steighöhe. — Um kleinere Änderungen des MARIOTTESchen Niveaus nicht auf das Vol. der Abmeßvorr. einwirken zu lassen, läßt man das obere Ende in eine Capillare ausmünden. (D.R. P. 482 544 Kl. 421 vom 22/12. 1926, ausg. 16/9. 1929.)
HEINE.

[russ.] **A. Sacharjewski**, Bestimmung kleiner Differenzen der Brechungs- und Dispersionsindices. Leningrad: Staatliches Optisches Institut 1929. (19 S.) Rbl. 0.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

John Godfrey Yule Delmar-Morgan, London, *Vorrichtung zur Herstellung von Suspensionen oder Mischungen von Flüssigkeiten mit festen oder halbfesten Stoffen oder anderen Flüssigkeiten* mittels eines in einem Gefäß angeordneten, von einem rotierenden Mantel umgebenen umlaufenden Flügels, dad. gek., daß der Mantel aus einem Sieb besteht, so daß die von dem Flügel zusammen mit Luft angesaugte Fl. durch das Sieb hindurchgetrieben wird, wobei die Verteilung noch durch einen in bekannter Weise kann. (D. R. P. 479 160 Kl. 12e vom 31/3. 1927, ausg. 10/7. 1929. E. Prior. 25/5. 1926.)
HORN.

Friedrich Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Zentrifugentrommel mit Filtervorrichtung*. Diese besteht aus einem Rahmen für die mit Tuch bezogene Filterwand u. einer Stütze hierfür. Die Filterwand verläuft kon. u. der Rahmen ist dementsprechend gestaltet. (F. P. 662 773 vom 22/10. 1928, ausg. 12/8. 1929. D. Prior. 23/10. 1927.) DREWS.

Soc. Anon. des Procédés R. Audubert (S. A. P. R. A.), Frankreich, *Filtervorrichtung* zum Entfernen von Verunreinigungen aus Fl. Aus geflochtenen Faserstoffen hergestellte Filtrierflächen sind starr miteinander verbunden zu einer Einheit in einem Sammelgefäß angeordnet. (F. P. 657 693 vom 2/12. 1927, ausg. 25/5. 1929.)
HORN.

Aloya Schirp, Deutschland, *Rotierendes Plattenfilter* zum Filtrieren von Luft oder Gasen. Die Rotationsebene des Filters ist senkrecht zur Hauptrichtung des Luft- bzw. Gastromes gerichtet, so daß die Rotationsachse in dieser Ebene liegt. (F. P. 662 191 vom 2/10. 1928, ausg. 3/8. 1929. D. Prior. 7/1. u. 15/3. 1928.)
HORN.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Tarnowie, Warschau, *Vorrichtung zum Berieseln von Füllkörpern mit Flüssigkeiten*. Das Prinzip der Absorptionstürme nach MOTŚCIKI, darin bestehend, daß durch period. Begießen des Füllmaterials mit einer bestimmten Menge Fl. eine zusammenhängende Flüssigkeitssäule erzeugt wird, die über das Füllmaterial herunterrieselt, bietet Schwierigkeiten, wenn es sich um große Einheiten handelt, u. verursacht große Kosten, wenn die Fl. eine Säure ist, so daß säurefeste Behälter für die Fl. verwendet werden müssen. Nach dem Verf. wird das Füllmaterial, wie Raschigringe u. dgl., in Sektionen eingeteilt, denen die Fl. aus einem Drehrohr zugeführt wird. (Poln. P. 9498 vom 20/10. 1927, ausg. 4/1. 1929.)
SCHÖNFELD.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Gasen und Flüssigkeiten von dispergierten Stoffen*, dad. gek., daß die zu reinigenden Gase oder Fl. in einzelnen getrennten Stromstößen durch eine mit porösen Filterstoffen gefüllte Reinigungsvorr. geführt werden, deren freier Raum dem Vol. eines Gas- oder Fl.-Stoßes entspricht. Die Erfindung kann mit Vorteil bei Atmungsgeräten Anwendung finden. (D. R. P. 479 159 Kl. 12e vom 29/1. 1925, ausg. 10/7. 1929.)
HORN.

Josef Schroeter, Hörde, *Verfahren zur Reinigung einer aus Kohlendestillationsgasen stammenden Kohlensäure*, dad. gek., daß die noch verunreinigte feuchte CO₂ vor der Verwendung gegebenenfalls unter Hinzufügen fehlenden Wasserdampfes auf hohe Temp. erhitzt wird. (D. R. P. 483 062 Kl. 12i vom 13/3. 1927, ausg. 25/9. 1929.)
DREWS.

Soc. Anon. des Ateliers de Construction Mécaniques Escher Wyss & Cie., Schweiz, *Verflüssigen und Verfestigen von Kohlensäure*. Mindestens eine Stufe des Kompressors saugt gesätt. oder fast gesätt. CO₂-Dämpfe an, wobei die Sättigung durch Zugabe von fl. CO₂ geschieht. Vor der Zugabe dient jedoch die fl. CO₂ noch zur Verminderung der Temp. der zu verfestigenden CO₂. (F. P. 664 418 vom 22/10. 1928, ausg. 3/9. 1929. Schwz. Prior. 29/10. 1928.)
DREWS.

Dryice Equipment Corp., V. St. A., *Behandlung fester Kohlensäure* während des Lagerns, Transportes u. Verwendung. Der Aufbewahrungsbälter ist so eingerichtet, daß die im Innern oder zwischen den Wandungen zirkulierenden Luftströme nicht mit dem festen CO₂ in Berührung kommen. Zweckmäßig werden die CO₂-Stücke noch in Papier o. dgl. eingehüllt. (F. P. 664 071 vom 16/11. 1928, ausg. 29/8. 1929. A. Prior. 22/11. 1927.)
DREWS.

Jules Burger, Frankreich, *Wärmeschutzmittel*. Kieselgur o. dgl., Kaliwasserglas u. Saponin werden gemischt, der M. eine gewisse Menge gallertartiger $\text{Si}(\text{OH})_4$ zugesetzt, das ganze geförmt u. getrocknet. (F. P. 663 906 vom 14/11. 1928, ausg. 27/8. 1929. D. Prior. 12/5. 1928.) KÜHLING.

Nathaniel M. Elias, New York, V. St. A., *Herstellung von alkalischcathaltigen Wärmisoliationsstoffen*, die auch als *schalldämpfendes Material* dienen können. Z. B. wird wasserfreies Wasserglas mit der berechneten Menge von W. gel. u. im Autoklaven unter Druck erhitzt, bis eine homogene Fl. entsteht, die unter Druck in Formen gegossen wird; während der Abkühlung wird der Druck stufenweise ermäßigt. Dieses Prod. wird im geschlossenen Ofen ohne Rühren auf zwischen 200 u. 500° liegende Temp. erhitzt, so daß die vorhandene Feuchtigkeit ausgetrieben wird. Die Schmelze wird in Formen gegossen u. gegebenenfalls in dünne Platten geschnitten. Das sehr poröse Prod. kann durch Behandeln mit Paraffin, Harz, Asphalt o. dgl. wasserfest gemacht werden. (A. P. 1 724 185 vom 6/7. 1927, ausg. 13/8. 1929.) DREWS.

Leo Szilard, Deutschland, *Kälteerzeugung*. Als Kältemittel geeignete organ. Fl., wie z. B. CH_3OH , A. oder Gemische beider, werden unter vermindertem Druck zum Sieden gebracht. Der Kältemitteldampf wird von W. aufgenommen, aus dem das Kältemittel durch Anwendung von Vakuum wieder zurückgewonnen werden kann. (F. P. 657 490 vom 13/7. 1928, ausg. 23/5. 1929. D. Prior. 14/7. u. 19/12. 1927.) DREW.

Franz Simon, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung tiefer Temperaturen*, z. B. zwecks Verflüssigung schwer kondensierbarer Gase, 1. gek. durch die Entfernung eines an einem festen Körper adsorbierten Gases. — 2. dad. gek., daß die während der Adsorptionsperiode entwickelte Adsorptionswärme an ein unter Minderdruck verdampfendes Kühlmittel abgeleitet wird, das in dem gleichen Behälter untergebracht ist, in dem während der Kühlperiode das zu kühlende Gas sich befindet. — 3. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach 1. u. 2., dad. gek., daß Behälter für das Adsorptionsmittel u. Behälter für das die Adsorptionswärme aufnehmende Kühlmittel in einem evakuierten Raum aufgehängt sind, der seinerseits vorgekühlt ist. (D. R. P. 483 333 Kl. 17 g vom 26/8. 1926, ausg. 30/9. 1929.) DREWS.

Enzyklopädie der technischen Chemie. Hrsg. von Fritz Ullmann. 2., Neubearb. Aufl. Lfg. 17. Bd. 4, S. 161—320. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4°. M. 8.—.

III. Elektrotechnik.

Edmund Görlach, Rosenthal, Böhmen, *Elektrode für therapeutische Zwecke*. Eine angefeuchtete Zellstoffplatte wird beiderseitig mit einem Gemisch aus KClO_3 , CuO u. Bernstein bestreut, in verd. H_2SO_4 - HNO_3 getaucht, gewässert u. getrocknet. Sie dient als Anschlußelement zwischen Stromquelle u. menschlichem Körper. (Oe. P. 113 431 vom 15/1. 1926, ausg. 10/6. 1929. Tschechoslowak. Prior. vom 30/1. 1925.) HEINE.

Siemens-Planawerke A.-G. für Kohlefabrikate, Berlin-Lichtenberg (Erfinder: **Erich Birnbräuer**, Neuenhagen, Ostbahn), *Herstellung von Heizstäben, die Silicium und Kohlenstoff als Hauptbestandteile enthalten* u. durch Erhitzung in einer Si-Dampf entwickelnden Bettung gewonnen werden, dad. gek., daß verschiedene Stellen der zu behandelnden Körper in verschiedene Bettungsmischungen eingebettet werden, um an verschiedenen Stellen verschiedenen Si-Gehalt zu bekommen. — Die Leitfähigkeit des Stabes kann hierdurch nach Wunsch für einzelne Teile eingestellt werden. (D. R. P. 482 455 Kl. 21h vom 28/1. 1928, ausg. 14/9. 1929.) HEINE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Pohl**, Ludwigshafen a. Rh., und **Adolf Benischek**, Rohrbach, Heidelberg), *Isoliermittel für die Elektrotechnik*, gek. durch die Verwendung von in W. unl. Metallsalzen der Naphthensäuren. — Z. B. wird ZnO mit Naphthensäuren behandelt, das entstehende Salz in Bzl. gel. u. mit der Lsg. Gewebe imprägniert, die dann ein gutes Isoliermaterial darstellen. (D. R. P. 482 366 Kl. 21c vom 2/3. 1928, ausg. 16/9. 1929.) HEINE.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Hans Schuhmann**, Berlin-Charlottenburg), *Herstellung eines Isolierstoffes* aus übereinanderliegenden Schichten von verschiedengradiger Isolier- oder Leitfähigkeit u. einem Faserstoffträger, dad. gek., daß der in gesondertem Verf. hergestellte Lackfilm unter Anwendung eines Bindemittels mit der Faserstoffbahn vereinigt wird. — Die Faserstoffbahn besteht aus Papier oder Gewebe. Die getrennte Herst. ermöglicht die Trocknung des

Films bei hohen Temp. ohne Schädigung der Unterlage. (D. R. P. 482 364 Kl. 21c vom 12/4. 1928, ausg. 20/9. 1929.) HEINE.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, (Erfinder: Hans Schuhmann, Berlin-Charlottenburg), *Herstellung eines geschichteten Isolierstoffes*, dad. gek., daß ein durch Trennen von seiner Unterlage entstehender Lackfilm bei Temp. über 150° C nachgetrocknet wird u. sodann weitere dünne Lackschichten unter Zwischenschaltung von Trockenperioden bei hohen Temp. aufgebracht werden. — Es ergeben sich hochwertige Isolierstoffe ohne Trägerschicht. (D. R. P. 482 365 Kl. 21c vom 12/4. 1928, ausg. 12/9. 1929.) HEINE.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Richard Swinne, Berlin-Steglitz), *Herstellung von Isoliermassen hoher Durchschlagsfestigkeit, die Metalle in feiner Verteilung enthalten*, dad. gek., daß eine in Gas- oder Dampfform gebrachte, therm. unter Metallausscheidung zersetzbare Verb. in den im fl. Zustand befindlichen, mindestens auf die Zers.-Temp. dieser Verb. erhitzten Stoff eingeleitet wird. — Als Metallverb. werden vorgeschlagen: Carbonyle oder Hydride, als Isoliermassen: Paraffin, Email oder Glas. Die zersetzten Metalle bleiben in der Schmelze in feinsten Verteilung in der Schwebel. (D. R. P. 482 449 Kl. 21c vom 28/2. 1928, ausg. 13/9. 1929.) HEINE.

N. V. Philips' Glühlampenfabriken (Erfinder: A. E. van Arkel und J. H. de Boer), *Verfahren zum Niederschlagen von Hafnium und Zirkonium und von Mischungen dieser Metalle auf Glühkörper*, dad. gek., daß die Körper in einer Atmosphäre geglüht werden, welche eine oder mehrere J-Verbb. der niederzuschlagenden Metalle enthält u. in einer solchen Reinheit, daß die niederschlagenden Metalle ziehbar sind. (Russ. P. 6718 vom 10/10. 1927, Auszug veröff. 31/10. 1928.) RICHTER.

Comp. des Lampes, Frankreich, *Farbige Überzüge auf Glühlampen*. Mischungen von anorgan. oder organ. Farbstoffen, einem Harz, Gummilack u. Ricinusöl werden auf die Lampenbirnen aufgetragen. Die Überzüge sind hitzebeständig. (F. F. 662 764 vom 22/10. 1928, ausg. 12/8. 1929. A. Prior. 28/10. 1927.) KÜHLING.

Dr. Georg Seibt Fabrik elektr. u. mech. Apparate, Berlin-Schöneberg, *Entladungsröhren*, dad. gek., daß die der Zerstäubung ausgesetzten Elektroden durch Tempern mit Mn oder einem ähnlichen, nur sehr wenig zur Zerstäubung neigenden Stoff angereichert sind. — Das Tempern wird wirkungsvoll unterstützt, wenn dem Mn ein geringer Zusatz von Kohlepulver beigefügt ist. Die Lebensdauer der aus Ni bestehenden Anode wird beträchtlich erhöht. (D. R. P. 482 531 Kl. 21g vom 30/9. 1927, ausg. 16/9. 1929.) HEINE.

International General Electric Co., Inc., New York, *Vorrichtung zum Ausenden von Elektronen mit einer Kathode aus schwer schmelzbarem Metall und einer oder mehreren weiteren, in einem entleerten, eine Menge eines Alkalimetalls, z. B. Cäsium oder Rubidium, enthaltenden Behälter eingeschlossenen Elektroden*, dad. gek., daß vor dem Einbringen der Alkalimetalle an der Kathode eine adsorbierte Sauerstoffschicht gebildet ist. — Diese Schicht von Oxyden hat die Eig., das Alkalimetall auch bei hoher Temp. zähe festzuhalten. (D. R. P. 482 734 Kl. 21g vom 20/9. 1924, ausg. 20/9. 1929. A. Prior. 6/11. 1923.) HEINE.

Phönix Röntgenröhrenfabriken Akt.-Ges., Rudolstadt, Thür., *Glühkathoden-Röntgenröhren*, gek. durch einen am Rande des nutzbaren Röntgenstrahlenkegels, z. B. auf der Außenseite der Wandung der Röntgenröhre, angebrachten Belag aus unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen fluoreszierendem Stoff. — Das Vorhandensein wirksamer Strahlen wird angezeigt, ohne sie im nutzbaren Teil des Strahlungskegels zu schwächen. (D. R. P. 482 533 Kl. 21g vom 25/12. 1925, ausg. 18/9. 1929.) HEINE.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin Siemensstadt (Erfinder: Hans Kolligs, Berlin), *Hochohmiger Widerstand aus einem eine dünne Widerstandsschicht tragenden Körper aus Isolierstoff*, dad. gek., daß die Widerstandsschicht ganz oder teilweise aus Zr oder Ti besteht. — Die Herst. erfolgt vorzugsweise durch Zers. dampfförmiger Verb., z. B. TiCl₄, u. Niederschlagen auf dem Isolierstoff. (D. R. P. 482 363 Kl. 21c vom 22/3. 1928, ausg. 12/9. 1929.) HEINE.

Franklin H. Mackenzie, Philadelphia, Pennsylvanien, und **Munson H. Lane**, Washington, V. St. A., *Elektrolytischer Gleichrichter*. Die Elektroden aus Al u. Pb tauchen in ein Bad, bestehend aus NH₄-Phosphat u. Pb-Acetat in wss. Lsg. Es werden gleichmäßigere u. höhere Stromausbeuten bei längerer Lebensdauer erreicht. (A. P. 1 727 656 vom 12/4. 1926, ausg. 10/9. 1929.) HEINE.

National Carbon Co., Inc., New York, übert. von: **Fred T. Bowditch**, Elmhurst, Lösung für elektrolytische Gleichrichter. Die Lsg. besteht aus NH₄-Citrat u. -Phosphat im Verhältnis zwischen 3 u. 15. Außerdem werden geringe Mengen von Kaliumcitrat zugegeben. (A. P. 1 727 462 vom 21/6. 1924, ausg. 10/9. 1929.) HEINE.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, Trockener fester Gleichrichter, bestehend aus Schichten verschiedener Stoffe, wobei eine oder mehrere Schichten aus ungesätt. Halogenverb. des Cu gebildet werden. Es kommt besonders Cu₂J₂, gegebenenfalls mit freiem J-Geh., in Frage. (Schwz. P. 133 042 vom 20/6. 1928, ausg. 1/8. 1929. D. Prior. 2/7. 1927.) HEINE.

V. Anorganische Industrie.

Erik Junker, Eindruck und Erfahrungen von einer Studienreise in Nordamerika Winter—Frühling 1928 zum Studium der Ammoniak- und Salpetersäureindustrien. Nach Aufzählung der Fabriken zur Herst. von synthet. Ammoniak, von Salpetersäure, von Ammoniumnitrat, von Calciumcyanamid, von Cyanid folgt die Beschreibung der Anlagen von **MATHIESEN Alkali Company**, Niagara Falls, N. Y. (Nitrogen Engineering Corporation, New York) u. **Commercial Solvent Corporation**, Peoria, Ill. (Teknisk Tidskr. 59. Kemi 48—51. 13/7.) E. MAYER.

Ralph D. Spears, Die Bindung von Stickstoff. Aufsatz über Bedeutung u. Herst. von gebundenem Stickstoff. (Journ. chem. Education 6. 1691—96. Okt. Slippery Rock, Pennsylvania, State Teachers Coll.) LORENZ.

H. Bahr, Über gasförmige Kontaktgifte und ihre Entfernung durch Ultrareinigung aus Gasmischungen. Auszug aus den Arbeiten von **ALMQUIST** u. **DODGE** (C. 1926. I. 2730) u. **EVANS** u. **NEWTON** (C. 1926. II. 810). (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 331—36. 1928.) BÖRNSTEIN.

W. Erin, Herstellung von Manganborat. Vf. empfiehlt für die Herst. des als Sikkativ eine große Rolle spielenden Mn-Borats folgendes Verf. 9 Teile fein gepulv. Pyrolusit werden mit 1 Teil nicht sinternder Kohle gut vermischt u. auf 800—900° erhitzt (MnO₂ + C = MnO + CO). Die Schmelze wird in 20%ig. H₂SO₄ eingetragen u. bis zur Lsg. des MnO erhitzt. Die filtrierte MnSO₄-Lsg. wird zwecks Oxydation des Fe²⁺ mit HNO₃ gekocht u. neutralisiert; bei 50° wird durch Zusatz von Soda das Fe ausgefällt (hierbei wird erst das Fe³⁺, dann erst das Mn ausgeschieden). Der Nd., der etwas mitgerissenes MnCO₃ enthält, wird mit neutralisierter MnSO₄-Lsg. bei 50° behandelt, wobei nach der Rk.:



das mitgerissene Mn wieder in Lsg. geht. Die k. Lsg. des MnSO₄ wird mit einer k. 4%ig. Boraxlsg. versetzt; der Nd. von Mn-Borat wird abgeschleudert u. gepreßt, vorsichtig getrocknet u. sofort luftdicht verpackt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 6. 254.) SCHÖNFELD.

Isaac Lévy, Schweiz, Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Man läßt das Gas method. durch eine Serie von Absorptionsapp. streichen. Die Menge der Absorptionsfl. entspricht der Menge des zu absorbierenden Gases. Insbesondere eignet sich diese Methode für die Gewinnung von Chlorperoxyd. (F. P. 658 490 vom 2/8. 1928, ausg. 17/6. 1929.) DREWS.

Autogen-Gasaccumulator Krükl & Hansmann Gesellschaft m. b. H., Wien, Herstellung von synthetischem Ammoniak und Salpetersäure aus Naturgas unter Gewinnung von Helium, 1. dad. gek., daß das im Gas enthaltene CH₄ zunächst in an sich bekannter Weise unter Erhitzung auf 1500 bis 1600° in H₂ u. festen C zerlegt u. dann in ebenfalls bekannter Weise unter N₂-Zusatz entweder zu synthet. NH₃ verarbeitet oder mit O₂-angereicherter Luft verbrannt wird. — 2. dad. gek., daß der N₂, der nach erfolgter Verbrennung des H₂ noch im He enthalten ist, durch Bindung an Calciumcarbid beseitigt wird. (D. R. P. 483 330 Kl. 12i vom 23/10. 1927, ausg. 1/10. 1929.) DREWS.

Hans Harter, Würzburg, und **Georg Oehrich**, Berlin, Herstellung eines Katalysators für die Ammoniakhochdrucksynthese aus Fe, Fe₂O₃ u. mit H₂ erst bei verhältnismäßig hohen Temp. reduzierbaren Metalloxyden, 1. dad. gek., daß den geschmolzenen Bestandteilen noch eines oder mehrere derjenigen Bestandteile (außer Fe) zugesetzt werden, deren Oxyde die M. schon enthält. 2. dad. gek., daß die neben Fe verwendeten Metalle wie das Fe selbst in Stabform oder in einer anderen stabilen, schwer oxydier-

baren Form gebraucht werden. — Zweckmäßig werden die schwer reduzierbaren Metalle stufenweise aus den höheren Oxyden hergestellt. (D. R. P. 482 679 Kl. 12k vom 11/3. 1922, ausg. 20/9. 1929.) KÜHLING.

Albert R. Fränk und Nikodem Caro, Berlin, *Herstellung hochprozentiger Salpetersäure* durch Verbrennung von NH₃-Luft- bzw. NH₃-O₂-Gemischen mit wechselnder Konz. an O₂ unter Kühlung der zu verbrennenden Gase unmittelbar vor ihrem Eintritt in den Kontaktraum gemäß D. R. P. 461 369, dad. gek., daß dem Ausgangsgemisch elementarer H₂ zugegeben wird. (D. R. P. 482 345 Kl. 12i vom 9/7. 1926, ausg. 20/9. 1929. Zus. zu D. R. P. 461 369; C. 1928. II. 479.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Christoph Beck, Ludwigshafen und Heinrich Diekmann, Mannheim), *Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure* durch Oxydation von Stickoxyden, die gegebenenfalls durch Austreiben von in starker HNO₃ absorbiertem N₂O₄ gewonnen werden, mit O₂ u. W. bzw. verd. HNO₃ u. Trennen des erhaltenen Rk.-Gemisches durch fraktionierte Dest., dad. gek., daß man die Oxydation der Stickoxyde u. die Salpetersäurebildg. oder gegebenenfalls das Austreiben des in HNO₃ absorbierten N₂O₄ oder auch beides zusammen gleichzeitig mit der fraktionierten Dest. in einem Arbeitsgang vornimmt. (D. R. P. 483 146 Kl. 12i vom 7/2. 1928, ausg. 25/9. 1929.) DREWS.

Hermann Frischer, Köln-Lindenthal, *Salpetersäurekonzentration mit wasserentziehenden Mitteln*. (D. R. P. 479 668 Kl. 12i vom 7/12. 1926, ausg. 1/8. 1929. — C. 1929. I. 280 [F. P. 644 691].) DREWS.

Edouard Urbain, Frankreich, *Gleichzeitige Gewinnung von Phosphorsäure und Ammoniak*. Der durch Luftverflüssigung erhaltene N₂ wird zur NH₃-Synthese benutzt, während der anfallende O₂ zur Anreicherung der Luft für den Phosphatschmelzofen dient. (F. P. 664 970 vom 12/3. 1928, ausg. 12/9. 1929.) DREWS.

Karl Müller, Sodingen, *Verfahren zur Gewinnung von Phosphorsäure aus Phosphaten* durch Erhitzen von Phosphaten u. Koks unter Zuführung von Luft, dad. gek., daß man als Kohle Tieftemperaturschmelzkoks verwendet, mit dem die Phosphate brikettiert u. in Wassermantelöfen erhitzt werden, worauf die entstandene Phosphorsäure aufgefangen wird. (D. R. P. 479 767 Kl. 12i vom 27/8. 1926, ausg. 23/7. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung höherprozentiger technisch reiner Phosphorsäure*. Phosphorit oder andere geeignete P-haltige Materialien werden mit konz. H₂SO₄ im Überschuß behandelt. Das gebildete CaSO₄ wird abfiltriert u. das entstandene Gemenge von H₃PO₄ u. H₂SO₄ zur weiteren Behandlung H₃PO₄-haltigen Materials benutzt. Das Verf. wird solange fortgesetzt, bis die H₂SO₄ aufgebraucht ist. Zum Schluß wird die erhaltene H₃PO₄ vom CaSO₄ getrennt. Man gibt beispielsweise 10,5 kg Phosphat in fünf Portionen von je 2,5 kg in 8,273 l 70%ig. H₂SO₄. Das gebildete CaSO₄ wird jedesmal abfiltriert. Die entstandene H₃PO₄ ist 65%ig. sie wird in einer Ausbeute von 99% der Theorie erhalten. Das als Nebenprod. anfallende CaSO₄ ist besonders zur Gewinnung von S geeignet. (F. P. 659 006 vom 14/8. 1928, ausg. 24/6. 1929. D. Prior. 23/9. 1927.) DREWS.

Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Verfahren zur Erzeugung aktivierter Kohle* mittels Hitze u. aktivierender Gase, bei dem das C-haltige Material nacheinander der Trockendest. u. einer Aktivierung durch Gaseinw. ausgesetzt wird, 1. dad. gek., daß die Aktivierung nur soweit durchgeführt wird, daß die äußerste Schicht des grobstückigen Ausgangsmaterials stark aktiviert ist, wonach man von dem aus den Retorten abgezogenen Material die stark aktivierte Kohle abscheidet, während man den Rest gegebenenfalls nach Zerkleinerung einer wiederholten Aktivierung aussetzen kann. — 2. dad. gek., daß das C-haltige Material in Form eines Gemisches von großen Stücken u. verhältnismäßig feinem Gut der Aktivierung unterworfen wird. — 3. dad. gek., daß die Aktivierung in stehenden Retorten von länglichem Querschnitt (Kammeröfen), dessen längste Abmessung mehr als zweimal so lang als die kürzeste ist u. mindestens 50 cm beträgt, stattfindet. — 4. dad. gek., daß man das C-haltige Material einer Vorerhitzung bei einer Temp. zwischen 100 u. 250° aussetzt u. die entwickelten Dämpfe gesondert ableitet. (D. R. P. 483 061 Kl. 12i vom 18/6. 1927, ausg. 25/9. 1929. Holl. Prior. 3/7. 1926.) DREWS.

