

Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 3.

22. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Grossmann, *Chemische Technologie oder Wirtschaftschemie?* Unterrichtsfragen. Beide sollten im Lehrplan berücksichtigt werden. (Österr. Chemiker-Ztg. 34. 87—88. 15/5. 1931.) PANGRITZ.

P. Rischbieth, *Die Synthese des Chlorwasserstoffs in der Gasreaktionsdoppelkugel*. Die Gasrk.-Doppelkugel besteht aus zwei durch einen großen Dreiweghahn verbundenen Glaskugeln von je 150 ccm Inhalt. Zur Demonstration der Photosynthese von HCl wird die obere Kugel mit Cl₂, die untere mit H₂ gefüllt. Der App. wird in Sonnenlicht gestellt, der mittlere Dreiweghahn wird dann geöffnet; H₂ u. Cl₂ diffundieren ineinander u. verbinden sich im Sonnenlicht ohne Explosion miteinander; nach 5 Min. ist die gelbe Farbe des Cl₂ verschwunden, die Rk. ist nach 10—15 Min. beendet. Es wird nun gezeigt, daß das Vol. des HCl gleich den Voll. der beiden Komponenten ist u. — durch Eingießen von W. — daß die Rk. annähernd vollständig abgelaufen ist. Der Vers. darf nur bei klarem Himmel u. ununterbrochenem Sonnenschein ausgeführt werden. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 44. 117—19. Mai/Juni 1931. Hamburg.) LORENZ.

Hermann Emde und Thor Hornemann, *Blausäure aus Methylamin als Vorlesungsversuch*. Gegen einen Eiswürfel, der auf einem mit Drahtnetz bedeckten Trichter liegt, wird eine Bunsenflamme gerichtet, in die konz. wss. CH₃NH₂-Lsg. verstäubt ist. Das Schmelzwasser gibt HCN-Rkk. (Ztschr. angew. Chem. 44. 278. 11/4. 1931. Basel, Univ.) R. K. MÜLLER.

Kurt v. Stern, *Forschungsinstitutionen für reine und angewandte Chemie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika*. Überblick über die Organisation der chem. Forschung in den Vereinigten Staaten, fördernde Gesellschaften u. deren Organe, freie Forschungsinstitute u. spezielle Industrieinstitute. (Ztschr. angew. Chem. 44. 270—73. 11/4. 1931.) R. K. MÜLLER.

Georges Fournier, *Über die Existenz verschiedener Isotope*. Vf. hatte eine Atomkernklassifizierung vorgenommen (C. 1930. I. 1492), nach der die Existenz verschiedener Isotopen vorhergesagt werden kann. Einige dieser Isotope sind seitdem entdeckt worden (z. B. C¹³, N¹⁶). Es wird nun eine revidierte Liste der wahrscheinlich existierenden, bisher noch nicht entdeckten Isotope gegeben. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 940. 20/4. 1931.) LORENZ.

I. I. Saslawski und E. G. Standel, *Die Volumänderung bei der Neutralisation*. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 67—77. 1930. — C. 1930. I. 1738.) SCHÖNFELD.

K. Butkow, *Über den Einfluß der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustand*. Es werden die aus opt. oder thermodynam. Daten bekannten Werte der Dissoziationswärme der einwertigen polaren Moleküle des Typus MX (M = Metall, X = Halogen) zusammengestellt u. es wird gezeigt, daß bei dem Übergang von Ionen- zu Atommoll. — in der Reihenfolge der steigenden Ionisationspotentiale des Metalls — die Dissoziationswärme systemat. fällt u. sich der Dissoziationswärme der nichtpolaren Moll. X₂ nähert. Die Energie des Zerfalls in Ionen wächst dabei monoton. Wird die Potentialenergie der Kerne durch die Formel $U = -e^2 (c_1/r^p - c_2/r^q)$ angenähert ausgedrückt, so kann gezeigt werden, daß das Produkt pq mit dem Ionisationspotential des Metalls wächst, das Gleiche gilt für die Konstante K in der Beziehung $\omega^2 Z_M Z_X = K$ (ω = Grundswingungsquant; Z_M, Z_X = Ordnungszahl der Atome M u. X). Bei den Moll. M_j nähert sich der Wert für K mit steigendem Ionisationspotential des Metalls dem entsprechenden Wert für J₂ an. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 369—76. Mai 1931. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) BORIS ROSEN.

Walter Hieber und Hans Appel, *Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse von Metallsalzkomplexen mit organischen Molekülkomponenten. Zinkhalogenidverbindungen*

mit Aminen und ihre Bildungswärmen. In Fortführung der früheren Unterss. (vgl. HIEBER u. MÜHLBAUER, C. 1930. II. 883) werden nun die Bildungswärmen komplexer Zn-Halogenidverb. bestimmt. Neu dargestellt werden die Monoäthylendiamin-Zinkhalogenide $ZnX_2C_2H_4(NH_2)_2$; aus der absol. alkoh. Lsg. der reinen Komponenten bei Verwendung von Salzüberschuß scheiden sich die Br- u. die J-Verb. in farblosen Prismen, die Cl-Verb. harzig ab; letztere wird bald krystallin u. wird mit A. digeriert. — Zunächst wird nach dem Prinzip der NH_3 -Addition (vgl. HIEBER, SCHLISSMANN u. RIES, C. 1929. II. 867) der Koordinationswert des o-Phenylendiamins (o-phen) ermittelt. Eindeutig sind die Ergebnisse nur bei $ZnCl_2, 1$ o-phen u. bei $ZnJ_2, 3$ o-phen; im ersten Falle ist das o-phen koordinativ zweiwertig, in der J-Verb. einwertig. Bei $CoCl_2, 1$ o-phen bleibt die o-phen-Verdrängung hinter der NH_3 -Addition zurück, während bei $ZnBr_2, 3$ o-phen die Addition einer geringen Menge NH_3 bereits die Verdrängung des gesamten Diamins verursacht. — Die Mol.-Voll. der Komplexe werden gemessen u. die Raumbanspruchung des Diamins berechnet. Auffällig ist die außerordentlich starke Dilatation des o-phen-Vol. in der Co-Verb., die im Gegensatz zu der besonders geringen Raumbanspruchung des o-phen in der $ZnCl_2$ -Verb. steht. — Die Bildungswärmen werden im Eis calorimeter aus den Lösungswärmen der reinen Komponenten u. des Komplexes bestimmt. Zwecks Vergleich der Bildungswärmen der verschiedenen Komplexe untereinander werden zur Berechnung der Bildungswärme aus gasförmigem Amin u. Salz die Verdampfungswärmen der Amine bei 0° im Eis calorimeter bestimmt. Ergebnis: Pyridin $10,21 \pm 0,05$ kcal/Mol., Äthylendiamin $16,14 \pm 0,08$ kcal/Mol., Hydrazin $11,50 \pm 0,06$ kcal/Mol. — Die Verdampfungswärme des Anilins ließ sich infolge zu geringer Verdampfungsgeschwindigkeit bei 0° nicht bestimmen. — Die Bildungswärmen der Komplexe aus gasförmigem Amin u. Salz bei 0° pro Nebenvalenz werden angegeben (für Anilin wird die Verdampfungswärme beim Kp. eingesetzt). Die Sublimationswärme von o-phen ist zunächst unbekannt; diese Komplexe scheiden daher aus dem Vergleich aus. — Die Ergebnisse sind in Valenz-Affinitätsdiagrammen zusammengefaßt u. werden mit den Ergebnissen bei Ammoniakaten (W. BILTZ, C. 1924. I. 882) verglichen. Hydrazin u. Äthylendiamin fungieren koordinativ zweiwertig; die betreffenden Komplexe stellen cycl. konstituierte Verb. mit drei- bzw. fünfgliedrigem Nebenvalenzring dar. Die Bildungswärmen der Aminkomplexe sind oft erheblich größer als die der analog gebauten Ammoniakate; dies gilt besonders für die Äthylendiamin- u. Pyridinverb., während die Hydrazinverb. relativ geringere Wärmetönungen aufweisen. Die Abstufung der Bildungswärmen ist beim Zn u. Co im ganzen ähnlich; die Wärmetönungen fallen im allgemeinen in der Reihe: Äthylendiamin—Pyridin—Anilin—Ammoniak—Hydrazin. Beim Co tritt stets Zunahme der Bildungswärmen in der Richtung Cl—Br—J ein, während bei den meisten Zn-Verb. ein Maximum der Bildungswärme bei den Bromiden liegt.

Weiter werden die Bildungswärmen der o-phen-Verb. aus den krystallisierten Komponenten angegeben. Bei den Cl-Verb. mit 1 o-phen übertrifft die molekulare Bildungswärme des Zn-Salzes deutlich die der Co-Verb.; bei den entsprechenden Salzen mit 6-Diamin ist es umgekehrt. Nur bei $ZnCl_2, 1$ o-phen fungiert das Diamin koordinativ zweiwertig. Werden die Bildungswärmen pro Nebenvalenz verglichen, so ist die des $CoCl_2, 1$ o-phen am größten. Dem entspricht auch das Verh. bei der NH_3 -Addition; die Verdrängung des Diamins geht am schwersten vor sich, je größer die Bildungswärme des Komplexes pro Nebenvalenz ist. Es darf angenommen werden, daß in diesen Fällen Bildungswärme u. Binfestigkeit des Diamins parallelgehen. — Mit fallender Bildungswärme nimmt das Diaminvol. zu. Dies gilt auch unabhängig vom Koordinationswert des Diamins, für die auf 1 Mol. Diamin bezogene Bildungswärme. Das Diaminvol. erscheint in den cycl. gebauten Verb. (mit koordinativ 2-wertigem o-phen) stets kleiner als in den Komplexen mit derselben Molzahl koordinativ einwertigen o-phen; Ringschluß bedingt sonach Kontraktion, obwohl bei den ringförmigen Verb. die Bildungswärme pro Mol. relativ geringer ist. — Der Zusammenhang zwischen Bindungsfestigkeit der komplexen Liganden steht nicht im Gegensatz zu dem postulierten Zusammenhang zwischen Bindungsfestigkeit u. Raumbanspruchung; es überlagert sich der Einfluß des Anions (der Gitterenergie). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 193—212. 23/2. 1931. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) LOR.

Walter E. Jominy und Donald W. Murphy, *Das Gleichgewicht in dem System Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 1000° .* (Vgl. C. 1931. I. 350.) Vff. leiten ein H_2 -Wasserdampf-Gemisch 30 Min. über Röhren von elektrolyt. Fe, das alsdann in k. dest. W. abgeschreckt wird; aus dem Gewichtsverlust, den die Fe-

Probe durch Abblättern oxydierter Teilchen (Spanbildg.) erleidet, wird ermittelt, wird ermittelt, von welchem Wasserdampfgehalt an das Gasgemisch oxydierend wirkt. Die Kurve $\log K: 1000/T$ schließt sich in dem untersuchten Temp.-Bereich von 1097—1427° zunächst der von EMMETT u. SCHULTZ (C. 1931. I. 1058) bestimmten Gleichgewichtskurve in gerader Linie an, erleidet dann bei 1357° einen scharfen Knick u. fällt wiederum in gerader Linie steil zu geringeren $\log K$ -Werten ab. Der Knick ist durch den F. des FeO bedingt, der danach zu 1357° angenommen werden kann; als Schmelzwärme des FeO ergeben sich aus der Neigung der Kurve $29\,000 \pm 5000$ cal/g-Mol. (Ind. engin. Chem. 23. 384—87. April 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) R. K. MÜLLER.

Edward J. Salstrom, *Thermodynamische Eigenschaften von geschmolzenen Lösungen von Natriumbromid in Silberbromid.* (Vgl. C. 1931. I. 1075. 1076.) Komplexsalzbildg. tritt in dem System nicht auf. HBr perlt durch die Schmelze, um Oxydation u. Hydrolyse auszuschließen. Elektrolyt. entwickeltes Brom gibt in den Schmelzen mit Graphitelektroden gut reproduzierbare reversible Potentialdifferenzen. Gemessen wird zwischen 440 u. 620° mit AgBr u. Schmelzen mit den AgBr-Molenbrüchen 0,75, 0,60, 0,51. Aggest. AgBr_{11} , NaBr_{11} , $\text{Br}_{2\text{gas}}$. Die EK-Temp.-Kurven sind sämtlich linear, Die D.D. von $1\text{AgBr}-1\text{NaBr}$ werden zwischen 607 u. 619° bestimmt: $s_1 = 4,311 - 0,0009 \cdot t$. Molvol. bei 600° 38,53 cm, 0,15 cm weniger, als sich additiv berechnet. Die Daten werden thermodynam. ausgewertet. Die positiven Abweichungen der Ergebnisse von RAOULTS Gesetz scheinen anzuzeigen, daß sich beim Verdünnen von AgBr durch NaBr die interion. Kräfte etwas ändern (wie bei AgBr-LiBr), die Abweichungen sind bei NaBr kleiner als bei LiBr, so daß der At.-Radius eine Rolle zu spielen scheint. Die Änderung der freien Energie von AgBr beim Verdünnen mit NaBr ist etwas kleiner, als sich nach den einfachen Annahmen berechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1794—99. Mai 1931. Berkeley, Calif., Univ.) W. A. ROTH.

Charles B. Hurd und **Kenneth E. Walker**, *Die thermische Dissoziation von Calciumhydrid.* Da Quarz bei hoher Temp. angegriffen wird u. Sublimation auftreten kann, verwenden Vff. ein Gefäß aus Ni, das durch zwei Pfropfen aus Ni-Draht verschlossen ist u. das Ca aufnimmt, den Wasserstoff durchläßt; das Ni-Gefäß ruht in einem horizontalen Quarzrohr, das sich im elektr. Ofen befindet u. am anderen Ende zum Gasmanometer führt. Das Ca wird bei 700° zu ca. 90% in Hydrid verwandelt. Die Wasserstoffdrucke werden von beiden Seiten her gemessen. Messungen sind nur zwischen 1000° u. 1200° abs. möglich, da das Ni sich bei höheren Temp. mit Ca legiert u. für Wasserstoff undurchlässig wird. 3 Versuchsreihen gehen gut zusammen: $\log p_{\text{H}_2}$ u. $1/T$ bilden eine Gerade. Die Dissoziationswärme ist bei 1100° absol. 51,1 kcal; beim absol. Nullpunkt 50,0 kcal; meist liegen die früheren, teils calorimetr., teils aus Dissoziationsdrücken abgeleiteten Werte tiefer. Es scheint nur die Rk. $\text{CaH}_2 = \text{Ca} + \text{H}_2$ einzutreten. Beim F. des Ca tritt kein Knick in der $\log p-1/T$ -Kurve auf. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1681—89. Mai 1931. Schenectady, N. Y., Union Coll.) W. A. ROTH.

Mototarō Matsui und **Katashi Bitō**, *Die thermische Dissoziation von Calciumcarbonat in einer Kohlendioxidatmosphäre.* Vff. arbeiten mit einer NERNSTschen Mikrowaage; diese u. das Thermoelement werden sorgfältig geeicht. 1 mg Doppelspat wird verwendet. Alle Messungen sind reproduzierbar. Der Dissoziationsdruck ist bei 920—921° 760 mm. Eine Diskussion der früheren Angaben führt zu der Ansicht, daß das Resultat der Vff. das sicherste ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 145 B—148 B. April 1931. Tokyo Univ., Coll. of Technol.) W. A. ROTH.

Mototarō Matsui und **Katashi Bitō**, *Kaustifikation von Natriumcarbonat durch Eisenoxyd.* XV. *Thermische Veränderungen eines $\text{Na}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gemisches in einer CO_2 -Atmosphäre.* (XIV. vgl. C. 1929. II. 403.) 1 mg des $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Gemisches wird in einem elektr. Ofen erhitzt u. das Gewicht wie in vorst. Ref. mit der NERNSTschen Mikrowaage kontrolliert. Der Druck ist bei 855—856° 760 mm. Aus thermodynam. Formeln ergibt sich 850—852°, frühere eigene Messungen hatten 850° ergeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 149 B—150 B. April 1931. Tokyo, Univ., Coll. of Technol.) W. A. ROTH.

Francis Meunier, *Kinetische Untersuchung der Zersetzung der Erdalkalidicarbonat in Lösung.* Vf. verfolgt mittels Leitfähigkeitsmessungen die therm. Zers. von wss. Erdalkalidicarbonat-lsgg. Die Zers. von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsgg. verschiedener Konz. bei 100° stellt eine bimolekulare Rk. dar, bei 90° läßt die Zers.-Geschwindigkeit verschiedene konz. Lsgg. auf Annäherung an eine trimolekulare Rk. schließen. Da physikal. Faktoren bei der Zers. eine wesentliche Rolle spielen, nimmt Vf. an, daß die Rk. in heterogenem System vor sich geht. Es dürfte eine Überlagerung folgender Teilrkk. vorliegen:

1. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2 \text{HCO}_3'$; 2. $\text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_3''$;
3. $\text{H} + \text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2\text{gel}}$;
4. $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3'' \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3\text{gel}} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3\text{fest}}$; 5. $\text{CO}_{2\text{gel}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{Gas}}$.

Für die Verschiebung des Gleichgewichtes ist vor allem Rk. 5 von Bedeutung. Der Übergang der CO_2 von der Fl.- zur Gasphase wird durch Erhöhung der Temp. u. Rühren gefördert. Die Zers.-Geschwindigkeit wird durch Rk. 3 als langsamste der Teilrkk. bestimmt. Ba- u. Sr-Dicarbonat verhalten sich in 0,01-n. Lsg. bei 100° analog dem $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, dagegen zeigt die Zers. von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. infolge der größeren Löslichkeit von MgCO_3 u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ einen anderen Verlauf. — Für die Best. der bleibenden Härte muß auf Grund der Verss. des Vf. eine Kochzeit von mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. eingehalten werden, die verwendeten Gefäße dürfen nicht zu eng sein. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 515—19. März 1931. Mons, Ecole des Mines.) R. K. MÜLLER.

P. Glandsdorff, *Charakteristische Gleichung der Mischungen von Äthylen und Argon*. Eine von VAN LERBERGHE (C. 1929. II. 967) aufgestellte Gleichung für Mischungen wird auf das System Äthylen-Argon (MASSON u. DOLLEY, C. 1923. III. 533) angewendet. Bei mittleren Konz., relativ niedrigen Drucken u. Temp. um 0° ist die Verwendung der Gleichung vorteilhaft. Bei höheren Temp. ist die Gleichung wahrscheinlich nicht mehr anwendbar. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 203—16. 1931.) LORENZ.

Samuel H. Weidman und **Lloyd E. Swearingen**, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des ternären Systems Phenol-Benzol-Wasser*. (Vgl. C. 1929. I. 719.) D.D., Viscositäten, Oberflächenspannungen u. Brechungsindices des ternären Systems Phenol-Bzl.-W. werden bei 25° in dem Konz.-Bereich bestimmt, in dem die drei Komponenten vollkommen mischbar sind. Zwischen D. u. Konz. besteht linearer Zusammenhang. Die inneren Reibungen sind nicht additiv zu berechnen; in benzolreichen u. wasserarmen Lsgg. ist die beobachtete Viscosität geringer, in wasserreichen u. benzolarmen Lsgg. größer als die berechnete. In einem kleinen Konz.-Bereich kompensieren sich die entgegengesetzten Einflüsse, so daß hier die innere Reibung additiv zu berechnen ist. Die Oberflächenspannung fällt von phenol- u. wasserreichen Mischungen nach benzolreichen Mischungen ab. Die Abhängigkeit des Brechungsquotienten von der Konz. ist nicht durch eine einfache Beziehung wiederzugeben. (Journ. physical Chem. 35. 836—43. März 1931. Univ. of Oklahoma, Chem. Lab.) LORENZ.

Robert Taft und **Lloyd E. Malm**, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Gummi arabicum-Wassersystemen und ihre Erklärung*. Gummi arabicum zeigt die typ. Eigg. eines lyophilen Kolloids (KRUYT u. TENDELOO, C. 1930. I. 344), aber auch Eigg. einer einbas. Säure (THOMAS u. MURRAY, C. 1928. II. 23), wenn das Rohmaterial durch Elektrodialyse u. Umfällen mit Säure gereinigt war. Vff. verwenden ein Präparat, das aus wss. Lsg. mit Alkohol ausgefällt war; der W.-Geh. dieses Präparates liegt unter 1%, der Aschengeh. bei etwa 3%; F. $190-200^\circ$. D.D., Viscosität (auch bei Ggw. von Salzen), p_H , FF. u. Leitfähigkeit von wss. Gummi arabicum-Lsgg. werden über ein großes Konz.-Bereich bestimmt; die Temp.-Abhängigkeit von D. u. Viscosität wird in einigen Fällen untersucht. Die meisten Eigg. der Lsgg., insbesondere die Konz.- u. Temp.-Abhängigkeit der Viscosität, Leitfähigkeit u. die Konz.-Abhängigkeit der FF. lassen sich in Übereinstimmung mit der Annahme eines starken Elektrolyten erklären. Die Schutzkolloidwrkg. wäre dann als Folge der hohen Viscosität der Lsgg. u. durch die große Adsorbierbarkeit des Gummi arabicum-Mol. zu erklären. — Qualitativ wird die Ggw. von Ca u. Mg nachgewiesen. (Journ. physical Chem. 35. 874—92. März 1931. Lawrence, Univ. of Kansas.) LORENZ.

N. Ssemenow, *Kinetik der Kettenreaktionen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1930. I. 2678 referierten Arbeit. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Khimii] 1. 3—25. 1930.) KLEVER.

P. Harteck und **U. Kopsch**, *Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff*. (Vgl. C. 1930. II. 3235.) In einem etwa 2 m langen Entladungsrohr mit Al-Elektroden wird strömendes O_2 unter etwa 1 mm Druck durch eine Glimentladung (5000 V., 300 mA) aktiviert. Dem akt. O werden etwa 8 cm hinter der Entladung, in einem Rk.-Gefäß bei Zimmertemperatur, verschiedene Gase zugesetzt, die Rk.-Prodd. werden analysiert, das Leuchten wird spektroskop. untersucht. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so einreguliert, daß Rückdiffusion der zugesetzten Gase in das Entladungsrohr vermieden wird. Es wird gezeigt, daß der akt. Anteil im wesentlichen nur aus n. O-Atomen gebildet wird. Der O_3 -Geh. betrug höchstens 0,5%. Nach Abklingen der akt. Atome läßt sich aus dem strömenden Gas kein O_3 auskondensieren, wohl aber dann, wenn die Atomkonz.

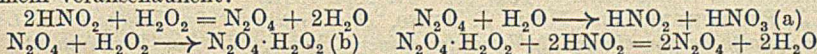
noch erheblich ist. Es kann nicht entschieden werden, ob in diesem Fall die O_3 -Bldg. aus O an der Wand oder im Gasraum vor sich geht. Die Atomkonz. kann qualitativ aus der Stärke u. Dauer des Nachleuchtens abgeschätzt werden. Ein Mindestmaß für die Konz. findet man durch Best. der Menge des auskondensierten O_3 . Zur quantitativen Best. wird die Erwärmung eines Pt-Drahtes durch Rekombination benutzt. An der Stelle des Rk.-Gefäßes betrug die Atomkonz. ca. 30%. — H_2 reagiert mit O schwach, setzt aber die Lebensdauer stark zurück. Die Temp.-Abhängigkeit der H_2O -Bldg. wurde bei 27°, 100° u. 189° gemessen. Die gebildeten H_2O -Mengen verhalten sich wie 1:3:15. Die Aktivierungswärme berechnet sich zu 6000 ± 1000 cal. Die Primärrk., die zur Bldg. von H_2O führt, ist demnach $H_2 + O = OH + H + 2000 \pm 2000$ cal. CO reagiert nur zu 3%. — CH_3OH reagiert zu 100% unter starker Erwärmung des Rk.-Raumes. Gebildet werden dabei CO_2 , H_2O , CO u. H_2 . — C_6H_6 u. C_2H_2 reagieren sehr intensiv, die Flammenzone ist scharf abgegrenzt. Die Bzl.-Flamme ist violett-bläulich (CH-Banden), die Acetylenflamme grünlich (CC-Banden), die Rk.-Prodd. bestehen aus H_2O , CO_2 , H_2 u. CO. — $(CN)_2$ reagiert zu 4%, bildet CO_2 , H_2O , Stickoxyde. Das Leuchten ist violett (CN-Banden). — Die Rk. mit CCl_4 verläuft nach der Formel $CCl_4 + O = COCl_2 + Cl_2 + 92$ kcal, die Rk. mit CH_4 nach $CCl_4 + H + O = COCl_2 + HCl + 109$ kcal. Bei einer Reihe von KW-stoffen wurde beobachtet, daß bei der Rk. mit O-Atomen Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Die Leuchterscheinungen bei der untersuchten Rk. werden angegeben u. eine Reihe von Spektren abgebildet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 327—47. Mai 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Phys. Chem.)

BORIS ROSEN.

E. A. Schilow, A. A. Rybakow und M. A. Pal, *Kinetik der Oxydation des Nitrits mit Wasserstoffsperoxyd*. Es wurde die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $NaNO_2$ u. H_2O_2 in Ggw. von HNO_2 in Konz. von 0,0003 bis 0,009 Mol untersucht. In bezug auf das NO_2 -Ion ist die Rk. nullter Ordnung. Die Ordnung der Rk. in bezug auf H_2O_2 hängt von dem Konz.-Verhältnis H_2O_2 u. NO_2' zu HNO_2 ab; ist dieses Verhältnis groß, so verläuft die Rk. nach der ersten Ordnung, sonst nähert sich die Rk. der nullten Ordnung. Bei verschiedenen HNO_2 -Konz. verhalten sich die Konstanten erster Ordnung zueinander wie die Quadrate der Säurekonz. Allgemeine Gleichung der Rk.-Geschwindigkeit:

$$-d(H_2O_2)/dt = k[H_2O_2][HNO_2]^2 + k'[NO_2'][H_2O_2][HNO_2]^4/[NO_2']^2,$$

worin $k = 5,7 \cdot 10^3$ u. $k' = 3,7 \cdot 10^9$ ist. Der Rk.-Mechanismus wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



Je nach der Konz. der Reagentien ist das quantitative Verhältnis der Rk. a) u. b) verschieden. Die *Übersalpetersäure* von RASCHIG ist wahrscheinlich mit $N_2O_4 \cdot H_2O_2$ ident. Diese Verb. vermag H_2O_2 nach der Formel



zu oxydieren. Temp.-Koeff. der Rk. a) ist 2,7, der Rk. b) 2,6 (bei 10—20°). (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 85—106. 1930.)

SCHÖNFELD.

David F. Smith und Reid T. Milner, *Partielle Oxydation von Methan in Gegenwart von Stickstoffoxyden*. Vff. untersuchen die Einw. von O_2 u. von Luft auf CH_4 in Ggw. von NO_2 oder HNO_3 -Dampf bei 500—700° in leeren Quarz- u. Pyrexrohren. Die Hauptprodd. der Rk. sind W. u. CO. Die Ausbeute an Formaldehyd schwankt nur zwischen 0,2 u. 3,7%, trotzdem die CH_4 -Zers. bis zu 50% beträgt. Vff. nehmen einen Rk.-Verlauf in mehreren Stufen an. Bei Vorheizung des CH_4 dürfte die direkte Bldg. von Formaldehyd unter Red. der N-Oxyde die Hauptk. sein. Die Bldg. anderer organ. Verbb. wurde nicht untersucht, prakt. verwertbare Ausbeuten sind aber nach den vorliegenden Vers. weder für Formaldehyd, noch für andere Prodd. zu erwarten. (Ind. engin. Chem. 23. 357—60. April 1931. Pittsburgh [Pa.], Bureau of Mines.) R. K. M.

William Ure und T. Bentley Edwards, *Die Geschwindigkeit der innermolekularen Umlagerungen von Ammoniumthiocyanat und Thioharnstoff*. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts $NH_4SCN \rightleftharpoons CS(NH_2)_2$ wird bei 179 u. 184° in Glykollsg. verschiedener Konz. von beiden Seiten her bestimmt. Die Rk. geht nicht so einfach vor sich wie bei Abwesenheit von Lösungsm. (vgl. KAPPANA, C. 1927. I. 2141). Die Ergebnisse lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die Hauptk. in beiden Richtungen unimolekular ist, im Gegensatz zu den Ergebnissen von WALKER u. HAMBLEY (Journ. chem. Soc., London 67 [1895]. 746) bei Harnstoff. Der Gang

der Konstanten der Rk.-Geschwindigkeit zeigt aber, daß komplizierte Nebenrkk. ablaufen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 153—59. Mai 1930. Vancouver, Univ.)

LORENZ.

A. Jaquerod und H. Mügeli, *Untersuchung über Biegeelastizität. Eisen, Kupfer, Gold, Silber, Platin, Quarzglas, Nickel.* Mittels der C. 1929. I. 941 beschriebenen Methode wird die Änderung des ersten Elastizitätsmoduls mit der Temp. zwischen 20 u. 140° bestimmt. Daraus wird der mittlere thermoelast. Koeff. zwischen 0 u. 80° berechnet. Die Temp.-Abhängigkeit dieses ist in allen untersuchten Fällen die gleiche, ausgenommen bei Quarzglas, das einen positiven thermoelast. Koeff. mit annähernd geradliniger Temp.-Abhängigkeit besitzt. — Therm. u. mechan. Behandlung erhöht im allgemeinen den YOUNG'schen Modul, bei Fe u. Quarzglas tritt Verkleinerung ein. Das HOOKE'sche Gesetz wird selbst bei sehr kleinen Deformationen nicht befolgt. Untersucht wurden: Quarzglas, Elinvar, Pt, Eisen, Stahl, Ni (k. gehämmert), Cu, Au, Ag, Ni (abgeschreckt). (Helv. phys. Acta 4. 3—30. 1931. Neuchâtel, Univ.)

LORENZ.

P. W. Bridgman, *Eigenschaften von Magnesiumeinkristallen.* Da Mg als hexagonal dichteste Kugelpackung kristallisiert, sollten seine Eigg. nicht sehr stark von der Richtung abhängig sein. Diese Erwartung wurde für die Kompressibilität bestätigt; für $-\Delta l/l_0$ ergaben sich bei 30° die Werte: (parallel c) $9,842 \cdot 10^{-7} p - 6,51 \cdot 10^{-12} p^2$, (senkrecht zu c) $9,845 \cdot 10^{-7} p - 9,19 \cdot 10^{-12} p^2$, bei 75°: (parallel c) $10,154 \cdot 10^{-7} p - 7,78 \cdot 10^{-12} p^2$, (senkrecht zu c) $9,659 \cdot 10^{-7} p - 6,95 \cdot 10^{-12} p^2$ (p in kg/qcm; bis 12 000 kg/qcm). — Der elektr. Widerstand verhält sich abweichend. Bei 22,5° ist der spezif. Widerstand parallel der Achse $3,89 \cdot 10^{-6}$, senkrecht zur Achse $4,60 \cdot 10^{-6}$. Die Richtungsabhängigkeit ist also beträchtlich u. zudem umgekehrt wie bei den meisten nichtkub. Metallen, wo der Widerstand parallel der Achse größer ist. Der mittlere Druckkoeffizient (bis 12 000 kg/qcm) parallel der Achse wurde zu $4,35 \cdot 10^{-6}$ bestimmt, senkrecht zur Achse zu $4,62 \cdot 10^{-6}$. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bei Atmosphärendruck zwischen 0 u. 100° ist entsprechend 0,00523 bzw. 0,00428. (Physical Rev. [2] 37. 460. 15/2. 1931. Harvard Univ.)