Louis Gumz, Bujavica, z. p. Kukunjevac, Jugoslawien, *Vorrichtung zur pyrogenen Spaltung leichter Kohlenwasserstoffe zwecks Gewinnung von festem graphitähnlichem Kohlenstoff* gemäß D. R. P. 472 345, 1. dad. gek., daß nur einem Teil der senkrecht angeordneten Zellen von oben oder unten her Erdgas zugeführt wird, worauf das Restgas

durch die übrigen Zellen zwecks weitgehendster Zers. weitergeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Zellen horizontal angeordnet sind u. nur einer oder mehreren der oberen Zellen das Erdgas zugeführt wird, das alsdann im Zickzack durch die übrigen Zellen hindurchgeführt wird. (D. R. P. 483 147 Kl. 12 i vom 11/3. 1928, ausg. 26/9. 1929.) DREWS.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Hermann Oehme, Köln-Kalk, Entfernung und Gewinnung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch Behandlung der Gasgemische mit sauren Cu_2O -Lsgg. oder Suspensionen, dad. gek., daß man Cu_2O oder seine Verbb. oder CuO oder seine Verbb. u. metall. Cu in H_3PO_4 auflöst oder suspendiert u. das entstehende Rk.-Gemisch mit CO -haltigen Gasen in Berührung bringt, nach der Sättigung mit CO aus dem CO -Komplex das CO durch Erhitzen abspaltet u. das zurückbleibende Rk.-Gemisch nach der Abkühlung von neuem zur CO -Absorption benutzt. (D. R. P. 483 708 Kl. 12 i vom 10/5. 1928, ausg. 3/10. 1929.) DREWS.

Rheinisch-Westfälische Kalkwerke, Dornap, Herstellung reiner Kohlensäure aus CO_2 -haltigen Abgasen (z. B. Feuerungs-, Generator-, Kalk- oder Sinterofengase), 1. dad. gek., daß die Abgase in dem bekannten, zur Herst. von Magnesiaprodd. aus magnesiahaltigen Mineralien oder magnesiahaltigen Salzgemischen dienenden Verf. (wonach die Mineralien gebrannt u. die Brennprodd. mit CO_2 behandelt werden, worauf aus der hierbei entstehenden Lauge durch Erhitzen MgCO_3 ausgeschieden wird) zur Behandlung der Brennprodd. benutzt werden, u. zwar in solcher Menge, daß die aus der Lauge freiwerdende reine CO_2 aus dem Verf. zwecks Verdichtung u. beliebiger Verwendung herausgenommen werden kann, wobei das MgCO_3 als Nebenprod. anfällt. — 2. dad. gek., daß die Menge der CO_2 -haltigen Gase so bemessen wird, daß auch noch die beim Brennen der Mineralien freiwerdende CO_2 aus dem Verf. herausgenommen u. zwecks beliebiger Verwendung verdichtet werden kann. — 3. dad. gek., daß als Ausgangsprod. für die Behandlung der beim Brennen von Sinterdolomit entstehende Sinterstaub benutzt wird. (D. R. P. 480 342 Kl. 12i vom 8/2. 1927, ausg. 2/8. 1929.) DREWS.

Alox Chemical Corp., New York (übert. von: Arthur W. Burwell, Niagara Falls, New York), *Herstellung von Wasserstoff und Kohlenstoff durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen*. KW-stoffe, wie Petroleum, Naturgas u. ähnliche, werden gasförmig einer bestimmten ständig umlaufenden Menge inerter Trägergase, wie H_2 oder N_2 , zugefügt u. bei ausreichender Temp. zers. Die Zersetzungsprodd. werden entfernt u. der Kreislauf beginnt nach Vorwärmung der Trägergase auf die Zersetzungstemp. der KW-stoffe von neuem. (A. P. 1 717 354 vom 22/8. 1927, ausg. 18/6. 1929.) DREWS.

L'Air Liquide Soc. Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, Verfahren zum Durchleiten der Flüssigkeiten und der aus diesen Flüssigkeiten verdampfenden Gase durch die Verdampfer der Verflüssigungsvorrichtungen für zusammengesetzte Gasgemische, insbesondere bei der H_2 -Gewinnung aus Gasgemischen, welche Fl. (z. B. die CH_4 -reiche kondensierte Fl. bei der Verflüssigung von Koksofengasen) leichter kondensierbare Bestandteil des Gasgemisches (z. B. C_2H_4 u. ähnliche Beimengungen) enthalten, 1. dad. gek., daß diese Fl. u. Gase in derselben Richtung zu einem Auslaß geführt werden, welcher an dem der Einführung der Fl. in den Verdampfer entgegengesetzten Ende vorgesehen ist, wobei der etwaige fl. Rückstand auch durch diesen Auslaß entweicht. — 2. dad. gek., daß nur die schwer flüchtigen verdampften Gase bis zum Ende mit der verdampfenden Fl. geführt werden, während die am meisten flüchtigen Gase vorher gesammelt werden. (D. R. P. 479 331 Kl. 12i vom 4/7. 1925, ausg. 15/7. 1929. F. Prior. 7/8. 1924.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Kornvergrößerung von wasserfreiem Hydrosulfid, 1. dad. gek., daß man feinkörniges wasserfreies Hydrosulfid mit einer zur vollständigen Lsg. unzureichenden Menge eines Lösungsmittels behandelt. — 2. dad. gek., daß die Behandlung mit einem Lösungsm. erfolgt, das ein erhebliches Lösevermögen für die im Ausgangsstoff enthaltenen fremden Bestandteile besitzt. (D. R. P. 480 431 Kl. 12i vom 11/4. 1926, ausg. 2/8. 1929.) DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Herstellung alkalipercarbonathaltiger Körper. (D. R. P. 482 998 Kl. 12i vom 14/5. 1918, ausg. 24/9. 1929. — C. 1921. IV. 247 [F. P. 518 110].) DREWS.

Georg Frederik Smith, V. St. A., Herstellung von gekörntem Magnesiumperchlorat. Dieses Prod. soll in erster Linie als Ersatz für P_2O_5 zwecks Verwendung als Entwässerungsmittel dienen. Um das Mg-Perchlorat in körniger Form herzustellen, wird es unter bestimmten Bedingungen mit Ba-Perchlorat zusammengebracht. Letzteres erhält man

zweckmäßig durch Zusammenschmelzen von kristallisiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit NH_4ClO_4 . Das Ba-Perchlorat wird mit Mg-Perchlorat gemengt, wobei ersteres zweckmäßig im Überschuß vorhanden ist u. erhitzt. Das entstandene Schmelzprod. wird unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck getrocknet. Hierfür sind Tempp. von 180 bis 300° erforderlich. Ein 65—80% Ba-Perchlorat enthaltendes Prod. vermag 30—60% seines Gewichtes an W. zu absorbieren, ohne die körnige Form zu verlieren. Man kann mit diesem Prod. auch bis zu 20% NH_3 absorbieren, das bei Erwärmung auf ca. 100° wieder freigegeben wird. Selbst flüchtige Amino lassen sich so absorbieren. Ein ähnlich wirkendes Prod. erhält man durch Einw. von HClO_4 auf den natürlich vorkommenden Magnesit. Sobald die darin enthaltenen Carbonate neutralisiert sind, wird im Vakuum bei erhöhter Temp. getrocknet. (F. P. 659 031 vom 14/8. 1928, ausg. 24/6. 1929.) DRE.

Zakłady Chemiczne „Grodzisk“ Sp. Akc., Warschau, *Eisenfreies Aluminiumchlorid.* Man erhält Fe-freies, für die Fabrikation von Al u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ geeignetes AlCl_3 , wenn man Kaolin oder Ton, nach Glühen oberhalb von 500°, mit HCl extrahiert u. die Lsg. der Chloride mit Oxydationsmitteln behandelt, zwecks Umwandlung der Ferro- in Ferrisalze u. diese durch Behandlung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$, wobei das Al in Lsg. geht u. das Fe in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeht, aus der Lsg. entfernt. (Poln. P. 9503 vom 17/12. 1927, ausg. 9/2. 1929.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Julius Söli, Frankfurt a. M.-Schwanheim, und Robert Bilfinger, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von technisch reinen Fluoraluminium-Fluoralkalidoppelverbindungen* nach den D. R. PP. 443 007 u. 461 136, dad. gek., daß man das in der Aufschlsg. von z. B. Ton, vorhandene Fe in die Fe^{II} -Form überführt u. dann äquivalente Mengen HF oder einen Überschuß an HF zum Ausfällen der Doppelverb. verwendet, wobei beim salzsauren Aufschluß diejenigen Fälle ausgeschlossen sein sollen, bei denen der Fe-Geh. der Doppelverb. beim Vorliegen von Fe^{III} -Eisen ebenso niedrig ist, als beim Vorliegen von Fe^{II} -Eisen in der Ausgangslsg. — Z. B. werden 200 l eines mit HCl bewirkten Tonaufschlusses (mit 102,9 g Al_2O_3 u. 9,3 g Fe_2O_3 im l) mit 80 kg NaCl, in 250 l W. gel., versetzt, u. das Eisen in die Fe^{II} -Form übergeführt, z. B. durch Einleiten von H_2S . Dann werden in der Siedehitze 260 kg 20%ig. HF zugegeben. Nach dem Abnutschen u. Auswaschen ist das Prod. nahezu frei von Fe. (D. R. P. 479 400 Kl. 12i vom 9/9. 1922, ausg. 17/7. 1929. Zus. zu D. R. PP. 443 007 u. 461 136; C. 1927. I. 2938 u. C. 1928. II. 479.) DREWS.

Titanium Ltd., Montreal, *Erdalkalititanate.* Sulfatfreies $\text{Ti}(\text{OH})_4$ wird in Ggw. eines Beschleunigers, wie HCl, mit einem Erdalkalicarbonat erhitzt. Das in üblicher Weise gewonnene $\text{Ti}(\text{OH})_4$ wird von vorhandener H_2SO_4 durch Behandeln mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, einem Alkali- oder Ammonacetat u. nachfolgendes Waschen mit W. befreit. (E. P. 308 516 vom 29/5. 1928, ausg. 18/4. 1929.) KÜLLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich Raspe, Leverkusen, und Paul Weise, Wiesdorf), *Herstellung fester, in Wasser löslicher Titanyl- bzw. Titansulfate* aus konz. Lsgg., 1. dad. gek., daß die konz. Lsgg. mit solchen Stoffen versetzt werden, die eine Verfestigung hervorrufen. — 2. dad. gek., daß poröse Stoffe, wie Kieselgur, Bauxit, Asbestmehl usw., zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß die Verfestigung durch in W. l. organ. Substanzen, wie Stärke, Cellulose, Leim usw. erfolgt. — 4. dad. gek., daß wasserfreie anorgan. Salze oder Oxyde, wie Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesiumsulfat, Magnesia, Tonerde usw. zugesetzt werden. — 5. dad. gek., daß die mit oder ohne Verfestigungsmittel versetzten Titansulfat- bzw. Titanylsulfatlgg. in fein zerteilter Form mittels eines erwärmten Luftstromes getrocknet werden. — 6. dad. gek., daß die getrockneten Titansulfate mit solchen Stoffen vermahlen werden, die ein Zusammenbacken verhindern. — 7. dad. gek., daß als lockernde Stoffe die unter 2—4 genannten angewendet werden. — Z. B. wird erwärmte konz., in W. l. Titanyl- bzw. Titansulfatlg. in einem Krausetrockner zerstäubt u. getrocknet. Je nach dem Verwendungszweck wird dieses Pulver direkt angewendet oder mit einem Verfestigungsmittel, z. B. Natriumsulfat, vermischt. (D. R. P. 479 491 Kl. 12i vom 4/4. 1928, ausg. 17/7. 1929.) DREWS.

Canadian Electro Products Co., übert. von: Hugh S. Reid und Aylmer H. Maude, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Herstellung von Quecksilbersalzen anorganischer Säuren.* Metall. Hg, insbesondere Hg-Schlamm, wird mit H_2SO_4 in Ggw. von HNO_3 oder NO_2 oder Alkalinitrat bei Tempp. zwischen 20 u. 80° behandelt. In das Rk.-Gemisch wird Luft eingblasen oder O_2 eingepreßt. Mit zunehmender

Stärke der verwendeten Säuren kann die Menge der als O₂-Überträger dienenden Stoffe verringert werden. (A. P. 1 721 188 vom 18/4. 1921, ausg. 16/7. 1929.) BRÄUN.

Bayerische Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate und Heinrich Hackl, Heufeld, Oberbayern, *Herstellung einer hochwirksamen Bleicherde*, dad. gek., daß die Roherde mit H₂SO₄ oder Disulfat oder einem Gemische beider vermengt, das Gemenge annähernd oder ganz zur Trockne gebracht u. ausgekocht sowie ausgewaschen wird. (D. R. P. 483 063 Kl. 12 i vom 7/1. 1925, ausg. 25/9. 1929.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

H. Spurrier, *Mitteilungen über die Konsistenz von Terrakottaglasuren*. Vf. wirft die Prüfung der D. mit einem Hydrometer, weil dieses nur für echte Lsgg., nicht aber für Schlicker brauchbar ist. Er empfiehlt deshalb die Messung der Viscosität u. der D. In den Schlickern wurden Bakterien, besonders von der Art *Zoogloea* beobachtet. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 577—80. Sept. Chicago [III.], Northwestern Terra Cotta Co.) SALMANG.

Harry E. Davis, *Lepidolit in Terrakottaglasuren für Kegel 6*. Die Untern. bezweckte, die Möglichkeiten kennen zu lernen, die durch Einführung von Li₂O in Form von Lepidolit entstehen. Die Ergebnisse waren nicht eindeutig, doch steht fest, daß die Glasuren schöner wurden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 570—71. Sept. Woodbridge, N. J., Federal Seaboard Terra Cotta Co.) SALMANG.

H. G. Thomson, *Die Wirkung der Korngröße von Zinkoxyd auf die Konsistenz von Glasurschlickern*. Die meisten aufgekauften ZnO-Sorten müssen nochmals gebrannt werden, um in Glasuren verwandt zu werden. Die Reinheit braucht nur so weit vorhanden zu sein, daß die gewünschten Wrkgg. in Färbung u. Gefüge eintreten. Ein PbO-Geh. von höchstens 0,5% ist erwünscht, da er die Korngröße des ZnO vergrößern hilft. Es wäre erwünscht, wenn das Oxyd schon in der benötigten Form angeliefert werden könnte. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 581—84. Sept. Cicero [III.], Midland Terra Cotta Co.) SALMANG.

S. R. Hind, *Ofen und Ofenbeheizung*. IV. *Der Woodall-Duckham-Kammerofen*. (III. vgl. C. 1929. II. 1060.) (Trans. ceramic. Soc. 28. 261—75. Mai.) LESZYNSKI.

S. R. Hind, *Ofen und Ofenbeheizung*. V. *Der E. I. C. T.-Tunnelofen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es handelt sich um einen kontinuierlich arbeitenden Tunnelofen mit feststehender Heizzone. Der Brennstoffbedarf ist gering, die Abwärme wird zum Trocknen benutzt. Die Hochsttemp. betrug 1300°. (Trans. ceramic. Soc. 28. 316—32. Juni.) SALMANG.

S. R. Hind, *Ofen und Ofenbeheizung*. VI. *Eine Untersuchung des Brennstoffverbrauchs zu verschiedenen Zeiten während der Beheizung eines Ofens mit niederschlagender Flamme beim Brande großer Tonballen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Ein Rundofen wurde wärmetech. genau durchgemessen. Brenntemp. SK 13. Die Asche enthielt 10,9% der durchgesetzten Kohle. Vf. entwickelt eine Formel, in der *a* u. *b* Konstanten, *W* der verbrauchte Brennstoff, *Q* die Ofentemp. u. *t* die Zeit vom Beginn der Heizung an bedeutet: $W = (a \cdot Q \cdot t) / (1 - b \cdot Q)$. (Trans. ceramic. Soc. 28. 352—62. Juli.) SALM.

G. Tammann und W. Jellinghaus, *Die Volumenfläche im Erweichungsintervall von Gläsern*. Vff. bestimmten die Voll. von drei Gläsern, *Salicin*-, *Selenglas* u. *Kolophonium* im Gebiete des Erweichungsintervalls. Es zeigt sich, daß die Isothermen tieferer Temp. die höherer bereits bei Drucken < 1000 kg/qcm überschneiden, also bei höheren Drucken das Vol. des Stoffes bei gleichem Druck mit wachsender Temp. zuerst abnimmt u. dann zunimmt oder auf den Vol.-Isobaren bei erhöhten Drucken im Erweichungsintervall schwach ausgeprägte Minima auftreten. Die Isobaren des Selens u. des Kolophoniums verlaufen nicht so regelmäßig wie die des Salicins. Im Kolophonium treten bei 29,5° die ersten erzwungenen Risse auf. Die Vol.-Isothermen des Glases überschneiden auch hier die der Fl. Im Vergleich zu Salicin u. Selen besteht aber der Unterschied, daß von Drucken von 800 kg/qcm an die Isobaren des Glases steiler verlaufen als die der Fl. Aus den Vers. ergibt sich die Vermutung, daß bei der Grenztemp., bei der die ersten erzwungenen Sprünge auftreten, bei der also der Stoff ein sprödes Glas geworden ist, die Moll. sich gerade gegenseitig berühren. Die Form der Vol.-Fläche im Erweichungsintervall der Gläser läßt sich in großer Annäherung durch zwei Zustandsgleichungen wiedergeben. Die durch sie dargestellten Flächen schneiden sich bei der Temp. der ersten erzwungenen Sprünge. Das Vol. eines Glases hängt ab vom Drucke, unter dem es erstarrt. Zur atomist. Deutung der reversiblen

Vol.-Änderungen genügen zwei Annahmen, eine Änderung der Steifigkeit der Moll., welche mit T abnimmt u. mit p wächst. Zur Deutung der irreversiblen Vol.-Änderung bei der Erstarrung des Glases unter verschiedenen Drucken ist eine Abnahme der Sperrigkeit der regellosen Molekularanordnung anzunehmen. Mit wachsendem Druck nimmt in der hochviscosen Fl. die Sperrigkeit der regellosen Molekularanordnung ab u. diese Anordnung wird bei der Erstarrung fixiert. — 10 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ann. Physik [5] 2. 264—84. 15/7.) K. WOLF.

A. R. Wood und M. N. Leathwood, *Ultraviolett durchlässige Gläser*. Vff. untersuchen das Verh. von ultraviolett durchlässigen Gläsern, die durch längere Ultraviolettbestrahlung solarisiert wurden. Es zeigt sich, daß solarisierte Gläser einen Teil ihrer ursprünglichen Durchlässigkeit für Ultraviolett wiedergewinnen, wenn sie der Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit dem durch gewöhnliches Fensterglas gefilterten Licht einer Quarz-Hg-Lampe ausgesetzt wurden. Weiter wurden 2 Glassorten während einer Seereise nach Madeira intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt, u. zwar von jeder Glassorte ein solarisiertes Stück u. ein gewöhnliches Stück. Bei beiden Sorten hatten beide Stücke nach Beendigung der Reise gleiche Durchlässigkeit für Ultraviolett: die nicht solarisierten Stücke waren weniger durchlässig, die solarisierten Stücke besser durchlässig geworden. (Nature 124. 441—42. St. Helens, Unters.-Lab. der Crown Glaswerke.) LORENZ.

Otto Stumm, *Die heutige Herstellung von Tafelglas*. Vf. schildert das FOURCAULT-Verf. an Hand von Zeichnungen u. Abbildungen u. stellt seine Vorteile gegenüber den alten Mundglasverf. heraus. (Umschau 33. 775—78. 28/9.) SALMANG.

A. Torggler, *Eine neue Methode zum Blasen des Glases*. Beim Einschmelzen des Glases, besonders von schweren Bleiglasern, bereitet die Austreibung der entstehenden Gase viel Arbeit. Meist gebraucht man Arsenik oder rührt mit Holz oder Kartoffeln. Hierbei schäumt die Schmelze leicht über. Vf. empfiehlt Einblasen von N_2 oder einem reduzierenden Gas. (Glashütte 59. 704—05. 30/9.) SALMANG.

Manewitsch-Almasow, *Über Vorkommen feuerfester Tone im Gouvernement Moskau*. Es wird über reichliche Vork. von Tonen berichtet, von denen einige als Rohstoffe für die feuerfeste Industrie in Frage kommen. (Keram. Rdsch. 37. 559 bis 561. 15/8.) SALMANG.

A. E. R. Westman, *Die capillare Saugwirkung einiger keramischer Stoffe*. Der Mechanismus der Vorgänge bei der Trocknung keram. Waren ist noch wenig bekannt. Vf. diskutiert die Vers. von PUKALL, TERZHAGI, DIXON, MAC DOUGALL, URSPRUNG u. a. u. wählt die Saugkraft solcher Massen zum Studium. Er schließt eine Zelle in der Mitte hermet. durch eine Tonschicht o. dgl. ab, bringt an die untere Seite der Schicht W. u. an die obere N_2 von hohem Druck. Die Saugkraft war so groß, daß W. von Atmosphärendruck entgegen einem Gasdruck von 15 kg/qcm durch die Tonschicht hindurchtrat. Die Saugfähigkeit von Bindeton war dreimal so groß wie von Kaolin. Durch Zusatz von Magerungsmitteln wurde sie stark vermindert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 585—95. Sept. Univ. of Illinois.) SALMANG.

H. G. Schurecht und G. R. Pole, *Wirkung des Wassers auf die Ausdehnung keramischer Körper von verschiedener Zusammensetzung*. Glasierte Körper zeigen oft beim Gebrauche Glasurfehler, die auf die durch W.-Aufnahme des Scherbens verursachte Längenänderungen zurückzuführen sind. Diese Mängel wurden meist bei porigem Scherben beobachtet u. hängen von dessen Zus. u. Verglasungsgrad ab. Die Vers. wurden folgendermaßen angestellt: Stangen von etwa 60 cm Länge wurden bei Kegel 6 gebrannt, abgekühlt u. genau ausgemessen. Sie wurden dann 168 Stdn. lang in W. gelegt, gemessen, bei 110° 12 Stdn. getrocknet u. wieder gemessen. Dasselbe wurde bei 240 Stdn. u. bei 312 Stdn. Lagerung wiederholt. Ebenso wurden die Messungen angestellt, nachdem die Stangen Dampf von 6 kg, 7,5 u. 9 kg/qcm ausgesetzt worden waren. Alle Absorptionsvers. wurden nach 5 Stdn. Kochen in W. angestellt. Gebrannte Mischungen von Ton u. Feldspat mit geringer Absorption hatten geringe Feuchtigkeitsdehnung nach Behandlung mit Dampf von 9 at. Ähnliche Mischungen von geringer Absorption u. 20% freier SiO_2 dehnten sich stark aus. Mit Ausnahme von Massen mit einem Geh. an Schlacke u. Magnesit hatten alle übrigen Massen mit hoher Absorption auch große Feuchtigkeitsdehnung. Die Feuchtigkeitsdehnung von SiO_2 -reichen Massen wurde gemindert durch Zusatz von Hochofenschlacke, während sie meist durch Zusatz von Feldspat erhöht wurde. Ein Zusatz von feingemahltem Magnesit minderte die Feuchtigkeitsdehnung stärker als Kreide,

Fe₂O₃ oder TiO₂. Sie wird ferner durch zunehmende Verglasung vermindert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 596—604. Sept. Bureau of Standards.) SALMANG.

P. Cooper, *Feuerfeste Körper für elektrische Heizelemente. Einige Probleme in Herstellung und Anwendung.* Von den Trägern elektr. Heizdrähte muß verlangt werden, daß sie einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, mechan. Festigkeit u. hohen Schmelzpunkt haben. Die Abwesenheit von Alkalien ist wegen der Gefahr der Korrosion der Drähte notwendig. Wesentlich ist ferner eine geringe elektr. Leitfähigkeit bei steigenden Temp. (Trans. ceramic. Soc. 28. 333—38. Juli.) SALMANG.

F. O. Anderegg und **D. S. Hubell**, *Die Geschwindigkeit der Hydratation von Portlandzementklinker.* Genau bestimmte Korngrößen wurden gewässert bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Dann wurden die Proben schnell getrocknet, in einer Achatmühle gemahlen u. das Verhältnis von hydratisierter zu nicht hydratisierter Menge bestimmt. Bei Lagerung in W. bei 32° war die hydratisierte Schicht in 24 Stdn. 1/2 Mikron, in 7 Tagen 1,7, in 28 Tagen 3,5 u. in 90 Tagen 5 Mikron dick, wenn CaSO₄ zugegen war, Wenn es nicht zugegen war, war die Hydratation etwas größer. CaCl₂ in Ggw. von Sulfat übte keinen Einfluß aus. Erhöhung u. Senkung der Temp. beschleunigte oder bremste die Hydratation wirksam, doch nahmen diese Unterschiede bei langer Lagerung wieder ab. Ein fröhochfester Zement band schneller ab als ein gewöhnlicher Zement. Von Wichtigkeit ist hierbei die Oberflächenentw. der Körner. (Concrete 35. Nr. 2. 109—13. Aug. Pittsburgh [Pa.], Mellon Inst.) SALM.

P. Filossofow, *Der Einfluß der Feinheit des Portlandzements auf seine Eigenschaften.* Bei reinem Zement kann eine weitgehende Feinung eine Verringerung der Zugfestigkeit zur Folge haben. Die allerfeinste Vermahlung ergibt also nicht die günstigste Zugfestigkeit. Die grobkörnige Fraktion, welche aus dem Rest auf dem 4900-Maschensieb besteht, zeigt ihre geringe Aktivität bloß zu Anfang der Erhärtung. Bei längerer Erhärtungsdauer besitzt diese Fraktion die Tendenz zu bedeutender Aktivitätssteigerung. Ihre Zugfestigkeiten nähern sich denen der feinsten Fraktionen. Die günstigsten Zugfestigkeiten werden erhalten, wenn 70% durch das 10 000-Maschensieb gehen. Die Mörtelfestigkeit 1:3, u. zwar sowohl die Zug- wie die Druckfestigkeit, bei halbjähriger Erhärtungszeit wächst in vollständiger Übereinstimmung mit der Steigerung der Verfeinerung des Zements. (Tonind.-Ztg. 53. 1302—04. 9/9. Moskau, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Carl Loeser, *Über den heutigen Stand der Ziegel Trocknung.* (Tonind.-Ztg. 53. 1224—26. 26/8. Zwickau, Sa.) SALMANG.

Gustav F. Hüttig und **Emil Rosenkranz** *Zur Kenntnis des ternären Systems CaO | CO₂ | SiO₂. Ein Beitrag zu der Frage nach dem Wesen des Erhärtens der Luftmörtel.* (Vgl. C. 1928. II. 2499.) Wahre Gleichgewichte in diesem System stellen sich in endlichen Zeiträumen nicht experimentell ein. Vff. suchten deshalb das Gleichgewicht nach dem NERNSTschen Wärmesatz zu erfassen. Sie bestimmten deshalb die spezif. Wärmen von CaSiO₃ bei höheren Temp. (vgl. W. A. ROTH, C. 1928. I. 2361). Die mittleren Werte für 18—400° betragen 0,2156 u. für 18—540° 0,2212. Mit Hilfe der gewonnenen u. der aus der Literatur bekannten Werte konnte nun der gesamte u. freie Energieinhalt von CaSiO₃ u. von gasförmiger CO₂ in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt werden. In allen Fällen wurde mit einem synthet. CaSiO₃ gearbeitet, weil das Naturprod. nicht genügend rein war. Sodann wurde das System CaCO₃ | SiO₂ bei gewöhnlichen u. höheren Temp. untersucht. Bei absol. Temp. bis 1058° absol. war Rk. feststellbar. Rkk. von CaCO₃ u. seinen Abbauprod. mit der Quarzglasunterlage trat nicht ein. Bei gewöhnlicher Temp. blieb die Rk. aus. Da eine unmittelbare Feststellung der Gleichgewichtsverhältnisse nicht möglich war, wurde sie durch Analyse alter Mörtel versucht. Diese Mörtel zeigten aber nie die Röntgeninterferenzen des Wollastonits, sondern nur die von Calcit u. Quarz. Vff. halten nur die Bldg. der Verb. CaSiO₃ für möglich. Auf dieser Voraussetzung diskutieren sie den Einfluß des Alterns der Mörtel. (Ztschr. Elektrochem. 35. 308—14. Juni.) SALMANG.

H. Novák, *Die Chemie im Dienste des Straßenbaues.* Zusammensetzung u. Herst. verschiedener Asphaltgemische, sowie amerikan., engl. u. deutsche amtliche u. durch private Verbände festgesetzte Qualitätsvorschriften werden wiedergegeben. (Chemické Listy 23. 461—68. 25/9.) MAUTNER.

A. Lee Bennett, *Ein besonderer Tiefenmesser zur Messung und Kontrolle keramischer Überzüge.* Es wird ein Dickenmesser beschrieben, der nach der Trocknung des Überzuges aufgelegt wird. Er gestattet, Dicken bis auf 0,025 mm genau zu messen.

Er eignet sich besonders zur Feststellung von Glasurfehlern. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 572—76. Sept. Los Angeles [Cal.], Glendale Plant Labor.) SALMANG.

Corning Glass Works, übert. von: **William Chittenden Taylor**, Corning, V. St. A., *Farbloses Glas*. Glasansätzen werden sehr geringe Mengen, z. B. 0,12 oder 0,19⁰/₀ CeO₂ oder Oxyde anderer seltener Erden zugesetzt. Der Zusatz gestattet Verringerung der Menge des zur Entfärbung des Glases verwendeten MnO₂ u. macht den Zusatz von As₂O₃ entbehrlich, welche zur Erzeugung blasenfreien Glases dient. (A. P. 1 726 635 vom 11/5. 1926, ausg. 3/9. 1929.) KÜHLING.

E. Geisel, Berlin-Charlottenburg, *Sicherheitsglas*. Man vereinigt zwei Glasscheiben mit Hilfe der fl. Kondensationsprodd. aus CH₂O u. Harnstoff oder Thioharnstoff mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren u. läßt erhärten. (E. P. 313 269 vom 2/5. 1928, ausg. 4/7. 1929.) FRANZ.

J. Talbot, London, *Nichtsplitterndes Glas*. Man ordnet eine Glasscheibe zwischen zwei Schichten aus Cellulosacetat an. Das gereinigte u. getrocknete Glas wird warm mit einer Lsg. von Gummi arabicum in W., Glycerin u. Essigsäure überzogen; nach dem Trocknen überzieht man mit einer Lsg. von Elemibarz in Aceton, A. u. Äthylacetat, zu der man eine Lsg. von Canadabalsam in Bzl. gegeben hat. Die Celluloseacetatschichten werden mit einer Mischung von A., Aceton, Canadabalsam, gel. in Bzl. u. Elemi in A. überzogen, sobald die Schichten fast trocken sind, preßt man sie in der Wärme auf die Glasscheibe; die Kanten werden mit einer viscosen Lsg. von Cellulosacetat ausgefüllt. (E. P. 313 273 vom 7/5. 1928, ausg. 4/7. 1929.) FRANZ.

Arthur S. Watts, Columbus, V. St. A., *Porzellangegenstände*. Die Mischungen von Rohstoffen der Porzellanbereitung werden geformt u. bei allmählich gesteigerter Temp. bis zum beginnenden Verglasen erhitzt. Dann wird die Temp. plötzlich gesteigert, bis die Oberfläche der Formlinge geschmolzen ist, hierauf rasch abgekühlt, nacherhitzt u. wieder gekühlt. (A. P. 1 728 382 vom 5/11. 1925, ausg. 17/9. 1929.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft, Deutschland, *Feuerbeständiges Material, insbesondere zur Auskleidung von Schmelz- und Calcineröfen*. Geschmolzener Korund wird in Formen gegossen. Die so erhaltenen Ziegel können zu einem Mauerwerk zusammengesetzt werden, dessen Fugen mit einem fl. Mörtel, z. B. mit geschmolzenem Zement, ausgegossen werden. (F. P. 660 557 vom 18/9. 1928, ausg. 12/7. 1929. D. Prior. 13/8. 1928.) HORN.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Ralph Switzer Moore**, El Paso, V. St. A., *Schutz von Ofenziegeln vor zerstörenden Einflüssen*. Es wird ein den zerstörenden Einfluß der Ofenbeschickungen neutralisierendes Mittel in Staubform, z. B. staubförmiger Ton, in den Ofen eingeblasen. (A. P. 1 727 482 vom 8/9. 1927, ausg. 10/9. 1929.) KÜHLING.

Handbuch für Eisenbetonbau. Hrsg. von Fritz Edler v. Emperger. 4. Aufl. Bd. 1, Lfg. 3. Berlin: W. Ernst & Sohn 1929. 4^o.

1. Geschichtliche Entwickl., Versuche, Theorie. Lfg. 3. <Bogen 13—18>. (S. 193 bis 288.) M. 6.80; f. Bezücker d. Zeitschrift „Beton u. Eisen“ M. 6.20.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Engels, *Grundsätze für eine richtige Anwendung und gute Wirkung der wichtigsten stickstoffhaltigen Düngemittel*. Sammelbericht über unsere Kenntnisse betr. Wrkg. auf die Pflanze u. Verh. im Boden von Chilesalpeter, Natronsalpeter, Kalksalpeter, (NH₄)₂SO₄, Kalkstickstoff u. Harnstoff. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 8. 49—61. Febr. Speyer.) GRIMME.

Walter Obst, *Superphosphat als Kopfdünger und Mischdünger*. Zusammenfassender Bericht über die Vorteile des Superphosphats als Kopfdünger u. in Mischdüngern. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 207—08. 25/6. Altona-Bahrenfeld.) GRIMME.

O. Engels, *Die Wirkung des Volldüngers „Nitrophoska“ im Vergleich zu anderen Düngerkombinationen nach neueren, teils eigenen diesbezüglichen Versuchen*. Die Nitrophoskaarten können unter Berücksichtigung ihrer besonderen Eig. bezüglich ihrer Anwendung den Einzeldüngern ebenbürtig an die Seite gestellt werden, sie besitzen den letzteren gegenüber sogar gewisse Vorteile. Ihre Anwendung ist aber nur da anzuraten, wo der Nährstoffgeh. des Bodens vollständig klar ist. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 418—21. 1/7. Speyer.) GRIMME.

F. Scurti und G. Piano, Über das Verhalten von Kosseirphosphat in neutralen Boden. Kosseirphosphat ist ein Tricalciumphosphat mit Beimischungen von Carbonaten u. Silicaten. Der Geh. an P_2O_5 variiert zwischen 31,66 u. 33,56%, der Geh. an CaO beträgt ca. 50%. Es wurden Versuchsdüngungen vorgenommen an Getroide, Mais, Sojabohnen, Wachsbohnen, grünen Bohnen u. Erbsen, u. zwar wurden die Verss. sowohl an Topfpflanzen als auch im großen auf dem Acker durchgeführt. Als Vergleich dienten Düngungen mit Superphosphat. Es hat sich gezeigt, daß Kosseirphosphat nicht nur in saurem Boden, wie schon früher gezeigt war (PANTANELLI, Nuovi Annali di Agricoltura 329, 1927 u. MARTELLI, Nuovi Annali di Agricoltura 1926. 369), sondern auch in neutralem Boden in allen Fällen das Superphosphat ersetzen kann, vorausgesetzt, daß es sehr fein gepulvert wird. Der Durchmesser des Korns soll kleiner als 0,165 mm sein. (Annali Chim. appl. 19. 283—96. Juli. Turin, Kgl. Versuchsstation für Agrikulturchemie.) WEISS.

Ernst Yung, Ein Beitrag über Kalidüngung zu Gerste und deren Einfluß auf die Qualität des Kornes. Düngung mit K_2O wirkt auch auf K_2O -reichem Boden bei Gerste nicht nur ertragvermehrend, sondern auch qualitätsverbessernd. (Ernährung d. Pflanze 25. 382—84. 15/8. Olmütz-Schnobolin.) GRIMME.

J. Weigert und F. Fürst, Über die Verwertung steigender Stickstoffgaben durch verschiedene Sorten von Winterweizen. (Vgl. C. 1929. II. 2092.) Die Wrkg. der N-Düngung steigt während des Wachstums meist von Mitte bis Ende April an. Bei zahlreichen Sorten bedingte sie eine sehr freudige Jugendentw., bei anderen war sie langsamer, die Standfestigkeit ist besonders bei den kurzhalbmigen Sorten günstig. Befallbarkeit mit Pilzschädlingen steigert sich generell mit steigenden N-Gaben. Niedrigere Düngergaben bewirkten in der Regel stärkere Ertragssteigerungen als höhere. Die Steigerung macht sich vor allem beim Strohertrag bemerkbar. Durch hohe N-Ausnutzung zeichneten sich vor allem Mauerner u. Moosburger Dickkopf, ferner Langs Niedertraublinger u. Heils Dickkopf aus. Ganz allgemein hat sich der Düngeraufwand auch bei hohen N-Gaben noch als wirtschaftlich erwiesen. Originalsaaten verwerten den N besser als Absaaten. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 8. 265—303. Juni. München.) GRIMME.

Fritz Boocksch, Systematische Untersuchung des Einflusses der angebauten Pflanzenarten und der Bodenbearbeitung auf den Wassergehalt und die Temperatur des Bodens des Versuchsfeldes beim Institut für Acker- und Pflanzenbau in Dahlem und deren Beziehungen zu den meteorologischen Daten der dortigen Wetterwarte. Bei unbewachsenem Boden war während der niederschlagsreichen Vegetationsmonate der gehackte allgemein etwas feuchter als der gewalzte. Auf bebautem Boden nehmen die Kulturpflanzen den Wassergeh. nicht in gleicher Weise in Anspruch, sondern der Hauptbedarf verteilt sich entsprechend dem Zustande der jeweiligen Entw. Zeitlich tritt er ein in folgender Reihenfolge: Wintergetreide, Sommergetreide, Leguminosen u. Lein-Hackfrüchte. Die Unterschiede des W.-Geh. infolge Bearbeitung mit Pflug, Grubber u. Fräse sind auf bebautem Lande gering. Flache Pflugarbeit ohne Untergrundlockerung ergab allgemein den höchsten W.-Geh. Die Walzarbeit steigert die W.-Kapazität, doch darf die sachgemäße Hackkultur nicht fehlen, um den Boden aufnahmefähiger zu machen. Auf pflanzenlosem Boden wirkte die Bodenbearbeitung in der Regel temperaturerniedrigend (bis 0,9°) gegenüber der Nichtbearbeitung, Pflanzenbestand drückt die Bodentemp. in der Regel noch mehr (bis zu 2,5%). Auf bebautem Boden zeigte die gefräste, lockere Parzelle die größte Temp.-Amplitude, bei gepflügtem Boden war sie geringer. Walzen hebt die Bodentemp. (Landwirtschl. Jahrbch. 69. 693—787. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

A. Jegorow, Schwarzerde und Waldlehm Boden. Material zur vergleichenden Charakteristik. Eine eingehende Unters. der Eigg. der beiden Bodensorten ergab, daß der Lehm Boden 1. ein höheres spezif. Gew. hat, 2. weniger Humusstoffe, N, P_2O_5 , CaO enthält als die Schwarzerde. Die Unters. des Salzsäureauszuges zeigte eine relativ höhere Beweglichkeit von Al_2O_3 , CaO u. Fe_2O_3 in Schwarzerden. Beide Erden enthalten zwei Stoffgruppen: 1. Fe_2O_3 , organ. Substanz u. P_2O_5 , 2. CaO. Ist die 1. in großen Mengen vorhanden, so fehlt die 2. nahezu u. umgekehrt. — Die Lehmerde zers. H_2O_2 stärker als die Schwarzerde, die Hauptmenge ihrer organ. Substanz besteht aus Kreno- u. Apokrenosäuren. Der Retrogradationsprozeß in Schwarzerde verläuft schneller als in Lehmerde. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 4. Techn. Teil. 65—82. Charkow, Landwirtsch. Unters.-Station, Abt. f. Agrochem.) GURIAN.

T. Zacharowa, *Reduktion der Nitrate im Ackerboden und Vegetation*. Vf. zählt die *B. Stutzeri* nach einer etwas abgeänderten Methode von HILTNER-STOERMER während des Ablaufs der Vegetation. In mit Hafer bestellten Parzellen hat die Bakterienkurve zwei Höhepunkte, im Mai—Juni u. im August, die Kleeparzellen haben noch einen dritten im Juli u. auf Brachfeldern wurden deren vier beobachtet, im Juni, Juli, August u. September. Die Zahlen selbst schwanken zwischen 10000 u. einigen Millionen in 1 g Boden. Mit zunehmendem N-Verbrauch der Pflanze nimmt die Zahl ab. In 24 Stdn. wird bis zu 1,5 mg N je 1 kg Boden durch Red. der Nitrate frei, so daß die *B. Stutzeri* ihre Vermehrung selbst begrenzen. Mit abnehmender Acidität nimmt ihre Zahl zu. Durch Kalkung u. Stalldüngung werden sie ebenfalls vermehrt, durch P-Gaben dagegen verringert. (Landwirtschl. Jahrbch. 70. 311—40. Moskau, Inst. f. Düng erforsch.) TRÉNEL.

A. W. Sabaschnikoff, *Einfluß verschiedener Kulturmaßnahmen auf die Salpeterbildung im Boden*. Vf. gibt einen Überblick über die Arbeiten der russ. landwirtschaftlichen Vers.-Stationen. Im Frühjahr ist der Salpetergeh. der russ. Böden klein, steigt mit der Vegetation an, um dann wieder zu sinken. Früh- u. Schwarzbrache ergeben die höchste Nitrifikation, Tiefpflügen begünstigt sie ebenfalls, Stallmist ist ohne große Wrkg., ebensowenig wirkt NaNO_3 . Schwefelsaures NH_4 u. Kalkstickstoff wirken auf die Bldg. der Nitrate günstig ein. Durch Schäl en u. frühes Pflügen wird die Nitrifikation stark erhöht. Walzen war ohne Einfluß, bewährt hat sich der Federzahnkultivator mit angehängter Egge. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 625—32. 1/10.) TRÉNEL.

Walther Kubiena, *Katalysatorenarmut und Bakteriengehalt des Bodens in bezug zur Düngewirkung des Kalkstickstoffs*. Die Mehrzahl der Kulturböden hat einen geringen Geh. an Katalysatoren, um Kalkstickstoff umzusetzen. Elektrolyt- u. kolloidarme Sandböden sind nicht fähig, Kalkstickstoff zu zersetzen, solche Böden sind gleichzeitig auch bakterienarm. Saure Böden mit genügendem Katalysatorengeh. zeigen gute Wrkg. dieses Düngers; Böden ohne Humus sind jedoch ungeeignet für seine Verwendung. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 617—22. 1/10. Wien, Hochschule f. Bodenkultur.) TRÉNEL.

N. Craig und R. Lincoln, *Das der Pflanze zugängliche Kali in einem typischen Mauritiusboden*. Vf. bestimmen in einem Laterit, der mit K_2SO_4 , KNO_3 u. Melasse gedüngt worden ist, das austauschbare K mit einer warmen 1-n. NH_4Cl -Lsg. Durch die Kalidüngung nimmt das austauschbare K ab u. zwar bei Anwendung von K_2SO_4 stärker als bei Düngung mit KNO_3 . Bei Düngung mit Melasse nimmt das austauschfähige K zu, auch wenn K-Salze daneben gegeben werden. (Journ. agricult. Science 19. 397—403. April. Dep. of Agric. Mauritius.) TRÉNEL.

Marcel Biron, *Es muß gestäubt werden*. Vf. bringt eine Zusammenfassung der Forderungen, welche an ein wirksames pulverförmiges Schädlingsbekämpfungsmittel gestellt werden muß. (Rev. Viticulture 71. 41—43. 18/7.) GRIMME.

Rodrian, *Die Rebenentwicklung, das Auftreten und die Bekämpfung der Rebschädlinge im hessischen Weinbaugebiet*. Bericht über das Auftreten von pilzlichen u. pflanzlichen Rebschädlingen u. ihre Bekämpfung. Die wichtigsten Schädlingsbekämpfungsmittel werden besprochen. (Wein u. Rebe 11. 109—33. Juli. Oppenheim.) GRI.

Ernst Reinmuth, *Der Kartoffelnematode (Heterodera Schachtii Schm.). Beiträge zur Biologie und Bekämpfung*. Bericht über diesen Schädling, seine biolog. Eigg. u. Aussichten zu seiner Bekämpfung. Der Schädling kommt vor allem auf leichteren Böden, weniger auf schweren vor. Der Befall der Kartoffeln wird weder durch Düngung, noch durch besondere Kulturmaßnahmen günstig beeinflusst, erhöhte N-Zufuhr erhöht sogar die Befallsgefahr. Die einzelnen Kartoffelsorten sind in gleicher Weise anfällig. Lupine u. Steinklee als Gründüngungsvorfrucht drücken die Befallsgefahr herab u. wirken ertragssteigernd. Bekämpfung des Schädlings durch Bodendesinfektion erscheint aussichtslos. Eine Ausnahme scheint nur das Tieröl zu bilden, welches im Vorjahr untergebracht, befallsverringend wirkte, während die Gabe unmittelbar vor dem Legen des Saatgutes wirkungslos war. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 39. 241—76. Juli. Rostock.) GRIMME.

H. Vageler, *Der Feldversuch und die Bodenuntersuchung nach Mitscherlich, Neubauer und König*. Zusammenfassender Bericht über 3jährige Feldvers. ostpreuß. Versuchsringe im Vergleich zu den Methoden von MITSCHERLICH, NEUBAUER u. KÖNIG. Hinsichtlich des N-Geh. stimmen die Methoden am besten überein. Im übrigen gibt Vf. auf Grund der Ergebnisse der Methode MITSCHERLICH den Vorzug. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 8. 459—70. Sept. Königsberg i. Pr.) TRÉNEL.

Rudolf Hodurek und Jan Baron, Bielsko, Polen, *Herstellung von in der Erde schwer auslaugbaren künstlichen Düngemitteln*. Kunstdünger, wie Salpeter, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Harnstoff, Kalisalze, Superphosphate werden in konz. Lsg. von stark adsorbierenden Mitteln, wie Torf, Sägespänen, Stroh usw. aufgesogen. Durch Anwendung von Druck oder Vakuum bzw. durch Erwärmen kann das Aufsaugevermögen des Torfs usw. für diese Salze so stark erhöht werden, daß eine Aufnahme von mehr als 200% Salz oder Salzgemisch erreicht wird. (Poln. P. 9388 vom 13/6. 1927, ausg. 28/12. 1928.) SCHÖNFELD.

P. Folchi, Hombeek, und L. Didiere, Brüssel, *Düngemittel*. Fein verteiltes Rohphosphat u. NH_4Cl werden innig gemischt u. die Mischung mehrere Tage sich selbst überlassen. Die Menge der l. H_3PO_4 wird vermehrt. (Belg. P. 351 523 vom 23/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) KÜHLING.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Deutschland, *Glühphosphate*. Gemische von Rohphosphat, Alkalicarbonat oder neutralen Salzen der Alkalien oder Verb. des Mg bzw. Gemischen solcher Stoffe u. SiO_2 werden gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasserdampf so lange auf unter 1000° liegende Temp. erhitzt, bis der Geh. der M. an F unter 1% gesunken ist, u. dann bei Temp. von 1100 — 1200° fertig gegläht. Es wird Zusammenbacken u. Schmelzen vermieden, durch welches die Ausbeute an citratlöslichem Phosphat verringert wird. (F. P. 662 821 vom 23/10. 1928, ausg. 12/8. 1929. D. Prior. 23/11. 1927.) KÜHLING.

Kunstdünger-Patent-Verwertungs-Akt.-Ges., Schweiz, *Düngemittel*. Rohphosphate werden in Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ oder KCl mittels soviel H_2SO_4 aufgeschlossen, daß das gesamte, im Rohphosphat vorhandene Ca in CaSO_4 übergeht u. dieses wird durch Erwärmen auf mindestens 80° in leicht abscheidbaren kristallinen Zustand übergeführt. (F. P. 663 215 vom 30/10. 1928, ausg. 19/8. 1929. Schwed. Priorr. 7/12. 1927; 3/4. 1928.) KÜHLING.

Francesco Carlo Palazzo und Fortunato Palazzo, Italien, *Düngemittel*. Superphosphat wird zweimal nacheinander mit W. ausgelaugt, die bei der zweiten Auslaugung erhaltene verdünnte Lsg. von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ u. H_3PO_4 mit gegebenenfalls überschüssigem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gefällt, der Nd. abgefiltert, zu der bei der ersten Auslaugung erhaltenen Lsg. gegeben u. das Gemisch bei vermindertem Druck u. einer Temp. von etwa 50° zur Trockne verdampft. (F. P. 663 660 vom 8/11. 1928, ausg. 23/8. 1929. It. Prior. 30/7. 1928.) KÜHLING.

Baptistin Bodrero, Frankreich, *Düngemittel*. Sehr fein gemahlenes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Rohphosphat bzw. mit zum völligen Aufschluß unzureichenden Mengen H_2SO_4 behandeltes Rohphosphat werden mit kolloiden Lsgg. von Schwefel oder Mischungen von W. u. nicht bis zur Kolloidität gepulvertem Schwefel gemischt. Der Aufschluß bzw. völlige Aufschluß des Phosphates erfolgt im Boden. (F. P. 663 863 vom 13/11. 1928, ausg. 27/8. 1929.) KÜHLING.

Ugo Orlandi und Giorgio Levi, Italien, *Düngemittel*, bestehend aus $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$. Zur Herst. des Salzes wird Rohphosphat bei Ggw. von Na_2SO_4 aufgeschlossen u. die filtrierte, H_3PO_4 bzw. Natriumphosphat enthaltende Lsg. mittels NH_3 u. gegebenenfalls NaOH oder eines neutralen Salzes des Na u. NH_3 neutralisiert bzw. umgesetzt. (F. P. 663 900 vom 13/11. 1928, ausg. 27/8. 1929. It. Prior. 28/1. 1928.) KÜHLING.

Soc. Vilain Frères, Bourbourg, Frankreich, *Düngemittel*, bestehend aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, hergestellt durch Einw. von HNO_3 auf Dolomit. (Belg. P. 350 988 vom 1/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) KÜHLING.

Wilhelm von Radowitz, Berlin, *Gewinnung eines Stickstoffdüngers und eines organischen Düngers aus Latrine*. (D. R. P. 481 746 Kl. 16 vom 24/6. 1926, ausg. 21/9. 1929. — C. 1928. II. 103.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

M. Meisner, *Die Weltversorgung mit Erzen und Nichterzen*. Produktionsziffern u. Verbrauchsstatistik. (Naturwiss. 17. 735—40. 20/9. Berlin.) POETSCH.

Ch. Berthelot, *Prinzip, Organisation und Ausbeuteergebnisse von Anlagen zur Trennung und Konzentration von Mineralien durch Flotation*. Nach einem geschichtlichen Rückblick mit Abbildungen von Methoden aus dem Jahre 1600 werden die jetzt üblichen Verf. zur Trennung u. Konz. von Mineralien behandelt. Zeichnungen u. Abbildungen veranschaulichen Methoden u. moderne Flotationsanlagen. Es wird

auf die Wichtigkeit der Ausbeutung noch unerschlossener Mineralreichtümer in französ. Kolonien hingewiesen. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 190—204. Febr.) JUNG.

C. R. Ince, *Eine Untersuchung über differentielle Flotation*. Unter differentieller Flotation wird die Trennung von zwei oder mehreren Mineralien derselben Art durch Flotation verstanden. Durch geeignete Reagentien können bestimmte Mineralien gedrückt u. später wieder flotierbar gemacht werden. Nach TAGGART läßt sich die Wrkg. der drückenden Reagentien u. die Erscheinungen der differentiellen Flotation durch selektive Anlagerung feiner Schlamnteilchen an die zu drückenden Mineralien erklären. Vf. fand bei der Behandlung von angeschliffenen Bleiglanz- u. Zinkblendestücken sowohl in neutraler wie in bas. Trübe nach Zusatz von Zinksulfat, Cyankalium u. Kupfersulfat, daß die Schlammanlagerungen nicht wesentlich verändert werden u. somit nicht die Hauptrolle bei der differentiellen Flotation spielen. Die Flotationsfähigkeit hängt von der Ggw. eines Sammlers an der Oberfläche der Teilchen ab. Durch Cyankalium u. Zinksulfat wird die Konz. des Sammlers an der Oberfläche gewisser Sulfidteilchen erniedrigt, wodurch sie weniger flotierbar werden. Kupfersulfat erhöht die Konz. des Sammlers an der Teilchenoberfläche. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. No. 195. 3—24. März.) K. WOLF.

A. F. Taggart, T. C. Taylor und C. R. Ince, *Versuche mit Flotationsreagentien*. (Vgl. TAGGART, C. 1928. II. 598 u. vorst. Ref.) Vf. untersuchten 492 organ. Reagentien, die für die Flotation geeignet erschienen. Es ergaben sich 79 sammelnde, 114 schaubildende u. 66 Reagentien, die sowohl schaubildende wie sammelnde Wrkg. haben. Damit ein Flotationsmittel sammelnde bzw. schaubildende Wrkg. oder beide zugleich haben soll, muß es eine oder mehrere polare Gruppen zusammen mit einer Anzahl nicht an polare Gruppen gebundener C-Atome aufweisen; bei Schaumbildner über fünf, bei Sammlern über acht. Auf Grund der chem. Konst. einer organ. Verb. kann man nunmehr beurteilen, ob sie für Flotationszwecke in Frage kommt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. No. 204. 3—75. März. New York, Columbia Univ.) K. WOLF.

William O. Renkin, *Die Anwendung von Kohlenstaub bei metallurgischen Öfen*. Bedeutender Gewinn beim Eisen- und Stahlerhitzen. (Vgl. C. 1929. II. 1453.) Ungefähr 200 amerikan. Kohlenstaubwerke bestehen in Verbindung mit der Fe- u. Stahlindustrie. Diese Werke versorgen etwa 2500 Öfen der folgenden Arten mit Brennstoff: Puddel-, Schweiß-eisenpaketerhitzungsöfen, Öfen zum Erwärmen von Ingots, Knüppeln usw., Schmiedöfen, Schienenerwärmungsöfen, kontinuierliche, SIEMENS-MARTIN-, Blech-, offene u. geschlossene Anlaßöfen u. Schmelzöfen für Weichguß. Einige der besonderen Ofenanwendungen werden kurz erklärt. (Iron Coal Trades Rev. 119. 229. 16/8.) WILKE.

Wesley B. Hall, *Ein neuer Ofen zur Wärmebehandlung von Schnellstahl*. Dieser Salzbadofen arbeitet schon in einer Anzahl Werke zur Zufriedenheit. Das Bad wird durch den Stromfluß im Bade selbst erwärmt, u. zwar von einer eingetauchten Elektrode zur Behälterwand. Dies gestattet das direkte Aufstellen des Behälters in einem Wärmeisolierschutz ohne Heizkammern darum. Die Wärme wird im Bade hervorgebracht u. die Temperaturkurve ist durch den Behälter u. den Schutz fallend, was sich in einer längeren Lebensdauer, geringeren Kosten u. höher erreichbaren Temp. als mit den üblichen Widerstandserhitzern bemerkbar macht. Ein Transformator wird für jeden Behälter benötigt, um hohe Stromstärke u. niedrige Spannung zu liefern. Der Bau, die Arbeitsweise, elektr. Eigg. u. der Kraftverbrauch dieser Öfen wird eingehend mitgeteilt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16. 399—404. Sept. New Haven [Conn.], Yale Univ.) WILKE.