SKALIKS.

Paul Gaubert, *Über die künstliche Färbung der Krystalle von Harnstoffnitrat und -oxalat.* Die Krystalltracht von Harnstoffoxalat u. -nitrat wird beim Auskristallisieren aus Lsgg., die organ. Farbstoffe enthalten, stark verändert (vgl. C. 1930. II. 1332). Beide Stoffe werden durch den gleichen Farbstoff nicht im selben Farbton angefärbt. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 965—67. 20/4. 1931.)

LORENZ.

J. Timmermans und Marie J. Heuse, *Das Erstarren von Lösungen als Untersuchungsmethode für einige Probleme der reinen Chemie. V. Das Erstarren von Mischungen einiger Antipoden der Äpfel- und Weinsäureisereihen.* (IV. vgl. C. 1930. II. 2222 [im Original irrtümlich als III. angegeben].) FF. von Systemen l-Äpfelsäure mit d- u. l-Chlorbersteinsäure, d- u. l-Weinsäure; d-, l- u. meso-Weinsäure mit d- u. l-Chlorbersteinsäure; d- u. l-Chlorbersteinsäure mit l-Asparaginsäure u. W.; l-Asparagin mit d- u. l-Weinsäure u. W. werden bestimmt. Mit Ausnahme der folgenden Mischungen sind die Ergebnisse bei den Mischungen eines Stoffes mit opt. Antipoden des andern gleich. Unterschiede ergeben sich bei l-Äpfelsäure-Weinsäure u. l-Asparagin-Weinsäure-W. Mit l-Weinsäure bilden d-Äpfelsäure u. d-Asparagin Mol.-Verbb., während mit r-Weinsäure nur Eutektika auftreten. Vff. schließen daraus, daß die im gleichen Sinne drehenden Verbb. gleiche stereochem. Struktur, die im entgegengesetzten Sinne drehenden ungleiche Struktur aufweisen. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 105—28. Febr. 1931. Brüssel, Univ., Physikal.-chem. Lab.)

LORENZ.

John B. Goodman und Norman W. Krase, *Löslichkeit von Stickstoff in Wasser bei hohen Drucken und Temperaturen.* Vff. beschreiben eine Vorr. zur Best. von Gaslöslichkeiten in W. bei Drucken bis zu 1000 at u. Temp. von 0—170°. Die Sättigungspipette besteht aus verkupfertem Cr-V-Stahl u. enthält einen magnet. betriebenen Rührer. Die Löslichkeit von N₂ in W. wurde in diesem App. bei Drucken bis zu 300 at bestimmt; sie beträgt bei 0° u. 100 at 1,46, bei 80° (Minimum) u. 100 at 0,934, bei 169° u. 100 at 1,08 cm/g W.; die entsprechenden Zahlen (0, 80, 169°) sind für 125 at 1,76, 1,15 u. 1,52, für 200 at 3,19, 2,27 u. 3,29, für 300 at 3,60, 2,86 u. 3,83. Vff. nehmen an, daß das Minimum der Löslichkeit bei 80° durch verschiedene Eigg. des Lösungsm. bedingt sein kann. Die HENRY'schen Konstanten, die sowohl für Drucke in at, wie für Flüssigkeiten berechnet sind, zeigen große Abweichungen u. keinen ausgesprochenen Gang mit der Temp. oder dem Druck. (Ind. engin. Chem. 23. 401—04. April 1931. Urbana, Univ. of Illinois.)

R. K. MÜLLER.

H. M. Trimble, *Löslichkeiten von Salzen in Äthylenglykol und seinen Mischungen mit Wasser*. In sehr einfacher Weise werden die Löslichkeiten einiger anorgan. Salze in Glykol u. Glykol-W.-Mischungen sowie die D. dieser Lsgg. bestimmt. Die Löslichkeiten in Glykol sind geringer als die in W.; die Verhältnisse der Löslichkeit der einzelnen Salze bleiben annähernd unverändert. (Ind. engin. Chem. **23**, 165—67. Febr. 1931. Stillwater, Oklahoma, Oklahoma Agricultural and Mechanical Coll.) LORENZ.

H. Dohse, *Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen*. Am Beispiel einer idealen katalyt. Rk., die in 2 Stufen verläuft u. die im wesentlichen dem vom Vf. (C. **1930**, II, 688) untersuchten Methanolzerfall an Zinkoxyd entspricht, wird der allgemeine Verlauf einer heterogenen zweistufigen Folgerk. u. ihre Temp.-Abhängigkeit theoret. untersucht. Es wird gezeigt, wie man aus dem $\log C/1/T$ -Diagramm (C = die pro Zeiteinheit produzierte Menge des Endprod.) graph. die Geschwindigkeitskonstanten u. die Aktivierungswärme der beiden Stufen der Rk. bestimmen kann. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **12**, 364—68. Mai 1931. Ludwigs-hafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie.) BORIS ROSEN.

A. Mailhe, *Die katalytischen Hydrierungsreaktionen*. Vf. gibt eine eingehende Darst. der Hydrierungsverf. in der Dampfphase unter Druck (Synthese von Methanol, höheren Alkoholen u. Synthol bzw. Synthol-KW-stoffgemischen) u. bei gewöhnlichem Druck (Vers. von FISCHER über Bzn.-Darst. u. Hydrierung von Phenolen). (Technique mod. **23**, 373—78. 1/6. 1931. Paris.) R. K. MÜLLER.

Decarrière und Couder, *Beitrag zur Kenntnis des Einflusses von Fremdgasen auf die katalytische Ammoniakoxydation mit Luft*. Durch Zumischung geringer Mengen Pyridindampf (0,0064—0,0168 g/l Luft) wird eine Steigerung der Ausbeute der NH_3 -Oxydation an Pt-Kontakt bis zu 99% erzielt; nach Wegnahme des Pyridins fällt die Ausbeute wieder bis auf 83%. (Chim. et Ind. **25**, Sond.-Nr. 3 bis, 522—23. März 1931. Lille, Lab. f. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Lotte Reichardt, *Die Bestimmung des Verlaufs heterogener Katalysen durch Messung des Gleichstromwiderstandes von Metallpulvern während der Prozesse*. Vf. untersucht den Gleichstromwiderstand von Metallpulvern als Katalysatoren während verschiedener chem. Rkk., um Aufklärung über die Kinetik der Grenzflächenrkk. zu erhalten. Es wird eine Meßmethode beschrieben, mit der sich trotz der eintretenden Sinterungsvorgänge reproduzierbare Werte erreichen lassen. Zur Erhitzung der Rk.-Zone dient entweder ein gewöhnlicher elektr. Ofen mit Fe-Rohr u. Al-Hülle (U-Ofen) oder ein durchsichtiger Ofen aus mit Heizdraht umwickeltem Glasrohr (D-Ofen). In beiden Öfen verläuft die Sinterung bei der Red. der Metalloxyde zum Metall u. während der Prozesse verschieden, u. zwar ist sie im U-Ofen bedeutend stärker, so daß das Metall bei Beendigung des Vers. als ziemlich kompakte M. vorliegt, während es im D-Ofen ein lockeres Pulver bleibt. Es werden die durch Temp.-Änderungen, Adsorption u. Capillarkondensation der Rk.-Teilnehmer eintretenden Widerstandsänderungen untersucht u. zwar an Ni-, Cu- u. Ag-Pulvern, die aus den Oxyden durch Red. hergestellt waren. Die Temp.-Widerstandskurven der Metallpulver bilden gerade Linien, die Temp.-Koeffizienten des Widerstands sind kleiner als bei den kompakten Metallen. Adsorption u. Capillarkondensation beim Dest. von Anilin, Cyclohexan u. Nitrobenzol über die Metallpulver verursacht geringe Widerstandserhöhungen von maximal 2%. Dagegen ruft Oxydation der Metallpulver durch Luft schon bei Zimmertemp. eine Erhöhung des Widerstands bis zu 170% hervor. Es werden 2 Typen von Rkk. in ihrer Einw. auf den Widerstand der katalyt. wirkenden Metallpulver untersucht: Die Hydrierung eines KW-stoffs wie Bzl. ergibt kleine, die Red. von Nitrobenzol große Widerstandserhöhungen. Letztere sind jedoch besser reproduzierbar. Für den Widerstand der Metallpulver selbst (ohne Rk.) im Gegensatz zum Widerstand der kompakten Metalle werden 2 Ursachen verantwortlich gemacht: Die Größe der Berührungsfläche u. der Einfluß der D. der Packung bei der sekundären Zusammenlagerung der einzelnen Teilchen. Für die Veränderung des Widerstands bei der Red. des Nitrobenzols ist die Leitfähigkeit der entstehenden dünnen Oxydschichten auf dem Metall maßgebend, daneben spielen die Capillarkondensation, die durch Druckdifferenzen des H_2 eintretenden mechan. Änderungen u. der durch die Wärmetönung der Rk. bedingte Temp.-Einfluß eine geringere Rolle. Diese Schlußfolge wird bestätigt durch den Befund, daß bei der Hydrierung von Bzl. die Widerstandsänderungen viel geringer sind. Für die bei der Oxydation des Katalysators auftretenden Teilprozesse werden 2 Rk.-Folgen diskutiert. Beim Cu ist die Oxydbldg. stärker als bei den übrigen Metallen, was auch durch Auftreten einer Farbänderung während der Rk. bemerkbar

wird. Die Annahme, daß intermediär auch Ag₂O gebildet wird, läßt sich nur durch das Entstehen von OH-Resten oder O-Atomen bei der Red. des Nitrobenzols aufrecht erhalten. Der Verlauf der Katalyse wird daher so gedeutet, daß neben dem eigentlichen Prozeß eine wechselnde Oxydation u. Red. der Grenzflächen stattfindet. Dadurch wird die Grenzfläche immer wieder regeneriert u. es ist daher schwer, diesen Katalysentyp zu vergiften, während reine Hydrierungen von KW-stoffen leicht vergiftet werden. (Ztschr. Elektrochem. **37**. 289—306. Juni 1931. Leipzig, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) KORTÜM.

Otto Warburg, *Wirkung der Blausäure auf die katalytische Wirkung des Mangans*. Eine Lsg. von Cystein oxydiert sich bei $p_H = 9,5$ an der Luft in Ggw. kleiner Mangansalzmengen. Zusatz von KCN hemmt die Oxydation nicht unter Bedingungen, unter denen die katalyt. Wrkg. von Eisen aufgehoben wird. (Biochem. Ztschr. **233**. 245. 2/4. 1931.) KREBS.

Homogene Katalyse. 1. 2. Berlin, Leipzig: de Gruyter 1931. ki. 8°. — Sammlung Göschen. 1037. 1038.

1. Nicht-enzymatische Katalysen. Von Hans v. Euler u. Arne Oelander. (108 S.)

2. Enzymatische Katalysen. Von Karl Myrbäck. (130 S.) M. 1.80.

Smith, Introductory college chemistry. Rev. by J. Kendall. London: Appleton 1931. (555 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Myron Mathisson, *Bewegungsproblem der Feldphysik und Elektronenkonstanten*. (Ztschr. Physik **69**. 389—408. 12/5. 1931. Warschau.) LESZYNSKI.

Brigitte Remak, *Zwei Beispiele zur Heisenbergschen Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen*. Das Auftreten der Quantenzahlen in HEISENBERGS Unsicherheitsrelation bei gebundenen Teilchen (Ersatz der üblichen Relation $\Delta p \cdot \Delta q \sim \hbar$ durch $\Delta p \cdot \Delta q \sim n \cdot \hbar$) wird am Beispiel des harmon. Oscillators u. des KEPLER-Problems verifiziert. (Ztschr. Physik **69**. 332—45. 12/5. 1931. Breslau.) LESZYNSKI.

P. A. M. Dirac, *Mitteilung über die Interpretation der Dichte-Matrix im Viel-elektronenproblem*. (Proceed. Cambridge philos. Soc. **27**. 240—43. April 1931. St. Johns Coll.) LESZYNSKI.

Moritz Renninger, *Energieverlust und Streuung mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch Gas (N₂)*. Die Messungen werden für Elektronengeschwindigkeiten von 200, 500 u. 2000 V u. für bestimmte Winkel bis 26° von der Primärriechtung ausgeführt. Zur Messung der Energieverluste der Elektronen werden die Gegenstandskurven aufgenommen. Der Druck des Gases war gerade so groß, daß prakt. keine Doppelstöße vorkommen. Bei einem Stoß treten Energieverluste auf, die einfachen Anregungen des N₂-Mol. entsprechen. Sie treten häufiger bei in Primärriechtung weiterfliegenden Elektronen als bei abgelenkten auf. Es wird ein Maximum bei 13 bis 14 V, der zweiten positiven Bandengruppe zugeordnet, gefunden. Die meisten Elektronen erleiden größere Energieverluste, die außer der Ionisierung noch das Funkenspektrum anregen oder entsprechende Energie an das abgetrennte Elektron abgeben. Für die Anfangsgeschwindigkeit von 2000 V tritt ein zweites Maximum auf, das dem einfachen Energie- u. Impulssatz entspricht. Die Winkelabhängigkeit zeigt für die unelast. Streuung einen steileren Abfall als für elast. Aus einer angenäherten zahlenmäßigen Betrachtung ergibt sich pro Ionenpaar ein mittlerer Energieverlust zwischen 30 u. 40 Volt. (Ann. Physik [5] **9**. 295—337. 2/5. 1931. München, Techn. Hochsch.) BRILL.

F. L. Arnot, *Die Beugung von Elektronen in Quecksilberdampf*. In einer früheren Arbeit (C. 1930. I. 326) wurde in einem Winkelbereich von 60° die Streuung von Elektronen an Gasen untersucht. Eine stetige Abnahme der gestreuten Intensität mit wachsendem Streuwinkel ergab sich. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Winkelbereich von 18°—126° mit 15 verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten zwischen 8 u. 800 Volt untersucht. Für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten wurde zunächst ohne Streugas die Intensitätsverteilung in verschiedenen Richtungen festgestellt. Während dabei nie eine Spur eines Maximums oder Minimums auftrat, ergaben sich bei Zusatz von Streugas (Hg-Dampf) ausgeprägte Maxima u. Minima. Da mit wachsender Elektronengeschwindigkeit die Beugungsmaxima sich nach kleineren Winkeln verschieben, konnte der Vf. noch die 4. Ordnung nachweisen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. **130**. 655—67. 3/3. 1931. Cambridge, Trinity College.) SCHNURM.

G. I. Pokrowski, *Zur Theorie der möglichen Wirkung von Strahlung auf Atomkerne*. Rein theoret. kann gezeigt werden, daß durch das elektromagnet. Feld einer Strahlung exotherme Atomzertrümmerungsprozesse beschleunigt werden müssen. Der Effekt muß stets positiv sein, kann aber ohne Kenntnis der Kernstruktur nicht angegeben werden. (Ann. Physik [5] 9. 505—12. 7/5. 1931. Moskau, Elektrotechn. Staatsinst.)

BRILL.

F. Haag, *Gebiet und Wirkungsbereich*. (Vgl. C. 1929. II. 693.) Wirkungsbereiche (NIGGLI) u. Planigone (FEDOROW) sind Spezialformen der „Gebiete“ (HAAG). Nennung der Ebenensysteme, für welche Gebiete u. Wirkungsbereiche ident. werden. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 167—68. Mai 1931. Stuttgart.)

SKALIKS.

Maurice L. Huggins, *Die Auswertung der Intensitäten von Laueaufnahmen*. Messung der photograph. Intensitäten u. Berechnung des Strukturfaktors. Korrektionsmethoden. (Physical Rev. [2] 37. 456. 15/2. 1931. Stanford, Univ.)

SKALIKS.

Ichiji Obinata, *Über die Natur der eutektoiden Umwandlung von Aluminiumbronze*. III. Röntgenstrahlenanalyse. (II. vgl. C. 1931. I. 141.) Vf. hat durch Röntgenanalyse folgendes festgestellt: Es ließ sich bestätigen, daß die α - u. β -Phase ein flächenzentriertes kub. Raumgitter haben; im Elementargitter sind 52 Atome enthalten. — Das Photogramm der abgeschreckten Legierung mit 16% Al ist ident. mit dem der ausgeglühten Legierung. — Die abgeschreckte Legierung mit 12,5% Al besteht hauptsächlich aus der β' -Phase im Gemisch mit wenig β -Phase; erstere hat ein hexagonales Raumgitter mit den Konstanten: $a = 11,13$; $c = 6,342$ ÅE u. $c/a = 0,5698$; letztere hat ein raumzentriertes kub. Gitter („super-lattice“) mit einem Parameter von 5,835 ÅE. Der Übergang der β -Phase in die β' -Phase wird durch Abschrecken verzögert. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \beta'$ erfolgt in dem Gebiet von 400—500°; der Übergang $\beta' \rightarrow \alpha + \delta$ ist bei 500° nahezu vollständig. (Memoirs Ryojun College Engin. 3. 285—94. 1931. Kogakushi.)

HARTNER.

Ichiji Obinata, *Über die Natur der eutektoiden Umwandlung von Aluminiumbronze*. IV. Röntgenstrahlenanalyse bei hoher Temperatur. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat das Röntgenphotogramm einer Al-Bronze mit 87,62% Cu bei 650° aufgenommen. Es hat sich dabei bestätigt, daß diese Legierung bei der angegebenen Temp. ausschließlich aus der β -Phase besteht, deren Krystallstruktur als raumzentriertes kub. Gitter („super-lattice“) mit einem Parameter von 5,88 ÅE bestimmt wurde. Die benutzte Apparatur ist abgebildet, u. es werden experimentelle Einzelheiten mitgeteilt. (Memoirs Ryojun College Engin. 3. 295—98. 1931. Kogakushi.)

HARTNER.

John G. Albright, *Eine Kontrolle der Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse von Stibit*. Neubestimmung der Gitterkonstanten ergab $a = 11,29$, $b = 11,45$ u. $c = 3,87$ Å in guter Übereinstimmung mit den Werten von GOTTFRIED (C. 1927. II. 1537). (Physical Rev. [2] 37. 458. 15/2. 1931. Case School of Applied Science.)

SKALIKS.

Paul Schonefeld, *Die Struktur des Berylliumsulfat-Tetrahydrates $BeSO_4 \cdot 4H_2O$* . Die Ergebnisse von FRICKE u. HAVESTADT (vgl. C. 1928. I. 2048) werden nachgeprüft u. bestätigt. Die Entscheidung zwischen den beiden Raumgruppen D_{4h}^{17} u. D_{4h}^{18} erfolgt auf Grund der Berechnung der Strukturfaktoren zugunsten von D_{4h}^{18} . — Das Gitter ist ein Radikationengitter im Sinne von REIS u. WEISZENBERG. Das Be-S-Gitter setzt sich aus 2 einfach-primitiven, längs der c-Achse kantenzentrierten Gittern zusammen, die in den Basismitten zusammengestellt sind. S in $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; Be in $\frac{1}{2}\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Das SO_4 -Ion ist eben; S liegt im Zentrum eines Quadrates (senkrecht zu c), in dessen Ecken die O liegen. Die H_2O -Moll. bilden in Richtung der c-Achse gestreckte Tetraeder um Be. — Der Polarisationszustand im Gitter wird erörtert. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 16—41. Mai 1931. Münster i. W., Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

L. R. Brantley, *Die Größe der Einheitszelle von Titanarbid*. (Vgl. C. 1931. I. 47.) Pulveraufnahmen von Mischungen von TiC mit NaCl. Mo-Strahlung mit Zirkonfilter. Resultat: $4,31 \pm 0,02$ Å. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 77. 505—06. Mai 1931. Pasadena, California Inst. of Technology.)

SKALIKS.

D. Jonescu Bujor, *Über die Krystallstruktur des Ammoniumchromates*. Aus kristallograph. u. opt. Unters. ergab sich, daß die Krystalle von $(NH_4)_2CrO_4$ nur verzwillingt auftreten. Die röntgenograph. Unters. (LAUE-, SCHWENK-, SCHICHTLINIEN-, WEISZENBERG-Aufnahmen) führte auf folgende Abstände des monoklinen Elementarkörpers: $a = 6,15 \pm 0,03$, $c = 7,66 \pm 0,03$ Å; $b = \sim 6,3$ Å; $\beta = 115^\circ 13' \pm 5'$. Der Elementarkörper enthält 2 Moll. $(NH_4)_2CrO_4$. Raumgruppe: C_2^1 . (Ztschr. Kristallogr.

Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 1—15. Mai 1931. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie d. Univ.) SKALIKS.

M. Y. Colby, *Über die Kristallstruktur von Kaliumchromat, K_2CrO_4* . Aus Drehaufnahmen: $a = 5,92$, $b = 10,39$, $c = 7,68$ Å. 4 Moll. im rhomb. Elementarkörper. Raumgruppe V_{h19} . (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 168. Mai 1931. Austin, Univ. of Texas.) SKALIKS.

G. W. Stewart und Ross D. Spangler, *Vergleich von Intensitäten der Röntgenstrahlbeugung in flüssigen Langkettenverbindungen mit den mit Hilfe eines Struktur factors berechneten Intensitäten*. Die Rechnungen gründen sich auf die Annahme von Molekülgruppen in Fll. u. verwenden einen Strukturfaktor für Moll. Bei 11 n. Alkoholen u. 22 Octylalkoholen war in der Mehrzahl der Fälle die Übereinstimmung mit den Experimentalwerten gut, in wenigen Fällen hinreichend u. nur in einem Fall schlecht. Im ganzen sprechen die Resultate zugunsten der Assoziationstheorie. (Physical Rev. [2] 37. 472. 15/2. 1931. Univ. of Iowa.) SKALIKS.

F. Joliot, *Über das Rückstoßphänomen und die Bewahrung der Bewegungsgröße*. AKIYAMA (C. 1924. II. 2632) hatte beobachtet, daß die Rückstoßstrahlen radioakt. Atome häufig nicht in der Verlängerung des α -Strahles lagen. Vf. wiederholt diese Vers. unter möglichst günstigen Bedingungen, so daß die Länge des Rückstoß-Strahles etwa 0,7 cm beträgt. Die beobachteten Effekte lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. Der Rückstoßstrahl ist sehr stark zur Richtung des α -Strahles geneigt; in diesem Fall wird stets die Aussendung eines dritten Teilchens an der Stelle, wo der Zerfall eintrat, beobachtet. — 2. Vom Rückstoßstrahl zweigen weitere Teilchen ab, die länger als der nicht abgelenkte Rückstoßstrahl sein können. Diese rühren vom Zusammenstoß mit Gasatomen u. Elektronen her. — 3. In seltenen Fällen erleidet der Rückstoßstrahl auf seiner Bahn einen Stoß, der ihn merklich ablenkt; das stoßende Teilchen kann bei nicht zu kleinem Stoßwinkel beobachtet werden. — Diese Beobachtungen genügen, um die scheinbaren Abweichungen vom Gesetz der Erhaltung der Bewegungsgröße zu erklären. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1105—07. 4/5. 1931.) LORENZ.

H. Geiger, *Durchdringende Höhenstrahlung*. Zusammenfassende Übersicht. (Nature 127. 785—87. 23/5. 1931. Tübingen.) LESZYNSKI.

Victor F. Hess, *Die kosmische Ultrastrahlung, ihre Entdeckung und Erforschung*. Allgemeinverständliche Darst. (Umschau 35. 429—33. 30/5. 1931.) LESZYNSKI.

E. Regener, *Über die Herkunft der Ultrastrahlung (Hessschen Strahlung)*. Es wird eine Hypothese über den Ursprung der kosm. Strahlung diskutiert, welche den EINSTEINschen geschlossenen Weltraum zugrundelegt u. annimmt, daß die Strahlung zu einer Zeit ausgesandt wurde, die um die Zeit eines Umlaufs in der Weltraumkugel zurückliegt. (Naturwiss. 19. 460—61. 29/5. 1931. Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

B. Rossi, *Über den Ursprung der durchdringenden korpuskularen Strahlung der Atmosphäre*. (Nuovo Cimento 8. 49—70. Febr. 1931. Berlin, Physikal.-Techn. Reichsanst. — C. 1931. I. 3536.) SCHNURMANN.

—, *Natur und Ursprung der durchdringenden Höhenstrahlung*. Zusammenfassung. (Nature 127. 859. 6/6. 1931.) LESZYNSKI.

Axel Corlin, *Messungen der Höhenstrahlungsintensität zwischen 55° und 70° nördlicher geographischer Breite*. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1931. I. 1065.) Es werden die Ergebnisse der Messungen der Höhenstrahlungsintensität für verschiedene geograph. u. geomagnet. Breiten mitgeteilt. Zwischen 50 u. 60° nördlicher Breite scheint eine Maximalzone der Höhenstrahlung zu bestehen; nach nördlicheren Breiten bis 70° nimmt die Intensität ab. (Ark. Matemat. Astron. Fysik. Serie B. 22. Nr. 2. 6 Seiten. 1930.) LORENZ.

C. E. Wynn-Williams und F. A. B. Ward, *Methoden mit Verstärkerrohren, um einzelne α -Teilchen in Gegenwart einer stark ionisierenden Strahlung aufzuzeichnen*. Um α -Teilchen kurzer Reichweite in Ggw. einer Hauptgruppe von großer Reichweite u. einer stark ionisierenden Strahlung einwandfrei aufzuzeichnen, bedarf es besonderer Vorsichtsmaßregeln. Die für diesen Zweck konstruierte Anordnung der Ionisationskammer, des verzerrungsfreien Verstärkeraggregates u. des Oscillographen hoher Frequenz, sowie die Vermeidung von Störungen werden beschrieben. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 391—409. 1/5. 1931.) BRILL.

Irène Curie, *Über die komplexe Natur der α -Strahlung des Radioactiniums*. Mittels WILSON-Kammer wird die α -Strahlung von RaAc, das über $La(OH)_3$ gereinigt u. konzentriert wurde, untersucht. Es bestehen zwei gut getrennte Gruppen von α -Strahlen

gleicher Intensität mit den Reichweiten 4,68 u. 4,34 cm (in Luft). Die Energiedifferenz der beiden Gruppen ($2,8 \cdot 10^6$ E-Volts) entspricht nahezu der Energie der durchdringendsten γ -Strahlung des AcX oder der beiden γ -Strahlungen des RaAc. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1102—04. 4/5. 1931.) LORENZ.

Georges Fournier und Marcel Guillot, *Über die Absorption von β -Strahlen durch die Materie.* (Vgl. C. 1931. I. 2720.) Die Absorptionskoeffizienten einiger Metalle für β -Strahlen werden bei verschiedener Stellung der Strahlungsquelle zur Ionisationskammer gemessen. Von einer bestimmten minimalen Dicke der absorbierenden Schicht ab sind die logarithm. Absorptionskurven geradlinig. Die Dispersion stört also nur bei sehr geringen Dicken. Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ ist daher eine gut definierte Größe, die nur von den Daten des absorbierenden Stoffes u. der β -Strahlen abhängt. Bei Reflexion durch einen Metallschirm ist die Intensität des reflektierten Strahles bei geringen Dicken proportional dieser Dicke u. strebt bei größeren Dicken einem Grenzwert zu. Dieser kann durch $I = I_0 (1 - e^{-\mu/\rho \xi})$ wiedergegeben werden; ξ wird zu $2 \cdot \sqrt{2} m/s$ berechnet u. experimentell zu $2,8 m/s$ gefunden. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1100—02. 4/5. 1931.) LORENZ.

W. Mund und J. C. Jungers, *Die Elektrocondensation von Acetylen durch β -Strahlen.* Nach den Ergebnissen mit α -Strahlen (C. 1926. I. 3384) ließ sich erwarten, daß auch β -Strahlen ähnliche Wrkg. ausüben. Dies wird an Acetylen geprüft. Die Druckänderungen von Acetylen unter der Wrkg. der Bestrahlung mit RaBr₂ (insgesamt 1 g) werden gemessen. Bei $18,6^\circ$ scheiden sich $1,357 \cdot 10^{-11}$ Moll./Sek. aus der Gasphase ab. Aus der Messung des Ionisationsstromes ergibt sich, daß für jedes durch die Strahlung erzeugte Ionenpaar 26 Moll. Acetylen kondensiert werden. Das Kondensationsprod. ist ein wasseruml. braunes Pulver. — Eine früher aufgestellte Theorie (l. c.) der radiochem. Erscheinungen wird weiter entwickelt. Durch die β -Strahlen wird ein positives Ion erzeugt; das emittierte Elektron haftet sich an ein neutrales Mol. an u. so wird ein negatives Ion gebildet. Durch elektrostat. Anziehung zwischen den Ionen u. den Dipolmoll. bilden sich größere Aggregate. Im Fall des Acetylens lagern sich um jedes Ion 12 Moll. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 158—76. Febr. 1931. Löwen, Univ., Physikal.-chem. Lab.) LORENZ.

J. Koenigsberger, *Bemerkungen über Messungen der Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen.* Diskussion der Ergebnisse u. Fehlerquellen neuerer Arbeiten über die Umladung von Wasserstoffkanalstrahlen (vgl. insbesondere BARTELS, C. 1931. I. 2019). (Ztschr. Physik 69. 424—27. 12/5. 1931. Freiburg i. B., Mathemat.-physikal. Inst d. Univ.) LESZYNSKI.

S. J. M. Allen, *Röntgenstrahlenabsorptionskoeffizienten der leichten Elemente und ihre Beziehungen zu den verschiedenen Absorptionsformeln.* Für $\lambda = 1,539$ u. $1,934 \text{ \AA}$ werden die Absorptionskoeffizienten, besonders an O, C, B, Be, Li u. H bestimmt. Es erwies sich als nötig, vollständige Analysen von den Absorbieren auszuführen u. die Massenabsorptionskoeffizienten durch das Additivitätsgesetz zu korrigieren. Eine Verunreinigung von weniger als $0,1\%$ Fe kann für $\lambda = 1,539$ merkliche Wrkg. haben. Die Werte μ/ρ werden mit den nach den verschiedenen Formeln berechneten Werten verglichen. Eine neue Formel des Vf. bewährte sich gut bis herab zu Ne, darunter weniger gut; die Werte der Formel für C, N, O fallen zu groß aus, die für Be u. Li zu klein. Dasselbe gilt im allgemeinen für das Z^4/A -Gesetz von OWEN. Der μ/ρ -Wert für Li, nach dem λ^3 -Gesetz von $\lambda = 1,539$ auf $\lambda = 0,71$ extrapoliert, ist viel kleiner als die früher bekannt gegebenen. (Physical Rev. [2] 37. 456. 15/2. 1931. Univ. of Cincinnati.) SKALIKS.