J. B. Nealey, *Das Erwärmen von Stahlblechen in kontinuierlichen gasbeheizten Öfen*. Die erhöhte Anwendung langer Öfen, die automat. u. kontinuierlich im Betrieb sind, ergibt eine allmähliche Verbesserung in ihrem Bau u. ihrer Kontrolle. Es wird eine Beschreibung 2 neuester Öfen, die für Weiß- u. Schwarzglühen benutzt werden, gegeben. Sie sind ein Teil der Einrichtung des neuen Werkes der Youngstown Sheet and Tube Co. bei East Chicago, u. jeder hat eine genügend große Kapazität, um die gesamte Produktion des Werkes zu verarbeiten. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16. 429—34. Sept. New York City, American Gas Association.) WI.

—, *Bemerkenswertes Symposium über Nitrierhärtung*. Es handelt sich um eine kurze Inhaltsangabe einiger Vorträge auf dem nationalen Metallkongreß in Cleveland. Einige der dort gemachten Feststellungen sind: Die innere harte Schicht in großen Kanonen nach dem Schießen entsteht durch die teilweise N_2 -Lsg. im Stahl. Bei der Nitrierung müssen Oberflächenoxydation, fremde Metalle, die Nitralloy berühren,

wie mit N_2 nicht gesätt. Ni u. fremde Bestandteile, wie Luft oder W., im NH_3 vermieden werden. Die Härte der nitrierten Schicht kann nicht der Härte der nitrierten Legierungen selbst zugeschrieben werden. Man kann annehmen, daß die N_2 -Härtung dem Abschrecken u. Härten von Stahl insofern gleicht, als scheinbar beide durch Raumgitterstörung verursacht werden. Reine C-Stähle sollen sich so hart wie die Nitralloystähle nitrieren lassen. Zu diesem Zwecke müssen sie sorbit. sein. Zur besseren Konstitutionsermittlung von N_2 -gehärtetem Stahl wird folgendes Ätzmittel empfohlen: A. mit genügend W., um $CuSO_4$ u. $CuCl_2$ in Lsg. zu halten; es wird etwas angesäuert. Nitrierte Stähle, die Einschlüsse haben, neigen zum punktförmigen Korrosionsangriff. Durch Anwendung geschmolzener Cyanide soll sich die Härtingszeit sehr abkürzen lassen, u. die erhaltbare Schicht soll etwa 3-mal so hart wie bei der NH_3 -Härtung sein. (Iron Age 124. 738—41. 19/9.)

WILKE.

N. P. Goss, *Die Anlaßwirkung auf die Kornstruktur von sehr stark gewalztem Stahlband*. Der bei diesen Verss. angewandte Stahl enthielt 0,06% C u. rund 0,35% Mn. Er wurde bis zu einem Band von 0,002 Zoll Stärke k. heruntergewalzt, was einer Flächenred. von rund 95% entspricht. Wird das Band auf Temp. zwischen 650° u. gerade unter der oberen krit. Temp. erwärmt, so findet eine neue Orientierung der Körner statt, wohingegen beim Erwärmen bei einer Temp. unter 650° sich keine Orientierungsänderung ergibt, aber an Stelle dessen wachsen große Körner, die scheinbar keine ausgesprochene Orientierung haben. Die neue Orientierung wie im ersten Falle wird durch die Bldg. von Zwillingkristallen hervorgerufen, in denen die 2:1:1-Ebenen die Zwillingsebenen sind. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16. 405—14. Sept. Cleveland, American Steel and Wire Co.)

WILKE.

J. H. Eastham, *Vereinfachung des Gießens von Eisenplatten für Gas- und chemische Behälter*. Für Gießereien, die nicht bis ins Kleinste mit allem versehen sind, wird das vereinfachte Gießen von rund 4 Quadratfuß großen Platten mit erhöhtem Rand an allen 4 Seiten u. einem Gewicht von rund 500 lbs eingehend besprochen. (Foundry 57. 801—02. 15/9.)

WILKE.

K. Schichtel und E. Piwowarsky, *Über den Einfluß der Legierungselemente Phosphor, Silicium und Nickel auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs im flüssigen Eisen*. Unter Anwendung des Vakuumsaugverf. von WÜSTER u. PIWOWARSKY wird die Beeinflussung des Lösungsvermögens des Graphits im fl. Fe durch Si, P u. Ni, sowie Ni + Si innerhalb der in techn. Gußeisensorten vorkommenden Prozentgehalte untersucht. Das Lösungsvermögen für C wird durch die Ggw. aller dieser Komponenten herabgesetzt (der C aus der Lsg. „verdrängt“), u. zwar wirken bei gleichen Anteilen P am stärksten, Si etwas schwächer, Ni bedeutend schwächer auf den C-Geh. des fl. Fe ein. Die C-verdrängende Wrkg. der Elemente ist bei geringen Gehh. am größten, u. bleibt dann von einem bestimmten Geh. an konstant. Sie ist außerdem von der Temp. abhängig, u. zwar ist die Verdrängung bei höheren Temp. größer als bei niedrigen. Die Grenzgeh., von denen an nach oben eine Konzentrationsabhängigkeit nicht mehr besteht, liegen für Si bei rund 3%, für P bei rund 2,5%, u. für Ni bei rund 15%. Von diesen Gehh. an beträgt bei 1200° die Verdrängung durch 1 Teil P 0,29, Si 0,28, Ni 0,045 Teile C. Bei 1700° sind die entsprechenden Werte 0,42, 0,40 u. 0,045 Teile C. Für Ni-Zusätze über 15% besteht keine Temperaturabhängigkeit mehr. — Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ni u. Si ist die bewirkte Verdrängung des C aus der Lsg. nur dann gleich der Summe der Wrkgg. der einzelnen Komponenten, wenn beide Bestandteile oberhalb ihres Grenzgeh. für eine konstante C-Verdrängung vorliegen. Bei niedrigen Gehh. ist die gefundene Verschiebung geringer als die aus der Summe der beiden Anteile sich rechner. ergebende. Bezogen auf die Verdrängung bei einem bestimmten Geh. beider Legierungselemente (z. B. 2% Ni u. 1% Si) bleibt die C-verdrängende Wrkg. jedes dieser Elemente erhalten, wenn sich sein Geh. nach oben ändert, der des anderen konstant bleibt. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 139—47. Aug. Aachen, Techn. Hochschule.)

WILKE.

O. v. Keil und R. Mitsche, *Der Einfluß des Siliciums auf das System Eisen-Kohlenstoff-Phosphor*. Untereutekt. Schmelzen erstarrten stabil oder metastabil, übereutekt. prakt. nur stabil. Die ledeburit. Erstarrung u. nachfolgende Zers. bedingen die feine Graphitbildung. Durch rasche Abkühlung übereutekt. Schmelzen läßt sich der nadelige Graphit vermeiden. Bei der Unters. von Fe-C-S-P-Schmelzen werden 2 Formen des ternären bzw. quaternären Eutektikums beschrieben. Auch bei den quaternären Schmelzen sind alle rechts der verschobenen Kurven *C E* liegenden Zuss. als hochwertiges Gußeisen unbrauchbar. Für die Fe-C-P-Si-Legierungen wird fest-

gestellt, daß das Gebiet knapp links von *C' E'* auch bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit die günstigste Ausbildung des Graphits ergibt, die erfahrungsgemäß hohe mechan. Festigkeitswerte bei bester Bearbeitbarkeit bedingt. In diesem Gebiet liegen die Zuss. des hochwertigen Gußeisens, die sich auch im Kuppelofen ohne Schmelzüberhitzung herstellen lassen, ohne daß der C-Geh. zu sehr herabgesetzt werden müßte. Das Ätzverf. auf Eisenphosphid mittels neutralem Natriumpikrat wurde wesentlich vereinfacht. Die Herst. eines wirklich neutralen haltbaren Natriumpikrats geschieht einfach wie folgt: Zu einer k. gesätt. Lsg. von Pikrinsäure wird eine konz. Na_2CO_3 -Lsg. geschüttet u. das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, bis nur noch ganz wenig Mutterlauge hinterbleibt. Diese wird abgeschüttet u. das Salz entweder bei 100° getrocknet, oder einige Tage an der Luft stehen gelassen. Die Ätzung geschieht bei 100°, wobei nur das Eisenphosphid braun gefärbt wird, das Eisencarbid bleibt selbst bei stundenlangem Ätzen weiß. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 149—56. Aug. Leoben, Montanist. Hochsch.)

WILKE.

Kotaro Honda, Tsutomu Kase und Yoshiharu Matuyama, *Über die Volumenänderung von Gußeisen während des Erstarrens.* Wiederholung u. Verifizierung früherer Verss. von HONDA u. ENDO. (Chem. News 139. 153. 6/9.)

WRESCHNER.

W. Jolly, *Ergebnisse zeigen, daß die Scherprüfung zur Untersuchung von Gußeisen nicht geeignet ist.* Vielfach wird der Zugvers. in den Gießereien als nicht maßgebend erachtet u. dafür der Schervers. vorgeschlagen. Dies ist ohne Zweifel falsch, denn man kann gute u. gleichmäßige Resultate mit dem Zugvers. erhalten, wenn er sorgfältig durchgeführt wird. Nach den Verss. des Vfs. gibt die Scherprüfung keine gleichmäßigen Ergebnisse. Auch die Scherzugergebnisse verschiedener Autoren schwanken beträchtlich, was die Ungeeignetheit dieser Prüfung darthut. Die Herst. der Proben bei dieser Prüfung ergibt eine Oberfläche, die nicht einwandfrei ist. Sofern nicht gute Prüfapp. u. genau auf die richtige Größe bearbeitete Proben benutzt werden, ist es aber unmöglich, Biegebeanspruchung während der Versuchsdauer u. damit falsche Resultate zu vermeiden. Keine bestimmte Beziehung konnte zwischen der Scher- u. Querprüfung gefunden werden, aber scheinbar ist letztere als eine Standardprüfung für Gußeisen allgemein anerkannt. Der Zugvers. in Verb. mit den Quer-, Biege- u. Härteprüfungen scheint das beste Verf. zur Feststellung der Qualität u. Struktur des Gußeisens für übliche Güsse zu sein. (Foundry 57. 779—83. 15/9. Manchester, England, Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.)

WILKE.

W. J. Merten, *Die Überführung von Schrottmaterial in synthetischen Grauguß im Kupelofen.* Hoch Si-haltiger Stanzblechabfall u. anderer Fe-Stahlblechsrott kann ein sehr wertvolles Hilfsmittel sein, um Grauguß von bestimmten Eigg. zu erhalten. Es werden einige Verbesserungen in der Schmelzpraxis besprochen mit der Absicht, durch geeignete Schrottauswahl u. entsprechende Ofenführung, ohne weiteren Zusatz irgendeines Legierungsmaterials, einen Spezialgrauguß zu erhalten. So gelang es, ein Material mit 3,22% Si, 0,42% Mn, 0,062% P, 0,145% S u. 2,08% Gesamt-C zu erhalten, das perlit. Struktur hatte. Durch Erhitzen auf 860° wird die perlit. Struktur vollständig zerstört u. graphit. gemacht. (Fuels and Furnaces 7. 1367—70. Sept. East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric Mfg. Co.)

WILKE.

Charles W. Veach, *Herstellung von Stahlgüssen in der modernen Gießerei.* Mitt. I bis VIII. (Foundry 57. 458—60. 526—28. 554—56. 604—07. 648—50. 673. 708—10. 721. 739—41. 798—99. 1/8. 15/9.)

WILKE.

Prem N. Mathur, *Eine Bemerkung über die Stahlherstellung in einem basischen Konverter aus indischem Roheisen auf den Mysore Iron and Steel Works.* Ind. Roheisen, das mit Holzkohle oder hoch P-haltigem Koks reduziert worden ist, ist wegen seines hohen P-Geh. (3,50—4,25% Gesamt-C, 0,03% S u. 0,12—0,40% P) zur Stahlherst. in einem sauren Konverter ungeeignet, während zur Herrichtung des Roheisens zur bas. Konverterbehandlung der P-Geh. mindestens auf 1,25% erhöht werden muß. Dies kann nur durch Zusatz von Fe-P zum Metall oder Phosphatgestein zur Hochofenbeschickung erreicht werden, was beides für Indien sehr teuer ist. Deshalb wird eine neue Methode der Stahlherst. für Indien vorgeschlagen. Entsprechend der Konverterkapazität werden bestimmte Mengen Kupelofen- oder direktes Hochofenmetall in einer Pfanne gesammelt u. dann in den bas. Konverter gegossen, dem eine bestimmte Menge gebrannter Kalk u. Glühspan vorher zugesetzt worden war, um den sehr großen Geh. an durch die Si-Oxydation in der Charge gebildeter SiO_2 aufzuheben, u. gleichzeitig eine stark oxydierende bas. Schlacke zur P-Entfernung zu bilden. Der Wind wird dann angewendet u. das Metall wie bei der üblichen sauren Praxis verarbeitet.

Der Hauptunterschied der beiden Behandlungsarten ist der, daß für die Oxydation u. Entfernung des P kein Nachblasen notwendig ist. Das in der Charge enthaltene Si u. Mn rufen eine für Gießzwecke genügend hohe Temp. hervor. Am Schluß der Blaseperiode wird der zur gewünschten Zus. notwendige Zusatz an Wiederkohlungs- u. Desoxydationsmitteln in Form von Fe-Mn u. Fe-Si zugesetzt. Auf den *Mysore Iron & Steel Works* bewährt sich dieses Verf. jetzt. Direktes Holzkohlenhochofen-Fe mit 0,12% P oder Kupolofenmetall mit 0,14—0,15% P wird im besten Falle danach auf 0,026% im schlechtesten auf 0,066% P reduziert. Für ind. Verhältnisse ist dieses Verf. billig. (*Journ. Indian chem. Soc.* 6. 353—55. 30/6. Jamshepur, *Tata Iron and Steel Co., Ltd.*) WILKE.

Walter M. Mitchell, *Chromeisens und -Stähle weisen stark unterschiedliche Eigenschaften auf*. Vf. unterscheidet 4 Klassen, die eingehend behandelt werden: Korrosionsbeständige Stähle für Härte u. Abnutzungswiderstand; sie bedürfen der Wärmebehandlung. Weichere korrosionsbeständige Stähle für hohe physikal. Eigg., wie Zugfestigkeit u. Zähigkeit zusammen mit maschineller Bearbeitbarkeit u. Duktilität; sie sind dort von Bedeutung, wo Festigkeit u. Zähigkeit wichtiger als der Korrosionswiderstand sind. Korrosionsbeständige Fe sind Legierungen mit niedriger Festigkeit, aber höherer Duktilität u. höherer Korrosionsfestigkeit; sie werden nicht wärmebehandelt. Die Cr-Fe sind bei Wärmebeständigkeit u. mit höherem C-Geh. bei Abnutzung u. Abrasion von größter Bedeutung. (*Chem. metallurg. Engin.* 36. 532—34. Sept. Massillon [Ohio], *Central Alloy Steel Corp.*) WILKE.

W. E. Jominy, *Eine Untersuchung des Verbrennens und Überhitzens von Stahl*. Der Zweck des 2. Teils der Arbeit (1. vgl. C. 1929. II. 1970) war, weiter die Bedingungen zu untersuchen, unter denen Stahl verbrennt, u. genauer die Temp. zu ermitteln, bei denen die Verbrennung beginnt, um so die Grenztemp. für das Schmieden festzulegen. Die Unterss. wurden an einer Reihe reiner C-Stähle u. Legierungsstähle durchgeführt, u. die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt, die angibt, bei welchen Temp. die verschiedenen untersuchten Stähle verbrennen, wenn sie unmittelbar nach dem Erwärmen in einem direkt gasgefeuerten Ofen bei Anwendung überschüssigen Gases oder Luft geschmiedet wurden. Die untersuchten Stähle enthielten: 1025: 0,28% C, 0,57% Mn, 0,035% S u. 0,020% P. 1045: 0,47% C, 0,64% Mn, 0,020% S u. 0,022% P. 1090: 0,93% C, 0,30% Mn, 0,016% S, weniger als 0,05% P. 10 120: 1,19% C, 0,29% Mn, 0,014% S, weniger als 0,005% P. 2320: 0,24% C, 3,48% Ni, 0,05% Cr, 0,60% Mn, 0,031% S u. 0,020% P. 3140: 0,43% C, 1,20% Ni, 0,39% Cr, 0,54% Mn, 0,026% S u. 0,025% P. 3250: 0,52% C, 2,05% Ni, 0,83% Cr, 0,53% Mn, 0,022% S u. 0,023% P. Die größte Gefahr beim Verbrennen ist die Tatsache, daß in vielen Fällen der Stahl auf der Oberfläche ganz gut aussehen kann, während er im Innern in ganz schlechtem Zustande sein kann. Es gibt kein Mittel, um festzustellen, ob die Probe verbrannt ist mit Ausnahme des Durchschneidens des Stückes. Ein Stahlstück, das verbrannt ist, kann geschmiedet werden u. durch weiteres Schmieden bei Schweißhitze können viele Lücken zugeschweißt werden. Jedoch ist es nicht möglich, auch wenn keine Oxyde anwesend sind, alle Lücken zu schließen. Es ist die Ansicht des Vfs., daß viele ungeklärte Fehler durch die Ggw. von Lücken des verbrannten Stahles, die trotz Schmiedens gelegentlich bestehen bleiben, hervorgerufen werden. (*Trans. Amer. Soc. Steel Treating* 16. 372—92. Sept. Ann Arbor [Mich.], Univ. Michigan.) W.

L. Hacha, *Die Schienenherstellung aus Thomasstahl*. Die hauptsächlichsten Einwände, die gegen die aus Thomaseisen hergestellten Schienen erhoben werden, sind aufgezählt u. auf ihre Richtigkeit hin geprüft worden. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, *Travaux publics etc.* [8] 2. 161—66. 15/9. Société d'Ougrée-Marhay.) WILKE.

John R. Freeman jr. und Haig N. Solakian, *Die Wirkung der Benutzung auf die Dauerbeanspruchungseigenschaften von Schienenstählen*. In einem früheren Bericht (J. R. FREEMAN JR., R. L. DOWDELL u. W. J. BERRY, Bureau Standards Techn. Paper 363 [1928]) wurden Untersuchungsergebnisse über Wechselbeanspruchungseigg. des Stahles von neuen Schienen gegeben. In der vorliegenden Arbeit werden die gleichen Eigg. an denselben Stählen nach längerer Benutzung u. an 2 Stählen, die wegen eines transversalen Risses versagten, geprüft. Die Schienen wurden von der *Baltimore & Ohio Railroad* u. *Canadian Pacific Railway* nach 1½—2-jähriger Benutzung zur Wiederbest. der Eigg. aus den Betrieb genommen. Bei den Schienen der *Baltimore & Ohio Railroad* waren die Wechselbeanspruchungen der Stähle die gleichen wie vor der Benutzung. Unterss. wurden auch angestellt, um die Wrkg. eines schätzbaren Oberflächenfließens u. darauffolgenden Härtens des obersten

Teiles der Schienen auf die Dauerbeanspruchungseig. zu ermitteln. Es konnten keine Anzeichen irgendeiner Schwächung durch „Überbeanspruchung“ oder Stärkung durch „Unterbeanspruchung“ des Stahls unmittelbar unter der arbeitsgehärteten Schicht gefunden werden. Alles in allem wurde bei dieser Eisenbahn der Schienenkopf keinen größeren Ermüdungsbeanspruchungen unterworfen, als die Dauerbeanspruchungsgrenze ist. Die ähnlichen Unterss. an den Schienen der Canadian Pacific Railway ergaben nicht so einwandfrei deutlich Ergebnisse. In vielen Fällen zeigten die Proben eine sehr deutliche Streuung der Dauerbeanspruchungswerte, die auf eine Inhomogenität des Stahles zurückzuführen war, u. zwar auf eine Anzahl kleiner querlaufender Sprünge. Mkr. Unterss. zeigten, daß sie hauptsächlich transkristallin waren, in wenigen Fällen waren auch interkristalline Brüche zu sehen, die sicher schon vor Indiennahme vorhanden waren. Sofern diese Brüche nicht vorhanden waren, gab der Stahl nach dem Dienst in den meisten Fällen die gleichen Dauerbeanspruchungswerte wie vor der Benutzung. Die Belastung bei der Baltimore & Ohio Railroad betrug rund 20 Millionen t, bei der anderen etwa 12 Millionen. Bemerkenswert ist, daß nachträglich bei den neuen Schienen, die die Canadian Pacific Railway in Benutzung nahm, vor Inbetriebnahme Sprünge festgestellt wurden, so daß wegen des dortigen Versagens keine weittragenden Schlüsse gezogen werden dürfen. Nach den vielen Verss. kann man annehmen, daß die kleinen Risse als Spannungserhöher oder Keimpunkt des transversalen Sprunges wirken, so daß die Aussage von MOORE u. KOMMERS: „Die Querbrüche scheinen sich aus einigen Fehlern zu entwickeln, die anfänglich in der Schiene sind, u. die wie Keime für den Ermüdungsbruch wirken“, bestätigt wird. Unterss. über eine Erscheinung, die im Schienenstahl bei hohen Tempp. beobachtet werden kann, u. möglicherweise einen Zusammenhang mit diesen anfänglichen Fehlern hat, sind im Gange. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 205—46. Aug. Washington.)

WILKE.

Georg Mars, *Der Einfluß der Tonerde auf die Eigenschaften der Schlacken in den Stahlschmelzöfen*. Der bei der Herst. des Stahles am meisten üblichen Reihenfolge der metallurg. Aufgaben entsprechend, gliedert sich die Arbeit in die folgenden Abschnitte: die Entphosphorung, Entschwefelung u. Desoxydation des Stahles mit Al_2O_3 -reicher Schlacke. In dem 1. Abschnitt sollte auch die Möglichkeit der Entphosphorung bei gänzlicher Abwesenheit von CaO untersucht werden. Im 2. Abschnitt war die Frage zu beantworten, ob auch eine Entschwefelung allein durch Al_2O_3 zu bewirken sei. Im Zusammenhang hiermit sollte der Vers. von MC CANCE, Eisensulfid durch Al zu entschwefeln, wiederholt werden, um nachzuweisen, ob die Entschwefelung von Fe-Legierungen durch metall. Al in der Tat quantitativ vonstatten geht. In einem 4. Abschnitt: die Al_2O_3 als Baustoff für Stahlschmelzöfen, sollte die Frage beantwortet werden, mit Hilfe welcher feuerfesten Stoffe sich die gefundenen Ergebnisse im prakt. Betriebe am besten verwerten lassen dürften. Die Verss. ergeben folgendes: Die Entphosphorung des Stahles im Elektrofen mit Al_2O_3 -reichen Schlacken ist schwerer durchführbar als mit reinen Kalkschlacken, im Siemens-Martinofen ist sie prakt. überhaupt nicht durchführbar. Auch bei den Al_2O_3 -reichen Einschmelzschlacken der Elektroöfen muß der Metalloxydgeh. einen Mindestwert aufweisen, um einen guten Verteilungskoeffizienten für P zu erhalten. Dieser Mindestgeh. liegt bei etwa 25% Gesamtmetalloxydgeh. Die Entphosphorung von Fe-P mit reiner Al_2O_3 ist ganz undurchführbar, da Al-Phosphat in einer Schmelze mit Al_2O_3 u. Eisenoxyd durch metall. Fe reduziert wird, indem Eisenphosphid entsteht. — Die Entschwefelung des Stahles im Siemens-Martinofen mit Al_2O_3 -reichen Schlacken ist noch weniger durchführbar als mit Kalkschlacke. Die Entschwefelung von Fe-C-Legierungen u. von reinem Schwefeleisen ist über einem Elektrofen mit Kalk- Al_2O_3 -Gemischen ebenso wie mit reiner Al_2O_3 durchführbar. Die Entschwefelung der Fe-C-Legierungen im Elektrofen geht bei Verwendung von CaO-Silicatschlacken wahrscheinlich durch Siliciumcarbid, bei Verwendung von CaO- Al_2O_3 -Schlacken durch Aluminiumcarbid vonstatten. Das Entschwefelungsprod. ist bei Verwendung von CaO-Silicatschlacken Siliciumsulfid u. Calciumsulfid u. bei Benutzung von CaO- Al_2O_3 -Schlacken Aluminiumsulfid u. Calciumsulfid. Der Schwefelabbrand scheint im ersten Falle durch die Flüchtigkeit der Sulfide größer zu sein als im letzteren. Eine Wiederholung des Vers. von MC CANCE ergab eine vollständige Umsetzung des S bei der Mischung von geschmolzenem Schwefeleisen u. Al. — Die selbsttätige unmittelbare Desoxydation geschieht im Elektrofen durch dieselben Carbide wie die Entschwefelung, u. ist bei Verwendung der CaO- Al_2O_3 -Schlacken wirksamer als bei der Verwendung der Kalkschlacken, da die ersteren eine

größere Neigung zur Carbidbildg. zeigen als die letzten. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 103—16. Aug. Csepel bei Budapest.)

WILKE.

Edmund Richard Thews, *Das Raffinieren des Antimons*. Dies Metall ist eins der wenigen metallurg. Prodd., die im internationalen Handel nicht nach der Zus., sondern nach der Marke gekauft werden. Es wird vor allen Dingen nach dem Aussehen der Oberfläche, d. h. nach der Art der Sternbildg. („Starring“), beurteilt, wobei von vielen Kaufleuten angenommen wird, daß diese Oberflächenkrystallisation tatsächlich den Reinheitsgrad des Sb verbürgt. Richtig ist nur, daß sachgemäß gesternete Blöcke absol. frei von Krätzen u. anderen unl. Verbb. sind. Bis zu einem gewissen Prozentsatz stören die gewöhnlichen Verunreinigungen (Fe, S, Pb, As u. Cu) diese Krystallbildg. nicht merklich. Von den Verunreinigungen tritt das Pb am häufigsten auf, da die Mehrzahl der Sb-Erze Bleiverbb. enthält. Fe findet sich in Mengen von 3—5⁰/₁₀₀, wenn der unraffinierte Regulus nach dem engl. Verf. (Behandlung des geschmolzenen Sulfids mit metall. Fe) hergestellt wurde. Größere Prozentgehh. As werden zum größten Teil während der Oxydationsperiode ausgetrieben, der größte Teil des Fe wird durch Aussaigern entfernt, während der Rest des Fe u. die anderen Verunreinigungen in sachgemäß zusammengesetzte Schlacken eingeführt werden. Cu u. Fe werden unter anderem sehr vorteilhaft durch Verwendung einer aus Antimonsulfid, Soda oder Pottasche oder Glaubersalz u. Holzkohle bestehenden Schlacke entfernt. Je höher der As-Geh., desto mehr Soda wird zugesetzt, die das As in Natrium- oder Kaliumarsenat umwandeln. Am schwierigsten erweist sich von den Verunreinigungen das Pb. Das Raffinieren des Roh-Sb wird in 2 getrennten Stufen vorgenommen: Aussaigern des Fe u. Ausschlacken der restlichen Verunreinigungen. Das Aussaigern des Fe beruht darauf, daß das Fe intermetall. Verbb. Fe₃Sb₂ u. FeSb₂ bildet, die zuerst erstarren. Beide Reinigungsprozesse kann man in Flamm- oder Tiegelöfen ausführen. Der Erfolg der Krystallbildg. hängt in hohem Maße von der Geschicklichkeit der Gießer ab. Die Schlacke, die so zusammengesetzt ist, daß ihr Erstarrungspunkt wesentlich unterhalb dem des Metalles liegt, muß das Sb allseitig umgeben. Die Schlackenschicht soll an der Oberfläche 5—7 mm betragen, an den anderen Seiten 1—2 mm. Das Verhältnis des Metalles zur Schlacke beträgt 4:1 bis 6:1. Zum Schluß wird das engl. Tiegelverf. mit Fe beschrieben. (Metallbörse 19. 2049—50. 2105—6. 21/9.)

WILKE.

A. Anable, *Ein halbes Jahrhundert Cyanidbehandlung*. 3 Zeiträume sind zu unterscheiden. In den 14 Jahren von 1886—1900 liegt die Erfindung des Cyanidverf. u. seine erfolgreiche Anwendung, von 1900—1912 tritt eine Konsolidation des Verf. ein, wobei im Westen die Ganzschlammethode im Gegensatz zu Südafrika mit dem getrennten Behandeln der Sande u. Schlämme angewandt wird, u. im letzten Zeitraum tritt eine starke Wirksamkeit in der Entw. der Spezialmaschinerie für dieses Verf. ein, was eingehender beschrieben wird (Canadian Mining Journ 50. Sonder-Nr. 136—41. 190—94. Aug. DORR Co., Inc.)

WILKE.

E. S. Leaver und **J. A. Woolf**, *Die Wirkung des Kupfers und Zinks bei der Cyanidbehandlung mit Sulfid-Sture-Fällung*. Die Ggw. l. bas. Metalle in Edelmetallerzen macht gewöhnlich die Cyanidbehandlung als beste Behandlungsmethode unmöglich. Die vorliegenden Laboratoriumsverss. zeigen die Möglichkeit der Cyanidbehandlung von Au-Ag-Erzen mit weniger als 0,5⁰/₁₀₀ cyanidloslichem Cu u. die Wrkg. des Zn in der Cyanidlsg. Alle bekannten Cu-Mineralien, mit Ausnahme von Chrysocolla u. Chalcopyrit, sind unter den üblichen Verhältnissen der Cyanidbehandlung genügend l., um starke Cyanidverluste zu verursachen, wenn nicht das mit dem Cu gebundene Cyan regeneriert wird. Die Cu-Mineralien mit As u. Sb verursachen einen weiteren Cyanidverlust u. ein Faulen der Lsg., das auf die Lsg. von etwas As u. Sb zurückzuführen ist. Das Verhältnis des gebrauchten Cyanids zum gel. Cu schwankt von 1,85—2,75 für die verschiedenen Mineralien. Dieses Schwanken ist auf den Qualitätsunterschied der gebildeten komplexen Cyanidsalze u. auf die zum Lösen anderer mit den Cu-Mineralien vorkommenden Metalle zurückzuführen. Das Cu läßt sich am besten mit Na₂S in mit H₂SO₄ angesäuert Lsg. ausfällen. Der Prozentgeh. des bei diesem Verf. regenerierten Cyanids beträgt durchschnittlich 80⁰/₁₀₀. Die regenerierte Lsg. ist so akt. beim Auflösen der Edelmetalle, wie eine frische Lsg. Die benötigte Na₂S-Menge ist direkt den zu fallenden Metallen proportional. Der H₂SO₄-Verbrauch schwankt mit der Stärke der Lsg. an Gesamtcyanid u. Kalk oder freiem Alkali. Die Ggw. von Cu in Beträgen von nicht über 10 lb je t beeinträchtigt die Wirksamkeit der Lsg. als ein Au- u. Ag-Lösungsm. nicht, vorausgesetzt, daß die Lsg. ebensoviel freies Cyanid enthält, wie die in frischer Lsg. zur Erlangung maximaler Extraktion notwendige Menge. Die doppelte Na-Cu-

Cyanidlg. ist in Abwesenheit freien Cyanids nur ein schwaches Lösungsm. für die Edelmetalle. — Die Zn-Mineralien Smithsonit ($ZnCO_3$), Hydrozinkit ($3 ZnCO_3 \cdot 2 H_2O$) u. Zinkit (ZnO) sind unter den üblichen Verhältnissen so l., daß sie eine schnelle Zn-Ansammlung in der Lsg. hervorrufen, u. so deren Wirksamkeit den Edelmetallen gegenüber vermindern. Handelsüblicher Zn-Staub ist ebenfalls in der Cyanidlg. schnell l., so daß ein Überschuß über die zur Fällung der Metalle notwendigen Menge zu vermeiden ist. Wird Zn-Staub zur Cu-Fällung aus Cyanidlg. benutzt, so fault die Cyanidlg. beim Wiederbenutzen bald. Auch das doppelte Na-Zn-Cyanid ist ein schwaches Lösungsm. für Au u. Ag, aber ein Kalkzusatz macht etwas Cyanid frei, so daß die Wirksamkeit der Lsg. sich erhöht. Zur maximalen Ausbeutung der Edelmetalle muß das Zn jedoch entfernt werden, was gleichfalls wie beim Cu mit Na_2S u. H_2SO_4 geschieht. In den meisten Fällen sind die Chemikalienkosten etwas größer als der Verkaufspreis des gewonnenen Cu. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 250. 21 Seiten. Reno [Nev.], Rare and Precious Metals Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.)

WILKE.

R. Law, *Einige Charakteristika von Neu Guinea-Gold*. Vf. untersuchte verschiedene Au-Proben aus Neu-Guinea. 1. Geschmolzenes Gold in Barren, da dessen Vorgesichte nicht bekannt war, können aus den Unters. keine besonderen Schlüsse gezogen werden. 2. Ungeschmolzenes Au, das roh von Quarz u. Gangart getrennt war. Dieses Metall sieht gewöhnlich dunkel u. schmutzig aus u. hat einen Geh. von ca. 60% Au, einige Stellen scheinen feineres Au zu enthalten. Quarz, Sulfide u. Fe-Verunreinigungen sind häufig vorhanden. 3. Steine u. Kiesel, die vom W. mitgeführt wurden. Es scheint, daß das Au zusammensintert, während die Gangart fortgespült wird. Der Au-Geh. beträgt nur 53—57%, die schöne Au-Farbe ist nur oberflächlich. 4. Alluviales Au in Staub oder kleinen Klümpchen, sieht wie alluviales Au aus anderen Gegenden aus. Es ist durch Fe verfärbt u. hat Einschlüsse von Quarz, Sand u. dgl. Der Feingeh. scheint 95% zu betragen, u. der Prüfstein scheint dies zu bestätigen; wird das Au aber geschmolzen u. in Barren gegossen, so findet man nur 50—60%. Ein zweiter Strich auf dem Prüfstein mit der gleichen Stelle zeigt stets einen geringeren Geh. als der erste Strich. Die äußere schöne Au-Farbe verschwindet bei Temp. unter 700°, sie ist also nicht durch den Einfluß von Hitze entstanden. Mkr. u. chem. Unters. führen den Vf. zu einer Theorie der Entstehung solcher Au-Klümpchen. Au von 53—56% mit Ag zusammen ist in den Gesteinsadern vorhanden. Durch Wettereinflüsse u. durch mechan. Wrkgg. wird die Gangart entfernt bei gleichzeitigen Lösungsm.-Wrkgg. an der Oberfläche. Das Feingold sintert an den Oberflächen zusammen. Die Erscheinung, daß die Feinheit alluvialer Au-Klümpchen von außen nach innen abnimmt, ist bei dem Neu-Guinea-Au zum erstenmal beobachtet worden. (Chem. News 139. 193 bis 195. 27/9.)

WRESCHNER.

Yoshiharu Matuyama, *Über die Dichte von geschmolzenen Metallen und Legierungen*. (Vgl. C. 1929. II. 841.) Die D.D. von geschmolzenem Antimon u. Silber, sowie von fl. Zink-Antimon-Legierungen werden gemessen. Es ergeben sich auch im fl. Zustand intermetall. Verb. Eine Methode wird vorgeschlagen zur Unters., ob die betr. Verb. die Liquiduslinie erreicht oder sich vorher zersetzt. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 73. Aug.)

W. A. ROTH.

C. Benedicks, N. Ericsson und G. Ericson, *Bestimmung der spezifischen Volumina von Eisen, Nickel und Eisenlegierungen in geschmolzenem Zustand*. (Vgl. C. 1924. II. 1960.) Von zwei kommunizierenden U-Röhren, deren eine (k.) mit Hg gefüllt ist, während die andere zweckmäßig aus MgO das zu untersuchende Metall enthält u. auf die gewünschte Temp. über dem F. geheizt wird, werden bei verschiedenem Gasdruck über den Rohrschenkeln die Menisken abgelesen u. daraus die spezif. Voll. bestimmt. Die Versuchsapp., der Versuchsgang u. die möglichen Fehlerquellen werden eingehend besprochen. Untersucht werden: Kohlestahl aus dem Martinofen, Lancashirestahl, Roheisen aus elektr. Hochofen, Mn- u. Ni-Stahl verschiedener Zus., Ni, Cr-haltiges Fe u. andere Fe-Legierungen. Die gefundenen spezif. Voll. sind in einer ausführlichen Tabelle mit Anmerkungen über Herkunft u. Vorbehandlung der einzelnen untersuchten Proben u. in einigen graph. Darst. wiedergegeben. Der Vergleich mit früheren Messungen zeigt, daß die Methode der kommunizierenden Röhren der Senkkörpermethode in dem Temp.-Gebiet, wo beide anwendbar sind, überlegen ist u. bei hohen Temp. allein zuverlässige Resultate ergibt. — Das spezif. Vol. der Fe-C-Legierungen steigt bei konstanter Temp. mit zunehmendem C-Geh. bis 0,4% C schnell, von da bis ca. 2,5% C langsam, dann wieder rascher bis 4,2% C. Die Änderungen des

spezif. Gew. sind demnach symbat. mit der Liquidus-Kurve der Fe-C-Legierungen. Das spezif. Vol. ist hier, im Gegensatz zu dem n. Verh. fester Lsgg., größer als sich nach der Mischungsregel errechnen läßt. Letzteres gilt auch für Fe-Ni-Legierungen, am größten ist hier die Differenz bei etwa 35% Ni; derartige Legierungen, z. B. Invar, zeigen (wie W. zwischen 0 u. 4° C) negative Vol.-Ausdehnung mit der Temp. u. zwar zeigen auch mehrmals im Vakuum geschm. u. wieder erstarrte Legierungen diese Eigenschaft. Die spezif. Voll. der Legierungen von Fe mit Al, C, Cr, Mn, Ni, P, Si u. W ändern sich stark mit der Zus., im allgemeinen proportional der Konz. der Nichteisenelemente. Die Änderungen des spezif. Vol. von fl. Fe stimmen im ganzen recht gut überein mit denen, die bei festem Fe durch verschiedene gel. Bestandteile verursacht sind. (Jernkontorets Annaler 1929. 423—90.) R. K. MÜLLER.

W. E. Remmers, *Die Ursachen von napfförmig ausgehöhltem Draht*. Diese Erscheinung ist nicht auf ein einziges Material beschränkt, sondern findet sich bisweilen in allen Metallen, die zu Draht gezogen werden. Eingehende Unters. fehlen. Vf. stellte fest, daß das Verf. der Best. eines Spannungsbruches im Draht das empfindlichste zur Entdeckung dieser Eig. des Drahtes war. Andere Methoden, wie mkr. Unters. der länglichen Schnitte, radiograph. Röntgenstrahlenunters., Wegätzen der äußeren Schichten mit HNO₃, Brechen durch Biegen usw., können alle zur Feststellung von napfförmig ausgehöhltem Draht benutzt werden, aber der Spannungsbruch gibt die Bruchzeit dieser Erscheinung eher als die anderen Verff. an. Von den verschiedenen Bedingungen waren gradseitige u. gekrümmte Zieheisenkonturen, die Reduktionshöhe durch die Zieheisen, die Wrkg. eines Schmiermittels, der O₂-Geh. des Cu usw. untersucht worden. Cu-Stäbe mit 0,019, 0,042 (n.) u. 0,139% O₂ wurden benutzt. Alles in allem scheint eine Beziehung zwischen dem Zieheisenwinkel u. dem O₂-Geh. des Cu-Drahtes zu bestehen, die die Güte des Drahtes bestimmt. Diese Beziehung kann durch verschiedene Faktoren geändert werden. Leicht gekrümmte Zieheisen u. starke Reduktionsbeträge geben ein besseres Prod. als Umkehr in der Zugrichtung, mehrere Redd. usw. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 237. 10 Seiten. Chicago [Ill.], Western Electric. Co., Inc.) WILKE.

—, *Das Metallüberzugsverfahren nach der Methode Schoop*. In großen Zügen wird das bekannte Verf. u. seine Anwendung beschrieben. (Recherches et Inventions 10. 274—75. Okt.) WILKE.

Colin G. Fink, *Elektrolytisch niedergeschlagene Überzüge für widerstandsfähige Oberflächen*. Die augenblicklich herrschenden Ansichten, die Fortschritte gegen früher u. die Abscheidung einiger Elemente werden kurz skizziert. (Chem. metallurg. Engin. 36. 557—58. Sept. New York, Columbia Univ.) WILKE.

Peirce D. Schenck, *Metalle und Legierungen mit Korrosionswiderstand gegen Sulfate und Schwefelsäure*. Außer Pb kommen als Materialien in Frage: Al-Bronzen mit 7—11% Al u. 1—3% Fe für h. verd. H₂SO₄, Al-, Ni- u. Ammoniumsulfate, die Cu-Si-Mn-Legierungen für etwa die gleichen Substanzen, Hoch-Ni-Cu-Legierungen für h. verd. H₂SO₄, Ni-, Zn-, Ba- u. Al-Sulfate, wenn kein Ferri-Fe anwesend ist, Cr-Ni-Stähle für CuSO₄-Lsgg., Al-, Mg- u. Ammoniumsulfat u. h. Mercuriosulfatlg. u. Ni-Si-Stähle mit 15—35% Ni u. 5% Si für verd. H₂SO₄, Al-, Mg-, Ni-, Zn-, Ammonium- u. Nicotinsulfat. Davon sind die Stähle mit niedrigerem Ni-Geh. nicht für Ferri- oder Mercuriosulfatlgg. geeignet, wohl aber die Sorte mit 35% Ni. (Chem. metallurg. Engin. 36. 575—76. Sept. Dayton [Ohio], Duriron Co.) WILKE.

—, *Wo hochsiliciumhaltige Eisen in der chemischen Industrie verwandt werden*. Der Einfluß der Veränderung des C- u. Si-Geh. auf die Eig. wird zuerst gezeigt. Das beste Prod. hat eine Zus. von 14,25—14,50% Si, 0,75—0,85% C u. 0,30—0,60% Mn; es ist ein Kompromiß zur Erlangung der maximalen Saurefestigkeit gleichzeitig mit der höchsten Festigkeit. Diese Legierung ist prakt. allein gegen h. konz. H₂SO₄, CuSO₄-Lsg., SnCl₄ u. HNO₃ + H₂SO₄ beständig, zwar nicht gegen h. konz. HCl, wohl aber bei schwachen h. HCl-Lsgg. u. konz. k. Lsgg. Die größte Schwierigkeit in der Anwendung liegt bei App., die starken Temp.-Änderungen ausgesetzt sind. Man versucht, diesen Übelstand auf verschiedenen Wegen zu bannen, was beschrieben wird. Die Erfahrung lehrt, daß die Höhe bei runden Querschnitten nicht größer sein sollte als 1½ Durchmesser. Begrenzte Bearbeitungsmöglichkeiten bestehen bei Anwendung von Wolframcarbidwerkzeugen. (Chem. metallurg. Engin. 36. 541—42. Sept.) WILKE.

E. L. Chappell, *Gewöhnliches Eisen und Stahl kann frühzeitiges Veraltern nach sich ziehen*. Es werden 3 verschiedene Angriffsformen unterschieden: W. u. O₂, hohe

Temp. + O₂ u. chem. Angriff (organ. Materialien, Säuren, Alkalien u. Salze) u. die Art ihres Angriffs u. etwaige zu empfehlende Legierungen behandelt. (Chem. metallurg. Engin. 36. 540—41. Sept. Pittsburgh [Pa.], National Tube Co.) WILKE.

Charles L. Mantell, *Ungewöhnliche Verwendungen erhöhen die Zinnanwendungen*. Die verschiedensten Anwendungen werden besprochen, so u. a. bei Bichromaten, W., Oleum, Essig-, Salicyl-, Weinsäure, Natriumhydrosulfid, photograph. Lsgg. u. Milch. (Chem. metallurg. Engin. 36. 552. Sept. Brooklyn [N. Y.], Pratt Inst.) WIL.

E. L. Chappell, *Verzögerer als Mittel der Korrosionsverminderung*. Eine Übersicht über das bisher Erreichte mit Literaturangaben. (Chem. metallurg. Engin. 36. 539. Sept. Pittsburgh [Pa.], National Tube Co.) WILKE.

K. H. Logan, *Bodenkorrosionsuntersuchungen. 1927—1928*. Diese Arbeit ist die Fortführung einer vorläufigen früheren Mitteilung (C. 1928. II. 939). Die untersuchten Proben sind diesmal nur Fe-haltiges Röhrenmaterial u. Kabelhüllen, keine anderen Nichteisenmaterialien als Kabelhüllen, Röhrenüberzüge oder verzinkte Bleche wurden diesmal aus dem Erdboden genommen. Durch die Mitarbeit privater Organisationen sind jetzt weitere Informationen über die Eigg. der Böden u. Materialien vorhanden. Ergänzende Feldunterss. haben die Ergebnisse des Bureau's dahingehend bestätigt, daß die Eindringungsmenge der punktförmigen Stellen in Gußeisen mit dem Alter des Rohres sich vermindert. Begrenzte Unterss. der Öllinien haben angezeigt, daß ein Teil der festgestellten Korrosion das Ergebnis einor galvan. Zellen-bldg. ist, wenn die Röhren durch 2 verschiedene Bodenarten gehen. Dies hat eine Beziehung zur Verbindungsart u. der bei diesen Linien benützten Überzugsorte. Tabellen sind aufgestellt worden, die die Korrosionsergebnisse der 1924, 1926 u. 1928 aus dem Erdboden gewonnenen Proben veranschaulichen. Die Ergebnisse der beiden letzten Zeitabschnitte sind in den meisten Fällen ähnlich u. zeigen damit an, daß die Verhältnisse bei den Prüfungen einen beinahe gleichmäßigen Zustand erreicht haben. Bis jetzt liegen noch keine Ergebnisse vor, die die ersten vorläufigen Schlußfolgerungen des früheren Berichts stark verändern. Im allgemeinen ist die Korrosion mit wenigen Ausnahmen geringer geworden. Die Menge der punktförmigen Angriffe hat in den meisten Böden nachgelassen u. eine erhöhte Korrosion scheint vor allem das Ergebnis eines Ausbreitens der Korrosion zu sein, das Eindringen geht langsamer vor sich als es dem Gewichtsverlust entspricht. Kleine Unterschiede in der Zus. der verschiedenen Proben des gleichen Materials, gewöhnlich Risse, u. besonders die Unterschiede des Bodens an verschiedenen Stellen des gleichen Grabens ergeben unterschiedliche Resultate, die es unmöglich machen, die Bedeutung dieser kleinen Unterschiede in den Korrosionsbeträgen abzuschätzen, ehe mehr Proben untersucht sind. Deshalb sollen keine Schlüsse über die relativen Vorzüge der Materialien oder die Lebensdauer irgendeines Stoffes gezogen werden, bis mehr Ergebnisse vorliegen. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 275—302. Aug. Washington.) WILKE.

Robert W. Loyd und Bertch W. Moye, Metaline Falls, V. St. A., *Schaumschwimmverfahren*. Pb u. Zn enthaltende Erze werden mit NaCl u. ZnSO₄ vermahlen, zum Brei verrührt u. unter Zusatz von Xanthat u. Schaumerzeugungsmitteln flottiert. Bei dieser Behandlung geht das Pb über, Zn bleibt im Rückstand. Zu letzterem werden weitere Mengen NaCl, CuSO₄ u. Schaummittel gegeben, u. zwecks Austreibens des Zn von neuem flottiert. (A. P. 1 727 472 vom 12/12. 1927, ausg. 10/9. 1929.) KÜHLING.

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Akt.-Ges., München, *Aufschließen von Erzen, insbesondere konglomeratischen Roherzen oder deren Zwischenprodukten, durch Zertrümmerung in der Masse*, dad. gek., daß das Gut als ununterbrochener Strang durch ein Wälzdruckkaliber (z. B. Walzen) mit stetig aber nur so weit abnehmendem Durchsatzspalt hindurchgeschickt wird, daß der kleinste Durchsatzspalt immer wesentlich größer als die Korngröße ist. — Eine Anfeuchtung des Gutes, insbesondere unter Zusatz an sich bekannter Quellmittel, wirkt günstig. Das Gut staut sich über den Walzen, so daß der Druck innerhalb der M. übertragen wird. Hierdurch sollen die Zerkleinerungslinien den Stoffgebrenzungslinien entsprechen. (D. R. P. 482 748 Kl. 1a vom 16/12. 1925, ausg. 19/9. 1929.) HEINE.

Jakob Hilber, Neu-Ulm, Schwaben, *In offenem Trog drehbare Waschtrommel zum Läutern von lehmigem oder tonhaltigem Gut, wie Erzen oder Sanden*, dad. gek., daß die in bekannter Weise innen mit Vortriebsschnecke ausgestattete Trommel am Schneckenende mit 2 wechselweise abschließbaren Auslässen versehen ist, von denen der eine in den Trog u. der andere in einen mit bekannter Austragvorr. ausgestatteten

Raum der Trommel mündet, u. daß diese am anderen, dem Schneckenbeginn entsprechenden Ende mit an sich bekannten Schöpfvorr. versehen ist, durch welche beim Umlauf der Troginhalt in die Trommel zurückgeschöpft wird. — Je nach Wahl kann dann mit kontinuierlichem Austrag oder mit Rücklauf des Gutes gearbeitet werden. (D. R. P. 482 424 Kl. 1a vom 1/2. 1929, ausg. 13/9. 1929.) HEINE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schmelzflußelektrolyse*. Die Beschickung der elektr. Öfen geschieht durch Führungen, welche die Decke oder die Wände der Ofen durchsetzen u. auf eine geneigte Verteilungsplatte münden, welche die obere Elektrode umgibt. (Belg. P. 351 242 vom 11/5. 1928, ausg. 7/11. 1928. D. Prior. 18/5. 1927.) KÜHLING.

Thaddeus F. Baily, Alliance, V. St. A., *Ferrosilicium*. SiO₂ wird mittels Kohle zu Si reduziert, Abfalleisen oder Eisenoxyd für sich in Ggw. von Kohle geschmolzen u. es werden die Erzeugnisse beider Verff. in vorher bestimmten Verhältnissen vereinigt. Bei genügend gesteigerter Temp. wird überschüssige Kohle in Graphit verwandelt. (A. P. 1 727 193 vom 19/7. 1927, ausg. 3/9. 1929.) KÜHLING.

Henning Gustav Flodin, Schweden, *Ferrosilicium*. Abwechselnde Schichten von Quarz, Kohle u. ein Bindemittel bzw. Eisenerz, Kohle u. ein Bindemittel enthaltenden Briketten werden im Lichtbogenofen erhitzt. (F. P. 662 961 vom 26/10. 1928, ausg. 14/8. 1929. Schwed. Prior. 25/11. 1927.) KÜHLING.

C. Kluytmans, Brüssel, *Perlitisches Gußeisen*. Das Erzeugnis wird in Kuppelöfen, deren Windzuführungsrohre Ausmessungen besitzen, welche in passendem Verhältnis zum Ofendurchmesser stehen, aus Abfallstahl, Resten vorangehender gleichartiger Schmelzen, Ferrosilicium u. Ferromangan erschmolzen. (Belg. P. 351 110 vom 5/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) KÜHLING.

C. E. Kluytmans, Brüssel, *Schwarzbrüchiges Gußeisen*. Gemische von Abfallstahl, Resten früherer Schmelzen, Ferrosilicium u. Ferromangan werden unter Verwendung von möglichst schwefelfreier Holzkohle als Brennstoff im Kuppelofen geschmolzen. Die erhaltenen Gußstücke werden in Sand oder Erzabfall verpackt u. nach-erhitzt. (Belg. P. 351 246 vom 11/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) KÜHLING.

Midwest Metallurgical Corp., New York, übert. von: David Williams, Massillon und Marcus A. Grossmann, Canton, V. St. A., *Verhindern des Schäumens gegossenen Stahls*. Dem Stahl wird, zweckmäßig im Schmelzkessel etwas Al zugefügt, etwas CaF₂ oder eine andere F enthaltende Verb. wird in die Gußform gegeben. (A. P. 1 727 088 vom 30/1. 1928, ausg. 3/9. 1929.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: Roscoe Teats, Denver, V. St. A., *Cadmium aus bleihaltigen Rohstoffen*. Die meist neben Cd u. Pb Cu, Zn, As u. gegebenenfalls Sb enthaltenden Rohstoffe werden mit Kohle u. einem Flußmittel, wie Kalkstein, gemischt, fein gemahlen u. auf 825—850° erhitzt. Dabei verflüchtigt sich das Cd allein u. oxydiert sich außerhalb der Reduktionszone zu CdO. (A. P. 1 727 492 vom 20/3. 1926, ausg. 10/9. 1929.) KÜHLING.

J. Baschilow, *Verarbeitung von Uran-Vanadinernen aus dem Gebiete von Fergan*. Die zerkleinerten Erze werden in bekannter Weise mit technischer, d. h. H₂SO₄-haltiger HCl u. darauf mit konz. HCl behandelt. Die salz- u. schwefelsauren Auszüge werden zwecks Abscheidung der schwefelsauren Salze vereinigt. (Russ. P. 6669 vom 30/1. 1922, Auszug veröff. 31/10. 1928.) RICHTER.

T. H. Kelly, London, *Legierungen*, bestehend aus 20—40 Teilen Ni, 20—40 Teilen Cu u. 40—60 Teilen Fe. Das Fe kann zum Teil durch Cr ersetzt werden. Die Legierungen können k. bearbeitet werden. (Belg. P. 351 585 vom 23/5. 1928, ausg. 7/11. 1928. E. Prior. 31/5. 1927.) KÜHLING.

General Electric Co., Schenectady, V. St. A., übert. von: Karl Schröter, Berlin, *Werkzeuge*. Gemischen von pulverförmigen, harten, oberhalb 2000° schm. Metallcarbiden u. weicheren Metallpulvern, z. B. Co, Ni oder Fe, wird annähernd die Form der herzustellenden Werkzeuge gegeben. Die Erzeugnisse werden bei 700 bis 1000° gesintert, dann durch Feilen, Abschleifen o. dgl. ziemlich genau in die endgültige Form gebracht, bei 1300—1600° geglüht u. gegebenenfalls nachgefeilt, -geschliffen o. dgl. (A. P. 1 728 909 vom 23/7. 1926, ausg. 17/9. 1929. D. Prior. 12/12. 1925.) KÜHL.

Leopold Radó, Deutschland, *Herstellung von Metallfolien*. Man überzieht zwei Blättchen aus Papier, Pappe usw. auf einer Seite mit Hilfe eines Klebmittels mit einer Metallfolie, z. B. aus Al, nach dem Trocknen werden die beiden Folien mit den nicht mit der Metallfolie überzogenen Seiten vereinigt. Die Al-Folie wird zweckmäßig vor dem Aufkleben auf der mit dem Klebstoff zu überziehenden Seite mit einer Lsg. von

Celluloid, Nitrocellulose usw. überzogen. Nach dem Trocknen kann die Folie mit einer wasserfesten Lack-, z. B. einer Celluloidlsg. überzogen werden. (F. P. 662 660 vom 18/9. 1928, ausg. 9/8. 1929. D. Prior. 9/12. 1927.) FRANZ.