R. M. Langer, *Interpretation der Röntgenstrahlensatelliten.* Quantenmechan. Rechnungen zeigen, daß doppelte Elektronensprünge in verschiedenen Elektronenschalen zu schwache Intensitäten der Satelliten ergeben würden. Vf. gibt eine Theorie für einzelne Elektronensprünge in doppelt ionisierten Atomen, aus ihr berechnen sich viel größere Intensitäten, die zu den experimentellen Werten stimmen. Die Theorie läßt 5 Elektronenübergänge erwarten: 5 Satelliten sind beobachtet; die relativen Intensitäten werden befriedigend wiedergegeben. (Physical Rev. [2] 37. 457—58. 15/2. 1931. Mass. Inst. of Technology.) SKALIKS.

Robert D. Richtmyer, *Die obere Grenz-Atomnummer der Satelliten der Röntgenlinie L_{β_2} .* Für die Elemente 40—51 sind bisher 5 Satelliten der Linie L_{β_2} bekannt. Vf. macht Unterss. mit einem SIEGBAHN-Vakuumspektrographen, um festzustellen, ob in der Reihe der höheren Elemente eine Atomnummer existiert, oberhalb derer

die Satelliten nicht mehr auftreten. — Der Satellit $L\beta_2(a)$ wurde beobachtet u. gemessen bei den Elementen 50, 51, 52, 53, 56, 58 u. 60; zwei andere, $L\beta_2'$ u. $L\beta_2''$ nur bis zum Element 53. Für Elemente höherer Ordnungszahl als X (54) ändern die Diagrammlinien (SIEGBAHN) $L\beta_2$, $L\beta_9$ u. $L\beta_{10}$ ihre Lage relativ zu $L\beta_2$ in der Weise, daß sie in der Gegend liegen, wo man die Satelliten $L\beta_2'$ u. $L\beta_2''$ erwarten sollte; die Beobachtungen werden daher schwierig. Indessen scheint es, daß diese Satelliten bei der Atomnummer 53 an Intensität abnehmen u. verschwinden. $L\beta_2(b)$ u. $L\beta_2(c)$ werden oberhalb der Atomnummer 50 nicht mehr beobachtet. Für die beobachteten Satelliten ist $(\Delta v/R)^{1/2}$ eine lineare Funktion der Atomnummer. (Physical Rev. [2] 37. 456—57. 15/2. 1931. Cornell Univ.) SKALIKS.

E. Ramberg, *Obere Grenz-Atomnummer der Satelliten der Röntgenlinie $L\alpha_1$* . Die Intensität der Satelliten von $K\alpha_1$, nämlich $K\alpha_3$ u. $K\alpha_4$, nimmt von Cu (29) an rasch ab mit zunehmender Ordnungszahl; oberhalb As (33) sind sie nicht beobachtet. Ihr Verschwinden scheint roh mit der Vollendung der Periode IV der BOHRschen Tabelle zusammenzufallen. Ähnlich nehmen die Satelliten von $L\alpha$, obgleich noch stark bei Cd (48), gegen das Ende der BOHRschen Periode V rasch an Intensität ab. — Durch lang andauernde Expositionen sucht Vf. die $L\alpha$ -Satelliten der Elemente Sn (50) bis Ce (58) zu registrieren. Oberhalb X (54) ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte für ihre Existenz. Von Sn (50) nach J (53) hin nimmt ihre Intensität ab zu einer sehr schwachen, diffusen Bande, die kaum die Andeutung einer Struktur zeigt, u. in welcher daher Identifizierung von Linien u. Wellenlängenmessungen schwierig sind. (Physical Rev. [2] 37. 457. 15/2. 1931. Cornell Univ.) SKALIKS.

F. K. Richtmyer, *Sind die Wellenlängen von Röntgensatelliten abhängig von der chemischen Verbindung?* Die Theorie der 2 Elektronensprünge zur Erklärung der Entstehung der Satelliten fordert, daß einer der Sprünge zwischen äußeren Schalen erfolgen u. daher von chem. Verb.-Bldg. etwas beeinflußt werden sollte. Die Differenz $\Delta\lambda$ zwischen der Wellenlänge des Satellits u. der der Hauptlinie sollte vom chem. Zustand des emittierenden Atoms abhängig sein. — Nach dieser Abhängigkeit wurde bei den $K\alpha$ -Satelliten von Si (14), S (16), Ca (20), Ti (22) u. den $L\beta_2$ -Satelliten von Ag (47) gesucht. Wegen möglicher Oxydation bzw. Reduktion der Antikathodenmaterialien sind die Vers.-Ergebnisse nicht beweiskräftig, mit Ausnahme derjenigen an Si (14). Der $\Delta\lambda$ -Wert für Si $K\alpha_3$ ist bei Anwendung von Na_2SiO_3 um 3,9%, für Si $K\alpha_4$ um 2,8% größer als bei Verwendung von metall. Si. Die Ergebnisse sind im wesentlichen übereinstimmend mit den von BÄCKLIN (C. 1926. II. 1499). (Physical Rev. [2] 37. 457. 15/2. 1931. Cornell Univ.) SKALIKS.

E. Segrè, *Die Quadrupolstrahlung*. (Vgl. C. 1931. I. 1720.) Einige verbotene Linien, die sich nicht durch äußere Störungen erklären lassen, wie die S-D-Kombinationen der Alkalien lassen sich als Quadrupolübergänge deuten. Der Zeemaneffekt kann dabei als entscheidendes Kriterium dienen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden angegeben. (Nuovo Cimento 8. XXVIII—XXXVII. Febr. 1931.) SCHNURMANN.

Richard M. Sutton und **J. Carlisle Mouzon**, *Ionisierung von Argon, Neon und Helium durch verschiedene Alkaliionen*. (Vgl. C. 1931. I. 3326.) Auf einem heizbaren Pt-Draht sind Oxyde aufgetragen, die nach KUNSMAN Alkaliionen emittieren. Die Ionen werden zu einer Kathode mit variabler Spannung bis zu 750 Volt beschleunigt, können diese in einem Schlitz durchsetzen u. durch einen zweiten Schlitz einer (positiv geladenen) Kollektorplatte (dicht über der Kathode) in einen feldfreien Raum gelangen, bis sie in 2,5 cm Entfernung auf eine Platte mit dicht (0,2 cm) davor befindlichem Netz treffen. Das Netz hält Sekundärelektronen durch positive Hilfsspannung zurück; der Ionenstrom I_p^+ auf der Platte wird galvanometr. gemessen. Bei Füllung des feldfreien Raumes mit He, Ne oder Ar von 0,005—0,1 mm Druck werden diese Gase durch die Stöße der positiven Ionen ionisiert; die so abgelösten Elektronen werden auf der (positiven) Kollektorplatte als I_s^- galvanometr. gemessen. Das Verhältnis I_s^-/I_p^+ wird als Maß der Ionisierung eingeführt, dieser Wert wird noch durch die Wegstrecke der positiven Ionen u. den Gasdruck in mm dividiert, um so die Anzahl N der pro Alkaliion (bestimmter Geschwindigkeit) auf 1 cm Weg im betreffenden Edelgas von 1 mm Druck bewirkten Ionisierungsprozesse zu erhalten.

Ergebnisse. Die Ionisierung setzt bei ca. 100—150 Volt Ionengeschwindigkeit ein, wächst dann proportional der Spannung bis 750 Volt. Ferner wächst die Ionisierung proportional zum Gasdruck, so daß N für jedes Alkalimetall in einem der Edelgase nur von der Spannung abhängt. Für Na^+ -Ionen setzt die Ionisierung des Ar erst bei 300 Volt ein, wächst dann linear zur Spannung. Der Vergleich der N-Werte

für verschiedene Alkaliionen in verschiedenen Edelgasen ergibt: He wird am stärksten von Li⁺-Ionen, Ne von Na⁺-Ionen, Ar von K⁺-Ionen ionisiert; für jedes Edelgas ergibt also das Alkaliion die höchste Ausbeute, das ihm im period. System benachbart ist. Für Ar ist die Reihenfolge: K, Rb, Cs, Li, Na mit abnehmender Ausbeute. — Die Ergebnisse sind nicht aus Stoßgesetzen der Energieübertragung u. den Verss. über Ionisierung durch Elektronenstöße erklärbar, sie stehen in Übereinstimmung mit den Verss. von BEECK (C. 1930. II. 1951). (Physical Rev. [2] 37. 379—82. 15/2. 1931. Pasadena, California Inst. of Technol.)

BEUTLER.

G. Scheibe und C. F. Linström, *Die Absorption des dampfförmigen Acetons im Schumanngebiet*. Die Absorption des Acetondampfes ist in 10 cm Schichtdicke, bei variablem Druck untersucht worden. Das bekannte Absorptionsband bei 2700 Å konnte nicht aufgel. werden — es wurde der Dissoziation zugeschrieben. Es sind 3 neue diskrete Banden bei ca. 1950, 1910 u. 1870 Å gefunden worden, die successiv bei Vergrößerung des Druckes auftreten u. deren Schärfe mit der Frequenz abnimmt. Unterhalb 1600 Å setzt bei größeren Drucken eine schwache Absorption ein. Bei einigen mm Druck wird im Ultraviolett nur das Gebiet zwischen 1700 u. 1600 Å durchgelassen. Der Abstand der 3 neuen Banden voneinander beträgt etwa 1000 cm⁻¹ u. ist gleich dem Abstände der entsprechenden Banden von CH₃J, CH₃Br, CH₃Cl — sie werden alle den Schwingungen in der CH₃-Gruppe zugesprochen. Bei der Unters. von CH₃J u. C₂H₅J wurde festgestellt, daß die Schärfe der Banden bei Vergrößerung des Moleküls abnimmt. Ihre Lage u. Zahl bleibt aber unverändert. Die Banden scheinen kontinuierlich zu sein. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 387—88. Mai 1931.)

BORIS ROSEN.

S. Rama Swamy, *Über den Durchgang von Licht durch dünne Metallfilme*. Durch Kathodenzerstäubung werden dünne Metallschichten von Au u. Ag hergestellt, an denen die Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Dicke u. der Temp. gemessen wird. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 307—20. 1/5. 1931. London, Univ.) BRILL.

J. W. Ryde, *Die Lichtstreuung durch trübe Medien*. I. Teil. Es wird die Theorie für Lichtstreuung entwickelt, ausgehend von einem sphär. Teilchen, um dann allgemein die Abhängigkeit in einem trüben Medium, dessen Brechungsindex von Luft verschieden ist, anzugeben. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 451—64. 1/5. 1931. Wembley, General Electr. Co., Ltd.)

BRILL.

J. W. Ryde und B. S. Cooper, *Die Lichtstreuung durch trübe Medien*. II. Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Für die Messungen an verschiedenen Opalgläsern werden die Formeln aus Teil I weiter entwickelt. Die Ergebnisse bei Ausrechnung der Größe u. Zahl der Teilchen aus der durchgelassenen u. reflektierten Lichtmenge nach den Formeln stimmt gut mit den direkt gemessenen Werten überein. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 464—75. 1/5. 1931. Wembley, General Electr. Co., Ltd.)

BRILL.

Lawrence E. Stout und William G. Thummel, *Die Änderung des Reflexionsvermögens von Silber-Cadmiumlegierungen durch das Anlaufen*. An Ag-Cd-Legierungen, die aus einem cyanalk. Bade abgeschieden werden, wird das Reflexionsvermögen im ursprünglichen u. im angelaufenen Zustande (0,1-n. Natriumpolysulfidlg.) gemessen. Die Zus. der Legierung hängt vom Ag-Geh. des Bades u. von der kathod. Stromdichte ab. Das ursprüngliche Reflexionsvermögen von Ag-haltigem Cd ist geringer als das von Cd selbst. Die Art der Abscheidung ist von größerem Einfluß als die Zus. der Legierung. Das Reflexionsvermögen der angelaufenen Legierungen schwankt in unübersichtlicher Weise. — Eine Legierung, die 23,9% Ag enthält u. bei einer Stromdichte von 1 Amp. niedergeschlagen war, zeigte prakt. kein Anlaufen: Das Reflexionsvermögen war nicht besser als das von Cd, doch war die Härte beträchtlich größer. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 59. 12 Seiten. 1931. Washington Univ. St. Louis. Sep.)

KUTZELNIGG.

J. D. Hardy und S. Silverman, *Eine Anwendung des Resonanzradiometers auf die Untersuchung des Reflexionsspektrums von Quarz*. Unters. des Reflexionsspektrums von Quarz zwischen 8,1 u. 9,4 μ. Zur Absorption der höheren Ordnungen kürzerer Wellenlänge wird MgO verwendet, welches auf eine reflektierende Quarzplatte aufgebracht ist. Die spektrale Zerlegung erfolgt durch ein Echelettegitter; die Spektroskop. Spaltbreite beträgt 15 Å, das Auflösungsvermögen ist 4000. Als Empfangsinstrument wird das Resonanzradiometer verwendet, durch welches die photometr. Empfindlichkeit weit über alle bisher bekannten Grenzen erhöht wird (4000-fache Verstärkung der Thermosäule). Das Spektrum des Quarzkrystalles zeigt bei dieser Auflösung ein viel

komplexeres Bild, als es bisher bekannt war; z. B. liegt bei 8,3—8,4 u. 8,6—8,7 μ je ein Gebiet von Feinstruktur. Die einzelnen Absorptionsbanden erscheinen auch schärfer getrennt als bisher. Auch im Spektrum des Quarzglases wird feinere Struktur nachgewiesen. (Physical Rev. [2] 37. 176—81. 15/1. 1931. John Hopkins Univ.) ERTZ.

C. Gaudfroy, *Über die Orientierung von Kristallen, besonders von Quarz, mit Hilfe von Korrosionsfiguren*. Die Figuren, die bei der Korrosion von Quarz mit H_2F_2 entstehen, können dazu dienen, Quarzbruchstücke zu orientieren, die Richtung der opt. Achse, den Sinn des Drehvermögens sowie Richtung u. Sinn der piezoelektr. Achsen zu finden. Die Genauigkeit beträgt etwa 1°. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1113—16. 4/5. 1931.) LORENZ.

A. Cotton, *Über die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit in einem Magnetfeld beim Durchgang von polarisiertem Licht mit beliebigem Winkel*. Vf. beschreibt einige Einrichtungen des großen Magnets der Académie des Sciences (vgl. C. 1930. I. 2698) und gibt Erläuterungen zu nachst. Ref. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1065—69. 4/5. 1931.) LORENZ.

G. Dupouy und M. Schärer, *Kombination der optischen gleichzeitigen Effekte der magnetischen Drehung der Polarisationssebene und der magnetischen Doppelbrechung in einer Flüssigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Änderung der magnet. Rotation w u. der magnet. Doppelbrechung φ von α -Bromnaphthalin, Nitrobenzol u. CS_2 bei Änderung des Einfallswinkels i wird im Magnetfeld des früher beschriebenen Magneten bestimmt. Mit einer Genauigkeit von 1% bleiben die Verhältnisse $w/\sin i$ u. $\varphi/\cos^2 i$ konstant. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Theorie von GOUY. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1089—91. 4/5. 1931.) LORENZ.

N. F. Shirow, *Phosphoresierende Stoffe. IV. Sulfide des Calciums, Strontiums und Bariums*. (III. vgl. C. 1930. II. 3511.) Es wurde ein Verf. zur gemeinsamen Ausfällung von Ca-, Sr-, Ba-Carbonaten mit MgO ausgearbeitet, das im wesentlichen dem in der I. Mitt. beschriebenen Verf. entspricht. — Sekundäre Lösungsmittel. Untersucht wurde der Einfluß von Ca- u. $SrWO_4$ u. von sekundären Lösungsm., welche die Härte der Luminophore vermindern (Al_2O_3 u. BeO). Ein Zusatz von $SrWO_4$ verschiebt die Leuchtfarbe der Erdalkalisulfide nach dem roten Teil des Spektrums in der Reihenfolge $CaS > SrS > BaS$. Die Härte der Luminophore ist größer als in solchen mit $CaWO_4$. Sämtliche Präparate mit $SrWO_4$ sind gelb u. orange gefärbt. Mit reinstem Al_2O_3 wurden die beiden Präparate ($SrS \cdot Al_2O_3$)Bi u. ($BaS \cdot Al_2O_3$)Bi hergestellt; bei ihrem Zerreiben trat starke Abnahme der Leuchtintensität ein (um das 6—7-fache); die Anwendung von Al_2O_3 statt MgO bietet keine Vorteile. BeO nimmt als sekundäres Lösungsm. eine Mittelstellung zwischen Al_2O_3 u. MgO ein. CaS ist ein ungeeignetes sekundäres Lösungsm. für Erdalkalisulfide. Die Leuchtfarbe wird nach rot verschoben, die Härte wird nicht merklich verändert. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. 365—82. 1930.) SCHÖNFELD.

A. Trifonow, *Über die Rolle der Gefäßwände bei der photochemischen Reaktion $H_2 + Cl_2$* . (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 26—33. 1930. Leningrad. — C. 1929. II. 699.) KLEVER.

Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Stieger, *Der Einfluß der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod*. Im Anschluß an die Unters. der photochem. Rk. zwischen $C_2H_4J_2$ u. J_2 in Lsg. von CCl_4 (C. 1931. I. 748) wird die Quantenausbeute für die Wellenlängen 436, 546 u. 578 $\mu\mu$ bei 100° bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe. Die 3 untersuchten Linien wurden mit entsprechenden Filtern ausgesondert. Es ist gefunden worden, daß die Quantenausbeute bei Bestrahlung mit der Linie 436 (auf der kurzwelligen Seite der Konvergenzgrenze) sich zur Ausbeute bei Bestrahlung mit 546 oder 578 $\mu\mu$ (auf der langwelligen Seite der Konvergenzgrenze) wie 6:1 verhält. Da als Primärprozeß bei der untersuchten photochem. Rk. die Dissoziation des J-Mol. anzusehen ist, so besagt dies, daß die bei Bestrahlung mit langwelligem Licht absorbierte Energie bei der herrschenden Konz. (10 Mol./l) meistens ohne Dissoziation abgegeben wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 348—52. Mai 1931. Berlin, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

G. H. Buchanan und George Barsky, *Eine photochemische Farbreaktion von Cyanamid und Ferrocyanid*. Die bei Cyanidlagen der Edelmetall-extraktion beobachtete Farbkr., die bei Sonnenbestrahlung auftritt u. im Dunkeln völlig verschwindet, findet ohne Mitwrkg. irgendwelcher S-Verbb. zwischen $CaCN_2$ u. $K_4Fe(CN)_6$ statt. Sie ist spezif. für $CaCN_2$ u. in erster Linie auf die Photoempfindlichkeit des $K_4Fe(CN)_6$

zurückzuführen. 1 Stde. lang belichtete $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. gibt mit $CaCN_2$ sofort Rk., unbelichtete nicht. Beim Ansäuern verschwindet die Färbung augenblicklich. Die Rk. erfolgt auch in O-freier Lsgg. u. scheint beliebig oft umkehrbar zu sein. Nach Vergleichsvers. unter Zusatz von $NaCN$, H_2O_2 u. Formaldehyd führen Vff. die Rk. zurück auf eine Verb. $[Fe(CN)_5H_2CN_2]'''$, die durch ineinandergreifen des photochem. Gleichgewichts $[Fe(CN)_6]''' \rightleftharpoons [Fe(CN)_5]''' + CN'$ u. des Gleichgewichts $[Fe(CN)_5]''' + H_2CN_2 \rightleftharpoons [Fe(CN)_5H_2CN_2]'''$ entsteht. (Ztschr. angew. Chem. 44. 333—85. 23/5. 1931. New York, American Cyanamide Co.) R. K. MÜLLER.

G.-A. Boutry, *Änderungen der charakteristischen Oberfläche einer gashaltigen Photozelle bei Änderung des äußeren Widerstandes.* (Vgl. C. 1931. I. 2314.) Messungen des photoelektr. Stromes bei verschiedenem äußerem Widerstand (30 Megohm, 50000 Ohm). Bei gegebener Lichtstärke u. gegebener Spannung gibt es einen optimalen äußeren Widerstand, bei dem der Strom maximal ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 620—22. 9/3. 1931.) LORENZ.

G. Kortüm, *Zur Frage der Abhängigkeit i von Photostrom und Lichtstärke bei gasgefüllten Alkalizellen.* Vff. diskutiert kurz die bisher durchgeführten Unterss. über die Beziehungen zwischen Photostrom u. Lichtstärke bei gasgefüllten Alkalizellen verschiedenen Typs. Die Erfahrungen der einzelnen Autoren bzgl. dieser Frage sowie die Ansichten über die Ursachen der häufig auftretenden Nichtproportionalität der beiden Größen sind sehr verschiedenartig u. lassen keine einheitliche Beurteilung dieser Frage zu. Es wird eine Einzellenanordnung beschrieben, mittels deren sehr genaue Messungen über die Abhängigkeit des Photostroms von der auffallenden Lichtstärke bei verschiedenen Wellenlängen gemacht werden können. Zur Unters. gelangen 6 verschiedene Zellen aus Quarz bzw. Uviolglas mit K-Belag u. Ar-Füllung, teils verspiegelt, teils unverspiegelt, mit ringförmiger oder netzförmiger Anode u. (unter gleichen Bedingungen) verschieden hoher Glimmspannung. Zur Charakteristik der Zellen wird zunächst ihre relative spektrale Empfindlichkeit für die einzelnen Linien des Hg-Bogens zwischen 436 u. 254 μ untersucht. Sie erweist sich als außerordentlich verschieden. Die Messung der Abhängigkeit von Photostrom u. Lichtstärke wird für alle Zellen unter den gleichen Bedingungen u. unter Beobachtung der von ROSENBERG (Ztschr. Physik 7 [1921]. 18) angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Die Lichtintensität wird insgesamt im Verhältnis 30:1 variiert. Die einzelnen Zellen zeigen ganz verschiedenes Verh. Bei einigen ist die geforderte Proportionalität zwischen Photostrom u. Lichtstärke innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit erfüllt, bei anderen zeigen sich schon bei niedrigen Belastungen erhebliche systemat. Abweichungen (maximal bis zu 30%). Im letzteren Fall gibt die von STEINKE (C. 1923. I. 1256) zuerst angegebene Beziehung $\log i = 1/z \cdot \log J + \text{konst.}$ die Messungen mit großer Annäherung wieder, wobei i den Photostrom, J die Lichtstärke bedeutet. Die „Zellkonstante“ z ist im allgemeinen größer als 1, was einer konkaven Krümmung der Kurve gegen die J -Achse entspricht. Sie ist jedoch bei verschiedenen Messungen unter gleichen Bedingungen nicht reproduzierbar u. wechselt außerdem mit Wellenlänge u. Zellspannung, u. zwar wird sie kleiner mit zunehmender Wellenlänge u. abnehmender Zellspannung. In einem einzelnen Fall wandert z bei einer bestimmten Wellenlänge mit steigender Belastung von Werten > 1 zu Werten < 1 . Ein Zusammenhang zwischen dem Verh. der Zellkonstanten u. äußeren Bedingungen, wie etwa der Verspiegelung, der Homogenität bzw. Nichthomogenität des Feldes, der Benutzungsdauer oder der Glimmspannung läßt sich nicht feststellen. Aus den Verss. ergibt sich die Notwendigkeit, gasgefüllte Zellen für photometr. Zwecke großer Genauigkeit systemat. bei verschiedenen Belastungen u. verschiedenen Wellenlängen zu prüfen, ob die Proportionalität zwischen Photostrom u. Lichtstärke in genügender Annäherung erfüllt ist. (Physikal. Ztschr. 32. 417—25. 1/6. 1931. Würzburg, Physikal.-Chem. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) KORTÜM.

B. Vanselow und S. E. Sheppard, *Photoelektrische Zellen mit Silber-Bromsilberelektroden.* I. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 13—39. Mai 1931. Rochester N. Y., Mitt. Nr. 362 d. Kodak Res. Lab. — C. 1929. II. 701.) LESZYNSKI.

Helmuth Kulenkampff, *Röntgenstrahlen und Struktur der Materie.* Berlin: VDI-Verlag 1931. (S. 27—74.) 8°. = Deutsches Museum. Abhandlungen u. Berichte. Jg. 3. H. 2. M. 1.; f. VDI-Mitgl. —, 90.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

O. Hassel und E. Næshagen, *Elektrische Momente organischer Moleküle*. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole. (V. vgl. C. 1931. I. 893.) Vff. zeigen, daß es möglich ist, mit Hilfe des „Orthoeffektes“, der gegenseitigen Beeinflussung zweier Substituenten in *o*-Stellung, die sich im Dipolmoment auswirkt, die Stellung der Substituenten in polysubstituierten Benzolen zu bestimmen. — Daß 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol nur das Moment 3,45 besitzt, während Nitrobenzol 3,98 hat, ist deswegen sicher als Orthoeffekt zu deuten, weil auch *o*-Chlornitrobenzol (HÖJENDAHL, C. 1929. II. 1898) nicht das Moment besitzt, das bei Zus. der Momente von Cl u. NO₂ unter 60° (*o*-Stellung!) resultieren müßte. — Während *m*-Chloranilin (wie *p*-Chloranilin) das theoretisch zu erwartende Moment 2,70 besitzt, hat *o*-Chloranilin das Moment 1,81. Hier wie im Fall des 2,4-Dichloranilins (Moment 1,68) liegt ein Orthoeffekt vor. Aus demselben Grunde sind die Momente von 2,4,6-Trichloranilin (1,94) u. 2,4,6-Tribromanilin (1,80) größer als das Moment des Anilins. Da hier die Bromverb. den kleineren Effekt zeigt, könnte man schließen, daß neben Fragen der reinen Raumbeanspruchung auch Induktionswrkkg. eine entscheidende Rolle spielen. Das bei *o*-Chlorbenzonnitril gefundene Moment (4,76; vgl. BERGMANN, ENGEL u. SANDOR, C. 1931. I. 229) läßt erwarten, daß 2,4-Dichlor- u. 2,4,6-Trichlorbenzonnitril Momente von etwa der Größe 3,8 besitzen, während 3,79 u. 3,88 gefunden wurden. — Infolge des „gewinkelten“ Baues der OH-Gruppe lassen sich Momente von substituierten Phenolen nicht sehr sicher voraussehen. Die Feststellung (J. W. WILLIAMS, C. 1929. I. 205), daß im *o*-Chlorphenol der ortho-Effekt zu einer Verminderung des Gesamtmomentes führt, läßt es verständlich erscheinen, daß 2,4,6-Trichlorphenol u. 2,4,6-Tribromphenol kleinere Momente besitzen (1,62 bzw. 1,56) als Phenol selbst. — Das Moment des 1,2,4-Trichlorbenzols (1,25) läßt sich angenähert durch Zus. der Momente von Chlorbenzol u. *o*-Dichlorbenzol unter einem Winkel von 150° errechnen (gef. 1,19). Mit Hilfe der von BERGMANN, ENGEL u. SANDOR (C. 1930. II. 3117) berechneten Winkel zwischen Halogenatomen in *o*-Stellung läßt sich analog das Moment des 1,2,3,5-Tetrachlor- u. -Tetrabrombenzols zu 0,1 bzw. 0,4 berechnen, während 0,65 u. 0,70 gefunden wurde. Die Diskrepanz kann entweder durch die Vernachlässigung der (unbekannten) Atompolarisation oder dadurch bedingt sein, daß die Momentpfeile nicht in der Ringebene liegen. — Das Moment des 2,4-Dinitrochlorbenzols wurde schließlich zu 3,29 bestimmt; es läßt sich berechnen, wenn man die Momente des Nitrobenzols u. *o*-Chlornitrobenzols unter 135° 50' zusammensetzt, dem Winkel, der sich ergeben würde, wenn die Momente von NO₂ u. Cl ohne ortho-Effekt kombinieren. — Vff. schlagen vor, an Stelle von „10⁻¹⁸elektrostat. Einh.“ für die Dipolmomente eine neue Einheit einzuführen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 79—88. Febr. 1931. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

M. Pauthenier und M. Moreau-Hanot, *Über das zylindrisch ionisierte Feld und die Durchlaufzeit von Ionen*. Es wird gezeigt, daß bei genügend intensivem Coroneffekt die Durchlaufzeit von Ionen zwischen zwei Belegungen des zylindr. Kondensators prakt. den Minimumwert erreicht. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1086—87. 4/5. 1931.) LORENZ.

P. Bächtiger und M. Wehrli, *Die behinderte Bogenentladung*. (Vgl. C. 1931. I. 26.) Messung der Spannung als Funktion des Elektrodenabstandes bei Glimm- u. Bogenentladungen in N₂ zwischen W-Elektroden bestätigen die von WEHRLI (C. 1930. II. 1840) gefundenen Gesetze des Kathodenfalls; der Mechanismus der behinderten Bogenentladung ist im wesentlichen der gleiche wie der der behinderten Glimmentladung (vgl. GÜNTHERSCHULZE, C. 1930. I. 3160). (Helv. phys. Acta 4. 31—48. 1931. Basel, Univ., Physikal. Anstalt.) LORENZ.

U. Ph. Lely, *Ein einfacher Versuch zur Vorführung des Peltiereffekts*. Man schickt zunächst Wechselstrom durch einen thermoelekt. Stab, bei offenem Galvanometer, unterbricht den Wechselstrom u. schließt den Galvanometer. Ist Symmetrie vorhanden, so bleibt der thermoelekt. Kreis stromlos. Wird nun Gleichstrom von links nach rechts durchgeleitet, so ergibt sich die therm. Assymetrie nach Stromunterbrechung u. Einschalten des Galvanometers: Es fließt ein Strom von rechts nach links. (Physica 11. 83—86. 1931. Den Haag.) KUNO WOLF.

H. Verleger, *Der Thomsonscheffekt in Cadmium- und Zink-Einkristallen*. Vff. bestimmen die Orientierung der Krystalle beim Zn an den Spaltflächen; beim Cd wird sie aus dem spezif. Widerstand nach der VOIGTSchen Formel berechnet. Der THOMSON-Effekt wird

an den verschieden orientierten Einkristallen nach der Vers.-Anordnung von CERMAK direkt gemessen. Die erhaltenen Werte stimmen für Zn größenordnungsmäßig mit den bisher bekannten Werten überein. Für Cd wird außerdem der THOMSON-Effekt im fl. Zustand bestimmt. Es zeigt sich, daß sich die erhaltenen Werte denen des Polykristalls anschließen. Ob beim Cd-Einkristall der Übergang dabei allmählich oder plötzlich eintritt, konnte nicht entschieden werden. (Ann. Physik [5] 9. 366—84. 2/5. 1931. Gießen, Univ.)

BRILL.