Henry Gilbert, Philadelphia, V. St. A., *Lötstab*, bestehend aus etwa 88,74% Al, 2,42% Cu, 8,06% Cd u. 0,78% Bi. Die Erzeugnisse dienen zum Verlöten von Al u. Legierungen des Al. (A. P. 1 728 052 vom 30/7. 1928, ausg. 10/9. 1929.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: James Silberstein, Wilkingsburg, V. St. A., *BLEIlegierungen*, bestehend aus 99—80% Pb u. 1—20% Th. Die Legierungen schmelzen bei Temp. oberhalb 300°; sie werden vorzugsweise als *Lötmittel* verwendet. (A. P. 1 728 772 vom 9/9. 1927, ausg. 17/9. 1929.) KÜHLING.

Electrolyse Belge Elpewe, Brüssel, *Unoxydierbare metallische Überzüge*. Die Überzüge bestehen aus Cd. Sie werden elektrolyt. aus Bädern, welche ein Salz des Cd u. ein Alkalicyanid enthalten, auf den als Kathoden geschalteten Gegenständen niedergeschlagen, die überzogen werden sollen. Die Anoden bestehen aus Cd. (Belg. P. 351 149 vom 8/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) KÜHLING.

Julius von Bosse, Deutschland, *Entgasen von Metallteilen*. Die zu entgasenden Metallteile werden im Vakuum als (beliebige) Elektroden von Wechsel- bzw. Kathoden von Gleichströmen geschaltet. Das Verf. ist besonders für aus Leichtmetallen bestehende Gegenstände von Bedeutung, welche nacheinander vernickelt u. verchromt werden. Die frisch hergestellten Nickel- bzw. Chrombeläge werden in der angegebenen Weise von H₂ befreit. (F. P. 663 049 vom 26/10. 1928, ausg. 14/8. 1929.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Louis Desvergues, *Untersuchung des Verfahrens von Wolfenstein und Boters zur Darstellung von Pikrinsäure aus Benzol*. Bei einer eingehenden Prüfung des von VIGNON (C. 1920. III. 665) nachgearbeiteten Verf. von WOLFENSTEIN u. BOTERS (D. R. P. 194 884; Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 588) auf seine industrielle Verwertbarkeit findet Vf., daß eine Ausführung im Großen wahrscheinlich ausgezeichnete Ergebnisse liefern würde. Es unterbleibt bei dieser Einw. von HNO₃ auf Bzl. in Ggw. von Hg(NO₃)₂ die Bldg. von Phenol u. die wenn auch in mäßiger Ausbeute entstehende *Pikrinsäure* ist vollkommen frei von Hg, das in den Rückstandsäuren verbleibt. Die Säuren des Rückstands können unbegrenzt weiter Verwendung finden, es ist ohne Zugabe von Hg nur nötig, mittels neuer Säuro den Titer wieder einzustellen. Außer dem im Patent von BREWSTER (A. P. 1 380 185 [1921]) angegebenen Nitraten des Mn u. Al wurden auch die Nitrate von Cu u. Zn auf ihre Brauchbarkeit an Stelle von Hg(NO₃)₂ untersucht, es wurden aber nur schlechtere Resultate erhalten. Eingehend wird eingegangen in die Verss. von BRODERS (Travaux effectués au laboratoire de recherches de la Poudrerie de Saint-Fons [Saint-Fons, 17. Febr. 1919]), durch die der Mechanismus der Bldg. der Nebenprodd. *2,4-Dinitrophenol u. Nitrobenzol* zutage tritt, wenn auch der vollständige Rk.-Verlauf noch nicht absolut geklärt ist. Die Einw. von HNO₃ (+ Hg(NO₃)₂) auf Bzl. führt erst zu *Diphenylquecksilber*, (C₆H₅)₂Hg, das von ROSE (BRODERS, l. c.) in geringer Menge isoliert wurde. Daraus bildet sich einerseits *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylquecksilber*, das trotz seiner großen Unbeständigkeit gegen W. u. HNO₃ in sehr geringer Menge isoliert werden konnte u. mit HNO₃ in *2,4-Dinitrophenol* übergeht, andererseits *Nitrosobenzol*, das sofort zu *Nitrobenzol* oxydiert bzw. in geringer Menge zu *p-Dinitrobenzol* nitriert u. oxydiert wird. (Chim. et Ind. 22. 451—61. Sept.) BEHRLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Leopold, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Triacetonpinakon neben 2,6-Dimethylheptan-2,4,6-triol*, dad. gek., daß *Triacetonalkohol* (I) unter ständiger Neutralisation des frei werdenden Alkalis mit Na-Amalgam reduziert wird. — Z. B. wird eine Lsg. von I in W. unter Einleiten von CO₂ mit Na-Amalgam reduziert, das ausgeschiedene *Pinakon* mit W. gewaschen, zur Reinigung in A. gel. u. in W. gegossen; Nadeln, wl. in W., ll. in Ä. oder Aceton, sl. in A., Eg., F. 150°, l. in konz. H₂SO₄ mit orangeroter Farbe. — Aus dem wss. Filtrat des Pinakons wird das *Triol* mit K₂CO₃ abgeschieden, Kp., 150 bis 153°, Kp.₇₆₀ 267—270°, F. 50—57°, aussalzb., l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelroter Farbe. — Die Neutralisation während der Red. läßt sich auch mit CH₃COOH durchführen. Die Red.-Prodd. entstehen in etwa gleichen Mengen. (D. R. P. 480 034 Kl. 12o vom 23/6. 1925, ausg. 29/7. 1929.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von quaternären Ammoniumverbindungen* durch Einw. von alkylierend oder aralkylierend wirkenden Mitteln auf die nach E. P. 219304 erhältlichen monoacylierten bzw. unsymm. diacylierten Diamine. — Z. B. wird *Oleyldiäthyläthylendiamin* (I) mit CH_3I behandelt, wobei unter Wärmentw. sich ein öliges Prod. der Zus. $C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot (CH_3) \cdot J$ bildet. Die analoge Verb. entsteht durch Einw. von *Dimethylsulfat* auf eine Suspension von I in W. — Durch Einw. von *Dimethylsulfat* auf *Stearyldiäthyläthylendiamin* entsteht eine seifenähnliche M. — Die Prodd. werden im Gegensatz zu den tertiären Verbb. durch Alkalien nicht aus ihren Lsgg. abgeschieden. (E. P. 294 582 vom 26/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Schwz. Prior. 26/7. 1927. Zus. zu E. P. 219304; C. 1925. II. 2569.)

ALTPETER.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung aliphatischer Säureanhydride, insbesondere von Essigsäureanhydrid* aus den entsprechenden Säuren durch therm. Zers. bei 200 bis 700°, insbesondere bei 300—700°, in Ggw. von nicht metallhaltigen anorgan. oder organ. Basen, wie NH_3 , prim., sek. oder tertiäre Amine, Tetraalkylammoniumbasen, Pyridin, Picolin, Chinolin, Piperidin, Anilin, Toluidin, Cyclohexylamin, oder von deren Salzen, insbesondere HCl , H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -Salzen, in Mengen von 1—10%. — Ein Gemisch von Essigsäuredampf u. 2—7% NH_3 wird in raschem Strom durch ein auf 550—600° erhitztes Cu- oder Quarzrohr geleitet u. dann fraktioniert kondensiert, wobei das W. in Dampfform weiter geleitet wird, während das Säureanhydrid sich kondensiert. (E. P. 317 907 vom 26/5. 1928, ausg. 19/9. 1929.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Gewinnung von Acetaldehyd und seinen Polymerisations- und Kondensationsprodukten* durch Einw. von C_2H_2 auf Lsgg. von Hg-Salzen in Mineralsäuren, organ. Säuren oder Säuremischungen, dad. gek., daß man das C_2H_2 bei einer Temp. nicht über 70° durch die Lsg. durchleitet u. die gebildeten Rk.-Prodd. durch Abdestillieren, gegebenenfalls im Vakuum oder durch Aussalzen oder durch Extrahieren isoliert. (Russ. P. 6520 vom 9/10. 1926, Auszug veröff. 29/9. 1928. D. Prior. 8/12. 1910.)

RICHTER.

Soc. an. Le Kétol, Paris, *Gewinnung von Buttersäure o. dgl.* durch Vergärung von stärkehaltigen Stoffen mittels reiner oder symbiot. Buttersäurekulturen, wobei die Entw. der Kulturen durch Regelung der Nährstoffzufuhr u. der Temp. begünstigt wird. (F. P. 662 321 vom 10/2. 1928, ausg. 6/8. 1929. Belg. P. 349 881 vom 20/3. 1928; Auszug veröff. 7/11. 1928. F. Prior. 10/2. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Soc. an. Le Kétol, Paris, *Gewinnung von Fettsäuren oder fettsauren Salzen* durch Vergärung zuckerhaltiger Stoffe bei geeigneten Temp. Nach der Gärung wird eingedampft u. kristallisiert. (F. P. 662 322 vom 10/2. 1928, ausg. 6/8. 1929. Belg. P. 349 882 vom 20/3. 1928, Auszug veröff. 7/11. 1928. F. Prior. 10/2. 1928.)

M. F. MÜ.

Giovanni Acuto, Vogogna, Ossola, Italien, *Elektrischer Dreiphasenofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff* mit einem im wesentlichen zylind. Schacht, der gleichachsig über einen Ofenherd angeordnet ist, wobei die Höhe im Schacht u. Herd etwa im Verhältnis 3:1 steht u. die Beschickungsöffnung für die Kohle sowie die Ausgangsöffnung für den CS_2 am oberen Ende des Schachtes angeordnet sind, während die um die Schachtsohle verteilten Elektroden mit ihren unteren Enden in den Herd hineinragen, 1. dad. gek., daß der Ofenherd eine derartig abgeflachte u. überwölbte Kammer bildet, daß die Bldg. von freien Räumen zwischen Beschickung einerseits u. Gewölbe andererseits vermieden ist. — 2. dad. gek., daß die Einführungsöffnungen für die Elektroden sowie die Ventilrichter für die Einbringung des S sowie eine geeignete Zahl von Schauöffnungen derart angeordnet sind, daß sie von einer gemeinsamen Arbeitsbühne aus bedient werden können. (D. R. P. 483 409 Kl. 12 i vom 22/4. 1926, ausg. 1/10. 1929.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Mono- und Dihalogenderivaten der Terephthalsäure* durch erschöpfende Halogenierung von 1,4-Dimethyl-2-halogen- bzw. -2,5-dihalogenbenzolen in der Seitenkette, worauf die Hexahalogenderiv. der entstandenen Dihalogenterephthalsäure verseift werden; durch Einw. von nitrierenden Mitteln auf Monohalogenderiv. der Terephthalsäure lassen sich diese in Mononitroverb. überführen. — Z. B. wird 1,4-Dimethyl-2-chlorbenzol unter starker Belichtung mit Cl_2 -Gas chloriert, hierauf abgekühlt, das entstandene kristallin. Prod. (Kp. über 300°) in H_2SO_4 (66° B_é) eingetragen, wobei unter heftiger Rk. bei etwa 70—80° Verseifung eintritt. Die M. wird auf Eis gegossen u. die entstandene 2-Chlorerephthalsäure (I) aus 50%ig. A. umkristallisiert; F. über 300°, F. des Dimethylesters 60°. — In gleicher Weise wird aus 1,4-Dimethyl-2,5-dichlorbenzol

über das Hexachlorid, die 2,5-Dichlorterephthalsäure erhalten, F. über 300°, F. des Dimethylesters 137—138°. — Aus Monobrom-*p*-xylol wird durch Einw. von Br₂ bei 120—150° unter starker Belichtung zunächst die Hexabromverb. (Krystalle, Kp. über 300°) dargestellt, welche durch Verseifung mit H₂SO₄ bei 120—130° die 2-Bromterephthalsäure (II) liefert, Krystalle aus A., F. über 300°. — Aus 2,5-Dibrom-1,4-dimethylbenzol entsteht in gleicher Weise 2,5-Dibromterephthalsäure. — Durch Nitrierung von I mit H₂SO₄-HNO₃ bei 65° entsteht 2-Chlor-5-nitrobenzol-1,4-dicarbon-säure, Krystalle aus 50%_{ig}. A., F. 265°. — In gleicher Weise wird aus II 2-Brom-5-nitrobenzol-1,4-dicarbon-säure erhalten, Krystalle aus HCOOH, F. 260—262°. (F. P. 663 791 vom 10/11. 1928, ausg. 26/8. 1929. D. Prior. 11/11. 1927.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung eines Thioäthers der Anthracinreihe, dad. gek., daß man auf 1-Diazoanthracinon-2-carbonsäure in H₂SO₄-Lsg. 2,5-Dichlorthiophenol einwirken läßt. Die entstandene Anthracinon-1-thio-2,5'-dichlorphenyl-2-carbonsäure ist eine gelbe, in Säure unl. Verb., deren Mg-Salz in W. l. ist. (Hierzu vgl. D. R. P. 460087; C. 1928. II. 1719.) (Schwz. P. 132 613 vom 30/1. 1928, ausg. 1/7. 1929. D. Prior. 2/2. 1927.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von 1-Aminocarbazol und dessen Derivaten durch Ersatz der OH-Gruppe in 1-Oxycarbazol (I) gegen die Aminogruppe. — Z. B. wird I einige Stdn. im Autoklav mit 10%_{ig}. NH₄H₂SO₃-Lsg. auf 150—160° erhitzt. Das entstandene 1-Aminocarbazol wird aus A. oder Bzl. umkrystallisiert, F. 196—197°. — Aus 3,6-Dibrom-1-oxycarbazol (dargestellt durch Einw. von Br auf I in Eg. oder CS₂ bei Ggw. einer Spur J u. im Sonnenlicht) wird in gleicher Weise 1-Amino-3,6-dibromcarbazol erhalten. — Der Austausch der OH-Gruppe läßt sich auch durch Erhitzen von I mit ZnCl₂ u. NH₃ (28%_{ig}.) unter Druck auf 200—210° während 36 Stdn. durchführen, ferner mittels NH₄Cl + NH₃, NaHSO₃ + NH₃. (E. P. 316 962 vom 7/5. 1928, ausg. 5/9. 1929. F. P. 654 074 vom 10/5. 1928, ausg. 2/4. 1929. D. Prior. 14/5. 1927.) ALTPETER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Ernest Harry Rodd und Herbert Holroyd Stocks, Blackley, Manchester, Herstellung von 3,7-Tetraalkyldiaminoxanthonen durch Einw. von S auf 3,7-Tetraalkyldiaminoxanthene u. Umwandlung der entstandenen Xanthione in Xanthone, z. B. durch Erwärmen mit Säuren. — Z. B. wird 3,7-Tetramethyldiaminoxanthen mit S in Xylol am Rückfluß erhitzt u. nach etwa 24 Stdn. das gebildete Xanthionderiv. abfiltriert, Krystalle aus Nitroblz., F. 308—309°. Dieses geht durch Erhitzen mit HCl bis zum Aufhören der H₂S-Entw. in das 3,7-Tetramethyldiaminoxanthon über, Krystalle aus A., F. 240—242°. — 3,7-Tetraäthyldiaminoxanthen wird mit Na₂S, S u. Xylol unter Rückfluß erhitzt (90 Stdn.), hierauf das Xylol abdest., der Rückstand mit W. gewaschen, mit 15%_{ig}. HCl bis zum Aufhören der H₂S-Abspaltung gekocht u. das entstandene Xanthionderiv. mit Alkali abgeschieden. Krystalle aus verd. A., F. 129—130°. — Die Verbh. fluorescieren in H₂SO₄ blau, in Eg. grün. (E. P. 314 826 vom 3/3. 1928, ausg. 1/8. 1929.) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, Beachtenswerte Punkte beim Färben von Halbwolle. Vf. bespricht die Vermeidung ungleicher Farbtöne beim Färben von Halbwolle, Schwierigkeiten, die beim Färben von Halbwollstoffen, die Effekte aus Acetatseide enthalten, auftreten, u. gibt Beispiele zum Färben von Dunkelmarineblau u. von Brauntönen auf Halbwolle. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 953. 29/9.) BRAUNS.

—, Das Atzdrucken und die Reservage mit Küpenfarbstoffen. Für die Reservage sind die Mn- u. Zn-Salze von großer Bedeutung. Gute Erfolge erhält man z. B. mit einer Paste, die ein l. Mn-Salz, wie MnCl₂, zusammen mit einem Oxydationsmittel, wie Natriumbichromat, enthält. Dadurch wird Mn-Bronze auf der Faser gebildet, dessen oxyd. u. mechan. Wrkkg. verhindern das Anfärben. Nach dem Färben wird der Druck mit verd. H₂SO₄ + KCN behandelt, wodurch alles Mn entfernt wird. Durch Zusatz einer Diazolsg. zu der ursprünglichen Paste u. Drucken auf naphtholisiertem Tuch können gefärbte Reservagen erhalten werden. Ein ausgezeichnete Erfolg kann durch folgende Mischung erreicht werden: 500 Verdickungsmittel, 80 oder 100 50%_{ig}. Kaolinpaste, 400 oder 200 ZnCl₂, 0 oder 200 MnCl₂ u. 20 oder 0 Leucotrope W. Für farbige Reservage werden 800 Teile obiger Mischung u. 200 Teile Diazolsg. genommen u. auf mit Naphthol präpariertem Tuch gedruckt. Im übrigen ist die Arbeit eine Zusammenstellung des gesamten Schrifttums u. der wichtigeren

Patente über diesen Gegenstand. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 246—49. Juni.) WILKE.

Herbert Brandenburger, *Die Färberei der Acetatseide*. (Kunstseide 11. 338 bis 345. Sept. — C. 1929. II. 2106.) BRAUNS.

Félix Lyon, Seine, Frankreich, *Färbeverfahren*. Zum Färben verwendet man eine Mischung des Farbstoffes mit Seife, hierbei wird der Farbebehälter u. die Hände nicht beschmutzt. (F. P. 658 954 vom 13/8. 1928, ausg. 22/6. 1929.) FRANZ.

Everhard Eertwyn Bouwman, Holland, *Färbeverfahren*. Das zu färbende oder zu imprägnierende Gewebe wird über eine Rolle in einen Farbebottich geführt, in dem ein gebogenes Blech so angeordnet ist, daß das Gewebe in Falten gelegt wird; in dem Behälter sind ferner Rührer angebracht, um die Farbflotte ständig durchzumischen; falls das Gewebe noch einer Flüssigkeitsbehandlung unterworfen werden soll, wird es über Walzen in ein zweites derartiges Gefäß geführt. (F. P. 655 661 vom 13/6. 1928, ausg. 22/4. 1929.) FRANZ.

Meyer Góralski und Lejb vel Leon Mitlin, Polen, *Erzeugung von Färbungen auf Faserstoffen*. Man erzeugt die Färbungen durch Behandeln mit erhitzten Metallplatten. (F. P. 663 894 vom 13/11. 1928, ausg. 27/8. 1929.) FRANZ.

Anton Picareff Art Studios, Inc., übert. von: Anton Picareff, New York, *Mittel zum Färben von Geweben*. Man löst einen Farbstoff in sd. W., gibt bei Verwendung eines bas. Farbstoffes eine Lsg. von Tannin, bei Verwendung eines sauren Farbstoffes Essigsäure zu. Nach dem Abkühlen gibt man als Verdickungsmittel Akaziengummi zu. Nach dem Aufbringen der Farbe auf das Gewebe, z. B. durch Malen, Schablonieren usw. wird das Gewebe gedämpft, gewaschen u. gebügelt, die Färbungen sind echt. (A. P. 1 722 392 vom 14/5. 1927, ausg. 30/7. 1929.) FRANZ.

J. R. Geigy, übert. von: Hermann Müller, Basel, Schweiz, *Farbstofflösung*. (Can. P. 260 686 vom 22/9. 1925, ausg. 11/5. 1926. — C. 1924. II. 2421 [D. R. P. 400 684].) FRANZ.

Du Pont Rayon Co., V. St. A., *Bleichen und Färben von Kunstseide*. Man setzt die Farbstoffe den Ausgangsstoffen vor dem Koagulieren zu u. zwar entweder dem Zellstoffbrei, oder der zur Herst. der Alkalicellulose dienenden Lauge oder Viscoselsg. Setzt man der Viscoselsg. geringe Mengen eines Gemisches von einem blauen u. einem violetten Farbstoff zu, so erhält man nach dem Koagulieren eine rein weiße Kunstseide. (F. P. 661 536 vom 5/10. 1928, ausg. 26/7. 1929. A. Prior. 26/11. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gefärbte plastische Massen*. Man vermischt innig plast. oder plastifizierbare wasserl. Massen mit wasserunl. organ. oder anorgan. kristallisiertem oder grob gepulvertem Farbstoff. — Z. B. mischt man 60 Teile kristallisiertes 1,4-Diaminoanthrachinon in einer WERNER-PFLEIDERERSchen Knetmaschine mit 40 Teilen Na-Salz eines Kondensationsprod. (Phenolharzes), das im 1. Beispiel des D. R. P. 449276 (C. 1927. II. 2237) beschrieben ist. Man erhält ein violettes Pulver, das sich in W. löst, ohne auch bei längerem Stehen den Farbstoff abzusetzen, u. das sich zum Bedrucken oder Färben von Cellulosacetatkunstseide eignet. (F. P. 663 175 vom 30/10. 1928, ausg. 17/8. 1929. D. Prior. 8/11. 1927.) THIEL.

Renck Klischee-Anstalt, Inh. Heinrich Renck, Hamburg, *Herstellung von Flachdruckformen*, dad. gek., daß als Bildträger eine Platte aus einem Metall benutzt wird, auf welchem durch Behandlung mit Quecksilber ein festhaftender Amalgamüberzug erzeugt werden kann. Wenn erst das Bild auf der Platte erzeugt wird, haftet die Amalgamhaut nur an den vom Bilde nicht bedeckten Stellen. Oder es wird auf die Platte ein Überzug aus nicht amalgamierendem Metall (z. B. Ni) u. hierauf das Bild aufgetragen, worauf der Überzug an den bildfreien Stellen entfernt u. an diesen Stellen eine Amalgamschicht erzeugt wird. (Schwz. P. 132 631 vom 2/4. 1928, ausg. 1/7. 1929.) GROTE.

Astra Sark und Jakob Koroloff, Rußland, *Klischeemasse für Vielfarbenruck*, bestehend aus Kreide, Ton, Talkum, Kaolin, Bleiweiß oder ähnlichen Füllstoffen, einem Bindemittel, wie Gummiarabicum, Stärkemehl, Sirup oder Seife, u. Farbstoffen. Die verschiedenfarbigen Muster, Figuren usw. werden durch Formen, Prägen, Pressen, Walzen, Ausschneiden usw. aus der M. hergestellt u. zusammengefügt, Beizmittel u. Fixative der M. zugegeben u. die zu bedruckenden Flächen mit alkoh. oder anderen Lsgg. befeuchtet. — Z. B. mischt man 15 Teile Kaolin, 18 Teile Sirup, 2 Teile Gummiarabicum u. setzt Farbstoffe zu. (F. P. 659 704 vom 7/5. 1928, ausg. 2/7. 1929.) THIEL.

Ault & Wiborg Co., New York, übert. von: **Earl H. McLeod**, Rutherford, V. St. A., *Eisenfarbstoffe*. Lsgg. von FeSO_4 werden mittels CaOCl_2 o. dgl. oxydiert, mittels Na_2CO_3 gefällt, zweckmäßig nach Entfernung des entstandenen CaSO_4 , unoxydiertes FeSO_4 zugegeben, von neuem mittels Na_2CO_3 gefällt u. getrocknet. (A. P. 1 726 851 vom 26/10. 1922, ausg. 3/9. 1929.) KÜHLING.

Ault & Wiborg Co., New York, übert. von: **Earl H. McLeod**, Rutherford, V. St. A., *Eisenfarbstoff*. Eine Lsg. von FeCl_3 wird mittels Na_2CO_3 gefällt, gel. FeSO_4 zugegeben, von neuem mit Na_2CO_3 gefällt, gefiltert u. der gewaschene Rückstand getrocknet. Je nach dem Mengenverhältnis von im Erzeugnis vorhandenem Fe_2O_3 u. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entstehen gelbe, rote, braune oder schwarze Farbstoffe. (A. P. 1 726 852 vom 26/10. 1922, ausg. 3/9. 1929.) KÜHLING.

Maryland Pigment Corp., übert. von: **Albert E. Marshall**, Baltimore, V. St. A., *Titanfarbstoff*. Ilmenit wird mit SiO_2 gemischt, das Gemisch fein gemahlen u. zwecks Verflüchtigung des Geh. an Fe mit einem chlorierenden Mittel, vorzugsweise COCl_2 , behandelt. Der Rückstand wird, z. B. durch Schmelzen mit Na_2CO_3 , aufgeschlossen, die Schmelze in W. gel., die Lsg. z. B. mit H_2SO_4 angesäuert u. gekocht. Es scheiden sich rein weiße Gemische von $\text{Si}(\text{OH})_4$ u. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ab, welche zu den Anhydriden verglüht werden. (A. P. 1 728 296 vom 1/12. 1923, ausg. 17/9. 1929.) KÜHLING.

„Sachtleben“ Akt.-Ges. für Bergbau und chemische Industrie (Erfinder: **Hermann Pützer**, Homburg, *Trocknung von Rohlithopon*. (D. R. P. 483 520 Kl. 22f vom 31/7. 1925, ausg. 3/10. 1929. — C. 1926. II. 111 [F. P. 602794].) KÜHLING.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Leopold Laska**, **Friedrich Krecke** und **Fritz Weber**, Offenbach a. M., *o-Oxyazofarbstoffe*. (A. P. 1 709 989 vom 29/9. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 5/10. 1926. — C. 1928. II. 714 [D. R. P. 461 648].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Leopold Laska** und **Fritz Weber**, Offenbach a. M., Deutschland, *o-Oxyazofarbstoffe*. (A. P. 1 706 927 vom 26/9. 1927, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 5/10. 1926. — C. 1928. II. 1269 [D. R. P. 462 212].) FRANZ.