W. Leo, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. IV. Über Oberflächenladungen an Halbleitern im Vakuum.* (Vgl. FLEISCHMANN, C. 1930. II. 1041.) CuO u. besonders Cu_2O halten für längere Zeit aufgebrauchte Elektronen an der Oberfläche fest. Spuren von Verunreinigungen der Oberfläche erhöhen die Haftfähigkeit der Oberflächenpotentiale beträchtlich. Aus dem Kurvenverlauf, Wachsen der Oberflächenaufladung mit wachsendem Elektronenstrom, Abnahme der Aufladung mit wachsender Elektronengeschwindigkeit, wird auf eine geringe, wahrscheinlich monomolekulare Schichtdicke einer Sperrschicht geschlossen. Diese Sperrschicht bedeckt nur teilweise die Oberfläche u. es bleiben Stellen n. Leitfähigkeit bestehen. An Cu_2O sind Oberflächenpotentiale von mehreren Volt nachgewiesen, die erst nach etwa einer Stde. verschwunden waren. (Ann. Physik [5] 9. 347—65. 2/4. 1931. Erlangen, Univ.)

BRILL.

Günter Braunsfurth, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten.* Vf. untersucht an dünnen, durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Metallschichten den Widerstand in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. Bis zu einer Dicke von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm ist folgende Widerstandsschichtdickenfunktion $W = K [1/(D-x) + a/D(D-x)]$ gültig (W = Widerstand, D = Schichtdicke, K , a u. x sind Konstanten). Zerstäubtes Metall bildet eine besondere Phase, die den Strom nicht leitet u. durchsichtig ist. Durch Alterung wird erst der Grundwert des Widerstandes erreicht. Eine Abhängigkeit wird auch von der Gasbeladung beobachtet. Die Temp.-Widerstandskurve weist bei Gasbeladung eine Hysterese auf. Pressung vermindert den Widerstand, um nach Aufhören den alten Wert wieder anzunehmen. Der Temp.-Koeff. ist eine Funktion von mindestens 6 Parametern. Für reine Metalle kann er 0 werden, für Legierungen sogar negativ. (Ann. Physik [5] 9. 385—418. 7/5. 1931. Berlin, Univ.)

BRILL.

P. Kapitza, *Erwiderung auf einige Bemerkungen von O. Stierstadt über einen prinzipiellen Fehler bei meinen Messungen über die Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern.* Zurückweisung der Ansicht von STIERSTADT (C. 1931. I. 2731), daß die Ergebnisse des Vf. durch einen prinzipiellen Fehler in der Apparatur gefälscht seien. (Ztschr. Physik 69. 421—23. 12/5. 1931. Cambridge, Cavendish Magnetic Lab.)

LESZYNSKI.

F. J. Symon, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kochsalzlösungen bei hoher Temperatur und von konzentrierter Schwefelsäure.* Es werden die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen wss. $NaCl$ -Lsgg. ($0,11_4$ — $1,13_0$ %) bei Temp. von 10 — 90° u. bei Temp. von 100 — 230° (unter Druck) steigend um 10° mitgeteilt. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Temp. ist bei allen Konz. ungefähr gleich. Die Werte unterscheiden sich von den in Smithsonian Tables 1920, 442 gegebenen beträchtlich. Die Leitfähigkeit von konz. H_2SO_4 nimmt annähernd proportional der Temp. zu. Bzgl. der Einzelwerte muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Roy. Techn. College 2. 395—401. Jan. 1931.)

LORENZ.

J. A. V. Butler und A. D. Lees, *Das Verhalten von Elektrolyten in gemischten Lösungsmitteln. III. Die Molekularrefraktionen und partiellen Molekularvolumina von Lithiumchlorid in Wasser-Äthylalkohollösungen.* (II. vgl. C. 1931. I. 905.) Bei den untersuchten Konz. ist die Mol.-Refr. für jedes Lösungsm. konstant. Das partielle Mol.-Vol. für $LiCl$ ist in 100_0 g. A. viel kleiner als in W. u. wächst schnell mit der Konz. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 382—90. 1/5. 1931. Edinburgh, Univ.)

BRILL.

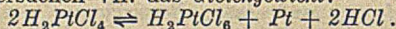
L. E. Ssabinina, *Über das Potential der Kalomelektrode.* Untersucht wurde das elektrochem. System H_2 -Kalomel-Elektrode. Die beiden Elektroden wurden durch ein U-Rohr mit Glashähnen miteinander verbunden, als Elektrolyt diente $0,1$ -n. HCl . Es wurde bemerkt, daß die Potentialdifferenz der beiden Elektroden je nachdem, ob die Hähne ständig oder nur bei der Messung geöffnet werden, verschieden mit der Zeit verändert wird. Verss. ergaben, daß bei der Messung des Potentials der Kalomel-elektrode mit der H_2 -Elektrode der H_2 in die Fl. der Kalomelektrode eindringt u.

deren Potential erniedrigt. (Bull. Inst. Recherches biol., Perm. [russ.: Iswestija biologitscheskogo naučno-issledowatel'skogo Instituta, Perm] 7. 333—36. 1931.) SCHÖNF.

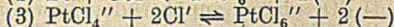
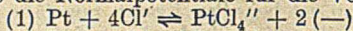
V. Čupr und O. Viktorin, *Messung der Hydrolyse von Zink- und Cadmiumsulfaten mittels Wasserstoff- und Chinhydronelektrode*. Das anscheinend anomale Verh. von $ZnSO_4$ -Lsgg. bei Messungen mit der H_2 -Elektrode ist durch die Verwendung dieser Elektrode bedingt. Die Abweichungen der Werte verschiedener Proben der gleichen Stammlsg. hängen mehr von der Acidität als von der Zus. dieser Lsg. ab; für $\frac{1}{5}$ -m. Gesamtkonz. zeigen sie sich von $p_H = 3,5$ ab. — Die Hypothese von DENHAM u. MARRIS (C. 1928. II. 2625), daß die Rk. $Zn^{++} + H = Zn^+ + H^+$ eintritt, die durch das Pt-Schwarz der H_2 -Elektrode katalysiert wird, wird durch folgende Beobachtungen widerlegt: kolloides Pt vergrößert nicht die Acidität; $ZnSO_4$ -Lsgg. mit Pt-Schwarz werden auch ohne Ggw. von H_2 sauer. — Die Acidität von $ZnSO_4$ -Lsgg. läßt sich mittels blanker Pt-Elektrode u. kolloidm Pt als Katalysator gleichfalls nicht messen, da das kolloide Pt eine eigene Acidität von derselben Größe wie die der $ZnSO_4$ -Lsg. aufweist. — Wahrscheinlich werden H-Ionen auf der Oberfläche des Kolloids durch Zn-Ionen verdrängt. — Messungen mit Chinhydronelektrode zeigen, daß $ZnSO_4$ -Lsgg. nur zu 0,0023% bis 0,0046% bei Konz. von 1 bis $\frac{1}{10}$ -molar hydrolysiert sind. Der Hydrolysengrad von $CdSO_4$ -Lsgg. beträgt unter ähnlichen Bedingungen 0,0006% bis 0,0016%. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1931. Nr. 134. 14 Seiten. [Tschech.].) LORENZ.

M. Pavlik, *Elektrochemische und spektrale Untersuchungen von Nickelchloridlösungen*. Teil I. Mit der Hg-Tropfelektrode werden die Anomalien bei der Abscheidung von Ni aus $NiCl_2$ -Lsgg. verfolgt. Zusatz von wasserentziehenden Stoffen zu sehr verd. $NiCl_2$ -Lsgg. u. Erhöhung der Temp. setzen das Abscheidungspotential nach der positiven Seite gegenüber der reinen Lsg. herauf. Es wird der Schluß in Analogie zum Co gezogen, daß die Anomalien auf sehr starker Hydratbildung zurückzuführen sind. Die reversible Abscheidung in stark konz. Lsgg. beruht auf der leichten Spaltbarkeit des Komplexes $[NiCl_n]^{(n-2)-}$, in dem die Cl-Atome stark deformiert sind. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 223—37. April 1931. Prag, Univ.) BRILL.

G. Grube und H. Reinhardt, *Über das elektrochemische Verhalten des Platins in salzsaurer Lösung*. Auf Grund der Beobachtung, daß glattes Pt in h. starker HCl anod. in Lsg. geht, untersuchen Vff. das Gleichgewicht:



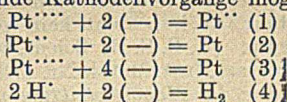
Die Lage dieses Gleichgewichts wird angenähert dadurch ermittelt, daß versucht wurde, 0,1-mol. Lsgg. von H_2PtCl_6 bei verschiedenem HCl-Zusatz mittels Platinmohr zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurden die Lsgg. mit Platinmohr behandelt. Der Pt-Geh. der Lsgg. nimmt anfangs rasch, dann langsamer zu u. bleibt schließlich konstant, was auf den erreichten Gleichgewichtszustand hindeutet. Mit wachsendem HCl-Zusatz nimmt auch die gel. Menge Platin stark zu, d. h. das Gleichgewicht der obigen Rk. verschiebt sich zugunsten der 2-wertigen Oxydationsstufe. In den Gleichgewichtslsgg. wurden Messungen des Potentials einer platinieren Pt- bzw. Ir-Elektrode vorgenommen u. daraus die Normalpotentiale für die Vorgänge



berechnet. Da beide Elektroden immer dasselbe Potential zeigen, ist anzunehmen, daß sie sich beide passiv verhalten u. daß tatsächlich nur das Potential des Vorganges (3) gemessen wird. Die Berechnung des Normalpotentials ist nicht exakt, weil die Aktivitäten der beiden Anionen $PtCl_4''$ u. $PtCl_6'''$ nicht bekannt sind. Statt ihrer werden die berechneten Gesamtkonz. der beiden Oxydationsstufen in die Gleichungen eingesetzt. Unter der Voraussetzung, daß sich das Gleichgewicht zwischen metall. Platin u. seinen Oxydationsstufen eingestellt hat, kann man aus den gemessenen Potentialen auch die Normalpotentiale der beiden Vorgänge (1) u. (2) berechnen. Die berechneten Werte für alle drei Vorgänge liegen nur um je 0,02 V auseinander, was sich chem. darin äußert, daß zwischen den beteiligten Ionen u. dem metall. Platin der durch die obige Gleichung angegebene Gleichgewichtszustand eintritt. Da das Normalpotential des Vorganges (1) edler ist als das des Vorganges (2), so wird sich eine Lsg. von H_2PtCl_4 der Aktivität 1 bei der betreffenden Temp. (60°) freiwillig disproportionieren, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Auf Grund der Kenntnis der Normalpotentiale läßt sich die Lage dieses Gleichgewichtes bei beliebigen Konz. ungefähr angeben u. durch geeignete Wahl derselben sehr weitgehend nach rechts u. prakt. vollständig nach links ver-

schieben. Vff. untersuchen weiterhin die Bedingungen, unter denen sich aus Lsgg. der Platinchlorwasserstoffsäure brauchbare Pt-Ndd. kathod. abscheiden lassen. Messungen des Kathodenpotentials in Abhängigkeit von der Stromdichte bei verschiedenen Temp. u. mit u. ohne Zusatz von HCl zeigen, daß an der Kathode starke Polarisationen auftreten, was auf die Bldg. einer Deckschicht zurückgeführt wird. Nebenher wurde kathod. H₂-Entw. beobachtet, u. zwar bei Potentialen, die edler waren als die Gleichgewichtspotentiale des H₂ in den betreffenden Lsgg., besonders bei höheren Konz. an freier HCl. Um die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung des Platins aufzufinden, wurde Stromdichte, Temp. u. Zus. des Elektrolyten systemat. geändert. Bei Abwesenheit von HCl im Elektrolyten tritt H₂-Entw. nur bei hohen Stromdichten auf, jedoch haften die Pt-Ndd. schlecht auf der Unterlage. Bei Anwesenheit von HCl wird die kathod. Polarisation stark erhöht u. es tritt schon bei niederen Stromdichten H₂-Entw. ein, dagegen erhält man festhaftende, gute Pt-Ndd., wenn auch die Stromausbeute infolge der Red. der PtCl₆'' zu PtCl₄'' noch weiterhin zurückgeht. In beiden Fällen kann die H₂-Entw. durch Temp.-Erhöhung verhindert werden, da diese die Polarisation an der Kathode stark herabsetzt. Bei starker HCl-Konz. wird gleichzeitig Pt anod. gel., so daß es möglich wird, Platin im Dauerbetriebe anod. aufzulösen u. kathod. in kompakter Form abzuscheiden. (Ztschr. Elektrochem. 37. 307—20. Juni 1931. Labor. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.) KORTÜM.

Otto Stelling, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure in salzsaurer Lösung*. I. vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) In einer salzsauren Lsg. $\frac{1}{2}$ von H₂PtCl₆ sind folgende Kathodenvorgänge möglich:



Vf. versucht durch Aufnahme von Stromdichte-Kathodenpotentialkurven diese Vorgänge einzeln zu erfassen. Es zeigt sich, daß diese bei verschiedenen Potentialen stattfinden, obwohl die Normalpotentiale der Vorgänge (1) bis (3) sehr nahe beieinander liegen. Sendet man eine bestimmte Elektrizitätsmenge bei niederer Stromdichte durch die Lsg. u. verfolgt das Kathodenpotential in Abhängigkeit von der Zeit, so findet man, daß es sofort nach Stromschluß stark abfällt, einen Knick erleidet u. langsam wieder bis zu einem Normalwert ansteigt. Dies deutet darauf hin, daß das primäre Prod. des Kathodenvorganges eine Deckschicht auf der Kathode ist. Die abgeschiedenen Pt-Mengen sind unabhängig von der aufgewendeten Elektrizitätsmenge immer von derselben Größenordnung, die Hauptmenge des Stromes wird für die Red. der Pt^{...} zu Pt^{..} verbraucht. Diesem Vorgang entspricht der erste Potentialsprung der Stromdichte-Potentialkurve. Da der 4. Ast der Kurve der H₂-Entw. angehört, bleiben für die beiden mittleren Potentialsprünge nur die Vorgänge (2) u. (3) übrig. Das Normalpotential des Vorganges (1) ergibt sich zu 0,74 V. Die daraus berechneten Potentiale der Vorgänge (2) u. (3) sind nun bedeutend edler, als die experimentell bestimmten, u. zwar um etwa 0,3—0,4 V. Da diese Polarisationen außerordentlich groß sind und die Äste der Stromdichte-Potentialkurve sehr steil verlaufen, kann es sich nicht um rein chem. Polarisation handeln; die Tatsachen deuten vielmehr darauf hin, daß eine schlecht leitende Deckschicht auf der Kathode vorhanden ist, was auch durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Kurven bestätigt wird. Das Vorhandensein dieser Deckschicht wird auch dafür verantwortlich gemacht, daß eine sichtbare H₂-Entw. schon bei Potentialen auftritt, die edler sind, als die berechneten Gleichgewichtspotentiale in der betreffenden Lsg. (Ztschr. Elektrochem. 37. 321—28. Juni 1931. Labor. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.) KORT.

Colin G. Fink und Frank L. Jones, *Die galvanische Abscheidung von Wolfram aus wässrigen Lösungen*. Nachprüfung verschiedener Angaben zeigte, daß W weder aus Lsgg. seiner Salze in organ. Lösungsm., noch aus den bisher untersuchten sauren wss. Lsgg. in befriedigender Weise abgeschieden werden kann. FINK fand jedoch, daß die Abscheidung aus *alkalischen* Lsgg. gelingt. Zus. des Bades (I): 60 g NaOH, 38 g Na-Wolframat, 60 g Dextrose, 1 l H₂O. Während in der Kälte ein Gemisch von W-oxyden mit fein verteiltem Metall entsteht, bildet sich bei 80° eine silberweiße, dem Elektrolytchrom ähnliche Abscheidung aus (Pt-Anode, Messing-Kathode). Die Stromausbeute beträgt infolge der H₂-Entw. nur etwa 1%. Die Metallabscheidung hört allmählich auf, wenn der Überzug eine bestimmte Dicke erreicht hat. Bei Verwendung

von Nickelanoden werden dickere Ndd. erhalten, doch scheidet sich Ni mit ab. Die Wrkg. der Dextrose beruht auf der Verminderung des pH-Wertes. Auf Grund dieser Erkenntnis wurde ein Bad (II) mit Na_2CO_3 hergestellt (bei 100° gesätt. Sodalsg., zugleich an WO_3 gesätt.). Die Ndd. fallen in blanker Form aus u. zwar um so besser, je höher die Badtemp. ist. Die Stromdichte ist von geringem Einfluß. Eine W-Ni-Legierung (1:1) wird abgeschieden, wenn Ni-Anoden verwendet u. geringe Mengen einer organ. Säure u. von Ni-Citrat dem Bade zugesetzt werden. Diese Legierung ist besonders korrosionsbeständig u. wird auch von Salzsäure nicht angegriffen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 59. 21 Seiten. 1931. Columbia Univ. Sep.) KUTZELNIG.

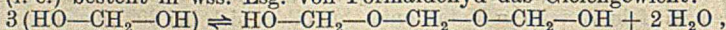
A. F. Stogow und W. S. Messkin, *Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Dauermagnetismus*. Es wurden die irreversiblen u. reversiblen Änderungen des magnet. Induktionsflusses von *Magnetstählen* untersucht. Die Unters. der irreversiblen Änderungen des magnet. Moments von *Wolframstählen* ergab, daß die günstigste therm. Behandlung in der Härtung bei 850° in W. besteht. Der Temp.-Koeff. einiger Hufeisenmagnete aus bei 850° in W. gehärtetem Wolframstahl war derselbe wie bei Stabmagneten aus gleichem Stahl. — *Mo-Stahl* mit 0,96% C u. 2,18% Mo muß bei 800 bis 825° in W. gehärtet werden, um die höchsten magnet. Eigg. zu erzielen. Ein Vergleich der Härtung in W. u. Öl ergab, daß obwohl Ölhärtung eine geringe Abnahme des magnet. Moments zur Folge hat, sie doch die bei Ölhärtung erzielbare kleinere Remanenz nicht wettmachen kann, so daß sie für diesen Stahl ungeeignet ist. Ein Mo-Stahl mit 0,81% C u. 4,33% Mo ist für die Herst. von Dauermagneten nicht empfehlenswert. Ein Stahl mit 1,03 u. 5,07% Cu zeigte nach der Härtung bei 770° in W. eine sehr geringe Abnahme des magnet. Moments. Der Temp.-Koeff. ist im Bereich 15—100° nicht konstant, auch besteht kein gesetzmäßiger Zusammenhang des Temp.-Koeff. mit der Temp. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 286. Transact. Inst. Metals Nr. 3. 3—41. 1929.) SCHÖNFELD.

W. Heisenberg, *Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve*. Rolle der Hypothese der spontan magnetisierten Elementargebiete in der Quantentheorie des Ferromagnetismus. Berechnung der Magnetostriktion von Fe-Krystallen unterhalb der Sättigungsmagnetisierung auf Grund dieser Hypothese. Folgerungen für die elast. Eigg. der Fe-Krystalle. Diskussion der von BECKER (C. 1930. II. 361) u. von AKULOW (C. 1930. I. 1908) vorgeschlagenen Deutungen der Hysteresiserscheinungen. (Ztschr. Physik 69. 287—97. 12/5. 1931. Leipzig.) LESZYNSKI.

W. Good, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von Polyoxymethylenen und Formaldehydlösungen*. Vf. sucht durch Messung der magnet. Suszeptibilität einen Beitrag zur Strukturauflklärung der Polyoxymethylene zu geben. — Nach der Methode von AUERBACH u. BARSCHALL (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 47 [1914]. u. früher) werden die vier (α -, β -, γ -, δ -) Polyoxymethylene dargestellt; ihre magnet. Suszeptibilitäten u. die des Trioxymethylens werden mittels CURIE-Waage gemessen. — Aus den Werten für die Atomsuszeptibilitäten von PASCAL werden unter der Annahme der Additivität die magnet. Suszeptibilitäten der Polyoxymethylene berechnet. Die Berechnung für langkettige Struktur steht nicht im Einklang mit den Messungen. Die Berechnung der theoret.

Suszeptibilität für die allgemeine Formel (I) $\text{CH}_3(\text{—O—CH}_2)_n\text{—O—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ u. der Vergleich der erhaltenen Werte mit den experimentell bestimmten läßt vermuten, daß die Polyoxymethylene aus Mischungen oder Verbb. von Substanzen der Formel (I) mit $n = 1, 2, 3$ bestehen. Z. B. β -Polyoxymethylen würde aufgebaut sein aus einer Kette molekularer Einheiten der Formel (I) mit $n = 2: \dots \text{CH}_2\text{—O—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

$\text{H}_3\text{C—O—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—O—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_3\text{C—O—CH}_2$. Die Einheiten würden durch starke Kräfte zusammengehalten sein, die vielleicht durch die Neigung von $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix} + \text{H}_3\text{C—}$, die Gruppierung $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ zu bilden, bedingt sind. Ähnliches ist für die anderen Polyoxymethylene anzunehmen; die mittlere Größe der Einheitszelle würde bei den γ - u. δ -Verbb. kleiner anzunehmen sein. — Nach AUERBACH u. BARSCHALL (l. c.) besteht in wss. Lsg. von Formaldehyd das Gleichgewicht:



neben mehr oder weniger geringen Mengen von Hydraten mit 2,4 u. 5C-Atomen. Aus diesen Verbb. ist die Bldg. von Moll. wie $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—O—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ durch Dehydratation mit

H₂SO₄ leicht möglich. — Polyoxymethylen bildet sich in Formaldehydlsg., die CH₃OH enthält; nach LEDBURY u. BLAIR (C. 1926. I. 2442) wird bei Ggw. von CH₃OH das Gleichgewicht der Hydrate zugunsten einfacherer Moll. verschoben. Das Ergebnis der magnet. Messungen steht also mit diesem Befund im Einklang. — Die magnet. Suszeptibilität von Formaldehydlsgg. verschiedener Konz. wird nach der QUINCKE'schen Methode bestimmt. Die Werte wachsen proportional der Konz. von $-0,642 \cdot 10^{-6}$ (38,7₀/ig. Lsg.) bis $-0,712 \cdot 10^{-6}$ (4,2₀/ig. Lsg.); sie liegen näher den für $(-\text{CH}_2-\text{O}-, \text{H}_2\text{O})$ berechneten Werten als den für $(\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O})$ berechneten u. zwar in guter Übereinstimmung mit den von AUERBACH u. BARSCHALL berechneten Konz. (Journ. Roy. Techn. College 2. 401—09. Jan. 1931.) LORENZ.

Max Trautz und **Alfred Zündel**, *Die Messung der Wärmeleitung in Gasen*. I. Genaue krit. Diskussion der App.-Typen, vollständige Zusammenstellung der Lit. u. der Zahlenwerte für Luft, H₂ u. CO₂ bei 0° u. der Temp.-Koeffizienten. Die Unsicherheit bleibt verhältnismäßig groß, da die Forscher ihre App. nicht minutiös genug durchstudiert haben. Vf. scheinen für Luft von 0° $566 \cdot 10^{-7}$ cal·cm⁻¹·sec⁻¹·Grad⁻¹ für den sichersten Wert zu halten. (Ztschr. techn. Physik 12. 273—84. 1931. Heidelberg, Univ. Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

W. G. Kannuliuk, *Über die thermische Leitfähigkeit einiger Metalldrähte*. (Vgl. C. 1929. I. 487.) Die therm. Leitfähigkeit wird auf elektr. Wege gemessen. Die Anordnung ist so gewählt, daß der seitliche Wärmeverlust sehr gering ist u. keine Korrektur für die Temp. der Drahtenden notwendig ist. Für die Rechnung nötige Konstanten werden bestimmt. Untersucht sind Ag, Au, Mo u. W, deren Werte bis auf W gut mit denen anderer übereinstimmen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 320—35. 1/5. 1931. Univ. of Melbourne.) BRILL.

P. G. Nutting, *Dampfdruck und Verdampfungswärme*. Zwischen der inneren Verdampfungswärme E u. der äußeren W besteht die Beziehung $[(dE/dm)/(dW \cdot dm)]_T = d \log p/d \log T - 1$; dW/dm folgt aus der CLAPEYRON'schen Gleichung $dW/dm = R T/M \cdot (C_v/C_1 - 1)$, so daß die gesamte Verdampfungswärme $L = R T/M d \log p/d \log T (C_v/C_1 - 1)$ cal/g ist. $(\log T + a)(\log p + b) = c$. Die Konstanten a , b u. c werden für einige Stoffe tabelliert. $L = A(T_{\text{krit.}} - T)^n$; z. B. ist für CCl₄ $L = 6,128(T_{\text{krit.}} - T)^{0,379}$, für W. = $8,2674(T_{\text{krit.}} - T)^{0,33357}$. Auch für die Oberflächenspannung gilt eine Gleichung von derselben Form. (Ind. engin. Chem. 22. 771. Juli 1930. Washington D. C., U. S. Geol. Survey.) W. A. ROTH.

Georgette Schouls, *Untersuchung des dynamischen Azeotropismus*. 4. Mitt. Anwendung der in der vorhergehenden Mitt. (C. 1931. I. 3218) aufgestellten Gleichungen auf binäre u. ternäre Systeme. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 191 bis 202. 1931. Brüssel, Univ., Physikal.-mathemat. Lab.) LORENZ.

G. S. Callendar, *Die Eigenschaften des Wasserdampfes bei hohem Druck und hoher Temperatur*. Vf. beschreibt die Methoden u. Apparate, die er bei seinen Forschungen über die Eig. des Hochdruckdampfes namentlich im krit. Bereich angewandt hat, u. erörtert die von ihm im Laufe von 40 Jahren ausgearbeiteten thermodynam. Formeln, die, mit entsprechenden Berichtigungen versehen, auch für Dampf bis zu den höchsten Drucken anwendbar sind. (Gesamtbericht. Zweite Weltkraftkonferenz. 18. Forschung, Normung, Statistik u. Ausbildung in der Energiewirtschaft. 37—46. 1930.) SANDER.

Carlo Dei, *Über die Bestimmung des Dampfdrucks des Eises bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1931. I. 1250.) Die Durchschlagsspannungen eines Entladungsröhres werden als Funktion des Wasserdampfdruckes gemessen. Die Messungen werden bei verschiedenen Temp. jeweils unter Sättigungsdruck wiederholt. Da das Einsetzen des Durchschlags nicht von der Temp. des Dampfes, sondern nur von seinem Druck abhängt, ist die DD.-Best. bei verschiedenen Temp. möglich. Bezogen auf den Wasserdampfdruck von 20,69 mm Hg bei 22,7° wurden die drei Werte ermittelt: $p_{-22,3^\circ} = 0,58 \pm 0,023$, $p_{-55^\circ} = 0,0166 \pm 0,0008$, $p_{-66^\circ} = 0,0037 \pm 0,0002$. (Nuovo Cimento 8. 71—77. Febr. 1931.) SCHNURMANN.

J. R. Dilley, *Volumenverhältnisse von Gasen bei hohen Drucken*. Die Abweichungen vom idealen Gasgesetz werden bei den in der Industrie jetzt benutzten Drucken prakt. sehr wichtig. Für 75% H₂ + 25% N₂, 100% H₂, 100% N₂ u. 100% CO werden Diagramme gegeben, die die Vol.-Verhältnisse bei 300°, 200°, 100°, 50°, 20°, 0°, -25°, -50° u. -75° in Abhängigkeit des Druckes bis zu 1000 at darstellen. Rechenbeispiele werden

gegeben. (Chem. metallurg. Engin. 38. 280—81. Mai 1931. Washington, D. C., Fertil. a. fixed Nitrogen Invest., Bur. of Chem. a. Soils.) W. A. ROTH.

R. Wiebbe, V. L. Gaddy und Conrad Heins jr., *Die Kompressibilitätsisothermen von Helium bei Temperaturen von -70° bis 200° und bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären.* (Vgl. C. 1931. I. 2027.) Das Gas (ursprünglich 97,8 $\frac{1}{10}$ ig.) wird bis zu einem Geh. von 100 + 0,05% gereinigt. — Bei 0° u. 100 at ist $PV/P_0V_0 = 1,0523$. Die Hochdruckpipetten (aus Cr-V-Stahl oder einer Cu-Legierung) werden auf 0,03% genau kalibriert; Genauigkeit der Messungen, außer bei 200° ; 0,05%. Die Werte für PV/P_0V_0 (= AMAGAT-Einheiten) werden tabelliert. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

— 70°	$pv = 0,7438$	+	0,000 5322	$\cdot p - 0,0,$	4332	$\cdot p^2$
— 35°	$pv = 0,8721$	+	0,000 5296	$\cdot p - 0,0,$	4336	$\cdot p^2$
0°	$pv = 1,0059$	+	0,000 5217	$\cdot p - 0,0,$	3876	$\cdot p^2$
+ 50°	$pv = 1,18480$	+	0,000 51043	$\cdot p - 0,0,$	35308	$\cdot p^2$
+ 100°	$pv = 1,3664$	+	0,000 50442	$\cdot p - 0,0,$	34889	$\cdot p^2$
+ 200°	$pv = 1,73284$	+	0,000 47795	$\cdot p - 0,0,$	22518	$\cdot p^2$

Die Übereinstimmung mit HOLBORN u. OTTO (P. T. R., 100 at) ist sehr gut; die mit GIBBY, TANNER u. MASSON (1929) nicht so gut. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1721 bis 1725. Mai 1931. Washington, D. C., Fertil a. Nitrogen Invest., Bureau of Chem. a. Soils.) W. A. ROTH.

I. N. Beall, *Kompression von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.* Darlegung des Wertes thermodynam. Betrachtungen. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 10. 99—108. 120. Febr. 1931.) LORENZ.

F. Gambey und G. Chaudron, *Dilatometrische Untersuchung einiger feuerfester Oxyde.* In einem Differentialdilatometer wurden Stäbchen aus Oxyden u. Oxydmischungen bis 1200° auf ihre Wärmeausdehnung untersucht. Oberhalb dieser Temp. begannen sie zu erweichen. Bei MgO wurde bei $400-600^{\circ}$ eine Anomalie in der Wärmeausdehnung gefunden, nicht aber bei ZrO_2 . Die größte Ausdehnung hatte MgO ($20 \cdot 10^{-6}$ cm bei 1600° (extrapoliert)). Dann folgen der Reihe nach CaO , CeO_2 , BeO , $MgO \cdot ZrO_2$, $Al_2O_3 \cdot MgO$, ThO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $Cr_2O_3 \cdot MgO$, Cr_2O_3 , letzteres mit $9 \cdot 10^{-6}$ cm (extrapoliert). (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 453—454. März 1931. Lille, Institut de Chimie Appliqué.) SALMANG.