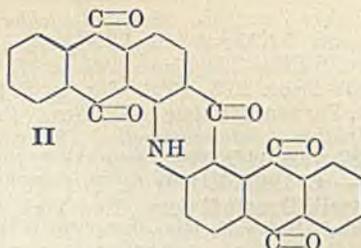
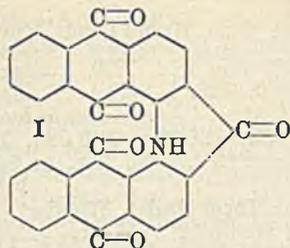
Scottish Dyes Ltd., **Ronald Sidney Barnes**, **John Edmund Guy Harris** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Darstellung von Schwefelsäureanhydridverbindungen tertiärer Basen* durch Einw. von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ auf tertiäre Basen. — Z. B. wird $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mit *Pyridin* zum Sieden erhitzt u. die Lsg. h. filtriert; beim Erkalten kristallisiert das *Pyridin-Schwefelsäureanhydrid* aus. Die Verb. kann zur Herst. von Schwefelsäureestern von Farbstoffen, z. B. *Leukothioindigo* Verwendung finden. — Z. B. wird *Leukothioindigo* in *Pyridin* mit *Pyridin-SO₃* 15 Min. auf 60° erwärmt, hierauf in verd. *NaOH* gegossen, mit Dampf das *Pyridin* abdest., der Rückstand filtriert u. umkristallisiert. — In gleicher Weise lassen sich *SO₃-Verbb.* von *Chinolin* oder anderen tertiären Basen herstellen. (Hierzu vgl. E. P. 294 507; C. 1929. I. 300.) (E. P. 317 736 vom 16/2. 1928, ausg. 19/9. 1929.) ALTPETER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Heinz Scheyer**, Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. (A. P. 1 709 956 vom 26/9. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 30/9. 1926. — C. 1929. I. 580 [F. P. 644 782].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Walter Miegg**, Vohwinkel, Deutschland, *Anthrachinonküpenfarbstoffe*. (A. P. 1 706 933 vom 22/3. 1927, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 24/3. 1926. — C. 1928. II. 1946 [E. P. 291 878].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Georg Kränzlein** und **Ralf Ebert**, Höchst a. M., *Anthrachinonküpenfarbstoffe*. (A. P. 1 709 985 vom 11/6. 1925, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 13/8. 1924. — C. 1926. I. 1049 [E. P. 238 523].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Walter Miegg** und **Adalbert Job**, Elberfeld, *Darstellung von mononitrierten Diphthaloylacridonen* durch Einw. von nitrierenden Mitteln auf Diphthaloylacridone. — Z. B. wird *3,4,5,6-Diphthaloylacridon* (dargestellt aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* u. *1-Aminoanthrachinon* durch Einw. von konz. H_2SO_4 ; vgl. D. R. P. 268219; C. 1914. I. 203; Zus. I) mit 80%/ig. HNO_3 auf 80—90° erwärmt, wobei sich die *Mononitroverb.* abscheidet; Krystalle aus Nitroblz., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Färbung. — Durch Einw. von 80%/ig. HNO_3 auf eine Lsg. von *1,2,5,6-Diphthaloylacridon* (II) in H_2SO_4 bei 5—10° oder in Nitroblz. bei 120—140° wird eine *Mononitroverb.* erhalten, die aus Nitroblz. in carminroten Nadeln kristallisiert u. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe l. ist. — Die Verb. sind



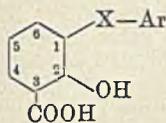
Zwischenprodd. zur Herst. von *Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 709 945 vom 23/5. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 27/5. 1926.) ALTPETER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Mordecai Mendoza**, Blackley, Manchester, *Pyrazolonderivate und -farbstoffe*. In Diarylsulfonen oder -sulfiden der nebenstehenden Formel, in der X SO oder S u. Ar einen aromat. Rest mit einer Aminogruppe bedeutet, wird letztere in bekannter Weise durch den Pyrazolonring ersetzt. Diese Pyrazolonderivv. sind wertvolle Zwischenprodd. für Azofarbstoffe, deren Nuance beim Nachchromieren nur wenig geändert wird. — Man diazotiert *2-Amino-4-sulfophenyl-2-oxy-3-carboxy-1-naphthylsulfon* (erhältlich gemäß E. P. 297855; C. 1929. I. 2242) durch Einrühren der neutralen, mit NaNO₂ versetzten wss. Lsg. in verd. HCl, gibt die gelbe Suspension langsam zu einer eiskalten Lsg. von Na₂SO₃, säuert nach 3–4 Stdn. mit HCl an u. erhitzt mehrere Stunden zum Sieden. Hierbei scheidet sich das *Hydrazinderiv.* (I) als dicke gelbe krystallin. M. ab. Wird I in sodaalkal. Lsg. mit Acetessigester mehrere Stunden unter Rühren auf 80–90° erhitzt, so wird das entsprechende *3-Methyl-5-pyrazolonderiv.* (II) gebildet, das durch Ansäuern mit starker HCl als sandfarbenes krystallin. Pulver abgeschieden wird. Durch Umsetzen von I mit Oxalessigester bei Ggw. von Na-Acetat wird das entsprechende *3-Carboxy-5-pyrazolonderiv.* (III) als hellbraunes Pulver erhalten. In gleicher Weise können aus anderen Aminodiarylsulfonen oder -sulfiden, wie *2-Amino-4-sulfo-2'-oxy-3'-carboxy-5'-methyl-(5'-chlor)-diphenylsulfon* (IV), *2-Amino-4-sulfo-2'-oxy-3'-carboxy-5'-methyl-(5'-chlor)-diphenylsulfid* (V), *2-Amino-4-sulfo-2'-oxy-3-carboxynaphthylsulfid* (VI) u. dgl. (vgl. E. PP. 297855 u. 299501. — C. 1929. I. 2242–2243) die entsprechenden Hydrazin- u. Pyrazolonderivv. gewonnen werden. — Bei der Kombination von II mit diazotierter *Sulfanilsäure* in sodaalkal. Lsg. wird ein Farbstoff erhalten, der mit Cr-Beize auf Baumwolle gedruckt, gelbe gut seifen- u. chlorechte Töne liefert, u. Wolle in gelben Tönen anfärbt, die beim Nachchromieren etwas grüner werden. Farbstoffe mit ähnlichen Bigg. werden gebildet: Aus II mit den Diazoverbb. von *Naphthionsäure* (orange), *p-Nitranilin* (gelbbraun), *1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure* (rot), aus III mit den Diazoverbb. von *Sulfanilsäure*, *Naphthionsäure*, *p-Nitranilin* (sämtlich braun) oder aus den II u. III entsprechenden Pyrazolonderivv. von IV. Die 3-Methyl- bzw. 3-Carboxy-5-pyrazolonderivv. aus V u. VI ergeben mit diazotierter *Sulfanilsäure* gelbe, mit den Diazoverbb. von *Naphthionsäure* oder *p-Aminoacetanilid* braune Farbstoffe. Werden die 3-Carboxy-5-pyrazolonderivv. aus V u. VI mit der Monoazoverb. aus 1 Mol. *Tetrazobenzidin* u. 1 Mol. *Salicylsäure* kombiniert, so entstehen Farbstoffe, die auf Baumwolle mit Cr-Beize gedruckt, braune Töne u. auf Wolle gefärbt ein klares Orange liefern, das beim Nachchromieren nur sehr wenig gebräunt wird. (E. P. 300 321 vom 19/8. 1927, ausg. 6/12. 1928. F. P. 659 744 vom 14/8. 1928, ausg. 2/7. 1929. E. Prior. 19/8. 1927.) HOPPE.

J. R. Geigy, übert. von: **Paul Länger**, Basel, Schweiz, *Alkylisrosindulinsulfonsäure*. (A. P. 1 703 772 vom 16/12. 1927, ausg. 26/2. 1929. D. Prior. 27/12. 1926. — C. 1928. I. 2010 [E. P. 282 803].) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: **Alfred Rheiner**, Basel, Schweiz, *Stilbenazofarbstoffe*. (A. P. 1 708 897 vom 13/12. 1926, ausg. 9/4. 1929. D. Prior. 19/12. 1925. — C. 1927. I. 2366 [E. P. 263 192].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen der 2-Thionaphthen-2-indolreihe*. Man kondensiert Isatin- α -derivv., die in 7-Stellung eine Alkylgruppe, in 6-Stellung ein Halogenatom oder eine zweite Alkylgruppe u. in 5-Stellung ein Halogenatom enthalten, mit einem Oxythionaphthen, das in 5-Stellung ein Halogenatom u. in 7-Stellung H, Halogen oder Alkyl enthält. Man kondensiert



5-Brom-6-chlor-7-methyl- oder 5,6-Dichlor-7-methyl- oder 5-Chlor-6,7-dimethylisatin- α -chlorid mit 5-Chlor-7-methyl-3-oxythionaphthen oder 5-Brom-6-chlor-7-methylisatin- α -chlorid u. 5-Chlor-3-oxythionaphthen. (E. P. 812 347 vom 18/4. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 26/5. 1928. Zus. zu E. P. 297 376; C. 1929. I. 3473.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Violette Küpenfarbstoffe der 2-Thionaphthen-2-indolindigoreihe.* (Schwz. P. 130 083, 130 084, 130 085, 130 086 u. 130 087 vom 14/2. 1927, ausg. 16/1. 1929. D. Prior. 19/2. 1926. Zus. zu Schwz. P. 127 268. — C. 1928. I. 1721 [A. P. 1 655 697].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Josef Haller, Wiesdorf b. Köln, Deutschland, *Indigoide Farbstoffe.* (A. P. 1 709 977 vom 9/12. 1926, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 7/1. 1926. — C. 1928. II. 397 [E. P. 286 359].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Bertram Mayer, Basel, und Jakob Würigler, Neuwelt b. Basel, Schweiz, *Indigoide Farbstoffe.* (A. P. 1 707 918 vom 6/3. 1926, ausg. 2/4. 1929. Schwz. Prior. 18/3. 1925. — C. 1927. II. 340 [F. P. 31 422].) FRANZ.

Felix Claireaux, Paris, *Verfahren zum Überziehen von Gegenständen mit einer Deckschicht*, dad. gek., daß die Gegenstände wiederholt in ein Bad getaucht werden, welches aus in dest. W. aufgel. Gelatine, Terpentinöl u. Glycerin besteht, daß sie nachher der Einw. von Formaldehyd ausgesetzt u. schließlich in ein Vaselinebad von 80° getaucht werden. — Das Verf. eignet sich zum Überziehen von Gegenständen aus Holz, Pappe, Metall u. zur Herst. von Nachahmungen von Marmor, Emaille u. dgl. (D. R. P. 482 482 Kl. 75c vom 16/11. 1926, ausg. 13/9. 1929. F. Prior. 15/9. 1926.) ENGEROFF.

Erich Frenkel, Deutschland, *Verfahren zum schnellen Aufbringen mehrerer Überzüge hintereinander auf Gegenstände aller Art.* Man trägt zunächst einen grundierenden Überzug auf, dessen bindender Stoff aus mit Schwefelchlorid vorbehandeltem fettem Öl besteht. Alsdann trägt man, noch bevor der Grundanstrich trocken geworden ist, den zweiten u. erforderlichenfalls den dritten Anstrich auf, ebenfalls bevor der zweite Anstrich trocken geworden ist. Der Trocknungsvorgang erfolgt von innen heraus durch die ganze M. Man kann auf diese Weise binnen einem Tage einen dreifachen Anstrich aufbringen. Der Deckanstrich kann mit beliebigen Lacken ausgeführt werden, z. B. auch mit Nitrocelluloselack. (Aust. P. 12 787/1928 vom 13/4. 1928, ausg. 9/4. 1929. D. Prior. 14/4. 1927.) ENGEROFF.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

A. van Rossem, *Kolloidtechnische Sammelreferate.* XII. *Kolloidchemie und Kautschukindustrie.* I. (XI. vgl. C. 1929. II. 1515.) Die kolloidchem. Literatur von 1924 bis 1929 wird referiert. — I. Latex als kolloidchem. System. II. Koagulation. III. Direkte Anwendung von Latex in der Kautschukindustrie. (Kolloid-Ztschr. 48. 283—93. Juli.) R. SCHMIED.

H. L. Curtis, A. T. Mac Pherson und A. H. Scott, *Der Einfluß von Temperatur, Druck und Frequenz auf die elektrischen Eigenschaften von Kautschuk.* Messung der elektr. Eigg. (D.E., „power factor“, u. Widerstand) von Kautschuk in Abhängigkeit von S-Geh., Temp., Druck u. für die beiden erstgenannten Größen von der Meßfrequenz. Die Ergebnisse werden verständlich, wenn man auf die elektr. Momente u. die Rotationsbeweglichkeit der Moll. bzw. Mol.-Gruppen zurückgeht. Die elektr. Momente sind abhängig von der chem. Zus., während die Rotationsbeweglichkeit von Druck u. Temp. bestimmt wird. (Physical Rev. [2] 33. 1080. Juni. Bureau of Standards.) LESZ.

P. Stamberger und C. M. Blow, *Quellung von Kautschuk.* Es wird der Dampfdruck von Lösungsm. (CS₂, Chlf., Bzl.) u. der Quellungsdruck gemessen. — Kautschuk verschiedenen Ursprungs, sowie verschiedener mechan. Vorbehandlung ruft die gleiche Dampfdruckerniedrigung hervor. In höheren Kautschukkonz. ist die Dampfdruckerniedrigung nicht mehr der Konz. proportional. — Mechan. nicht vorbehandelter Kautschuk weist einen ganz anderen Quellungsdruck auf als mechan. vorbehandelter. (Nature 124. 13. 6/7. London, Univ. Coll.) R. SCHMIED.

M. Kröger und Wan-Nien-Yao, *Das Spannen und Entspannen von Kautschuklamellen, über die kritische Gleittemperatur und ihre Verschiebung durch Zusätze.* Das unbehinderte Aufblasen von Kautschukmembranen zu angenäherten Kugelkalotten ist eine hauptsächlich durch Gleiten verursachte Deformation. Die Energieaufnahme bei unbehindertem Aufblasen ist die gleiche wie bei Längsdehnung (5 mkg/qcm). Die Ursache des Gleitens, molekulare Prozesse, sind also bei beiderlei Beanspruchung

dieselben. — Es konnte eine krit. Gleittemp. festgestellt werden, die durch Zusätze erhöht werden kann. (Ztschr. Elektrochem. 35. 358—62. Juni. Leipzig, Univ., Phys.-Chem. Inst.) R. SCHMIED.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die wasserlöslichen anorgan. Salze der Dithiocarbaminsäuren. Besonders geeignet sind die Erdalkali- u. Mg-Salze. Man löst das Mg-Salz der *Dibenzyl-dithiocarbaminsäure* oder das Ca-Salz der *Athylphenyl-dithiocarbaminsäure* oder das Ba-Salz der *Athylhexahydrophenyl-dithiocarbaminsäure* in W. u. vulkanisiert in diesem Kautschukgegenstände in einer halben Stunde. (F. P. 658 757 vom 5/5. 1928, ausg. 19/6. 1929. D. Prior. 6/5. 1927.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: A. M. Clifford, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Zum Verbessern der Alterungszeit, von Kautschuk verwendet man *Arylidonaphthochinone*, die man durch Einw. von Anilin auf 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure erhalten kann, wie *2-Oxy-1,4-anilidonaphthochinon*. (E. P. 313 486 vom 19/4. 1929, Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 12/6. 1928.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd. London, und **William Johnson Smith Naunton**, Manchester, *Vulkanisieren von Ölen*. Man vulkanisiert in einer nicht lösenden Fl. suspendierte Fette u. Öle mit einem Geh. an ungesätt. Ölen bei Temp. über 100°. Man kann dem Emulgierungsmittel oder dem Schwefelungsmittel Schutzkolloide, Alkali, organ. Beschleuniger u. einen Aktivator, wie ZnO, zusetzen. Man emulsiert z. B. *Leinol* mit der gleichen Menge W., das Casein u. NH₄-Oleat mit einem Überschuß an NH₃ enthält, u. gibt hierzu eine Mischung von kolloidalem Schwefel, dem Reaktionsprod. aus Anilin u. Heptaldehyd u. kolloidalem ZnO. Man vulkanisiert das Gemisch durch Erhitzen im Autoklaven auf 160—170°. Die erhaltene kolloidale Lsg. des vulkanisierten Öls kann mit *Kautschukmilch* vermischt oder getrocknet werden. (E. P. 313 252 vom 5/4. 1928, ausg. 4/7. 1929.) FRANZ.

H. Beckmann, Zehlendorf b. Berlin, *Adsorptions-, Filter- und Schmiermittel*. Man verwendet hierzu den nach E. P. 240430 darstellbaren porösen *Kautschuk* in pulverisierter oder granulierter Form. (E. P. 313 052 vom 4/6. 1929, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 5/6. 1928.) FRANZ.

Eduard Salomon Ali-Cohen, Holland, *Herstellung von Guttapercha ähnlichen Stoffen aus Kautschukmilch*. Man vermischt eine Emulsion von Harzen oder Wachsen in einer Seifenlsg. mit Kautschukmilch u. koaguliert diese Mischung mit Al₂(SO₄)₃ oder Alaun. Die Prodd. sind nicht hygroskop. u. können als elektr. Isoliermittel verwendet werden. Zu einer sd. Lsg. von Seife gibt man unter Rühren NaOH, Kolophonium, Schellack u. Bienenwachs, koaguliert mit einer Lsg. von Alaun, wäscht mit w. W., preßt das Prod. zwischen geheizten Walzen ab, walzt zu Fellen aus u. trocknet. (F. P. 661 178 vom 28/9. 1928, ausg. 22/7. 1929.) FRANZ.

Anode Rubber Co. (England) Ltd., *Herstellung von durchsichtigen vulkanisierten Kautschukgegenständen*. Man verwendet Mischungen von Kautschukmilch, Schwefel u. einem Zn-haltigen Ultrabeschleuniger, die Kautschukmilch kann vorher durch Dialyse, Schleudern usw. konzentriert werden. Zur Herst. von Kautschukgegenständen nach dem Tauchverf. verwendet man eine Mischung von Kautschukmilch, Schwefel, Zn-Diäthyl-dithiocarbamat, Ölsäure, Casein u. KOH, nach dem Tauchen wird getrocknet u. 35 Min. in sd. W. vulkanisiert. Bei wiederholtem Tauchen taucht man den Nd. in eine Lsg. von CaCl₂ oder NH₄-Acetat. (F. P. 661 497 vom 4/10. 1928, ausg. 25/7. 1929. E. Prior. 5/10. 1927.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

—, *Die Entwicklung des Aceton-Butylalkohol-Prozesses*. Es wird die Entstehung der Fabrikation von Aceton u. Butylalkohol durch Fermentationsprozeß u. die weitere Entw. der Industrie in der neuesten Zeit geschildert. (Chem. Trade Journ. 85. 238 bis 240. 13/9.) JUNG.

J. H. Irish und **M. A. Joslyn**, *Die Lebensfähigkeit der Hefe. Die Wirkung der Aufbewahrung in gefrorenem Traubensaft*. Nach 18-wöchiger Aufbewahrung war noch keine Schädigung festzustellen. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 8. Nr. 12. 11. Aug.) KOLBACH.

Franz von Koch, *Behandlung des Hopfens nach der Trocknung*. VI. bespricht die Technik der Hopfentrocknung mittels der Feuerungsdarre. Auch be

richtig aufbereiteter Ware kann Erwärmung eintreten, da ja die Mikroorganismen beim Trocknen nicht abgetötet werden. Das wird erst durch das Schwefeln erreicht. Vf. setzt sich dafür ein, daß der Ansicht entgegengetreten wird, die Hopfenbauern trocken u. pflegen die Ware nicht richtig. Wenn der Handel den Hopfen auf die Schwefeldarre gibt, so bezweckt man damit nicht die Nachtrocknung des angeblich von den Produzenten mangelhaft getrockneten Hopfens, sondern die Abtötung aller Keime, die Konservierung. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 69. 1257. 18/9. Rohrbach, Hallertau.)

LUCKOW.

E. Lühder und **B. Lampe**, *Verarbeitung von Kartoffelflocken auf Spiritus*. Vf. stellten Verss. an, um ein möglichst einfaches Verf. auszuarbeiten, das in jeder Brennerei ohne Erhöhung der Betriebskosten eingeführt werden kann. Die Verarbeitung der Flocken geschah nach zwei Verff., einmal: Aufkochen der Flocken auf 77—79°, nachherige Verzuckerung, ferner: Direkte Verzuckerung der Flocken ohne vorheriges Aufkochen (mit der Variation: Verringerung der Malzgabe um 50%). Die Methode der direkten Verzuckerung erwies sich als vorteilhafter; es wird hierbei nicht nur Zeit gespart, sondern auch Dampf, Kohlen u. andere Betriebsmittel. Vf. geben für alle Vorgänge genaue Angaben der Zeitdauer, ebenso für die einzelnen Verff. die Alkoholausbeuten aus 100 kg Flocken. (Ztschr. Spiritusind. 52. 281—82. 12/9. Brennerei-Ztg. 46. 192—93. 9/10. Laboratorium des Vereins Deutscher Kartoffeltrockner.)

Curt Luckow, *Die moderne Geschmacksanalyse zur Beurteilung von Spirituosen*. Der Hauptwert bei der Begutachtung von Spirituosen ist nicht mehr auf die chem. Analyse, sondern auf die eingehende degustative Prüfung vermittelt der fraktionierten Dest. an Birektifikaten zu legen. Diese Methode der Unters. liefert aber nur dann einwandfreie Ergebnisse, wenn sie von einem Sachverständigen u. wirklichen Kenner der betreffenden Geschmacksstoffe vorgenommen wird, wozu infolge der Schwierigkeit der Materie eine sehr lange Übung notwendig ist. Vf. erläutert eingehend Wesen u. Art der Birektifikatormethode unter Beifügung einer Abbildung u. bespricht die in den einzelnen Anteilen der Dest. auftretenden Geschmacksnuancen. Während in der Originalware die Aromastoffe sich überdecken u. demzufolge Fälschungen bei direktem Verkosten meist nicht erkannt werden, treten bei der neuen Methode die Stoffe geschmacklich hintereinander auf u. können so identifiziert werden. Vf. weist unter Beifügung einer Abbildung auf das Kostglas „A. T. L.“ hin, das ebenso wie der Birektifikator in der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin, hergestellt wird, in dem das Verkosten der Destillatanteile besonders gut vorgenommen werden kann. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 620—21. 21/9. Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.)

LUCKOW.

E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, übertr. von: **Frank A. Mc Dermott**, Claymont, Delaware, U. S. A., *Herstellung von Glycerin durch Gärung*. Eine Maische, die eine Lsg. von gärungsfähigem Zucker enthält, wird durch Hefe der Glyceringärung unterworfen, indem von Zeit zu Zeit der Maische ein die Bldg. von Glycerin fördernder Stoff, z. B. eine sodaalkal. Lsg. von Melasse, während der Gärung zugesetzt wird. Die Gärung kann durch eine besondere Art von Bakterien (vgl. A. P. 1551997; C. 1926. I. 256) oder durch andere, wie *Saccharomyces ellipsoideus*, hervorgerufen werden. (A. P. 1725363 vom 7/11. 1922, ausg. 20/8. 1929. E. P. 316567 vom 27/4. 1928, ausg. 29/8. 1929.)

ULLRICH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

F. Marsh und **J. Henderson**, *Vorkommen von Tetanusbazillen in Büchsenerböen*. Die nähere Unters. bombierter Büchsen, deren Inhalt durch Stiele u. Blätter verunreinigt war u. fauligen Geruch besaß, ergab u. a. die Ggw. von Tetanusbazillen, die auch in Reinkultur erhalten u. durch Tierverss. (Ratten) identifiziert wurden. (Analyst 54. 536—37. Sept. Persian Gulf, Anglo-Persian Oil Co., Ltd.)

Hilda Black Kifer und **Hazel E. Munsell**, *Der Vitamingehalt in Honig und Honigwaben*. In drei Proben verschiedener Herkunft konnten keine Vitamine festgestellt werden. (Journ. agricult. Res. 39. 355—66. 1/9. U. St. Dep. of Agric.)

Curt Luckow, *Über das Verharzen von Zitronenmost*. Bei längerem Lagern von Säften, die mit Schalenaroma hergestellt sind, tritt eine Verharzung des Zitronenöls ein, die wieder zu beseitigen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht möglich ist. Die Säfte werden daher zweckmäßig erst kurz vor dem Verkauf oder aber

ohne Schalenaroma hergestellt, das dann später zugesetzt wird. Vf. berichtet von Verss., die gezeigt haben, daß weder durch Kälte noch durch Luftabschluß oder Dunkelheit die Verharzung aufgehalten werden kann, Maßnahmen, die oftmals fälschlicherweise zwecks Haltbarmachung der Ware empfohlen werden. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 50. 644. 1/10. Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.) LUCKOW.

V. R. Kokatnur, *Die Haltbarmachung von Citrusfruchtsäften hat manche neue Verbesserungen erfahren*. Vf. hebt die Vorteile seines neuen Verf. (A. P. 1715932; C. 1929. II. 1359) hervor, nach dem der Saft unter Zusatz von Schalenauszug 3 Std. bei 100—108° F. gehalten wird. Für 100 Orangen benötigt man den Gesamtausgang von 10 Schalen. Die Vitamine A, B u. C bleiben erhalten. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 9. No. 1. 16—17. 22/9. Bombay.) GROSSFELD.

O. Mezger und **J. Umbrecht**, *Die menschliche Bang-Bazilleninfektion und der Rohmilchgenuß*. Hinweis auf die Übertragungsmöglichkeit u. vorgekommene Übertragungen der Krankheit durch Rohmilchgenuß. Kurze Beschreibung der Krankheitserscheinungen. Bestes Schutzmittel ist Dauerpasteurisierung der Milch. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 69. 620—21. 27/9. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) GROSSF.

G. T. Pyne, *Die Wirkung von Viscogen (Calciumaccharat) auf Milch und Rahm*. Der Zusatz von Ca-Saccharat bewirkt zunächst Bldg. von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ unter Mitreibung beträchtlicher Mengen von Cascin; in dieser Mitfällung des Caseins liegt wahrscheinlich der einzige Grund des Einflusses auf die Viscosität. Cascin allein wird von Viscogen nicht direkt gefällt, aber die Viscosität seiner Lsg. durch die Erhöhung der Alkalität durch das Reagens etwas erhöht. Doch ist dieser Einfluß auf die Viscosität von Milch u. Rahm nur gering. (Journ. agricult. Science 19. 463—71. Juli. College, Cork, Univ.) GROSSFELD.

E. Truninger, *Allgemeine Beobachtungen und Untersuchungen über Wesen, Ursache und Verlauf der Selbsterhitzung und Selbstentzündung von Dürrfutter*. Die bisherigen Erkenntnisse u. Erfahrungen über die Entstehung u. den Verlauf der Selbsterhitzung u. Selbstentzündung von Dürrfutter werden geschildert. Bisher hat noch keine Theorie der exakten Nachprüfung standgehalten. Als Vorbeugungsmittel kommt nur die ständige Temperaturüberwachung in Frage neben Einbau von Luftschächten oder anderen geeigneten Vorrichtungen zur Begünstigung der Luftzirkulation. Die n. Gärung verläuft bei einer Höchsttemp. bis ca. 55°, zwischen 55 u. 65° setzt bei leichter Übergärung die Braunheubldg. ein, zwischen 65 u. 85° ist starke Übergärung mit größeren Nährstoffverlusten u. entsprechender Verminderung der Verdaulichkeit des Futters, bei 85—95° beginnende Verkohlung u. vollständige Entwertung des Futters, über 95° Brandgefahr. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 43. 278—62. Liebefeld-Bern.) GRI.

E. Crasemann, *Fütterungsversuche mit normal vergorenem und übergorenem Dürrfutter*. A. *Verdaulichkeitsversuche*. (Vgl. vorst. Ref.) Die prakt. Verss. ergaben, daß schon durch mittelstarke Übergärung die Verdaulichkeit der im Dürrfutter enthaltenen Nährstoffe stark herabgesetzt wird. Vor allem leiden die Proteine, außerdem treten bedeutende Verluste an Nährstoffen u. Stärkewerten ein. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 43. 363—68. Zürich.) GRIMME.

J. Landis, *Fütterungsversuche mit normal vergorenem und übergorenem Dürrfutter*. B. *Praktische Milchfütterungsversuche*. (Vgl. die vorst. Ref.) Die chem. Unters. von übergorenem Rauhfutter ergab stets Rückgang der Verdaulichkeit der Proteine, steigend mit dem Grade der Überhitzung. Verdaulichkeitsverss. am Hammel bestätigten jeweils den chem. Befund. In der prakt. Milchviehfütterung kann man diese Ausfälle durch Beigabe von proteinreichen Kraftfuttern ausgleichen. Auch die N-freien Extraktstoffe u. die Rohfaser werden merkbar in der Verdaulichkeit beeinflußt. Überhitztes Rauhfutter enthält allerlei Abbauprodukt., welche unter Umständen zu Verdauungsstörungen führen können. Hier kommen vor allem organ. Säuren (Ameisensäure) in Frage. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 43. 368—97. Liebefeld-Bern.) GRI.