K. M. Watson, *Voraussage von kritischen Temperaturen und Verdampfungswärmen.* Nach einer Diskussion der bisher vorliegenden Regeln zur Best. der krit. Temp. wird folgende Beziehung abgeleitet, die für nichtpolare Fll. weitgehend anwendbar ist: $T_g/T_k = 0,283 (M/d_s)^{0,18}$, wobei T_g = absol. Temp., die einer gesätt. Dampfkonz. von 1 g-Mol in 22,4 l entspricht, T_k = absol. krit. Temp., M = Mol.-Gew., d_s = D. beim Kp. Die Abweichungen von dieser Beziehung betragen bis zu 2%; nur sehr niedrigsd. Fll., wie H_2 u. He zeigen größere Abweichungen. T_g läßt sich aus einer Kurve ablesen, in der der absol. Kp. T_s gegen $\Delta = T_g - T_s$ aufgetragen ist. — Auch für die Best. der latenten Verdampfungswärme zeigen sich die bisher vorgeschlagenen Formeln unzureichend. Vf. schlägt vor, zunächst nach obigem Verf. die krit. Temp. zu ermitteln, daraus dann die reduzierte Temp. $T_r = T/T_k$ für die Temp. T , bei der die Verdampfungswärme bestimmt werden soll. Aus einer Kurvenschar, die für verschiedene Mol.-Voll. (ccm/g-Mol) beim Kp. ($M/d_s = 20, 40, 60, 100, 150, 250, 400$) aus bekannten Daten die TROUTONSchen Verhältnisse (molare latente Verdampfungswärme ML/T) als Ordinaten für reduzierte Temp. 0,3—1,0 als Abszissen wiedergibt, läßt sich nun bei bekanntem Mol.-Vol. M/d_s die TROUTONSche Zahl ML/T ablesen. Auch diese Methode ist nur für nichtpolare Fll. anwendbar. Für alle Fll. dagegen läßt sich, wenn die Verdampfungswärme für eine Temp. bekannt ist, diejenige für eine andere Temp. aus einem Diagramm ablesen, in das aus bekannten Daten die Werte ML/T mit einem angleichenden Korrekturfaktor gegen die reduzierte Temp. aufgetragen sind; dieses Verf. ist ungenauer als das erste. (Ind. engin. Chem. 23. 360—64. April 1931. Madison, Univ. of Wisconsin.) R. K. MÜLLER.

H. Heinrich Franck und Gerhard Döring, *Explosionsstudien an Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoffgemischen (unter Berücksichtigung höherer Anfangsdrucke).* Vf. untersuchen den Einfluß von Zündstärken u. Anfangsdrucken auf die untere Explosionsgrenze von NH_3 -Luft (bzw. O_2)-Gemischen. Bei Atmosphärendruck tritt vollständige Fortpflanzung der Flamme in dem zylindr. Rk.-Raum von 50 l bei NH_3 -Luft-Gemischen ein: bei elektr. Zündung von 19,5% NH_3 an, bei Zündung mit Schießbaumwolle von 19,0% NH_3 an, bei Anwendung eines Zündsatzes S + $KClO_3$ (1:2,5) oberhalb 16% NH_3 ; Kohle + $KClO_3$ wirkt ungünstiger, vermutlich infolge

Bremswrkg. („kettenabbrechender“ Wrkg.) des KCl. Bei NH₃-O₂-Gemischen erfolgt Explosion mit vollständiger Fortpflanzung der Flamme bei kräftiger Zündung schon von 13,5% NH₃ an, bei schwächerer Zündung erst bei 15,5% NH₃ bzw. (elektr. Funken oder Schießbaumwolle) bei 19,5%. Druckerhöhung bis auf 20 at Anfangsdruck setzt die Explosionsgrenze von NH₃-Luftgemischen nur unwesentlich herab, auch bei starker Zündung wird unterhalb 15,5% NH₃ höchstens Verbrennung im Zündbereich erzielt. Dagegen wird die untere Explosionsgrenze von NH₃-O₂-Gemischen durch Druckerhöhung beträchtlich erweitert: auf 12,0% bei 5 at, 10,8% bei 10 at u. 10,0% bei 20 at Anfangsdruck; bei höheren Drucken wird die Wrkg. der Druckerhöhung also geringer. Die Grenze zwischen dem Gebiet, in dem Rk. nur im Zündbereich eintritt u. dem Gebiet der vollständigen Fortpflanzung der Flamme ist in allen Fällen scharf. (Ztschr. angew. Chem. 44. 273—77. 11/4. 1931. Berlin u. Piesteritz, Bayer. Stickstoffwerke A.-G.)

R. K. MÜLLER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Satya Prakash und N. R. Dhar, *Darstellung und Untersuchung einiger Hydroxyd-gele*. Die Bedingungen für die Bereitung folgender Gele: Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃, Sn(OH)₄ u. Zr(OH)₄ aus den betreffenden Chloriden oder Nitraten bei Zugabe von CH₃COONa (vgl. C. 1928. I. 663), (NH₄)₂SO₄ u. NH₃ werden untersucht. Durch eine bestimmte minimale Menge CH₃COONa wird die Gelbdg. bewirkt, die optimale Menge liegt wenig höher, größere Mengen wirken wieder ungünstig. Die zur Gelbdg. nötige Menge (NH₄)₂SO₄ ist sehr gering; NH₃ erleichtert bei Fe, Cr u. Al die Gelbdg. Die erhaltenen Gele sind sehr stabil u. zeigen kaum merkliche Synärese. — Der Mechanismus der Gelbdg. ist folgender: Durch CH₃COONa werden die kolloiden Hydroxyde der betreffenden Metalle gebildet, die durch Adsorption von Metall- u. H-Ionen stabilisiert werden. NH₃ setzt die H-Ionenkonz. soweit herab, daß das System koaguliert werden kann. (NH₄)₂SO₄ neutralisiert die positiven Ladungen der Kolloidteilchen; diese werden hydratisiert; das System wird viscoser, u. schließlich wird das Gel gebildet. — Die Gele der verschiedenen Metallhydroxyde entstehen in saurem Medium, sie sind aber nicht bei der gleichen H-Ionenkonz. herstellbar. Bei der größten H-Ionenkonz. entstehen die Zr- u. Sn-Gele, die sich am leichtesten bilden; sie sind aber weniger stabil als die bei geringerer H-Ionenkonz. entstehenden Gele von Al, Cr u. Fe. — Die Hydroxydgele von Ni, Cu, Cd, Hg u. Th lassen sich durch diese Methode nicht herstellen; bei diesen Hydroxyden scheint die Neigung zur Zusammenballung größer als die zur Hydratation zu sein. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 591—606. Juli 1930. Allahabad, Univ., Chem. Labor.)

LORENZ.

R. Wernicke und Biraben Losson, *Herstellung des kolloidalen Goldes für die Langesche Reaktion*. (Compt. rend. Soc. Biol. 105. 131—32. 16/10. 1930. — C. 1931. I. 2444.)

WILLSTAEDT.

K. Jablczynski, *Koagulationskinetik der Suspensioide*. I. Vf. entwickelt die von SMOLUCHOWSKISCHE Gleichung für schnelle Koagulation für den Fall, daß die Koagulation einem Gleichgewichtspunkt zustrebt, in welchem alle Teilchen beladen sind, u. kommt zu einer Gleichung, die theoret. auch für die langsame Koagulation Gültigkeit haben muß: $K_1 = 1/t \cdot \log n \cdot (n_0 - 2)/n_0 \cdot (n - z)$, wo n_0 die Teilchenzahl im Anfangsmoment, n die gesamte Teilchenzahl u. z die Zahl der geladenen Teilchen nach der Zeit t ist. — Zur Unters. der Koagulationskinetik benutzt Vf. die spektrophotometr. Methode u. leitet hierfür unter der Annahme, daß das Teilchen-Vol. proportional der Zeit wächst, 2 Gleichungen ab, je nachdem der Endwinkel der Drehung nahe an 90° liegt oder davon entfernt ist. Diese Gleichungen drücken die Proportionalität zwischen Trübungsgrad u. Zeit aus u. werden durch Verss. an Fe₂O₃·, As₂S₃·, Sb₂S₃·, AgCl- u. AgBr-Kolloiden, unter Vernachlässigung einer evtl. unregelmäßigen Induktionsperiode der Koagulation, voll bestätigt. (Kolloid-Ztschr. 54. 164—69. Febr. 1931.) COHN.

René Dubrisay, *Untersuchungen über die Tonsuspensionen*. Die Ausfällungsgeschwindigkeit von Ton aus einer Suspension wurde in Abhängigkeit von pH gemessen, wobei dieser Wert durch Zusätze von Säuren u. Alkalien verändert wurde. Der Verflüssigungsgrad wurde auch nephelometr. ermittelt. Durch W.-Anlagerung an Ton denkt sich Vf. die Möglichkeit der Bldg. einer schwachen Tonsäure, welche unter Abspaltung von H-Ionen dissoziiert. In Ggw. von Alkalien würde an Stelle von H-Ion Na-Ion abgespalten werden. Bei Vermehrung der Na-Ionen in der Lsg. würde dann umgekehrt die Tondissoziation zurückgedrängt werden. Dieser würde ausfallen, was eine Erklärung der Ansteifung von Tonbreien durch hohen Alkalizusatz bedeuten

würde. Die Adsorption von Alkali ist auch durch die Verminderung der Leitfähigkeit von Lsgg. durch Tonzusatz nachweisbar. Die Zusammenballung der Teilchen ließ sich auch mkr. u. ultramkr. verfolgen. Noch deutlicher wird diese Erscheinung, wenn man beobachtet, daß schwach alkal. Suspensionen beim leichten Schütteln schillern, bei schwach sauren Suspensionen aber nicht, was auf die Auflösung in ersteren bis zur Blättchenform der Einzelteilchen schließen läßt. Das Volumen der Bodensätze schwankte unter verschiedenen Vers.-Bedingungen stark, sowohl nach der Art der zugesetzten Elektrolyte wie nach deren Menge. Als Erklärung kann man sowohl die durch die kleinen Teilchen verursachte BROWNSche Bewegung, welche einen kleinen osmot. Druck auslöst, als auch die Blättchenform der Teilchen ansprechen, welche Hohraumbldg. begünstigt, wenn große Flocken gebildet werden, aber dicht fallen, wenn sie isoliert ausfallen. Röntgenbilder zeigen, daß von einer chem. Verb. zwischen Ton u. Alkali keine Rede sein kann. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 579—86. März 1931. Conservatoire National des Arts et Métiers.) SALMANG.

R. Tanaka, *Kolloidchemische Studien an Farbstoffsol. II. Über die Dissolution des Kongosäuresols durch Neutralsalze.* (I. vgl. C. 1931. I. 911.) Der Farbumschlag von Kongosäure-Solen nach Rot bei Zusatz von Neutralsalzen wird untersucht. Bei geringen Zusätzen von KCl oder KJ tritt eine dissolvierende Wrkg. mit einem Maximum der Rotfärbung der Sole bei einer optimalen mittleren Neutralsalzkonz. auf. Für KJ ist die Intensität der Rotfärbung erheblich stärker als für KCl. Bei großen K-Salzkonz. tritt allgemein Koagulation ein. Auch Zusätze von CaCl₂ ergeben bei mittleren Salzkonz. ein Dissolutionsmaximum, das sich jedoch infolge der beim 2-wertigen Salz sehr schnell hintereinander folgenden Dissolution u. Koagulation nur durch eine Rotfärbung der Flocken bemerkbar macht. Bei Zusatz von Ca(NO₃)₂ wird kein Maximum beobachtet; die ebenfalls bei mittleren Konz. auftretende Rotfärbung der Flockung wird auch bei großen Salzkonz. beibehalten. — Die Voll. der Ndd. variieren mit der Rotfärbung in der Weise, daß einem Maximum der Dissolution ein Minimum des Nd.-Vol. entspricht. — Durch pH-Messungen wird festgestellt, daß alle Farbumschläge in sauren Lsgg. stattfinden u. zwar in solchen, die saurer sind als das Ausgangssol. Jedoch wird das Maximum des Farbumschlags nicht vom pH-Wert bestimmt, sondern ist lediglich eine Funktion der Neutralsalzkonz.; eine Änderung des pH-Wertes bedingt nur eine Intensitätsänderung u. Erweiterung oder Verkleinerung des gesamten umschlagenden Konz.-Bereiches. — Es wird gezeigt, daß der auftretende Farbumschlag nicht etwa auf vorhandenes freies Alkali zurückzuführen ist; denn auch in Lsgg., die durch Zusatz von Ca(OH)₂ alkal. gemacht sind, liegt das Maximum der Dissolution bei den gleichen mittleren Salzkonz. (Kolloid-Ztschr. 54. 156—64. Febr. 1931.) COHN.

C. G. Smith, *Über Calciumacetatgele. II.* (I. vgl. C. 1929. II. 974.) Vf. führt die Gelbldg. bei Zusatz gesätt. wss. Calciumacetatlsg. zu A. auf eine dehydratisierende Wrkg. des A. auf die stark solvatisierten Acetatmoleküle zurück. Bei schneller Dehydratation entsteht ein gelatinöser Nd. ohne ausgeprägte Gelstruktur, während sich bei langsamer Dehydratation im Gel eine bestimmte Struktur ausbildet. Durch Zusatz von Pyridin u. besonders von Aceton kann eine sehr schnelle Dehydratation hervorgerufen werden, während eine Zunahme des W.-Geh. im A. eine Abnahme der Gelbildungsgeschwindigkeit verursacht. — Organ. Fl., die keine Affinität zum W. besitzen wie Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, haben keine Wrkg. auf die Gelbldg., was im Einklang mit der Dehydratationstheorie steht. — Na- u. Mg-Acetat verursachen durch Zurückdrängung der Dissoziation eine Fällung des Gels wie ein dehydratisierender organ. Stoff. Dagegen verhindern Elektrolyte, die mit Calciumacetat chem. reagieren, die Gelbldg. (wahrscheinlich, da die Ionisation des Acetats vermehrt wird). — Durch Mikrophotographie konnte gezeigt werden, daß die meisten Gele Wabenstruktur haben, wobei das Acetat die disperse Phase darstellt. Bzl., CS₂ u. Aceton kehren aber die Phasen um. — Bilden die Acetatteilchen die disperse Phase, so ist die Alterung der Gele mit einer Aggregation u. Verschmelzung der Teilchen bis zu sichtbaren Klümpchen unter gleichzeitiger zunehmender Opaleszenz u. später folgender Synärese von Fl. verbunden. Die Gelstruktur zerfällt allmählich, u. aus den Acetatklümpchen wachsen Krystalle. — Ist das Acetat Dispersionsmittel, so sammelt es sich beim Altern an den Knotenpunkten des Netzwerkes stark an u. verursacht ein Öffnen der Struktur mit Synärese u. Klümpchenbldg. — Bei der Alterung bilden sich sowohl feine haarähnliche Krystalle des wasserfreien Acetats als auch die Nadeln des Monohydrats. (Kolloid-Ztschr. 54. 181—90. Febr. 1931.) COHN.

C. G. Smith, *Über Calciumacetatgels*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt bei Temp. zwischen 15 u. 40° die Viscositäten von Ca-Acetatlgg. in W. u. W.-A.-Gemischen, bezogen auf die Viscosität der reinen Lösungsm. Es wurde für die Messungen ein OSTWALDSches Capillarviscosimeter verwendet, welches in der Weise verbessert war, daß die Messungen unabhängig von der D. der Meßfl. wurden. — Die Viscositätskurven wss. Acetatlgg. verschiedener Konz. zeigen ein Minimum zwischen 23 u. 24°, das besonders bei hohen Konz. stark ausgeprägt ist. Die relative Viscosität von Ca-Acetatlgg. in W.-A.-Gemischen nimmt bei Zunahme der Acetatmenge, aber konstanten A.-Mengen im Lösungsm., regelmäßig zu, entsprechend der Viscositätszunahme in rein wss. Lsgg. Wird dagegen der Acetatgeh. konstant gehalten u. der A.-Geh. im Lösungsm. allmählich gesteigert, so zeigen die A.-Konz./Viscositätskurven einen unregelmäßigen Verlauf, u. es wird ein beträchtlicher Einfluß des Lösungsm. auf den Zustand des Ca-Acetats sichtbar. Anfänglich nimmt die Viscosität ab, entsprechend einer Dehydratation durch A.-Zusatz, um dann, wahrscheinlich infolge Teilchenassoziation, zu steigen, u. später wieder zu fallen. — Wurde A. zu einer gesätt. Acetatlgg. hinzugefügt, so bildete sich kein Gel, sondern es entstand bei geringster Bewegung der Fl. eine Emulsion, welche schnell zu opalescieren begann. Zusatz von Aceton oder Pyridin zeigte ein ähnliches Verh. (Kolloid-Ztschr. 54. 284—88. März 1931.) COHN.

H. Umstätter, *Anomale Geschwindigkeitsverteilung in dünnen Schmierschichten*. Vf. zeigt, daß die klass. Ableitung des HAGEN-POISEUILLESchen Gesetzes die Kontinuität der Materie u. das Ruhen der ersten Wandschicht voraussetzt. Dies Gesetz muß daher seine Gültigkeit verlieren, sobald man in die Nähe molekularer Dimensionen kommt u. auch Vorgänge an der Wand nicht mehr vernachlässigt werden können. Vf. formuliert in erster Annäherung eine Theorie der anomalen Geschwindigkeitsverteilung u. gibt die Definitionsgleichung $P = [\eta + \gamma \cdot d / (d - r) \cdot r] \cdot F \cdot v / d$, wo η die Zähigkeit (Stoffkonstante), γ die Klebrigkeit (Systemkonstante, z. B. zwischen Öl u. Lagermetall), d die Entfernung zweier Schichten voneinander bedeuten, u. wo r nie größer als d , aber auch nicht kleiner als eine Moleküldicke werden kann. — Es wird weiter eine halbempir. Gesetzmäßigkeit zwischen Viscosität, Mol.-Gew., Temp. u. Form der Moll. gegeben: $\eta = C \cdot M^2 / (t - t')^n$, wo C eine für jede homologe Reihe charakterist. Konstante (der dielekt. Konstanten symbat), t die Temp., t' eine Bezugstemp. u. n ein Exponent zwischen 1 u. 2 ist. Und zwar liegt n nahe an 2 bei symm. Bau, nahe an 1 bei stark asymm. Bau der Moll. — Experimentell konnte quadrat. Temp.-Abhängigkeit bei zahlreichen mineral. Ölen, lineare Temp.-Abhängigkeit bei einigen Pflanzenölen nachgewiesen werden. (Kolloid-Ztschr. 54. 220—26. Febr. 1931.)

COHN.

A. V. Blom, *Die Materie im Filmzustande*. Vf. definiert Filme als Gebilde mit einer im Verhältnis zur M. sehr großen zusammenhängenden Oberfläche, die in ihren Eigg. zwischen Dispersoiden u. kompakten Festkörpern stehen. Es werden folgende Filmarten unterschieden: 1. *Einmolfilme* mit höchstens 2 übereinander lagernden Molekülschichten. 2. *Hardy-Filme* mit mehreren Moleküllagen, aber noch unterhalb des mkr. Auflösungsvermögens, die auf einer festen Unterlage ruhen, u. deren Grenzflächenkräfte durch Influenzwrkg. sich auf mehrere Moleküllagen bis zu einer Dicke von etwa 10^{-4} cm erstrecken. 3. *Zonenfilme* mit mehr als 10^{-4} cm Schichtdicke, bei denen die Grenzflächenkräfte nicht mehr die ganze M. durchdringen u. die Kraftfelder beider Oberflächen wirksam werden, wodurch Differenzierungen innerhalb der dünnen Schicht auftreten. — Es werden die filmbildenden Prozesse diskutiert, die im allgemeinen auf einer Verknüpfung physikal. Vorgänge (Bindung der Grenzflächenkräfte, Verdunstung) u. chem. Vorgänge (Linnoxynbildg., photochem. Rkk., Umsetzungen mit der Unterlage) beruhen. Besonders wird die Filmbldg. durch Verdunstung behandelt. Vf. zerlegt diese in 3 Stufen: 1. Diffusion flüchtiger Anteile durch den Film, 2. Austritt der Moll. in die Adhäsionsschicht, 3. Diffusion der Dämpfe in die Umgebung. — Es ergibt sich nun für reine Verdunstung die Gleichung: $y = \alpha \cdot t^n$, wo y die zur Zeit t verdunstete Menge, n eine Konstante mit einem Wert ~ 1 für viele Lösungsm., α eine Größe ist, die der in der Zeiteinheit verdunsteten Menge flüchtiger Anteile entspricht. α ist für viele reine Lösungsm., wie durch Vers. an Butyl- u. Adronolacetat, Amylalkohol, Toluol u. Solaktol gezeigt wird, annähernd konstant. Anomalien treten auf, wenn das Lösungsm. hyroskop. ist, wenn beim Verdunsten starke Abkühlung auftritt, oder sobald gel. Stoffe eine bestimmte Konz. überschreiten (die aber beträchtlich sein kann). Der absol. Wert von α ist von äußeren Vers.-Bedingungen, besonders Form u. Material des Versuchsgefäßes stark abhängig. Für Anstrichstoffe hat α infolge der

mit der Filmbldg. fortschreitenden Erschwerung der inneren Diffusion (Stufe 1) einen ausgeprägt absteigenden Gang. — Unter Annahme der Arbeitshypothese, daß die Filmbildungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick proportional der noch vorhandenen Menge flüchtiger Bestandteile ist, stellt Vf. die 2. Gleichung auf: $d y/d t = \beta (a - y)$, wo a die Gesamtmenge flüchtiger Anteile u. β ein neuer Proportionalitätsfaktor ist. Die Konstanz von β wird bei zahlreichen Verdunstungsvers. von Öllacken gezeigt u. daraus geschlossen, daß bei diesen Lacken die Verdunstung vollkommen beendet sein muß, bevor der Chemismus der Filmbldg. durch Oxydation der Öle in Gang kommt. — Zur weiteren Prüfung der Trocknungsvorgänge untersucht Vf. die Änderung der Klebkraft (unter Benutzung einer besonderen Meßvorr. in g pro qcm ausdrückbar) während der Trocknungsperiode. Dabei gehen Verdunstung u. Änderung der Klebkraft nicht immer parallel. Bei einem Sitzbanklack z. B., der nach 2 Stdn. alle flüchtigen Bestandteile verloren hat, senkt sich die Klebkraftkurve bei Tageslicht erst nach 5 Stdn., bei Ultraviolettbestrahlung dagegen ohne Änderung der Verdunstungskurve bereits nach wenig mehr als 2 Stdn. Der chem. Filmbildungsvorgang wird hier durch die ultraviolette Strahlung sehr stark beschleunigt. (Kolloid-Ztschr. 54. 210—20. Febr. 1931.)

COHN.

Raymond Defay, *Thermodynamische Untersuchung der Oberflächenspannung. Affinität und Geschwindigkeit der Adsorption*. 11. Mitt. (10. vgl. C. 1931. I. 3221.) (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 217—52. 1931.)

LORENZ.

J. M. Macaulay, *Das Polieren von Oberflächen*. Nach Besprechen der verschiedenen Ansichten über die Natur der polierten Oberfläche verweist Vf. auf eine eigene Theorie, nach der während des Poliervorganges die Temp. an der Oberfläche bis zum F. des Oberflächenmaterials gesteigert wird. Zur Stützung dieser Theorie werden einige Verss. angestellt. Wenn die zu polierende Oberfläche durch den Poliervorgang erhitzt wird, dann muß auch das Material, mit dem poliert wird, erhitzt werden. Dies wird bei Pb_3O_4 u. PbO_2 als Poliermaterial Übergang in PbO , bei $CaCO_3$ Übergang in CaO bewirken. Glas wird mit Pb_3O_4 , PbO_2 u. $CaCO_3$ längere Zeit poliert. Die Bleioxyde sind danach gelber geworden, im $CaCO_3$ läßt sich CaO nachweisen. (Journ. Roy. Techn. College 2. 378—85. Jan. 1931.)

LORENZ.

H. Brintzinger und W. Brintzinger, *Die Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dialysenkoeffizienten*. (Vgl. C. 1930. I. 3463.) In früheren Unterss. konnte festgestellt werden, daß eine einfache Beziehung zwischen der Größe des Dialysenkoeffizienten u. der Mol.-Größe von nicht oder nur wenig dissoziierten Verb. bestehen müsse, so daß der Dialysenkoeffizient zur Best. von Mol.-Gew. herangezogen werden kann. Auch läßt sich die Methode für die Unters. des Aggregationsgrades solcher Stoffe verwenden, die einer zeitlichen Veränderung (Alterung oder Aufspaltung) unterworfen sind. Zwischen dem Dialysenkoeffizienten (λ) u. dem Diffusionskoeffizienten bestehen einfache Beziehungen, so daß aus λ das Mol.-Gew. nach $\lambda \sqrt{M} = K$ bzw. $\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}$ bestimmt werden kann. Zur Prüfung dieser Beziehung wurden die Dialysenkoeffizienten zahlreicher organ. Verb. (ein- u. mehrwertige Alkohole, Mono-, Di- u. Trisaccharide, Aminosäuren) bestimmt u. die Mol.-Gew. daraus berechnet. — Es wurde versucht, das Mol.-Gew. von gereinigtem Tannin zu bestimmen, es zeigte sich jedoch, daß das gereinigte Prod. aus mehreren Stoffen verschieden großer Diffusionsgeschwindigkeit bestand. Erst ein 2 Stdn. lang dialysiertes Tannin zeigte ein einheitliches Mol.-Gew. von 1790. — Eine synthet. dargestellte Pentagalloylglucose zeigte ebenfalls uneinheitliche Mol.-Gew., die zwischen dem der Glucose u. der Gallussäure lagen, so daß auf eine Spaltung in die Komponenten geschlossen werden konnte. Die Unters. der Konz.-Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten ergab, daß bei genug verd. Lsgg. sehr gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. — Die Best. des Dialysenkoeffizienten u. damit des Mol.-Gew. wird durch die Ggw. eines Fremdstoffes nicht beeinträchtigt, sofern die Konz. desselben sich in mäßigen Grenzen hält. — Über die verwendete Apparatur u. die Arbeitsweise wird kurz berichtet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 33—43. 14/2. 1931. Jena, Univ., Anorgan. Abt. des Chem. Labor.)

KLEVER.

H. Brintzinger und W. Brintzinger, *Zur Kenntnis der molekulardispers gelösten Kieselsäuren und Titansäuren*. (Vgl. C. 1929. II. 1512 u. vorst. Ref.) Unters. der molekulardispersen SiO_2 mit Hilfe der Dialysenmethode, wobei sich der kontinuierliche Übergang vom molekularen zum kolloiden Zustand direkt verfolgen ließ. Durch Verseifung des Kieselsäuretetraäthylesters mit $n/500$ -HCl entsteht eine einheitliche Dikieselsäure der Zusammensetzung $2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Diese Säure ist nur wenig beständig

u. geht nach einem halben Tag in die Tetrakieselsäure, deren Mol.-Gew. der Zusammensetzung $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, über. Einen Tag darauf liegt in nahezu einheitlicher Form eine Octokieselsäure $8\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vor. Die 4 Tage alte Säure zeigt durch Konstanz des Dialysenkoeffizienten ihre Einheitlichkeit (Mol.-Gew. = 862) an. Vom 5. Tage ab liegen Mischungen verschieden aggregierter Säuren vor. Am 45. Tage scheint eine Säure mit dem Mol.-Gew. 8260 längere Zeit stabil zu sein. Die Dialysenkoeffizienten werden mit zunehmender Alterung immer kleiner u. sind nach 110 Tagen gleich Null geworden. Bei der in $n/1000$ -Salzsgg. befindlichen Kieselsäure vollzieht sich die Alterung bedeutend rascher. Am 13. Tage stellt sich eine einheitliche Säure vom Mol.-Gew. 8260 ein. Ferner konnte eine Kieselsäure mit dem Mol.-Gew. 32 870 gefunden werden. — Die Verss. an *Titansäure* wurden an TiO_2 -Lsgg., die durch Verseifung von Titansäuretetraäthylester in W_2 , $n/1000$ -, $n/100$ - u. $n/10$ -HCl-Lsgg. hergestellt waren, ausgeführt. Es ergab sich, daß die Titansäure zwar auch zur Bldg. molekulardisperser Säuren fähig ist, dieselben jedoch nur sehr wenig beständig sind, außerordentlich schnell altern u. dabei in kolloiddisperses Titandioxydhydrat übergehen. — Kurze polem. Notiz zu SOLANA u. MOLES (C. 1930. I. 2228) über die Herst. von Kieselsäure aus Orthokieselsäureäthylester. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 44—49. 14/2. 1931.) KLEVER.

H. Brintzinger und W. Brintzinger, *Messungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Untersuchungen über den enzymatischen Stärkeabbau, sowie über die thermische Spaltung von Dextrin in Gegenwart von Säure.* (Vgl. C. 1930. I. 1446 u. vorst. Reff.) Die Unters. der diastat. Spaltung von Stärkelsgg. ergab bei Zusatz von 0,1 g Diastase zu 1 l Stärkelsg. einen Abbau zur Maltose in 38 Stdn. Bei Zusatz von 0,01 g Diastase waren noch nach 312 Stdn. noch größere Moll., allerdings nicht einheitlicher Natur, vorhanden. Weitere Verss. bei derselben Konz. ergaben, daß zu Beginn des Abbaues anscheinend einheitliche Moll. mit einem Mol.-Gew. von etwa 22 800 vorhanden waren, die 3 Stdn. nachher zu Moll. mit dem Mol.-Gew. von etwa 3700 abgebaut waren. Die nächste, längere Zeit stabile u. anscheinend ziemlich einheitliche Stufe ist eine Verb. mit dem Mol.-Gew. von etwa 600. Erst 216 u. noch deutlicher nach 312 Stdn. treten kleine, wenn auch nicht einheitliche Mol.-Gew. in Erscheinung. Selbst nach 456 Stdn. konnte eine einheitliche Maltoselsg. nicht erhalten werden. Die Aufspaltung der großen Moll. in kleine scheint sich jeweils so zu vollziehen, daß aus einem großen Mol. je 6 kleine entstehen. — Der Abbau von Dextrin durch Kochen mit verd. HCl vollzieht sich äußerst langsam, während des 860 Stdn. dauernden Abbaues wurde eine einheitliche Molekulargröße des gel. Stoffes nie beobachtet. Der Abbau führt letzten Endes zu einem Monosaccharid mit dem Mol.-Gew. von etwa 180. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 50—54. 14/2. 1931.) KLEVER.

H. Brintzinger und W. Brintzinger, *Die Bestimmung des Aggregationsgrades von Isopolyäureionen mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten.* (Vgl. vorst. Reff.) Es wurde der Aggregationsgrad von Wolframaten u. Molybdaten in Abhängigkeit vom pH durch Best. der Dialysenkoeffizienten der entsprechenden Lsgg. ermittelt. Die Dialysenkoeffizienten von Na-Wolframaten in Abhängigkeit vom pH zeigten eine Stufe bei $\text{pH} = 6,6 \pm 0,1$. Unter der Annahme, daß im Gebiet oberhalb pH 6,5—6,0 das einfache nicht kondensierte Wolframatom (WO_4'') vorliegt, errechnet sich das Ionengewicht des aggregierten Wolframations für Lsgg. von pH 6,5—4,5 auf 1416, entsprechend einem Hexawolframatom $\text{W}_6\text{O}_{21}''''''$. — Die Unters. von NH_4 -Molybdat nach der Dialysenmethode ergab Übergänge vom einfachen Molybdat bei pH 6,2 = 0,1 in Trimolybdat (Ionengewicht = 525, theoret. 465). Bei pH 4,7 \pm 0,15 vollzieht sich der Übergang zum Hexamolybdat (Ionengewicht 904), bei pH 1,8 \pm 0,2 in Dodekamolybdat (Ionengewicht 1800—1830). Die Ergebnisse sowohl für das Wolframatom als auch für Molybdatationen stehen in weitgehender Übereinstimmung mit den Resultaten von JANDER u. Mitarbeitern (C. 1931. I. 3342). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 55—60. 14/2. 1931.) KLEVER.