G. Ruschmann, *Untersuchungen und Erörterungen über die Bedeutung des Sickersaftes bei der Sauerfutterbereitung*. I. Mitt. *Frischer Sickersaft*. Der bei der Einsäuerung von Mais entstehende Sickersaft unterliegt bereits während der Füllung des Silos bei vollem Luftzutritt einer schnellen u. starken Milchsäuregärung. Der frische Sickersaft ist dunkelbraun gefärbt mit einem grünlichen Stich, Geruch leicht arom., etwas süß-säuerlich, honigartig. Er enthält 8,75% pflanzliche Extraktstoffe, D. 1,033, FEHLINGSche Lsg. stark reduzierend, Proteingeh. 1,731%. Die gel. Bestandteile bestanden zu 80,2% aus N-freien Extraktstoffen u. zu 19,8% aus Roheiweiß. $\text{pH} = 4,2$. Durch Kulturverss. ließen sich an Keimen ca. 85% Milchsäurebakterien, 13% Spieß-

hefen u. 2^o/_o Schimmelpilze feststellen. Alle Maßnahmen, welche die Bldg. des Sicker-saftes begünstigen, sind von hoher Bedeutung für den guten Verlauf der Silago. (Land-wirtschl. Jahrbch. 69. 311—25. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GRIMME.

A. Beythien, *Die neuen Leitsätze für die Beurteilung von Konfitüren (Jams), Marmeladen und Gelees*. Erläuterung der Leitsätze. (Konserven-Ind. 16. 505—07. 521—23. 5/9. Dresden.) GROSSFELD.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Halbarmachen von Kohlenhydraten in Rübenknollen, -schnitzeln u. dgl.* Das Prod. wird in zerkleinertem Zustand mit narkot. wirksamen Mitteln, z. B. *Chloroform*, in Gas- oder Dampfform behandelt. (E. P. 266 695 vom 9/2. 1927, ausg. 27/4. 1927. D. Prior. 26/2. 1926.) SCHÜTZ.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Halbarmachen von Rübenknollen, -schnitzeln u. dgl.* Kohlehydrathaltige Rübenköpfe werden mit einem narkot. wirkenden Mittel vermischt. Das Mittel wird in verdampftem Zustand benutzt. (E. P. 308 820 vom 27/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 29/3. 1928. Zus. zu E. P. 266 695; s. vorst. Ref.) SCHÜTZ.

Bruno Zimmermann, Danzig und **Leo J. König**, Warschau, *Protein-Vitamin-gemisch für Backwaren*. Dem Mehl werden pflanzliche Proteine (bis zu 25^o/_o), die mit 2^o/_o Vitamin vermischt wurden, zugesetzt. (Poln. P. 9465 vom 15/10. 1927, ausg. 4/1. 1929. Prior. 21/9. 1927.) SCHÖNFELD.

Emil Isliker, Dübendorf, Schweiz, *Apparat zum Sterilisieren von Fruchtsäften*. Der Apparat ist mit einem in den Heizraum eingebauten Wasserschiff u. einem in das-selbe eintauchenden, den Fruchtsaft zwecks Erhitzens aufnehmenden Heizgefäß ver-sehen, wobei das letztere zwei senkrechte, ineinander angeordnete Zylindermäntel be-sitzt, die einen im Querschnitt kreisförmigen Hohlraum zum Durchleiten des Frucht-saftes frei lassen. (Schwz. P. 133 460 vom 26/7. 1928, ausg. 16/8. 1929.) SCHÜTZ.

Bernhard Hug, Thalwil, Schweiz, *Apparat zur Sterilisation von Fruchtsäften*. Der Apparat enthält mindestens zwei in einer als Gefäßabschlußpfropfen ausgebildeten Führung gelagerte isolierte Leitungsarme, die an dem einen Ende mit einem Anschluß-kontakt, am anderen Ende mit je einer Elektrode versehen sind, zum Zweck, die Elek-troden in den Fruchtsaft zwecks elektr. Erhitzung einzutauchen, wobei Mittel zur Temp.-Kontrolle angebracht sind. (Schwz. P. 133 461 vom 28/11. 1928, ausg. 16/8. 1929.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

—, **Walter Herbig**. Von H. H. FRANCK und H. STADLINGER unterzeichneter Nach-ruf der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- u. Fettforschung mit besonderer Berück-sichtigung der Arbeiten des bekannten Textilforschers auf dem Fettgebiet. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 261—63. 29/8. Berlin.) RIETZ.

Kyosuke Nishizawa, *Studien über Twitchellsche Fettspalter*. I. Mitt. Um den Fettspaltungsmechanismus eingehender kennen zu lernen, wurde die *Emulgierfähigkeit* von *Idrapid*-, *Pfeifring*- u. *Kontaktspalter* auf das System Olivenöl-W. unter ver-schiedenen Bedingungen u. mit verschiedenen Zusätzen untersucht. Die Emulgierkraft wurde durch Best. der Tropfenzahl in der modifizierten Donnanpipette im Thermostaten ermittelt. Die Ergebnisse der Vers., die in Tabellen u. Diagrammen niedergelegt sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Emulgierfähigkeit wächst mit der Konz. des Spalters; sie wächst durch Zusatz von Säuren, u. zwar um so mehr, je stärker die Säure ist; bei Elektrolytzusätzen läuft die Emulgierkraft durch ein von der Natur des Spalters abhängiges Maximum u. wird dann infolge Aussalzung des Spalters geringer. Am säureempfindlichsten ist der Kontaktspalter. Das Na-Salz der Spalter erhöht deren Wrkg. etwas, ebenso (entgegen PETROFFS Befund) Zusatz von Glycerin. Stark erhöhend auf die Emulgierkraft wirkt freie Fettsäure im Rohöl. Bei 70^o/_o freier Säure erreicht deren Wrkg. ein Optimum. (Chem. Um-schau Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 277—84. 11/9. Sendai, Kaiserl. Univ.) H. HELL.

M. Auerbach, *Über eine eigenartige Verfälschung von Palmöl*. Um den Geh. an freien Fettsäuren herabzudrücken, rühren die Neger in Lagos 1—2^o/_o Holzasche in das Rohöl ein. Vf. empfiehlt daher stets Prüfung auf Seifen u. Best. der freien Fettsäuren nach Vorbehandlung des Fettes mit Mineralsäure. (Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 36. 268. 29/8. Hamburg 8, Fachlab. d. Fettind. Dr. L. ALLEN.) RIETZ.

Henri Dackweiler, *Der Erstarrungspunkt fetter Öle*. Ricinusöl hatte über Nacht eine Temp. von -20° erreicht. Bei 0° blieb es noch mehrere Stdn. fest. Verss. zeigen, daß der E. des Ricinusöles bei -27° bis -29° liegt, während meist -10° bis -18° angegeben wird. Die Best. geschah mittels des belg. App., der dem der A. S. T. M. sehr ähnlich ist, in einem Bad aus Kohlensäureschnee. Bedingung: $3-4^{\circ}$ Temp.-Erniedrigung pro Minute, Differenz zwischen Öl- u. Badtemp. nicht über 6° . Das wieder erwärmte Öl war in einigen Fällen noch bei $+10^{\circ}$ trübe. (Journ. Pharmac. Belg. 11. 629—30. 15/9. Chem. Lab. d. Heeres.)
H. HELLER.

John E. Rutzler jr., *Eine Probe auf Neutralöl in Seife oder Fettsäuren*. Die Vorschrift von LEWKOWITSCH: 3 ccm Fettsäuren in 15 ccm 95 Vol.-%ig. A. lösen u. 15 ccm Ammoniaklsg. hinzufügen, erwies sich in Verss. des Vfs. als brauchbar. Die Emulsion des Unverseiften in der Lsg. ist jedoch nicht stabil; nach 1 Stde. pflegt sie verschwunden zu sein. Zweckmäßig erwies sich ein App., der auch feinste, durch Unverseifbares bedingte Trübungen festzustellen erlaubt. Das Licht einer im übrigen abgeblendeten Lampe geht durch ein ca. 1 m langes Eisenrohr, auf dessen oberem Ende ein Neblerrohr sitzt. Man kann feine Trübungen in diesem auch bei Tage beobachten u., wie leicht ersichtlich, auch quantitativ auswerten. (Oil Fat Ind. 6. Nr. 9. 23—24. 29. Sept. Pilot Lab.)
H. HELLER.

Jean Motte, Frankreich, *Gewinnung von Fett und Eiweiß aus kolloiden Lösungen ölhaltiger Samenkörner*. Man unterwirft die ölhaltigen Samen einer trockenen Mahlung u. fügt danach zu dem erhaltenen Mehl W. u. Lösungsm. Die Mahlung wird bei erhöhter Temp., etwa bei 40° , fortgesetzt. Die unl. Stoffe (das cellulose- u. stärkehaltige Material) werden durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Die erhaltene Emulsion ist eine Pflanzenmilch, die in ihre Bestandteile, Fettstoffe u. Eiweißstoffe durch erneutes Zentrifugieren zerlegt wird. (F. P. 657 687 vom 1/12. 1927, ausg. 25/5. 1929.)
ENGEROFF.

Filtrol Co. of California, Californien, übert. von: **Walter S. Baylis**, Los Angeles, Californien, *Entfärben und Reinigen von rohem Baumwollsamöl*. Man erwärmt das Öl auf nicht über 44° , mischt alsdann W. in das erwärmte Öl u. entfernt das W. mit den Fremdstoffen. Man fügt aktivierten Ton zum Öl u. bewirkt innige Mischung beider. Schließlich werden beide wieder voneinander getrennt. (A. P. 1 725 895 vom 1/11. 1924, ausg. 27/8. 1929.)
ENGEROFF.

Atlantic Coast Fisheries Co., übert. von: **H. F. Taylor**, New York, *Konservieren von Fischleber*. Man behandelt Fischleber, z. B. Leber vom Kabeljau, Schellfisch u. dgl., mit einer Lsg. eines in Öl l. u. leicht entfernbaren Konservierungsmittels, z. B. einer $2-4^{\circ}$ ig. w. Lsg. von NaJ. Das Mittel wird dann vor der Extraktion des Öles mit W. entfernt. (E. P. 316 656 vom 1/3. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929. Prior. 2/8. 1928.)
SCHÜTZ.

A. Jacobi Akt.-Ges., Darmstadt, *Seifen*. Die Seife wird während der ganzen oder auch während eines Teiles der Zeit, in der die Kühlung vorgenommen wird, geschüttelt oder gerüttelt. (E. P. 308 985 vom 2/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. D. Prior. 30/3. 1928.)
ENGEROFF.

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

Chester A. Amick, *Einige Probleme für den Textilchemiker*. Vf. behandelt die Stellung des Chemikers in der Textilindustrie u. seine Tätigkeit, die verschiedenen Probleme in diesem Betrieb, das Arbeiten über Cellulose u. regenerierte Cellulose, den Einfluß von Metallen auf die Farbstoffe u. die Behandlung von Celaneseide. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 575—77. 2/9.)
BRAUNS.

Auerbach, *Die Zersetzung von Chlorbleichlaugen*. Berichtigung eines im Ref. (vgl. C. 1929. II. 1096) nicht enthaltenen Druckfehlers. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 478. 12/6.)
KRÖNER.

Thomas F. Hughes, *Wie Kunstseide erfolgreich in der Bleicherei behandelt wird*. Vf. bespricht das Zusammennähen der Stücke, das Sengen, das Abkochen im Kier, das Bleichen u. das Aufschlagen, die zum Bleichen notwendigen Chemikalien, die Bleichtemp. u. das Griffigmachen. (Textile World 76. 39—40. 31/8.)
BRAUNS.

Thomas F. Hughes, *Das Bleichen von Seide*. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 608—10. 628—30. 16/9. — C. 1929. II. 367.)
BRAUNS.

Herbert C. Roberts, *Das Einweichen von Seide. Vorbereitung der Gebinde, Herstellung des Bades, Verhinderung von Schimmel und anderes.* Kurzer Überblick über die Vorbereitung der Seide vor der Verarbeitung. (Textile World 76. 1329 bis 1334. 7/9.)
BRAUNS.

Pradel, *Etwas über Gasreinigung in der Zellstoff- und Papierindustrie.* Es wird die Gasreinigung in der Zellstofffabrik bei der SO₂ zur Laugebereitung, sowie im Kraftbetrieb zur Ausscheidung des Kohlenstaubes aus Schwaden, der Röhrentrockner für Kohlenmühlen bei Kohlenstaubeuerung u. der Flugasche aus den Abgasen behandelt. Die hauptsächlichsten Reinigerarten, ihre Anwendungsmöglichkeiten u. ihre Wirtschaftlichkeit werden besprochen, ferner die Verhütung der Flugaschenbildung während der Verbrennung. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 581—586. 22/9.)
BRAUNS.

Kurt Berndt, *Magnesiahaltige Bisulfitlauge.* Es werden die bisher bekannten Verff. zur Gewinnung magnesiahaltiger Bisulfitlauge aus Dolomit, Magnesit, MgCl₂ u. MgSO₄ besprochen u. hinsichtlich ihrer techn. Durchführbarkeit verglichen. Insbesondere wird ein neues Verf. zur Herst. von MgSO₄ u. (NH₄)₂SO₄ aus MgSO₄, NH₄OH u. SO₂ beschrieben, bei dem das MgSO₄ als Nebenprod. auftritt. Ferner wird die neuere Literatur über die Verwendung magnesiahaltiger Bisulfitkochfl. u. die Eigg. der mit ihrer Hilfe hergestellten Zellstoffe erörtert. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 565—59. 15/9. Eberswalde.)
BRAUNS.

Otto Wurz, *Natriumbisulfit als Aufschlußmittel für Rotbuche, Weißbirke und Fichte.* Im Anschluß an seine Arbeit (C. 1929. II. 2392) über den Aufschluß von Rotbuche u. Birke mit Bisulfitlsgg. berichtet Vf. über einige Kochverss. von Rotbuche, Birke u. Fichtenholz mit Na-Bisulfitlsgg. Es ist möglich, damit gut bleichbare Zellstoffe zu erhalten. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 576. 15/9. Graz.)
BRAUNS.

Wilhelm A. Dyes, *Kunstseidene Gewebe und Mischgewebe. Überblick über sachmännische Urteile, Patente und chemische Verfahren.* Es werden Urteile, Patente u. chem. Vorff. über die richtige Auswahl u. Verwendung der Kunstseide, über die Färberei, die Grundlagen für die Verarbeitung, über die Verschiedenheit der Kunstseiden, über chem. Verarbeitungsfragen u. das Schlichten behandelt. (Kunstseide 11. 297—300. 345—49. Aug.)
BRAUNS.

Mancunian, *Untersuchung weist den Weg. Die Zukunft der Kunstfaser.* Vf. vertritt die Ansicht, daß die Entw. der Kunstfaserindustrie mehr auf die Erzeugung einer wollähnlichen als einer seidenartigen Faser gehen wird. Dabei wird Gewicht auf eine Faser mit genügender Elastizität, Welligkeit u. Filzbarkeit zu legen sein. Hierfür muß eine neue chem. Basis gefunden werden. (Rayon Record 3. 322—23. 4/10.) Süv.

Alois Herzog, *Neue Hilfsvorrichtungen zur mikroskopischen und chemischen Analyse von Faserstoffen.* An neuen Hilfsvorr. zur mkr. u. chem. Analyse von Faserstoffen werden ein Messingblock zur raschen Herst. von Faserquerschnitten nach dem Schnellverf. von HERZOG, ein Quadratglas zur Schätzung des Titors von Kunstseideinzelfasern, Planimeterharfen zur Flächen- u. Feinheitbest. von Faserquerschnitten, Maßstäbe für mkr. Zwecke, Objektträger für mkr. Zählungen, ein beweglicher Zählstisch u. ein Wägegglas für Zählungen beschrieben. (Kunstseide 11. 334—38. Sept.)
BRAUNS.

W. N. Geer, *Leitfähigkeits- und Wasserstoffionenkonzentrationsmessungen.* Die Leitfähigkeit u. die p_H-Messung werden zur Kontrolle des Verlaufes der Sulfitkochen u. des Auswaschens von Sulfit- u. Natronzellstoff benutzt. Dazu geeignete App. werden an Abb. gezeigt. (Paper Trade Journ. 89. No. 4. 51—53. 25/7.)
BRAUNS.

Markus Werder, Deutschland, *Beschwerden von Seide.* Man behandelt Seide mit einer Lsg. von SnCl₄ von 24—30° Bé u. dann nach dem Entfernen des Überschusses durch Schleudern oder Abpressen ohne vorheriges Spülen mit einer Lsg. von NH₄H₂PO₄ von etwa 12—16% bei etwa 50—60°, hieran anschließend kann man die Seide mit Lsgg. von Na₂HPO₄ u. Wasserglas behandeln. (F. P. 656 424 vom 25/6. 1928, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 9/5. 1928.)
FRANZ.

Lyons Piece Dye Works, Paterson, übert. von: **Ernest Cadgene**, Englewood Cliffs, übert. von: **George Rivat**, Paterson, New Jersey, *Erschweren von Celluloseacetatseide.* (Can. P. 271 232 vom 16/10. 1925, ausg. 31/5. 1927. — C. 1928. I. 1731 [E. P. 281 084].)
FRANZ.

Heberlein & Co., Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Veredeln der pflanzlichen Faser.* Man behandelt die pflanzliche Faser mit wss. oder alkoh. Alkalilauge u. dem Halid einer höheren Fettsäure in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. Man verwendet die Halide der Capryl-, Caprin-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- oder Oleinsäure oder ihren Mischungen. Durch diese Behandlung wird die Weichheit u. die Beständigkeit der Faser gegen Feuchtigkeit erhöht; die Faser wird nicht mehr von substantiven Farbstoffen gefärbt. Man behandelt ein Gewebe aus Baumwolle mit NaOH, preßt ab u. behandelt mit einer Lsg. von Ölsäurechlorid in CCl₄. (E. P. 313 616 vom 14/6. 1929, Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 15/6. 1928.) FRANZ.

A. M. Collins Mfg. Co., übert. von: **Manuel Toro Gillbee,** Philadelphia, *Gefärbtes Papier.* (Can. P. 268 708 vom 15/10. 1926, ausg. 1/3. 1927. — C. 1927. II. 764 [F. P. 621 887].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden.* Ein Band, das eine große Zahl von Fäden enthält u. einen hohen Gesamttiter, z. B. 60 000—80 000 Deniers hat, durchläuft eine Reihe von Bädern zum Waschen, Bleichen, Seifen, zwischen denen jeweils Druckrollen mit einstellbarer Geschwindigkeitsvorr. angeordnet sind. Das Band wird unter der Oberfläche der Bäder unter Zuhilfenahme von Glasstäben hergeführt. Die Vorr. ist besonders geeignet, wenn kein Zug oder nur ein geringer Zug auf das Band während der Badbehandlung ausgeübt werden soll. (E. P. 311 399 vom 17/4. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 11/5. 1928.) ENGEROFF.

T. Muto, S. Hida, Kobe, und **Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kwaisha,** Tokio, *Kunstseide aus kolloiden Lösungen von Naturseide.* Man verwendet als Fällbad eine Fl., die Essigsäure, Methylalkohol oder andere wasserentziehende Mittel enthält, u. streckt den Faden um das Vier- oder Fünffache seiner ursprünglichen Länge entweder während der Koagulation oder nachdem der Faden teilweise, aber noch nicht vollständig koaguliert ist. (E. P. 312 114 vom 18/2. 1928, Auszug veröff. 17/7. 1929.) ENG.

Aceta Ges., Berlin-Lichtenberg, *Künstliche Fäden aus Celluloseestern oder -äthern nach dem Naßstreckspinnverfahren.* Man fügt zu den Fällbädern, die quellend wirkende Salze enthalten, kolloide Stoffe, wie *Melasse, Sulfittlauge, Gerbstoffe, l. Stärke, Erweiß, künstliche Harze, abgebautes Keratin.* (E. P. 310 842 vom 17/4. 1929, Auszug veröff. 26/6. 1929. D. Prior. 1/5. 1928.) ENGEROFF.

Richard Dietschy, Schweiz, *Mattieren von natürlicher oder künstlicher Seide.* Man erzeugt in der Faser swl. Salze der Erdalkalimetalle, indem man die Faser zuerst mit einem l. Erdalkalisalz tränkt u. dann mit einem Fällungsmittel behandelt oder umgekehrt. Die Faser kann vorher mit einem Quellungsmedium behandelt sein. Oder man behandelt die Faser mit einer kolloidalen Lsg. oder Suspension der swl. Erdalkalisalze. Man behandelt eine Kunstseide erst mit einer Lsg. von BaCl₂ u. dann mit CO₂ oder SO₂. (F. P. 657 007 vom 4/7. 1928, ausg. 16/5. 1929. D. Prior. 11/7. 1927.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Filme.* Cellulosehydratfilme, insbesondere solche aus *Viscose*, werden haltbar gemacht, indem man sie frei ohne Spannung zuerst in feuchter Luft u. dann in trockener Luft aufhängt. (E. P. 312 076 vom 16/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 19/5. 1928.) ENGEROFF.

M. M. Ehrlich, Paris, *Lederersatz.* Man vermischt Kautschuk mit Kork, tier. Haaren, Schwefel u. einem Pigment, MgO u. Lycopodium. Die Mischung dient zur Herst. von Schuhsohlen usw. (E. P. 312 644 vom 28/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 29/5. 1928.) FRANZ.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, und **O. Dörr,** übert. von: **Dörr & Hofman,** Alzenau, Deutschland, *Plastische Massen aus Vinylestern.* Man vermischt Vinylester oder Vinylesterlsgg. mit Schiefer-, Kork-, Leder- oder Holzmehl. Die Mischungen können als *Klebstoffe* oder zur Herst. von *Kunstleder, Linoleum* usw. verwendet werden. (E. P. 313 578 vom 14/6. 1929, Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 14/6. 1928.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

L. de Chaumont, *Schlagende Wetter und die Bergwerkslampe.* Krit. Überblick über Vorteile u. Nachteile der gebräuchlichen *Sicherheitsgrubenlampen.* (Science mod. 6. 117—26. 161—68. März.) SIEBERT.

E. Cortese, *Borungen nach Steinkohle in Sizilien.* Die geograph. Lage u. die Gesteinsformation Siziliens macht das Vork. von Steinkohle wahrscheinlich. Vi. beklagt,

daß die Bohrungen als vergeblich aufgegeben worden seien, nachdem man in 235 m Tiefe gekommen war. Er hält die Befunde der bei den Bohrungen beschäftigten Gelehrten für falsch u. ist der Meinung, daß weiter u., wie in Holland, bis zu 1200 m gegraben werden müsse. (*Rassegna mineraria metallurg. Italiana* 69. 1—3. Jan.) WEISS.

Fritz Müller, *Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Veredelung der Steinkohle*. Vf. unterscheidet für die Bewirtschaftung der Steinkohle 3 Aufgaben: 1. Umwandlung der Rohkohle in feste oder gasförmige Brennstoffe mit edleren Eigg.; 2. Umwandlung der Rohkohle oder ihrer Zwischenprodd. in Öle; und 3. restlose u. gewinnbringende Ausnutzung der jeweils vorliegenden Nebenprodd. bzw. ihrer Bestandteile. Gruppe 1 enthält Verkokung, Schwelung u. Gasbereitung. Hier wird über Fortschritte hinsichtlich Wassergeh. u. Korngröße der Koks kohlen, die Abmessung der Koksöfen u. ihre Leistungsfähigkeit, über trockne Koks kühling (SULZER-K. S. G.-COLLIN) u. über die Zerlegung des Hochtemperaturteers berichtet (z. B. Schmieröle durch Hydrierung, SPILKER). Weitere Ausführungen gelten der Gewinnung des Kohlenstickstoffs, der Entphenolierung des Roh-Ammoniakwassers (POTT-HILGENSTOCK) u. den Schwelverf. Erwärmt seien die aus Schwelteerphenolen erhaltenen Präparate *Ufinol* u. *Tusputol* von hoher Desinfektionskraft. — Die zu Gruppe 2 gehörigen Verf. zur Verölung der Kohle seien durch die Namen BERGIUS, I. G. FARBENINDUSTRIE, MELAMID, POTT, FISCHER, die zu Gruppe 3 gehörigen Verf. durch die Namen ROMBACH-LINDEBRONN gekennzeichnet. (*Petroleum* 25. 1310—16. 25/9. Bochum.) NAPHTALI.

R. S. Mc Bride, *Fortschritt in der Gasfabrikation. Bemerkungen zur Tagung der American Gas Association*. Die Wassergasindustrie sucht die Fabrikation immer mehr automat. zu gestalten. Anstatt Koks wird bituminöse Kohle in Wassergasgeneratoren verarbeitet. Die wirtschaftlichen Vorteile dieses Verf. werden diskutiert. Zwecks Carburierung werden dem Wassergas Propan u. Butan aus Naturgasolin zugesetzt. Bei der Gasreinigung nach dem fl. Verf. darf das fertige Gas nur Spuren von O₂ enthalten u. nicht mehr als 10—12% inerte Gase. (*Chem. metallurg. Engin.* 36. 359—61. Juni.) NA.

A. K. Collinge, *Das System der restlosen Vergasung unter Ausnutzung der Abgaswärme*. Bei der restlosen Vergasung von Kohle befindet sich wie üblich eine Verkokungskammer direkt über dem Wassergasgenerator, so daß die entgaste Kohle allmählich in diesen herunterwandert, während das erzeugte Wassergas die Kammer durchstreicht. Hierbei wird aber nur ein Drittel bis zur Hälfte der erforderlichen Verkokungswärme erhalten, der Rest wird nach dem „Regenerativ“-Verf. dadurch gedeckt, daß die fühlbare u. latente Wärme der Abgase der Heißblaseperiode in einem Regenerator aufgespeichert u. während des Gasens der Verkokungskammer durch Überhitzung des erzeugten Wassergases zugeführt wird. Vf. beschreibt eingehend die entsprechende Anlage zu Preston u. ihre Betriebsweise unter Hervorhebung der großen wirtschaftlichen Vorteile. (*Gas Age-Record* 63. 7—8. 13—14. 5/1. Preston, England, Preston Gas Co.) WOLFFRAM.

D. L. Jacobson, *Das „Seaboard“-Verf. mit Verwertung der Aktivatorluft*. Das „Seaboard“-Verf. entfernt 85—95% des vorhandenen H₂S aus dem Gase durch Waschen mit einer verd. Na₂CO₃-Lsg. unter Bldg. von Thiosulfat, die Regeneration der verbrauchten Lsg. erfolgt durch Einblasen von Luft in einen Turm, den „Aktivator“. Dabei gehen 0,15% H₂S in die Luft über, die nur in ländlichen Gegenden durch einen hohen Schornstein entfernt werden kann; Vf. empfiehlt ihre Verwendung als Verbrennungsluft bei den Feuerungen der Kessel, Öfen, Generatoren usw. Der Korrosionsgefahr wegen muß vorher etwa mechan. mitgerissene Fl. entfernt werden. Der SO₂-Geh. der Abgase wird nur unwesentlich erhöht. Beispiele derartigen Verwertung der „Aktivator“-Luft, Betriebsergebnisse, Kosten. (*Gas Age-Record* 63. 895—900. 29/6. Pittsburgh, Pa., The Koppers Co.) WOLFFRAM.

C. H. S. Tupholme, *Glycerinverfahren zur Gastrocknung*. Anforderungen an eine Anlage zur Trocknung von Stadtgas u. an die zu verwendenden Trockenmittel. Besondere Eignung von Glycerin für diesen Zweck. Prüfungsergebnisse bzgl. Wrkg. u. Kosten der mit Glycerin betriebenen Gastrocknungsanlage der Radford Station in Nottingham. (*Gas Age-Record* 63. 311—13. 9/3.) WOLFFRAM.

[russ.] Instruktion zur Entnahme u. Zusammenstellung von Torf-Durchschnittsproben. Moskau: Wissenschaftl.-techn. Verlag des obersten Volkswirtschaftsrates der S. S. S. R. Torf-Inst. (5 S.) Rbl. 0.05.