H. Brintzinger und W. Brintzinger, *Zur Kenntnis des Systems Elektrolyt-Wasser. Die Verteilung der Ionen eines Salzpaars bei der Diffusion durch eine Membran.* (Vgl. vorst. Reff.) Um einen Einblick in den Dialysenverlauf der einzelnen Ionen eines Salzpaars zu erhalten, wurden Verss. an den beiden Salzpaaren LiCl-KJ u. $\text{LiCl-K}_2\text{SO}_4$ in bezug auf alle 4 Ionen in $1/10$ -n. Lsg. ausgeführt. Es ergab sich, daß jedes Ion seinen eigenen Dialysenkoeffizienten besitzt. (Werte u. Kurve vgl. Original.) Aus beiden Verss. geht hervor, daß jeweils das schneller wandernde Kation vorzugsweise mit den schneller wandernden Ionen u. die beiden langsamer wandernden Ionen entgegen-

gesetzter Ladung ebenfalls vorzugsweise miteinander durch die Membran diffundieren. Das Kation mit dem kleineren elektr. Feld an der Oberfläche (K-Ion) wandert im wesentlichen mit dem der beiden Anionen, das ebenfalls das kleinere elektr. Feld an der Oberfläche aufweist, beim ersten Salzpaar mit dem J-Ion, beim zweiten mit dem Cl-Ion. Das Kation mit dem größeren elektr. Feld an der Oberfläche (Li-Ion) wandert hauptsächlich mit dem der beiden Anionen, das das relativ größere elektr. Feld aufzuweisen hat, im ersten Salzpaar mit dem Cl-Ion, im zweiten mit dem SO₄-Ion. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 61—64. 14/2. 1931.) KLEVER.

Markus Reiner, *Zur Hydrodynamik von Systemen veränderlicher Viscosität*. IV. (III. vgl. C. 1930. II. 217.) Vf. beschreibt verschiedene Verss. u. Möglichkeiten, eine Form für die Funktion $G = f(\tau)$, wo G das Geschwindigkeitsgefälle, τ die Tangentialspannung ist, zu finden u. diskutiert die Bedingungen, welche dabei erfüllt sein müssen. Auf dem Wege, die Funktion in geschlossener Form darzustellen, kommt Vf. für nicht-NEWTONSche Fl. zu dem hydrodynam. Grundansatz: $\varphi = \varphi_{\infty} - (\varphi_{\infty} - \varphi_0) \cdot e^{-\tau/c}$. Darin ist φ_0 die Fluidität im Ruhezustand, φ_{∞} die größte Fluidität (nach weitgehendster Zerstörung der Struktur der Fl.), φ ist die zur Tangentialspannung τ gehörige Fluidität, u. c stellt den „Stabilitätskoeffizienten“ der Struktur der Fl. dar; denn wie aus der Beziehung $d\varphi/d\tau (\tau = 0) = (\varphi_{\infty} - \varphi_0)/c$ ersichtlich ist, wächst die Fluidität φ_0 nach φ_{∞} um so langsamer, je größer c ist. Für $c = \infty$ geht die Fl. in eine NEWTONSche Fl. über. — Unter Verwendung dieses Ansatzes leitet Vf. einen Ausdruck für das Capillarviscosimeter ab, der die Apparatfluidität φ' , gegen die Wandspannung τ_w aufgetragen, unabhängig von den Viscosimeterabmessungen angibt. (Kolloid-Ztschr. 54. 175—81. Febr. 1931.) COHN.

M. Pichot und P. Dupin, *Über die Geschwindigkeitsverteilung in kolloiden Lösungen, die Viscositätsanomalien aufweisen*. Nach der chronograph. Methode von CAMICHEL wird das Ausfließen von W. u. von Gelatinelsgg. zwischen parallelen Platten untersucht. Bei W. wird n. (parabol.) Geschwindigkeitsverteilung gefunden, während bei Gelatinelsgg. die Geschwindigkeit als Funktion des Radius viel rascher als bei W. ansteigt u. dann in einem großen Bereich konstant ist. Der zentrale Teil der Fl. strömt als Ganzes. Die Geschwindigkeitsverteilung folgt der Theorie von BUCKINGHAM u. BINGHAM (vgl. KROEPÉLIN, C. 1930. II. 2111). (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1079—81. 4/5. 1931.) LORENZ.

C. M. McDowell und F. L. Usher, *Viscosität und Starrheit in Suspensionen feiner Teilchen*. I. *Wäßrige Suspensionen*. Sehr verd. Lsgg. von Cu₂Fe(CN)₆ u. CdS zeigen bei Zusatz von Elektrolyten eine variable Viscosität mit der Zeit. Diese Lsgg. zeigen meist auch eine Elastizität, die auch von der Zeit abhängt. Mit verschiedenen Methoden wird die Starrheit der Lsgg. gemessen. Die Erscheinungen werden mit den Scherkräften u. der Ausbildg. eines durch die Lsg. gehenden Flechtwerkes der koll. Teilchen erklärt. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 131. 409—27. 1/5. 1931. Leeds, Univ.) BRILL.

P. Lasarew, *Über die Plastizität*. Durch Berechnung des elektr. Widerstands eines nassen Tonzylinders u. durch Messung wurde gefunden, daß ein Teil des W. sich der Messung entzieht, offenbar durch Adsorption an den Ton. Vf. spricht daher die Bindung des W. an den Ton als die Ursache der Bildsamkeit an. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 587—88. März 1931. Moskau, Institut f. Physik u. Biophysik.) SALM.

Harold J. Tormey, *Bemerkungen über Adsorption*. Kurze Darlegung der heutigen Ansichten über Adsorption. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. 78—79. 136. Febr. 1931. St. Bonaventure Coll.) LORENZ.

Bun-ichi Tamamushi, *Über die Adsorption von bisubstituierten Benzolen*. Die Adsorption an Tierkohle aus benzol. Lsgg. von o-, m- u. p-Nitrophenol, o-, m- u. p-Nitroanilin u. o-, m- u. p-Dinitrobenzol wird gravimetr. bestimmt. Die Adsorption vermindert sich in der Reihe $p > m > o$ bei Nitrophenol u. Nitranilin, u. in der Reihe $o > p > m$ bei Dinitrobenzol. Bei den beiden ersten Verb.-Reihen gilt die Regel, daß die Adsorption mit der Löslichkeit parallel geht. Bei Dinitrobenzolen wird zwar auch die am ll. m-Verb. am wenigsten adsorbiert, jedoch o-Dinitrobenzol, das leichter l. als p-Dinitrobenzol, stärker als p-Dinitrobenzol. Vf. bezeichnet diese Ausnahme als „Dipoleffekt“. Für die untersuchten Stoffe werden folgende Eigg. verglichen: F., Dipolmoment μ , Molekularassoziat. α , Löslichkeit l u. Adsorption A (Bzl.-Lsgg.). Bei o-, m-, p-Nitrophenol u. Nitranilin gehen F., μ , α u. A parallel, l antiparallel. Bei den Dinitrobenzolen gehen in der Reihe $p \rightarrow m \rightarrow o$, μ , α u. A parallel, dagegen F. u. A parallel in der Reihe $m \rightarrow o \rightarrow p$, l aber in der Reihe $p \rightarrow o \rightarrow m$. Bei o- u.

p-Dinitrobenzol scheint also der Löslichkeitseinfluß vom Dipoleffekt übertroffen zu sein. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 74—79. März 1931. Umsashi Kotogakko, Tokyo-Nakaarai, Chem. Lab.)

LORENZ.

Augustin Boutaric und Maurice Doladilhe, *Die Adsorption von Farbstoffen durch die Teilchen eines Hydrosols*. (Vgl. C. 1931. I. 751.) Messungen der Adsorption der Mischungen von Fe_2O_3 - bzw. As_2S_3 -Sol mit Diaminblau u. Viktoriablauf ergeben, daß für die Adsorption der kolloidalen Lsg. nur der nicht adsorbierte Farbstoff maßgebend ist, u. daß an den Hydrosolteilchen nur der Farbstoff mit der entgegengesetzten Ladung adsorbiert wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1098—99. 4/5. 1931.)

LORENZ.

J. Duclaux, *Viscosité et rigidité des liquides*. Paris: A. Blanchard 1931. (72 S.) Br.: 9 fr. 50.
Ernst Küster, Über Zonenbildung in kolloidalen Medien. 2. Neubearb. Aufl. Jena: Fischer 1931. (X, 124 S.) 4^o. = Küster: Beiträge zur entwicklungsmech. Anatomie d. Pflanzen. H. 1. M. 8.—.

B. Anorganische Chemie.

W. J. Huff, *Der bei der Schwefelkohlenstoffbildung als Zwischenprodukt auftretende Kohlenstoff-Schwefelkomplex*. Gegenüber DRAKELEY u. BAKER (C. 1931. I. 1600) stellt Vf. fest, daß die auf seine Verss. mit HOLTZ (C. 1928. I. 610) gegründete Annahme eines C-S-Komplexes die Beobachtungen am einfachsten erklären läßt u. bisher nicht widerlegt ist. Im Widerspruch mit den Angaben von DRAKELEY u. BAKER werden auch bei höheren Temp. nach Erreichen des Gleichgewichts CS_2 -Bldg. beobachtet. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 169—70. 8/5. 1931. Baltimore, John Hopkins Univ.)

R. K. MÜLLER.

John P. Simmons und William F. Waldeck, *Das System Lithiumbromat-Wasser*. Die bisherigen Angaben über die Existenz eines Monohydrats schwanken. Die Löslichkeitskurve wird zwischen 5 u. 100^o gemessen: es ergeben sich zwei, sich bei ca. 52^o schneidende Äste. Oberhalb +52 (in einer anderen Versuchsreihe +50,8^o) ist das Anhydrid, darunter das Monohydrat stabil, die Anhydridkurve konnte bis +30^o verfolgt werden. Die Löslichkeiten sind hoch: bei +5^o 61,6^o/₁₀₀ LiBrO_3 , bei 100^o 78,0^o/₁₀₀ F. des anhydr. Salzes direkt (unter Zers.) zu +248^o bestimmt, aus der Löslichkeitskurve wird +260^o extrapoliert. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1725—27. Mai 1931. New York, Univ.)

W. A. ROTH.

C. Nogareda, *Die Peroxyhydrate der alkalischen Erden*. I. Mitt. Infolge ihrer Empfindlichkeit gegen dehydratisierende Einflüsse haben die Peroxyhydrate der alkal. Erden große Unterschiede bei der Best. des Hydratwassers ergeben. Durch Ausschluß von CO_2 bei der Darst. u. vorsichtige Trocknung gelingt es jedoch, eindeutig auf die Formel $\text{MeO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ stimmende Prodd. zu gewinnen. Während die Ba-Verb. aus Barytsg. u. H_2O_2 direkt entsteht, werden die entsprechenden Ca- u. Sr-Verbb. durch Verwendung einer äquivalenten Salzsg. in ammoniakal. Medium hergestellt. — $\text{CaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Aus CaCl_2 in ammoniakal. Lsg. mit H_2O_2 . — $\text{SrO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Ebenso mit SrCl_2 . — $\text{BaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Durch Versetzen einer bei 14^o gesätt. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. mit H_2O_2 . Die Best. des akt. O erfolgte mittels Permanganat; BaO u. SrO wurden als Sulfate bestimmt, CaO als Carbonat. Der W.-Geh. ergibt sich aus der Differenz. Alle diese Peroxyhydrate sind glänzend weiß, werden an der Luft langsam opak, von W. hydrolysiert, von absol. A. allmählich entwässert. In organ. Lösungsm. unl., zers. sie sich mit Glycerin. (Anales Soc. Española Física Quím. 28. 461—78. 1930. Madrid, Anorgan. Lab. d. Univ.)

HELLRIEGEL.

C. Nogareda, *Die Peroxyhydrate der alkalischen Erden*. II. Mitt. *Ihre Konstitution*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt Dichte u. Molekularvolumen an sehr reinen Präparaten der Octohydrate von CaO_2 , SrO_2 u. BaO_2 . Aus den Dichten u. Molekularvolumina der Erdalkalioxyhydrate (vgl. auch C. 1931. I. 2446) ließ sich das Molekularvolumen für $8 \text{H}_2\text{O}$ ableiten. Durch Abziehen dieses Wertes von dem bei den Peroxyhydraten gefundenen ließ sich das Molekularvolumen der wasserfreien Peroxyde annähernd berechnen. Mol.-Vol. ist für: $\text{CaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 127, CaO_2 21,2; $\text{SrO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 135,1, SrO_2 28,3; $\text{BaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 136,8, BaO_2 30,0. Der Vergleich mit den Molekularvolumina der entsprechenden MeO ergibt für das zweite O-Atom ein Volumen von etwa 2,9—3,0, also etwa einem Viertel des n. Daß bei allen untersuchten Verbb. echte Peroxyde vorliegen, bewies auch der Ausfall der Rkk. nach RIESENFELD u. nach WILLSTÄTTER. — Der isotherme Abbau der Hydrate läßt sich bis zum Verlust von 7,5 Mol W. treiben,

dabei tritt aber schon Zers. ein. Der Verlauf der Entwässerung läßt keinen Schluß auf die Existenz anderer Hydrate zu. Sämtliche Eigg. der untersuchten Präparate deuten auf die Zus. $\text{Me} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ hin. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **29**. 131 bis 145. Febr. 1931. Madrid, Facultad de Ciencias, Lab. f. physikal. u. anorgan. Chemie.) WILLSTAEDT.

G. W. Morey, F. C. Kracek und N. L. Bowen, *Das ternäre System $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$: eine Korrektur*. Es werden einige Verbesserungen zu den Angaben (C. **1930**. II. 1680) mitgeteilt, die teils auf früher unrichtigen phasentheoret. Überlegungen, teils auf Druckfehlern beruhen. (Journ. Soc. Glass Technol. **15**. Transact. 57—58. März 1931. Washington, Geophysical Labor. Carnegie Institution.) SALMANG.

P. I. Tolmatschew, *Gleichgewicht im System Bariumnitrat, Salpetersäure und Wasser bei 0 und 25°*. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbest. von BaNO_3 in HNO_3 sind in Tabellen zusammengestellt; die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Konz. der HNO_3 schnell ab. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] Serie A. **1930**. 689—92.) SCHÖNFELD.

Willi M. Cohn, *Über die Herstellung von Zirkondioxydglas mit Hilfe des Straubelschen Sonnenspiegels*. Durch Erhitzen der langfristig auf 1900 bzw. 2000° gebrannten Zirkondioxyde, welche nach früheren Unterss. im wesentlichen aus der A_2 -Modifikation des ZrO_2 u. dem kub. Gitter einer Verb. von ZrO_2 mit MgO bestehen, bis über die Schmelztemp. von $>3000^\circ$ hinaus gelang es, ZrO_2 -Glas herzustellen. Die Verss. wurden in oxydierender Atmosphäre mit Hilfe des STRAUBELschen Hohlspiegels durchgeführt, welcher mit Hilfe von Sonnenlicht betrieben wird. Bei Entglasung des ZrO_2 -Glasses wird die B-Modifikation des ZrO_2 erhalten, während Anzeichen für das kub. Gitter fehlen, was auf Verdampfung von MgO zurückgeführt wird. Vf. stellt Parallelen zwischen den Zustandsformen von SiO_2 u. ZrO_2 auf. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **12**. 118—22. März 1931. Berlin, Inst. f. Strahlenforsch. d. Univ.) SALMANG.

W. F. Jufereu und J. Bokinnik, *Darstellung von Ferricyankalium durch anodische Oxydation von Ferrocyanalkalium in wässriger Lösung*. Das Verf. von GRUBE (Ztschr. Elektrochem. **20**. [1914] 334) zur elektrolyt. Oxydation von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurde nachgeprüft. Näher verfolgt wurden die Stromausbeuten u. die Möglichkeit der Arbeit nahe am Neutralpunkt. Die Ergebnisse von GRUBE sind völlig bestätigt worden. Der Energieverbrauch pro kg $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist $2\frac{1}{2}$ —4-mal größer als der theoret. (0,116 KWh). Bei Ausscheidung des festen Salzes im Anodenraum erhält man es mit Kristallen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ verunreinigt, das dorthin aus den Beuteln mit Gelbsalz, die in die Anolytfl. zu ihrer Sättigung eingeführt werden, gelangt. Die Oxydation an einer Cu-Anode erfordert alkal. Anolyten u. Verdampfung der alkal. Lsgg., was zum teilweisen Übergang von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ führt. Das an der Kathode ausgeschiedene K⁺ geht in KOH über, die durch Übergang in KCl entwertet wird. Das Verf. ist nicht frei von Mängeln. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] **15**. 163—80. 1930.) SCHÖNFELD.

W. F. Jufereu und L. L. Kusmin, *Darstellung von Ferricyankalium durch anodische Oxydation von Ferrocyanalkalium in wässriger Lösung*. (Vgl. vorst. Ref.) Der schädliche Einfluß alkal. Lsgg. auf die Ausscheidung des $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ veranlaßt Vff., Verf. zu finden, die das Arbeiten in neutralen oder beinahe neutralen Lsgg. gestatten würden. Es wurde versucht, Hg-Kathoden anzuwenden, um das entstehende K⁺ amalgamieren zu können. Hg-Kathoden mit undiaphragmierter Anode sind unwirtschaftlich, da sich in einem solchen Bade nur 5,7% des vorhandenen $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oxydieren lassen. Es ist aber durchaus möglich, den Oxydationsvorgang mit Hg-Kathode u. diaphragmierter Anode durchzuführen; vorteilhafteste Stromdichte 0,005—0,004 Amp./qcm, bei einer Stromausbeute von 100%. In alkal. Lsg. verläuft die Oxydation an einer Ni-Anode ebenso vollständig wie an Pt-Anoden in neutraler Lsg. Die Behauptung von GRUBE, daß die Stromausbeute vom Anodenmaterial nicht beeinflusst werde, ist zwar richtig, doch beeinflußt das Anodenmaterial die Klemmenspannung u. damit auch die Energieausbeute. Bei Hg-Kathode ist zur Passivierung der Ni-Anode alkal. Rk. des Anolyts erforderlich. Das bei der Elektrolyse gebildete Alkali ist für die Passivierung einer frischen Ni-Anode unzureichend. Für das Arbeiten in neutraler Lsg. ist deshalb die Ni-Anode ungeeignet u. eine Pt-Anode anzuwenden. O_2 -Entw. an der Anode hat bedeutende Energieverluste zur Folge. Verwendet man eine Hg-

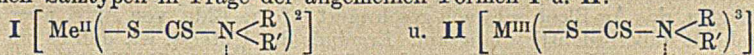
Kathode bei anod. Stromdichte 0,004—0,005 Amp./qcm, so bleibt die Alkalität des Anolyts prakt. konstant. Sättigung des bei der Elektrolyse verarmten Elektrolyts außerhalb des Anodenraums gibt die Möglichkeit, die Endkonz. der Lsg. an Ferrisalz zu erhöhen. Ergänzende Sättigung des Anolyts außerhalb des Anodenraumes führt zur Erhöhung der Strom- u. Energieausbeute u. ergibt die Möglichkeit, bei bis zu 50° erhöhter Badtemp. das Ferrisalz außerhalb des Anodenraumes auszuscheiden. Die Ausbeute beträgt bis zu 98%, prakt. 90%. Die elektrolyt. Oxydation des $K_4Fe(CN)_6$ kann ununterbrochen geleitet werden. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Institutu] **15**. 181—97. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Kurikow, *Berlinerblau*. Kurze Schilderung der Verff. zur Gewinnung der weißen, aus $K_2Fe(CN)_6$ bestehenden Ndd. aus Gelbsalz, $FeSO_4$ usw. u. der Oxydation dieser Zwischenprodd. zu Berlinerblau mittels Luft, $Na_2Cr_2O_7$, $KClO_3$ u. a. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskogo Promschlennosti] **7**. 2149—50. 1930.) SCHÖNF.

Priyada Ranjan Ray und **Sailendra Nath Maulik**, *Komplexe Kobaltammin-Molybdate*. Beschreibung der Darst. folgender Komplexe: *Chloropentamminkobaltimolybdat* (tiefrot, in W. unl.), *Hydroxo-pentammino-kobaltimolybdat*, 2,5 aq. (rot), *Aquopentamminokobaltimolybdat* (in W. wl.), *Molybdatopentamminokobaltimolybdat* (unl.), *Aquanitrotetramminokobaltimolybdat* (hellrot; wl.), *Nitromolybdatotetramminokobalt, Thio-cyanatopentamminokobaltimolybdat* (dunkelrot; wl.), *Nitratopentamminokobaltimolybdat* (rot; wl.). — Zur Darst. wird eine Mischung von Co-Salz u. Na-Molybdat bzw. Molybdänsäure mit der berechneten Menge Ammoniumsals u. NH_3 versetzt u. durch Durchleiten von Luft oxydiert. (Journ. Indian chem. Soc. **7**. 607—16. Juli 1930. Calcutta, Univ. Coll. of Science, Anorgan. Chem. Lab.) LORENZ.

M. Guillot, *Über die Bedingungen der Fällung des Poloniums und über einige seiner komplexen Derivate*. I. *Untersuchung der Fällungsreaktionen verschiedener Poloniumverbindungen unter Zentrifugation ohne Zugabe eines Trägers*. Ausführliche Darst. der bereits (C. **1930**. II. 1034. 1681) referierten Arbeit. Anschließend werden in theoret. Erörterungen die Fällungsrrk. des Po in 3 Gruppen nach ESCHER-DES-RIVIÈRES (C. **1926**. II. 2034) eingeteilt. Die FAJANSSCHE Regel wird ersetzt durch den Satz: Wenn Po durch eine sehr geringe Menge einer fremden Metallverb. prakt. vollständig mitgerissen wird, hat sich eine unl. Po-Verb. gebildet, die unter denselben Vers.-Bedingungen auch ohne Zugabe eines Trägers gefällt werden kann. Eine unl. Verb. des dreiwertigen Po kann durch eine entsprechende Verb. eines zweiwertigen Metalles völlig mitgerissen werden, wenn nur beide äußerst unl. sind. (Journ. Chim. physique **28**. 14—41. 25/1. 1931.) R. K. MÜLLER.

M. Guillot, *Über die Bedingungen der Fällung des Poloniums und über einige seiner komplexen Derivate*. II. *Bestimmung zweier Wertigkeitsstufen des Poloniums durch Bildung von Komplexen, die isomorph sind den Komplexen anderer Metalle*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Stellung des Po im period. System läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß eine Reihe recht beständiger Komplexsalze dieses radioaktiven Elementes besteht. Das legte nahe, die Komplexsalzblgd. des Po entsprechend den bekannten Komplexsalzen aus derselben Reihe des period. Systems zu versuchen, mit der Möglichkeit, isomorphe Verb. herzustellen, u. dann aus der Wertigkeitsstufe des Metalles in der isomorphen Verb. auf die Wertigkeit des Po in den analogen Komplexsalzen zu schließen. Insonderheit kamen Te u. Bi in Frage oder eventuell 3- u. 4-wertige andere Elemente. Es kamen Salztypen in Frage der allgemeinen Formen I u. II:



mit $S=C \begin{array}{l} \langle NHR \\ \langle SNH_2R \end{array}$ u. $S=C \begin{array}{l} \langle N \begin{array}{l} R \\ R_1 \end{array} \\ \langle SNH_2RR' \end{array}$ als Grundkörper, die man erhält, wenn man

CS_2 mit primären, bzw. sekundären Aminen reagieren läßt. Diese Salze sind besonders stabil, keine Elektrolyte, unl. in H_2O , wl. in A. u. Ä., ll. in Bzn., Aceton u. besonders in Chlf., das sie intensiv färben. Durch Eindampfen der Lsgg. werden schöne Krystalle erhalten, die oft Krystallchlf. enthalten. Cu^{II} , Ni^{II} u. andere 2-wertige Metalle mit der Koordinationszahl 4 bilden Salze vom Typus I, Co, Bi u. andere 3-wertige Metalle mit der Koordinationszahl 6 solche vom Typus II, von dem besonders wohl definierte u. stabile Komplexsalze des Bi bekannt sind. Ferner lag es nahe, ein mit anderen Ammoniumhexachloriden, besonders dem Te-Salz isomorphes Ammoniumpoloniumhexachlorid $[Po^{IV}Cl_6](NH_4)_2$ zu suchen.

3-wertiges Polonium. Um Salze vom Typus II, zu denen die entsprechenden Po-Salze gehören, zu erhalten, stellt man zunächst das Na-Salz her, indem man z. B. CS_2 unter Kühlung in Diäthylamin tropft u. dann NaOH unter starkem Schütteln hinzufügt. Nach dem Abfiltrieren des im Überschuß verwandten CS_2 verbleibt eine schwach gelbe Lsg. mit alkal. Rk., die weder das freie Ammin, noch CS_2 , noch freie NaOH enthält. Um die Schwermetallkomplexsalze herzustellen, wird diese Lsg. in eine wss., alkal., neutrale oder schwach saure Schwermetall-Lsg. in äquivalenten Verhältnissen gegossen, wobei ein voluminöser Nd. des gewünschten Schwermetallkomplexsalzes ausfällt. Co^{+++} bildet stark dunkelgrüne, kristalline, Bi^{+++} bernsteinfarbene kristalline Ndd., Ni^{++} dunkelgrüne, Cu^{++} stark dunkelbraune, kristalline Ndd. Die Bldg. der Bi^{+++} - u. Ni^{++} -Salze verläuft quantitativ, bei den übrigen treten in geringem Maße Komplikationen ein.

Der Po-Zusatz zu den genannten Komplexsalzen geschieht durch Zuwägen. Verbleiben beim Eindampfen der Chlf.-Lsgg. der Komplexsalze nur einheitliche Po-haltige Krystalle, so ist der Schluß der Isomorphie der entsprechenden Po-Salze berechtigt. Die Best. des Po in diesen Komplexsalzen geschieht folgendermaßen: Zerstörung mit konz. HNO_3 , zuerst in der Kälte, dann bei 100° , Eindampfen zur Trockne, Aufnahme mit wenig HCl, Eindampfen zur Trockne, u. HNO_3 zu verjagen, Wiederaufnehmen mit möglichst verd. HCl. In diese sehr schwach salzsaure Lsg. wird 24 Stdn. lang ein Ag-Blech gehängt. Man mißt sodann die Aktivität der beiden Seiten des Ag-Blechtes mit einem Ionisationsapp. mit Hilfe von piezoelekt. Quarz. Einzelheiten über die Best. des Po bei Ggw. von Bi, Co, Ni, Cu werden angegeben. — Da man weiß, daß Po-Salze in alkal. Glycerinlsg. l. sind bei Ggw. von Bi-Sulfid, wurde ein Vers. angestellt mit einer Bi-Po-Lsg. u. einer Na_2S -Lsg. Es fiel ein Nd., der 55% des gesamten Po enthielt. Stellt man aber wie in der beschriebenen Art den Schwermetallkomplex her, so fällt 99% des Po mit dem Komplexsalz. — Um sicher zu sein, daß Po nicht durch Adsorption an einem in H_2O unl., aber in Chlf. l. Stoff festgehalten wird, wurde die Adsorption von Po an Chinin geprüft, das verhältnismäßig wenig reaktiv, l. in Säuren, unl. in neutralen wss. Lsgg., aber l. in Chlf. ist. Der Erfolg war negativ. — An den mit Bi^{+++} , Co^{+++} , Cu^{++} u. Ni^{++} erhaltenen Komplexsalzen wurde die Verteilung des Po im Krystall festgestellt. Die Krystalle waren wegen ihrer Kleinheit nicht immer kristallograph. Unters. zugänglich. Deshalb wurde eine Methode gewählt, die, wenn auch nicht exakt, immerhin brauchbare Resultate liefert. Sie besteht darin, daß die Krystalle mehrfach ganz kurz (2 Sekunden) mit Chlf. behandelt werden u. dann in der Chloroformlsg. der Metallgeh. bestimmt wird. Es zeigte sich, daß geringe Schwankungen in der Verteilung des Po vorkommen, daß aber Isomorphie vorliegt. Über die Verteilung Po/Schwermetall werden eine Reihe von Tabellen u. Figuren angegeben. — Daß die Wertigkeit des Trägermetalls nicht von Einfluß auf die Bldg. des Po-Komplexes ist, zeigen folgende Vers.: Gießt man eine Co^{+++} -Komplexsalzlsg. ohne Po u. eine Ni^{++} -Komplexsalzlsg. mit Po in Chloroformlsg. zusammen, so kristallisieren die beiden Komplexsalze wieder aus, aber der Po-Geh. ist zu 94% in das Co^{+++} -Komplexsalz gewandert. Mischt man eine Bi^{+++} -Komplexsalzlsg., Po-haltig, mit einer Co^{+++} -Komplexsalzlsg. ohne Po, so verteilt sich der Po-Geh. 38:62 zwischen Bi^{+++} -Salz u. Co^{+++} -Salz, die leicht infolge ihrer Farbe getrennt werden können. Bei dem Co-Salz zeigte sich eine geringe Anreicherung des Po im Innern des Krystalles. In den Chloroformlsgg. erscheint das Po fast getarnt, denn es ist schwer möglich, mit Hilfe eines Ag-Blechtes selbst nach mehrwöchiger Einw. einen akt. Nd. zu erhalten. Wohl wird das Po-Komplexsalz zerlegt u. das Ag-Blech schwach geschwärzt infolge Bldg. von Ag_2S , aber der akt. Nd. erscheint außerordentlich langsam. Ergebnis der Unters. ist, daß es ein Poloniumdithiocarbamat gibt, in dem Po 3-wertig ist u. die Koordinationszahl 6 besitzt, daß es stabil, kein Elektrolyt, unl. in H_2O , l. in Chlf. ist. Aus dem Bestehen der 3-wertigen Komplexsalze darf allerdings ein Schluß auf 3-Wertigkeit des Po in salzsaurem Lsg. nicht gezogen werden.

4-wertiges Polonium. Als Homologes des Te muß Po Salze der Formel $[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\text{K}_2$ u. $[\text{Po}^{\text{IV}}\text{Cl}_6](\text{NH}_4)_2$ liefern, die isomorph den regulär kristallisierenden Salzen vom Typus $[\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\text{K}_2$ bzw. $[\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_6](\text{NH}_4)_2$ sein müssen, wie sie Pb, Pt, Ir, Te, Sn, Se, Ge, Ti, Si 4-wertig bilden. Zur Darst. der entsprechenden NH_4 -Komplexsalze der im period. System um das Po gelegenen Elemente Te, Pb, Sn, Pt wird in der folgenden Weise verfahren: Die stark HCl-haltige Lsg. der Tetrachloride wird mit gasförmigem HCl gesätt. Dabei erhält man die stark salzsaure Lsg. der Metallchlorwasserstoffsäure $[\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\text{H}_2$. Gibt man dazu eine wss. NH_4Cl -Lsg., so erhält

man den gewünschten Nd., wobei die Acidität der Lsg. erheblich sinkt. Da die Komplexsalze des Pb, Sn u. Te in verd. HCl viel löslicher sind, als in konzentrierter, kann der größte Teil des Salzes in Lsg. bleiben. Es ist daher zweckmäßig, konz. NH_3 -Lsg. an Stelle der NH_4Cl -Lsg. zu verwenden. Aber NH_3 verursacht auch Störungen, z. B. durch zu starke Erhitzung der Lsg. u. Hydrolyse der Metallsalze an der Einfallstelle. Es ist daher schwierig, reines Komplexsalz zu gewinnen. Die Lsgg. müssen beim Eintropfen des NH_3 außerordentlich gut geschüttelt werden. Einzelheiten über die präparativen Arbeiten zur Gewinnung der NH_4 -Salze der Pb-, Te-, Sn-, Pt-Chlorwasserstoffsäure u. der Mischkrystalle mit Po-Chlorwasserstoff u. über die Best. des Po u. des Grundmetalles in diesen werden angegeben. Ganz allgemein wurden die der Unters. unterzogenen Krystalle so gewonnen, daß zu 5 cm der betreffenden Metallchlorwasserstoffsäure ganz wenig salzsaure Po-Lsg. hinzugegeben wurde. Dann wurde konz. NH_3 -Lsg. hinzugefügt, geschüttelt u. eine halbe Minute lang zentrifugiert. Die abgeessene Mutterlauge u. die Lsg. des Nd. in verd. HCl wurden dann getrennt auf Po u. auf das Grundmetall untersucht. Auch bei den Analysen dieser Lsgg. auf Po ist eine Tarnung des Po zu beobachten. Der Nachweis mit Hilfe des Ag-Blechtes gelingt erst, nachdem sämtliches Cl aus der Lsg. entfernt ist. Im Falle des Pb-Salzes tritt leicht Po-Verlust ein, dadurch, daß beim Eindampfen ausfallendes PbCl_2 Po einschließt. Die Best. des Po gelingt bei Anwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel. Beim Pb-Salz wird dabei in die gelbe Lsg. der Pb-Chlorwasserstoffsäure, in der sich das Po befindet, konz. Hydrazin-Hydrat gegeben, bis die Lsg. farblos ist. Die bei der lebhaft einsetzenden Rk. entwickelte Wärme verhindert die Fällung von PbCl_2 . Nach dem Verdünnen der Lsg. auf 1-n. salzsauer hängt man das Ag-Blech hinein. Zur Entfernung des Te wird das TeCl_4 durch Hydrazin in stark salzsaurer Lsg. reduziert. Die Löslichkeit der komplexen $[\text{Me}^{\text{IV}}\text{Cl}_6](\text{NH}_4)_2$ in HCl ist verschieden. Sie ist für das Te-Salz größer als für das Pb-Salz. Es dissoziiert um so mehr von dem Komplexsalz, je mehr die Acidität der komplexen Säure sinkt. Mit sinkender Säurekonz. scheint das komplexe Po-Salz teilweise zu zerfallen. Die Löslichkeit wird wie bei dem Te-Salz größer, wenn man den Säuregrad verringert. Das entsprechende Pb-Salz ist dagegen auch in sehr schwach saurer Lsg. vollständig unl. Die Frage, ob das Po in den komplexen Ammoniumsalzen der Metallchlorwasserstoffsäuren nur adsorbiert wird, ist deshalb nicht von Wichtigkeit, weil bei den Säurekonz., bei denen gearbeitet wird (9 oder 10-n.) Adsorption nicht stattfindet. Die bekannte Adsorption von Po an AgCl findet z. B. in 5-n. HCl nicht mehr statt u. Vers. zeigte, daß in 10-n. salzsaure Lsg. PbCl_2 kein Po aufnimmt. Die Verteilung des Po zwischen Krystall u. Mutterlauge ist bei den 4 untersuchten Komplexsalzen ganz regelmäßig, so daß es berechtigt erscheint, von dem $[\text{PoCl}_6](\text{NH}_4)_2$ zu sprechen.

Die Verteilung des Po in den besprochenen Komplexsalzlsgg. wird verglichen mit dem Festgehaltenwerden des Bi durch Pb-Chlorwasserstoffsäure. Bi bildet nicht komplexe Salze des besprochenen Typus. Die Farbe des ursprünglich auftretenden Nd. wechselt auch bei wenig Bi sofort von Citronengelb in Schokoladenbraun, was durch eine intramolekulare Umlagerung gedeutet wird.

Die Frage, ob das Po auch höher als 4-wertig auftreten kann, wurde mit negativen Ergebnissen untersucht. Es gelang z. B. nicht, Verb. von 6- oder 8-wertigen Verb. entsprechend denen von Te u. Os herzustellen. — Po kann ein Salz bilden, daß dem $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6](\text{NH}_4)_3$ isomorph ist, wie der Vers. zeigt. Es ließ sich aber bei Ggw. von Oxalsäure auch in schwach saurer Lsg. keine weitere Red. des Po in einer Lsg., die sowohl das komplexe Po-, wie Ir-Salz enthielt, feststellen. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß Po in Ggw. von Ir^{III} nicht in eine niedrigere Valenzstufe als Po^{III} übergehen kann, während man vielleicht die 2-wertige Stufe des Po erwarten könnte. — Aus den Verss. ist der Schluß zu ziehen, daß die Valenzzahl 4 bei dem Po die n. ist, vorausgesetzt, daß Oxydationsmittel u. Reduktionsmittel in der Lsg. fehlen. Po-Hydroxyd würde dann mit der Formel $\text{O} = \text{Po} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ dem Te-Hydroxyd entsprechen. Es gelingt

nicht, aus dem Po-Oxalat durch Hydrolyse eine dem $\text{O} = \text{Bi} - \text{OH}$ entsprechende Verb. zu erhalten, weil die neutralen Po-Oxalatlsgg. zu wenig Po enthalten, um gut zentrifugierbare Ndd. zu liefern. Die Salze des 4-wertigen Po oder des 4-wertigen Po-Ions werden mit denen des Te verglichen, die des 3-wertigen Po mit denen des Bi. Der Wertigkeitswechsel zwischen 3- u. 4-wertigem Po wird mit dem bei Co, Fe u. Ir in Parallele gesetzt. (Journ. Chim. physique 28. 92—127. 25/2. 1931.) ELSTNER.

M. Pačić, Über die Doppelverbindungen von Quecksilbersulfaten und Quecksilberjodid.

(Vgl. C. 1931. I. 246.) Nach mehrstd. Erhitzen von 3 g HgJ_2 auf dem W.-Bade mit 30 ccm H_2SO_4 , die 20% SO_3 enthält, scheiden sich beim Abkühlen weiße glänzende Kristalle ab, deren Röntgenogramm eine Überlagerung der Diagramme von HgSO_4 u. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HgJ}_2$ darstellt. Die von DITTE (Compt. rend. Acad. Sciences 140 [1905]. 1162) nach diesem Verf. dargestellte Verb. $3 \text{HgSO}_4 \cdot \text{HgJ}_2$ existiert also nicht. — Beim Behandeln von HgJ_2 mit 10–70%ig. H_2SO_4 bildet sich $3 \text{HgO} \cdot 2 \text{SO}_3 \cdot \text{HgJ}_2$ u. nicht die von DITTE (l. c.) angegebenen Verbb. Bei der Einw. von J_2 auf HgSO_4 in W. (BRÜCKNER, Monatsh. Chem. 28 [1907]. 961) entsteht gleichfalls hauptsächlich $3 \text{HgO} \cdot 2 \text{SO}_3 \cdot \text{HgJ}_2$. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 951–53. 20/4. 1931.) **LOR.**

A. Bernardi und M. A. Schwarz, *Beitrag zur Kenntnis des chemischen Verhaltens der Millonschen Base.* Bei der Einw. von *Trichloressigsäure* auf die *Millonsche Base* wird das Mol. vollkommen zerstört unter Bldg. von HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgO u. NH_4Cl . Als Zwischenprod. entsteht $5 \text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. *Acetanhydrid* liefert bei der Einw. auf die *MILLONSCHE Base* 2 ($\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) $_2\text{Hg}$. *Acetylchlorid* wirkt sehr energ. auf die *MILLONSCHE Base* ein; es bildet sich HgCl_2 u. $3 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$. *Benzoylchlorid* liefert HgCl_2 , NH_4Cl u. Hg_2NCl . Bei der Einw. von *Benzylchlorid* entwickelt sich NH_3 , u. es entsteht $3 \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ u. *Dibenzyläthylamin*. Mit *Phenol* bildet die *MILLONSCHE Base* bei der Schmelztemp. des Phenols eine gelbe Additionsverb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Hg}_2\text{O}_2\text{NH}_3$. *p-Nitrophenol* liefert unter denselben Bedingungen eine orangefelbe Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{Hg}_2\text{O}_2\text{NH}_3$. Mit *o-Nitrophenol* entsteht die rötlichgelbe Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{Hg}_2\text{O}_2\text{NH}_3$. Mit *2,4-Dinitrophenol* bildet sich die entsprechende braune Additionsverb., mit *Acetanilid* eine hellgelbe Additionsverb. (Gazz. chim. Ital. 61. 178–88. März 1931. Bologna, Univ.) **FIEDLER.**

E. Carrière und Raulet, *Beitrag zur Kenntnis der Natriumsilberthiosulfatkomplexe.* Als Rk.-Prodd. der Einw. von Natriumthiosulfat auf AgCl (vgl. C. 1931. I. 2598) lassen sich beim langsamen Einengen der Lsg. im H_2SO_4 -Exsiccator bei Temp. unter 30° durch Variation der Mengen drei Salze erhalten: 1. $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$, 2. $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ u. 3. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Die ersten beiden Salze sind bekannt. Das 3. wird erhalten beim Eintragen von frisch gefälltem AgCl in einem Überschuß von konz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., beim Einengen scheiden sich glänzende, in W. unl. Kristalle ab, die auf 115° ohne Zers., aber mit Verlust von 7,8% W. erhitzt werden können. Die Formel ist daher: $\text{Na}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 746–48. 23/3. 1931.) **LOR.**

M. Auméras und A. Tamisier, *Über Konstitution und Stabilität zweier stickstoffhaltigen Kupferkomplexe.* Die Gleichgewichtskonstante des Tetramethylaminocupri-komplexes wird spektrometr. zu $1,6 \cdot 10^{-8}$ bestimmt. Vergleich mit den Konstanten für den gleichen NH_3 - ($5 \cdot 10^{-10}$) u. Äthylendiamin- ($1,5 \cdot 10^{-6}$) Komplex ergibt, daß die Stabilität des Komplexes mit zunehmendem Mol.-Gew. des komplexen Liganden abnimmt. — In gleicher Weise wird die Bldg. des Komplexes mit Nicotin untersucht u. die Gleichgewichtskonstante zu $2,2 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Konstante für den Pyridin-komplex (vgl. C. 1930. II. 1682) ist $3,1 \cdot 10^{-4}$, so daß auch bei den Cu-Komplexen mit heterocycl. Liganden Stabilität u. Mol.-Gew. antitat sind. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1156–58. 11/5. 1931.) **LORENZ.**

H. Ginsberg und G. Holder, *Zur Kenntnis des Titanfluorkaliums K_2TiF_6 .* II. (I. vgl. C. 1930. II. 2247.) Das Existenzgebiet des K_2TiF_6 wird genauer untersucht. — Das nach der l. c. beschriebenen Methode dargestellte *Monohydrat* wird im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet; die Trocknung wird gravimetr. verfolgt. Der Verlauf der Trocknung zeigt, daß das Monohydrat der Formel $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existiert. Wird das Monohydrat bei Temp. unter 30° an der freien Luft bei etwa 60% relativer Luftfeuchtigkeit liegen gelassen, so ist es beständig; aber bereits bei 32 – 35° wandelt es sich unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb 48 Stdn. vollständig in das Anhydrid um. Die Trocknung über P_2O_5 führt gleichfalls zum Anhydrid. Dieses läßt sich auch direkt aus stark H_2F_2 -haltigen Lsgg. gewinnen (vgl. MARCHETTI, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 10 [1895]. 66) K_2TiF_6 -Lsgg. in 20%ig., 30%ig. oder 40%ig. H_2F_2 scheiden sich beim langsamen Eindunsten helle, durchsichtige, hexagonale Kristalle des wasserfreien K_2TiF_6 ab. Beim Abschrecken h. Lsgg., die an K_2TiF_6 nicht gesätt. sind, werden Kristalle erhalten, die anscheinend aus Mischungen von K_2TiF_6 u. $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{HF}$ bestehen. — Das *Oxy-salz* K_2TiOF_4 entsteht beim Erhitzen des Anhydrids auf 500° selbst in vollkommen trockener Luft (vgl. auch I.). Bei dieser Zers. muß freies F_2 entstehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 188–92. 23/2. 1931. Lautawerk.) **LORENZ.**

Arthur Rosenheim, Basia Raibmann und Gerhard Schendel, *Über innerkomplexe Brenzcatechinale vierwertiger Elemente.* In Ergänzung der Unterss. von

WEINLAND u. SPERL, C. 1926. I. 1519, REIHLEN, SAPPER u. KALL, C. 1925. II. II. 387 u. ROSENHEIM u. SORGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 932) werden die Brenzcatechinate von Si, Ti, Zr u. Th untersucht. Die Silicate werden erhalten durch Sättigen einer Lsg., die Brenzcatechin u. die betreffende Base enthält, in der Siedehitze mit frisch gefällter Kieselsäure oder — bei organ. Basen — durch doppelte Umsetzung des wie oben dargestellten II. Na-Salzes mit der salzsauren Base. Dargestellt wurden: $[SiB = Si(C_6H_4O_2)_3]$, $(NH_4)_2 \cdot SiB \cdot 9 H_2O$, $K_2 \cdot SiB \cdot 8 H_2O$, $(CN_3H_6) \cdot SiB \cdot 7 H_2O$, $Ba \cdot SiB \cdot C_6H_6O_2 \cdot 17 H_2O$, $(C_6H_5N)H \cdot SiB$ (nach ROSENHEIM u. SORGE); $(C_6H_5N)(\bar{C}H_3)_2H \cdot SiB$, grünlich gelb. Frisch gefällte SiO_2 löst sich auch in alk. Pyrogallollsg., aus der leichtoxydablen Lsg. lassen sich kristallisierte Prodd. nicht erhalten. Durch Absättigen einer ammoniakal. Protocatechualdehydls. mit SiO_2 läßt sich $(NH_4)_2[Si(C_6H_3O_2CHO)_3] \cdot 8 H_2O$ erhalten.

Titanate. Die Darst. erfolgt nach ROSENHEIM u. SORGE (l. c.). Die festen Salze sind — soweit nicht die Kationen die Färbung beeinflussen — gelb bis gelbroth gefärbt; die Farbe dunkelt infolge Luftoxydation schnell nach. Von den Salzen des Komplexes $[Ti(C_6H_4O_2)_3]'$ kristallisiert das NH_4 -Salz mit 1 H_2O ; das K- u. Rb-Salz mit 5 u. 1 H_2O ; Mg-, Zn-, Mn-, Co-, Ni- u. Ba-Salz mit 8 H_2O ; Pyridinsalz mit 4 H_2O , Chinolin- u. Xylidinsalz mit 1 H_2O . Das Anilin- u. Toluidinsalz enthält auf ein Anion 3 Moll. Base, so daß ein Mol. der Base andersartig gebunden sein muß, wenn man die Tribrenzcatechintitansäure als zweibas. auffaßt. — Die Monohydrate des K- u. Rb-Salzes lösen sich leicht in sd. Anilin; beim Erkalten kristallisieren aus der Lsg. braunrote quadrat. Krystalle, die sich in der Form von den ursprünglichen Salzen unterscheiden. In diesen Verb. ist das W. der Monohydrate durch 4 Moll. Anilin ersetzt. — Die Tribrenzcatechinate lassen sich in opt. Isomere spalten (bearbeitet von Ebert); die Spaltung der Silicate gelang nicht. — **Zirkonate.** lassen sich durch Einwirken von $ZrOCl_2$ auf Brenzcatechin u. die betreffende Base gewinnen. Das NH_4 -Salz hat die Zus. $2[(NH_4)_2[Zr(C_6H_4O_2)_3]C_6H_4(OH)_2] \cdot 5 H_2O$. Mitunter kristallisiert noch ein zweites, brenzcatechinreicheres Salz der Zus. $(NH_4)_2[Zr(C_6H_4O_2)_3] \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot 1,5 H_2O$. Die Verb. sind swl. in W.; das als angelagert angenommene Brenzcatechinmol. kann durch Kochen mit A. unter Rückfluß nicht abgespalten werden. Experimentelle Beweise dafür, daß das Zr in diesen Komplexen mit der Koordinationszahl 8 (wie bei den komplexen Oxalaten) auftritt, ließen sich nicht erbringen. Das K-Salz weicht in der Zus. stark von der der beiden NH_4 -Salze ab, es enthält ein zweikerniges Anion: $K_2[Zr_2(C_6H_4O_2)_5] \cdot 20 H_2O$. Das Na-Salz ist sll.; aus ihm läßt sich durch doppelte Umsetzung mit Guanidiniumchlorid das „normale“ Tribrenzcatechinat: $(CN_3H_6)_2[Zr(C_6H_4O_2)_3] \cdot 6 H_2O$ gewinnen, während das Pyridiniumsalz — ebenfalls aus dem Na-Salz dargestellt — einen Komplex mit zweikernigem Anion wie beim K-Salz mit 7 Moll. W. bildet. — Mehrkernige Anionen finden sich auch bei den Thoraten. Es lassen sich zwei NH_4 -Salze darstellen: $(NH_4)_2[Th(C_6H_4O_2)_3] \cdot 5 H_2O$ u. $(NH_4)_2[Th_3(C_6H_4O_2)_6 \cdot (OH)_2] \cdot 10 H_2O$. Von ähnlicher Formel ist das K-Salz: $K_2[Th_3(C_6H_4O_2)_7] \cdot 20 H_2O$; auch das nicht ganz rein erhaltliche Na-Salz dürfte als mehrkerniger Komplex vorliegen. Aus den Lsgg. des Na-Salzes lassen sich durch doppelte Umsetzungen das Guanidinsalz: $(CN_3H_6)_2[Th_2(C_6H_4O_2)_3(OH)_4] \cdot 10 H_2O$ u. das gleich gebaute Pyridiniumsalz gewinnen. — Die Neigung des Th u. auch des Zr mehrkernige, teilweise bas. Anionen von einer mit dem Kation wechselnden Zus. zu bilden, findet sich wieder beim vierwertigen U. Nach Versetzen einer Lsg. von 1 Mol. Uransulfat u. 4 Moll. Brenzcatechin mit überschüssigem NH_3 bildet sich ein graugrüner Körper der Zus.: $2[(NH_4)_2[U \cdot (C_6H_4O_2)_3]C_6H_6O_2] \cdot 8 H_2O$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 160—76. 23/2. 1931. Berlin N, Wissenschaftlich-Chem. Lab.)

LORENZ.

John Albert Friedl, A text-book of inorganic chemistry; v. 7, pt. 2. Sulphur, selenium, and tellurium. By Reece H. Vallance and others. Philadelphia: Lippincott 1931. (448 S.) 8°. \$ 14.—

Bruno Waeser, Alkalien und Erdalkalien in ausgewählten Kapiteln. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1931. (VII, 196 S.) 8°. = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 26. M. 13.50; geb. M. 15.—

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Georg Kalb, *Über Kombinationsstreuung und Kombinationsriefung der Krystalle. (Erläutert an einigen Beispielen.)* Vf. zeigt an Beispielen, daß die Erscheinung der oscillator. Kombination der Vicinalflächen als Kombinationsriefung (Vicinalriefung)

von der Kombinationsstreuung, der oscillator. Kombination von Grundflächen (mit einfachen rationalen Indices), unterschieden werden muß. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 42—52. Mai 1931. Köln, Geol.-min. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

Pereira Forjaz, *Spektrochemische Untersuchung des portugiesischen Salzes*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der bei der Unters. verschiedener portugies. Salze gefundenen Spektrallinien. Untersucht wurden Salzproben von Alcaeer, Aveiro, Setubal u. Barreiro (Lavrado, Lissabon). (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 187. März 1931. Lissabon, Univ.)

R. K. MÜLLER.

F. Machatschki, *Krystalchemische Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Allodelphit und Synadelphit*. Vf. gibt eine Deutung der Beziehungen der beiden Mineralien, ausgehend von Unterss. von QUENSEL u. ECKERMANN (Geolog. Förening. i Stockholm Förhandling 52 [1930]. 639) u. eigenen Unterss. an Berzeliit (C. 1930. II. 1965). Der Allodelphit wird als ein Synadelphit betrachtet, in welchem As^{VI} teilweise durch Si^{IV} ersetzt ist, wobei sich der notwendige Valenzausgleich auf dieselbe Anionenzahl der Summenformel in der Weise vollzieht, daß entweder O^- partiell durch OH^- oder die zweiwertigen Kationen der Gruppe Y teilweise durch isomorphe dreiwertige Kationen ersetzt werden. Die allgemeine Summenformel (in der Bezeichnungsweise des Vf.) lautet: $Y_3 z (O, OH)_7$, oder unter Einsetzung der wichtigsten Kationen: $[(Mn, Mg)_9][As_2 Si][O_{11}(OH)_{10}]$. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese



Formel noch in eine Orthosilicoarsenat- u. in eine hydroxyd. Komponente zu zerlegen ist: $[Mn, Mg]_3 [As, Si]_2 [O, OH]_8 \cdot [Mn, Mg]_3 (OH)_6$. Die Synadelphitanalyse wäre dementsprechend zu deuten: $Mn_3 As_2 O_8 \cdot Mn_3 (OH)_6 \cdot (+ ca. 1\frac{1}{2} H_2O)$. Kristallograph., physikal. u. chem. außerordentlich ähnlich dem Synadelphit ist Hämafibril, seine Summenformel könnte geschrieben werden: $Mn_3 As_2 O_8 \cdot Mn_3 (OH)_6 \cdot (+ ca. 2 H_2O)$. Der wesentliche Unterschied zwischen Allodelphit einerseits u. Synadelphit u. Hämafibril andererseits liegt somit im Plus an H_2O bei den beiden letzteren. Diesem W. kommt wahrscheinlich strukturell untergeordnete Bedeutung zu. (Geolog. Förening. i Stockholm Förhandling. 53. 187—92. März-April 1931. Tübingen, Mineralog. Inst.) SKALIKS.

J. Stanley Gardiner, *Photosynthese und Auflösung bei der Bildung von Korallenriffen*. (Nature 127. 857—58. 6/6. 1931.)

LESZYNSKI.

B. G. Pantelejmonow, *Vollständige Charakteristik der Sole von Salzseen*. Diese kann durch die Best. des Konz.-Koeffizienten erfolgen, für den man eine beliebige Größe wählen kann, von der man weiß, daß sie sich bei der Konz. der Sole geradlinig oder überhaupt nicht verändert, so z. B. $MgCl_2$, das bis zu einer gewissen Konz. (Carnallitperiode) nicht aus der Sole ausgeschieden wird, oder $CaCl_2$, das sich erst nach Ausscheidung des Carnallits auszuschcheiden beginnt. Am einfachsten erscheint es aber, als Maß der Konz. den W.-Geh. zu bestimmen, was an einigen Beispielen näher erläutert wird. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyschlenosti] 7. 1904—07. 1930.)

SCHÖNFELD.

Max Blanckenhorn, *Geologie Palästinas nach heutiger Auffassung*. Leipzig: Hinrichs 1931. (50 S.) gr. 8°. nn. M. 4.—.

[russ.] **Alexander Alexejewitsch Wassiljew**, *Nikulinsk-Manganlagerstätten*. Tomsk: Sibir. Abt. des Geolog. Komitees 1930. (38 S.) Rbl. 1.50.

D. Organische Chemie.

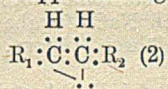
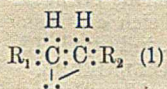
M. Samec, *Der räumliche Bau der Kohlenstoffverbindungen, besonders im Hinblick auf die Chemie der hochpolymeren Stoffe*. (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 5. 50—62. 1931.)

SCHÖNFELD.

B. W. Tronow und **L. W. Ladygina**, *Die Aktivität der Halogene in einigen Polyhalogenverbindungen der aliphatischen Reihe*. (Vgl. C. 1931. I. 268.) Zur Unters. gelangten $Cl-CH_2-Cl$, $Cl-(CH_2)_2-Cl$, $Cl-(CH_2)_3-Cl$, $Cl-(CH_2)_5-Cl$, $Br-(CH_2)_3-Br$ u. $Cl-(CH_2)_5-Br$. Die Reaktionsfähigkeit wurde durch Umsetzung mit Pyridin u. Piperidin ohne Lösungsm. u. mit Natriummethylat in Methylalkohol bei 17—19° bestimmt. Aus dem reichlichen Zahlenmaterial folgern Vf.: Halogen, welches sich unmittelbar neben einem anderen Halogenatom derselben Kette befindet, verringert die Aktivität desselben sehr stark. Mit der Entfernung der Halogenatome voneinander wächst ihre Aktivität u. ist bei drei Gliedern der Kette in allen Fällen größer als bei

der Monoverb. Mit weiterer Entfernung der Halogene voneinander (Pentamethylen) fällt die Aktivität wieder etwas. Wie zu erwarten, steigt die Aktivität vom Chlor zum Jod, die Dibromide sind im allgemeinen aktiver als die Chlorbromide. Die nach der Theorie der alternierenden Polarität zu erwartende period. Änderung der Aktivität mit wachsender Länge der Kette konnte nicht beobachtet werden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2165—71. 1930.) TAUBE.

R. H. Clark und E. G. Hallonquist, Eine weitere Untersuchung der beiden Elektromeren des 2-Pentens. Nach KHARASCH (vgl. C. 1929. I. 1889) sind zwei der vier Elektronen der Äthylen-Doppelbindung unsymm. zu den beiden C-Atomen gelagert:



Ob (1) oder (2) gebildet wird, hängt von der relativen Elektronenaffinität der Gruppen R_1 u. R_2 ab; sind beide nur wenig verschieden, so treten (1) u. (2) nebeneinander auf.

Bei $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ist (1) die stabile, (2) die metastabile Form. Bei 2-Penten konnten beide Formen isoliert werden (SHERRILL, C. 1930. I. 193). Vff. synthetisieren die beiden Elektromeren. Stabiles 2-Penten: Aus Acetaldehyd mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wird Methylpropylcarbinol dargestellt, HBr wird angelagert zum 2-Brompentan; durch Spaltung mit alkoh. KOH wird 2-Penten erhalten, Kp. 38,5° (755 mm), $n_D^{20} = 1,37845$. Metastabiles 2-Penten: Diäthylcarbinol wird nach GRIGNARD synthetisiert, HBr wird angelagert zu 3-Brompentan, dieses mit alkoh. KOH zum metastabilen 2-Penten umgesetzt, Kp. 36,5°, $n_D^{20} = 1,37960$, F. —144°. Magnet. u. elektrostat. Felder haben keinen Einfluß auf die Additionsprodd. aus metastabilem 2-Penten u. HBr. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 115—19. Mai 1930. Vancouver, B. C., Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

W. Schrauth, O. Schenck und K. Stickdorn, Über die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Hochdruckreduktion von Fettstoffen. Die Hochdruckred. (Rührautoklav oder rotierende Stahlbombe) von Fettsäureglyceriden bzw. Fettsäuren bei ca. 300—400° in Ggw. von Einstoff- oder Mischkatalysatoren bewirkt neben Absättigung der Doppelbindungen u. Red. des Carboxyls bei den Fetten auch Spaltung unter Bldg. von *KW-stoffen* (Ni, Druck bis 200 at, Temp. >350°) oder *Alkoholen* (Cu, Druck <200 at, Temp. ca. 320°). Maßgebend für die Art der Hydrierungsprodd. sind gewisse, auch von der Natur der Kontakt- u. Fettstoffe abhängige Schwellenwerte von Temp. u. Druck. Das Verf. gestattet auch die Red. *fettaromat. Carbonsäuren* (β -Phenyläthylalkohol aus Phenylelessigsäure).

Versuche. *KW-stoffe*. Dodecan, 1. aus Laurinsäuremethylester (I) am Ni-Kontakt bei ca. 270—280 at u. 340—390°. Reinigung mit Alkali u. Fraktionierung der PAe.-Lsg., Kp.₁₇ 100—102°; 2. aus Laurinsäure am Cu-Kieselgurkontakt im Schüttelautoklaven bei ca. 240—270 at u. 300—390°, Kp.₁₇ 98—101°. — *KW-stoffe aus Cocosöl*. Arbeiten am Ni-Cu-Kontakt in der Hochdruckbombe bei ca. 215 at u. 350°, Nach Dest. (12 mm, 60—200°) u. Reinigung mit KOH wurde ein *KW-stoff-Gemisch* (Acetylverseifungszahl 43) isoliert. — *KW-stoffe aus hydriertem Spermitran*. Aus Spermacetiöl am Ni-Kieselgurkontakt unter 100 at bei 180° u. Hydrierung der entstandenen Hexadecyl- u. Octadecylester der Palmitin- u. Stearinsäure bei 40—58 at u. 300—350°. Aus dem *KW-stoff-Gemisch* (Kp.₁₅ 149—190°) wurde Octadecan (II), Kp.₁₅ 180 bis 183°, F. 27°, isoliert. II entsteht auch bei Hydrierung von Stearinsäure am Cu-Cr-Kieselgurkontakt im Schüttelautoklaven bei 280 at u. 350°. *Alkohole*. Dodecylalkohol. Aus I am Zn-Cu-Cr-Kontakt bei ca. 270—290 at u. 305—325°. Nach Reinigung Kp.₁₈ 145—148°, F. 21—22°. — Decylalkohol. Aus Caprinsäuremethylester am Cu-Kieselgurkontakt bei 250—285 at u. 300—325°. Reinigung mit Alkali u. Fraktionierung (im Vorlauf CH_3OH), Kp. 228—232°. — *Alkohole aus Cocosöl*. Arbeiten im Schüttelautoklaven am Cu-Cr-Kieselgur- bzw. Cu-Kieselgurkontakt bei ca. 285 bis 305° bzw. 315—335°. Wasserhelle Fl., Kp.₁₇ 70—215°. — Octylalkohol, aus Caprylsäure am Cu-Kieselgurkontakt im Schüttelautoklaven bei 230—195 at u. bis 340°. Fraktionierung, Kp. 195—197°. — Octadecylalkohol, aus Stearinsäure am Zn-Cu-Kontakt im Schüttelautoklaven bei 280 at u. 325°. Kp.₁₅ 208—212°, F. aus A. 58—59°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1314—18. 10/6. 1931. Rodleben/Berlin, Dtsch. Hydrierwerke A.-G.) HERZOG.

Gino Bozza und Giuseppina Gallarati, Untersuchungen über Äthylenchlorhydrin. II. (I. vgl. C. 1930. II. 1854.) Die Brechungsindices wss. Äthylenchlorhydrinlsgg. verlaufen prakt. linear der gewichtsmäßigen Zus. n_D^{20} des Chlorhydrins = 1,4421. Die reinen wss. Lsgg. zeigen ein Minimum des Kp. bei 97,8° (760 mm) bzw. 86,4°

(504 mm) bzw. 80,55° (400 mm). Das azeotrope Gemisch enthält bei 400 mm 40,5% Chlorhydrin. Seine Lage wird anscheinend vom Druck nicht sehr verändert. Die an NaCl gesätt. wss. Lsgg. zeigen ein ausgedehnteres Minimum, die entsprechenden Kpp. sind 101,4°; 90,7°; 85,4°. Das azeotrope Gemisch enthält bei 400 mm 57,8% Chlorhydrin. Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante des Chlorhydrins beträgt bei 100° ca. 0,006, d. h. bei 8-std. Kochen zers. sich 10%. Es ist also bei möglichst niedriger Temp. rasch zu destillieren. Da die Zus. der Dämpfe im allgemeinen von derjenigen der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Fl. sehr verschieden ist, so kann die Trennung der Gemische in die Komponenten u. das reine Azeotrop leicht erfolgen. Auf Grund der Verschiebung des Azeotrops durch NaCl-Zugabe läßt sich ein Konzentrierungsprozeß mittels einfacher Destst. durchführen. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 163—73. April 1931. Mailand, Ist. Chim. Ind.)

HELLRIEGEL.

Harold Ward Dudley, *Beobachtungen über Acetylcholin*. Acetylcholinchloroplatinat (anisotrope Nadeln) bildet mit 1 Mol. Cholinchloroplatinat die Doppelverb. *Cholinacetylcholinindichloroplatinat*; das Doppelsalz ist weniger l. als die Komponenten u. kristallisiert in isotropen Oktaedern. Die weitere Identifizierung von Acetylcholin, isoliert aus Pferdemiß als Cholinacetylcholinindichloroplatinat, läßt sich durch Überführen des Doppelsalzes in Cholinacetylchloraurat durchführen. Zwecks Herst. der *Chloride* bzw. *Hydrochloride* werden die Chloroplatinate bzw. Chloroaurate der Basen in wss. Lsg. mit metall. Ag geschüttelt. Aus dem Acetylcholinchloraurat erhält man quantitativ *Acetylcholinchlorid*.

Versuche. *Acetylcholinchloroplatinat*, $C_{14}H_{32}O_4N_2Cl_6Pt$, durch Erhitzen von Cholinchlorid mit der dreifachen Menge CH_3COCl im Einschmelzrohr auf 100°, Verdampfen des CH_3COCl -Überschusses im Vakuum bei 30° u. Versetzen in alkoh. Lsg. mit Pt-Chlorid; F. 242—244° (Zers.) aus 50%ig. A. — *Cholinacetylcholinindichloroplatinat*, $C_{24}H_{60}O_6N_4Cl_{12}Pt_2$, aus den Komponenten in W.; Oktaeder. — *Acetylcholinchloraurat*, $C_7H_{16}O_2NCl_4Au$, F. 166—168° (aus 1%ig. Essigsäure). Das Salz kann auch hergestellt werden aus dem Dichloroplatinat; die wss. Lsg. wird mit Ag geschüttelt u. das Filtrat mit wss. $AuCl_3$ gefällt. — Neue Methode zur Zers. der Chloroaurate u. Chloroplatinate. Ag wird hergestellt durch Vermischen von 20% $FeSO_4$ in 0,2-n. H_2SO_4 mit 4% $AgNO_3$ in W. Das Chloroplatinat bzw. -aurat wird in wss. Lsg. mit dem doppelten Gewicht Ag stark geschüttelt u. filtriert; die Lsg. enthält das Chlorid bzw. Hydrochlorid der Base. Die Methode läßt sich auch auf *Sperminchloraurat* anwenden: 0,1 g Chloraurat in 20 ccm W. werden in der Wärme mit 0,2 g Ag stark geschüttelt; aus der entfärbten Lsg. scheidet sich das kristallin. Hydrochlorid aus, welches in das *Pikrat*, F. 248—250°, übergeführt wurde. Die Methode ist also bei primären u. sekundären Aminen anwendbar. (Biochemical Journ. 23. 1064—74.)

SCHÖNFELD.

Enrique V. Zappi und Alice Manini, *Über die Silberkakodylate*. Das n. Ag-Kakodylat ist nur durch Umsetzung von Kakodylsäure mit Ag_2O erhältlich. Bei der Umsetzung von Na-Kakodylat mit $AgNO_3$ erhält man ein Doppelsalz $(CH_3)_2AsO \cdot OAg \cdot AgNO_3$.

Versuche. Zu einer Lsg. von 34 g $AgNO_3$ in 300 ccm W. gibt man eine filtrierte Lsg. von 32 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 600 ccm W. Auf dem W.-Bad bis zur Ballung des Nd. erwärmen. Nach dem Erkalten Ba-frei waschen. Feuchten Nd. mit 32 g 88%ig. Kakodylsäure übergießen. 12 Stdn. stehen lassen. Filtrieren. Mit dreifachem Volumen an A. versetzen. 24 Stdn. stehen lassen. Ausbeute 14 g sehr reines Prod. (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 6. 59—61. 1929. La Plata, Fak. f. Chem. u. Pharmaz., Organ.-chem. Abt.)

WILLSTAEDT.

S. N. Danilow, *Die Ketonumlagerung von Aldehyden bei hohen Temperaturen*. I. (Vgl. C. 1931. I. 267.) *Trimethylacetaldehyd* gibt bei 350° beim Überleiten über Aluminiumsulfat quantitativ *Methylisopropylketon*, Kp. 93—94°, Semicarbazon F. 114°. Desgleichen liefert *Triphenylacetaldehyd* bei 320—340° u. 25 mm mit Aluminiumsulfat *Triphenyläthanon* (*Phenyldeoxybenzoin*). (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 723—25. 1929.)

TAUBE.

W. Ipatjew, A. Petrow und I. Iwanow, *Das Cracken des Acetons unter Druck bei Gegenwart von Zinkchlorid*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2121—28. 1930. — C. 1930. II. 3736.)

TAUBE.

James A. Mitchell und E. Emmet Reid, *Die Darstellung von aliphatischen Amiden*. Die meisten Verff. zur Darst. von Säureamiden beruhen auf der Abspaltung von W. aus den NH_4 -Salzen der betreffenden Säuren. Man kann nun den Endpunkt

der Rk. sehr weit nach der Seite des Amids verschieben, indem man NH_3 -Gas durch die erhitzte Säure leitet u. das W. auf diese Weise kontinuierlich entfernt. In der Regel entstehen daneben geringe Mengen Nitrile, diese Rk. tritt bei Buttersäure u. den höheren Säuren stärker in Erscheinung. Die Amidbildung verläuft bei den höheren Säuren mit steigender C-Zahl langsamer; *Laurinsäure* geht bei 185° nur zu einem kleinen Teil in das Amid über, *Palmitinsäure* u. *Stearinsäure* liefern weder bei 125° , noch bei 190° die Amide. Wahrscheinlich sind die NH_4 -Salze unter diesen Vers.-Bedingungen nicht existenzfähig. ZnCl_2 hat auf die Geschwindigkeit der Amidbildung, aus Essigsäure, Propionsäure u. Capronsäure keinen Einfluß, katalysiert aber namentlich bei höheren Temp. die Spaltung von Amid in Nitril u. W. — Ersetzt man NH_3 durch Dimethylamin, so erhält man *Dimethylamide*. — *Acetamid*, Ausbeute bis 96% , F. $81,5^\circ$ (aus Methanol + Ä.). *Propionamid*, $93-95\%$, F. $81,3^\circ$. *Butyramid*, $85-88\%$, F. $114,8$ bis $115,0^\circ$. *Valeramid*, bei 15-std. Einw. 82% , F. $105,8^\circ$. *Capronamid*, 75% , F. 101 bis $101,5^\circ$. *Heptylsäureamid*, 75% , F. $96,5^\circ$. *Caprylsäureamid*, 80% , F. $106,0^\circ$. — Die Ausbeuten an den fl. u. nicht weiter untersuchten *Dimethylamiden* betragen bei Ameisensäure 73% , Essigsäure 84% , Propionsäure 78% , Buttersäure 84% , Valeriansäure 87% , Capronsäure 88% , Heptylsäure 81% . (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 1879 bis 1883. Mai 1931. Baltimore, Johns Hopkins Univ.)

OSTERTAG.

J. Bougault und G. Schuster, *Über ein neues aus der Kakaobutter erhaltene Triglycerid: ein Palmitostearoazelain*. (Vgl. C. **1931**. I. 3672.) Vff. haben die Konst. des l. c. beschriebenen *Palmitostearins* (I) festgestellt, u. zwar wurde die Stellung des Palmitinsäurerestes auf direktem, die des Stearinsäurerestes auf indirektem Wege ermittelt. — 1. I liefert mit Stearoylchlorid ein *Palmitodistearin*, F. 66° , dessen Konst. durch folgende Synthese bewiesen wurde: Aus Acetonglycerin u. Palmitoylchlorid entsteht ein α -*Monopalmitin*, F. 72° , u. aus diesem mit Stearoylchlorid ein α -*Palmitodistearin*, welches mit dem obigen ident. ist. Folglich steht in I der Palmitinsäurerest in α . — 2. Aus I u. Palmitoylchlorid entsteht ein *Stearodipalmitin*, F. 63° . Andererseits liefert α -Dichlorhydrin mit Stearoylchlorid β -*Stearodichlorhydrin*, F. 39° , u. dieses mit Ag-Palmitat β -*Stearodipalmitin*, F. $62-63^\circ$, nicht ident. mit obiger Verb. (Misch-F. gegen 54°). Folglich nimmt der Stearinsäurerest in I nicht die β -Stellung ein, d. h. er befindet sich in α . — Aus den Vers. folgt, daß I ein α, α' -*Palmitostearin*, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})$, ist, u. ferner, daß im *Palmitostearoazelain* (l. c.) der Azelainsäurerest u. im *Palmitostearolein* der Kakaobutter der Ölsäurerest die β -Stellung einnehmen. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1240—41. 18/5. 1931.) Lb.

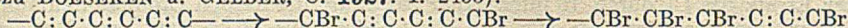
C. Paal, Herbert Schiedewitz und Karl Rauscher, *Über die Unterscheidung von cis- und trans-Äthylenverbindungen durch katalytische Hydrogenisation*. III. Mitt. β -*Chlorcrotonsäure* und β -*Chlorisocrotonsäure*. (II. vgl. C. **1930**. I. 3023.) Vff. untersuchten die katalyt. Hydrierung der beiden β -*Chlorcrotonsäuren* (I: Isosäure, cis-Form, F. 61° ; II: trans-Form, F. 94°). Die Hydrogenisation dieser Säuren bzw. ihrer ziemlich beständigen Na-Salze verläuft rasch u. quantitativ unter Bildung von Buttersäure u. HCl bzw. NaCl. Aus dem Verh. der früher (C. **1929**. II. 2433) untersuchten β -*Chlorbuttersäure* (III), die, wie ihre Ca-Salze, bei der Hydrierung in Ggw. von Pd kaum angegriffen wird, ist zu folgern, daß die Hydrierung von I u. II nicht zu III, sondern unter Ersatz des Cl durch H intermediär zur Bildung der beiden Crotonsäuren führt, u. zwar von *Isocrotonsäure* aus I u. *Crotonsäure* aus II, worauf erst Red. zur *Buttersäure* eintritt. Die Entscheidung, ob diese Umwandlung stufenweise erfolgt, oder ob die beiden Vorgänge intramolekular einander unmittelbar folgen, sollte durch Unters. der Halbred. getroffen werden, die in ersterem Falle das organ. gebundene Cl quantitativ, in letzterem Falle nur zur Hälfte als HCl ergeben mußte. Diese Vers. zeigten, etwas abweichend von den Ergebnissen ROSENMUNDS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **51** [1918]. 578) keinen streng quantitativen Verlauf der Halbred., die bei den freien Säuren nur zu $73-75\%$ HCl u. Crotonsäuren, bei den Na-Salzen in neutraler Lsg. nur zu $65-68\%$ NaCl u. Crotonsäuren ergab. Nur bei Ggw. von NaOH (1 u. 3 Moll.) ließ sich eine $84-90\%$ ige Umwandlung bei der Halbred. feststellen, was aber bei der Beständigkeit von I u. II in Lsgg. mit 4 Moll. NaOH nicht auf die intermediäre Bildung von Tetrolsäure (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] **46** [1892]. 255) zurückgeführt werden kann. Die Halbred. erfolgt demnach unter den Vers.-Bedingungen wesentlich stufenweise. Naturgemäß ist auch das Vol. des für die Halbred. errechneten H größer als das für diese Rk. verbrauchte; die Differenz entspricht dem Anteil der in Buttersäure verwandelten Crotonsäure. In Analogie zu dem Verlauf der Ganzred. erfolgt auch die Halbred. von I zweimal so rasch als die von II, was ebenso für die Salze gilt. Diese Ergebnisse be-

stätigen die Auffassung der β -Chlorisocrotonsäure als cis-, der β -Chlorcrotonsäure als trans-Form. Der raschere Ersatz des Cl in I gegenüber II beweist das verschiedene Verh. von durch Pd angeregtem H u. von Alkali gegenüber organ. gebundenem Cl. Der leichte Ersatz von Cl in I u. II gegenüber III spricht für die negativierende Wrkg. der Äthylenbindung. Die Hydrierung von I u. II verläuft rascher als die der Crotonsäuren.



Versuche. Es wurde in der in der früheren Mitt. (l. c.) beschriebenen Apparatur mit auf BaSO_4 niedergeschlagenem Pd (1%) u. 0,0024 mol. Mengen im stets gleichen Vol. Lösungsm. (20 ccm) gearbeitet. Darst. von I u. II nach GEUTHER u. FROELICH (Ztschr. Chem. 1869. 270). Bei den freien Säuren tritt die größere Hydrierungsgeschwindigkeit von I erst bei Verwendung sehr geringer Kontaktmengen deutlich hervor. Die gebildete Buttersäure wurde als Ag-Salz identifiziert. Die Hydrierung der Na-Salze erfolgt etwas langsamer als bei den Säuren. Bei der Halbred. wurde der Vers. sofort abgebrochen, wenn die Hälfte des für die Ganzred. erforderlichen H verbraucht war. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1521—1530. 10/6. 1931. Leipzig, Univ.) HERZOG.

J. van Loon, Die Bromide der Eläostearinsäuren. II. Die Tetrabromide. (I. vgl. C. 1931. I. 1899.) Diese entstehen, wenn man eine Lsg. von α - oder β -Eläostearinsäure mit so viel Br versetzt, daß die Lsg. einige Zeit schwach braun bleibt. Eines derselben, F. 114—115°, stimmt im F. mit Linolensäuretetra-bromid überein, ist aber nicht ident. mit diesem (vgl. NICOLET, C. 1921. III. 522). Weitere Unterss. vgl. EIBNER u. SCHWAIGER (C. 1926. I. 3439). — Vf. hat die β -Säure in Ä. bromiert u. die gebildeten Tetrabromide mittels Pae. zerlegt. Der unl. Teil lieferte aus w. CCl_4 (Kohle) reines festes Eläostearinsäuretetra-bromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_4$, Krystallschuppen, F. 114,8°. Der l. Teil war eine zähe, braune M. Das feste Tetrabromid muß noch eine Doppelbindung enthalten, deren Nachweis mittels WIJSScher Lsg. MORRELL (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 2082) nicht gelungen ist. Bei der Best. der wahren JZ. der Eläostearinsäure mit Halogensgg. nach WIJS und KAUFMANN (letzte vgl. C. 1926. I. 3291) hatte sich nun gezeigt, daß 2 Doppelbindungen fast momentan u. die dritte in ca. 7 Tagen abgesätt. werden, wenn ein genügender Halogenüberschuß vorhanden ist. Man sollte also annehmen, daß die im Tetrabromid noch vorhandene Doppelbindung unter gleichen Bedingungen ebenfalls in 7 Tagen abgesätt. werden könnte. Indessen dauerte hier die Rk. viel länger, denn erst nach mehreren Wochen wurde die richtige JZ. 42,3 erreicht. Jedenfalls ist hiermit die Doppelbindung im Tetrabromid bewiesen — dieses ist also eine *Tetrabromölsäure* —, u. ferner zeigen die Verss. wieder, daß die WIJSSche Lsg. nicht substituierend wirkt (vgl. C. 1930. II. 3874 u. früher). — Das feste Tetrabromid nimmt aus KAUFMANNscher Bromlsg. kein oder bei sehr langer Dauer höchstens Spuren Br auf u. lagert natürlich auch kein Rhodan an. — Um diese Erscheinungen im Zusammenhang mit den JZ.-Bestst. der Eläostearinsäure zu erklären, nimmt Vf. an, daß z. B. die Br-Addition an die Säure wie folgt verläuft (vgl. dazu BÖESEKEN u. GELBER, C. 1927. I. 2453):



Dieses Tetrabromid, welches ziemlich schnell Halogen addieren kann, lagert sich unter günstigen Umständen in das Tetrabromid $-\text{CBr}:\text{CBr}:\text{C}:\text{C}:\text{CBr}:\text{CBr}-$ um, welches JCl sehr langsam u. Br überhaupt nicht mehr aufnimmt. Ganz analog verläuft die Rk. der Säure mit WIJSScher Lsg. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 638—44. 15/5. 1931. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

H. van der Veen, Die Hydrierung der Linolensäure. Für die Unters. des Verlaufs der Hydrierung von *Linolensäuremethylester* wurde die Rhodanometrie nach KAUFMANN u. die Ozonisationsmethode verwendet, während die gesätt. Säuren nach BERTRAM bestimmt worden sind. Bei der Hydrierung mit 1 Mol. H_2 (theoret. bis zur Linolensäure) wird zuerst die $\Delta 12:13$ der Linolensäure abgesätt. unter Bldg. von *Linolensäure-9,15*. In dieser Säure werden $\Delta 9:10$ u. $\Delta 15:16$ teilweise nach $\Delta 10:11$ u. $\Delta 14:15$ verschoben, unter Bldg. der *Linolensäure-10,14*. Bei der Hydrierung mit 2 Moll H_2 (theoret. bis zur Ölsäure) findet folgendes statt: In der *Linolensäure-10,14* wird $\Delta 14:15$ abgesätt.; in der *Linolensäure-9,15* die Doppelbindung $15:16$, wobei gleichzeitig $\Delta 9:10$ nach $\Delta 8:9$ (vielleicht auch nach $\Delta 10:11$) verschoben wird. Gleichzeitig entstehen (bei JZ. 90) etwa 18% *Stearin-*

säure. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 89—95. 10/4. 1931. Delft, Techn. Hochsch.) SCHÖNFELD.

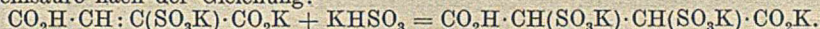
Enrique V. Zappi und Alice Manini, *Bemerkung über die Löslichkeit des Arsen-trioxyds in Malonester und Mitflüchtigkeit bei der Destillation.* (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 6. 63. 1929. — C. 1930. I. 1282.) WILLSTAEDT.

Enrique V. Zappi, *Einwirkung von Arsenrichlorid auf Natriummalonester.* (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 6. 69—75. 1929. — C. 1931. I. 443.) WILLSTAEDT.

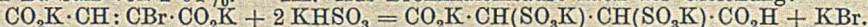
Luis Guglielmelli und Celestino Ruiz, *Einwirkung von Arsenrichlorid auf Natriummalonester.* Vff. können die Befunde von ZAPPI (C. 1931. I. 443) nicht bestätigen u. verweisen auf die Unstimmigkeiten der in dieser Arbeit angegebenen Analysen, sowie auf das Fehlen einer As-Best. in der erhaltenen Substanz. (Anales Asoc. quim. Argentina 18. 173—80. Sept./Okt. 1930. Buenos-Aires, Fakultät f. exakte, physikal. u. Naturwissenschaften, Organ.-chem. Lab.) WILLSTAEDT.

H. J. Backer und J. M. van der Zanden, *Disulfobernsteinsäure.* II. (I. vgl. C. 1928. II. 538.) Es ist Vff. gelungen, die in der I. Mitt. beschriebene Disulfobernsteinsäure (I) mittels des sekundären Strychninsalzes opt. zu spalten u. dadurch zu beweisen, daß die *rac.* 2,3-Verb. vorliegt. Eine Mesosäure wurde nicht aufgefunden. I ist ident. mit der durch Sulfonierung der Bernsteinsäure neben der Monosulfonsäure entstehenden Disulfonsäure (vgl. C. 1927. II. 1464) u. wurde ferner durch Einw. von KHSO_3 auf Sulfomaleinsäure, Brommaleinsäure u. Bromfumarsäure dargestellt. — Durch Einw. von PCl_5 auf das K- oder Na-Salz von I entsteht mit geringer Ausbeute Dichlormaleinsäure.

Versuche. Alkaloidsalze von I: *Sek. Strychninsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$, 2 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, 3 H_2O . In sd. 90⁰/₁₀ig. A. — Darst. der folgenden Salze in W., dann bei 110⁰ getrocknet. — *Sek. Brucinsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$, 2 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$. — *Tert. Brucinsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$, 3 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$. — *Quart. Brucinsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$, 4 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, federförmige Krystallbüschel. — *Prim. Chininsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. — Opt. Spaltung von I: 276 ccm 1,8-n. Lsg. von I in Lsg. von 83,5 g Strychnin in 41 89⁰/₁₀ig. A. gegossen, Temp. auf 74⁰ gehalten, ausgefallenes Salz mit NH_4OH zerlegt, über das Ba-Salz in die freie Säure, diese wieder in das Strychninsalz übergeführt, dasselbe nochmals wiederholt. Für die Drehung der neutralen Salze ergab sich ein Mittelwert von $[\text{M}]_D = \pm 26^\circ$. Die Drehung des NH_4 -Salzes variiert erheblich mit der Temp.; sie ist bei 0⁰ 10⁰/₁₀ höher als bei 15⁰. Die Rotationsdispersion des NH_4 -Salzes ist n. Durch Zufügen der äquivalenten Mengen HCl zum neutralen NH_4 -Salz wurden für die rechtsdrehende Säure u. ihre Salze folgende $[\text{M}]_D$ -Werte gefunden: Säure +1,0⁰; prim. Salz -1,4⁰; sek. Salz -6,6⁰; tert. Salz -22,3⁰; quart. Salz +25,8⁰. Die Differenz zwischen dem tert. u. quart. Salz ist auffallend. — Verschiedene Darst.-Verff. für I: I. Sulfonierung von Bernsteinsäureanhydrid. In 50 g des letzteren bei 0⁰ 100 g SO_3 eintragen, vorsichtig erwärmen, bis das Gemisch homogen wird, wonach die Rk. beginnt u. die Temp. auf über 100⁰ steigt. Auf Eis gießen, mehrmals ausäthern, aus der wss. Lsg. mit Baryt zuerst BaSO_4 , dann die Ba-Salze der Sulfonsäuren fällen, diese mit H_2SO_4 genau zers., Filtrat entweder mit TIOH oder KOH neutralisieren. Man erhält das Tetra-Tl- bzw. Tetra-K-Salz von I. Als mit KOH nur zu $\frac{3}{4}$ neutralisiert wurde, wurde nicht das Tri-K-Salz von I, sondern *Di-K-Monosulfosuccinat* erhalten (einfache Trennung der beiden Säuren). Aus dem Tl-Salz mit KJ, dann BaCl_2 das Ba-Salz, aus diesem freie I. — II. Aus Sulfomaleinsäure nach der Gleichung:



0,1 g-Mol. Di-K-Sulfomaleinat (vgl. C. 1930. II. 1970) u. 0,2 g-Mol. KHSO_3 in 200 ccm W. im Rohr 5 Stdn. auf 160⁰ erhitzen, ansäuern, durch Erwärmen im Luftstrom SO_2 austreiben, BaCl_2 zugeben, vom BaSO_4 filtrieren, mit Baryt h. neutralisieren. Ausbeute an Ba-Salz von I 94⁰/₁₀. — III. Aus Brommaleinsäure nach der Gleichung:



19,5 g Brommaleinsäure (aus Dibrombernsteinsäure; diese vgl. I. Mitt.) mit KOH neutralisieren, unter Eiskühlung Lsg. von 22,2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zugeben (Gesamtvol. 200 ccm), 2—3 Tage stehen lassen, wobei das Tri-K-Salz von I ausfällt. Dieses in der Mutterlauge durch Zusatz von W. u. 0,3 Mol. HCl lösen, SO_2 durch Luft, H_2SO_4 durch BaCl_2 entfernen, mit Baryt h. neutralisieren. Ausbeute 51,5 g Ba-Salz von I. — IV. Ebenso aus Bromfumarsäure. Diese erhält man leicht, wenn man ein Gemisch von 80 g Brommaleinsäure, 40 ccm W. u. 1,5 ccm Bromwasser dem Sonnenlicht aussetzt, nach einigen Stdn. noch 1,5 ccm Bromwasser zugibt u. schließlich bis zur Krystallisation eindampft. Ausbeute 36 g, Reinigung aus Essigester. Weiter wie unter III., aber im geschlossenen

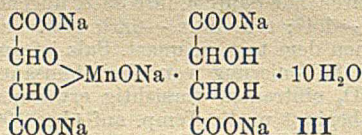
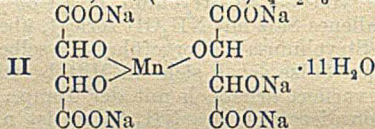
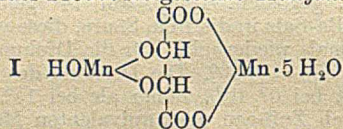
Kolben 7 Stdn. auf 100° erhitzen. Ausbeute geringer. (Rev. Trav. chim. Pays-Bas 50. 645—54. 15/5. 1931. Groningen, Univ.) LINDENBAUM.

M. Amadori, *Über die Konfiguration der Weinsäuren*. Vf. best. die spezif. Leitfähigkeit von wss. Lsgg. der *d*-, *rac*. u. *meso*-Weinsäure, sowie der mit Borsäure gebildeten Komplexe (Tabellen). Aus den Resultaten wird geschlossen, daß die COOH-Gruppen sich in den akt. Säuren in entgegengesetzter Stellung u. die OH-Gruppen an derselben Seite des Mol., bei der inakt. Säure sowohl die COOH-Gruppen, wie die OH-Gruppen in entgegengesetzten Stellungen des Mol. befinden. Bei den Borsäurekomplexen bestätigt sich die Annahme, daß die Borsäure sich an ein —OH u. ein —COOH am selben

C-Atom bindet: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{COO} \end{array} \text{BOH}$. Die beiden Gruppen befinden sich an entgegengesetzten Seiten des Mol. (Gazz. chim. Ital. 61. 215—29. März 1931. Modena, Univ.) FIEDLER.

M. Amadori, *Zweiwertige Mangantartrate*. Die Löslichkeit des *Mn-Tartrats* in Lsgg. von Na- u. K-Tartrat u. NaOH u. KOH wird untersucht. Aus diesen Lsgg. scheiden sich folgende Verb. ab: *Neutrales Mn-Tartrat*, $\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. DOBBIN, Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 934). *Bas. Mn-Tartrat*, $\text{Mn}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mikrokristallines Pulver. *Bas. MnNa-Tartrat*, $\text{MnNa}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, leicht rosa Nadeln. *Bas. MnK-Tartrat*, $\text{MnK}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nadeln. Ferner werden die Bedingungen, unter denen sich diese Verb. bilden u. unter denen sie stabil sind, festgestellt. (Gazz. chim. Ital. 61. 230—41. März 1931. Modena, Univ.) FIEDLER.

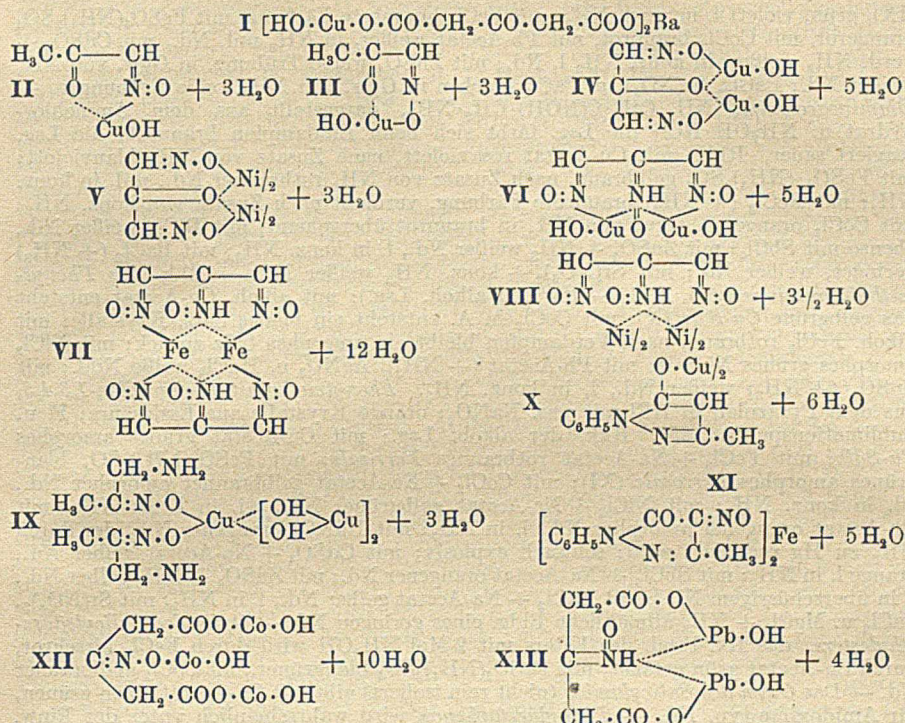
M. Amadori, *Oxydationsprodukte von alkalischen Weinsäurelösungen des Mangans*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Oxydation von Mangan im Luftstrom in alkal. Weinsäurelsgg. Je nach der Zus. u. Konz. der Lsgg. färben sie sich grün oder rot, bleiben im Zustand der Lsg. oder scheiden verschiedene Prodd. ab. Es wurde die Bldg. folgender Prodd. festgestellt: *Manganomanganitartrat*, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Mn}^{\text{III}}\text{OH})\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I),



dunkelrote Krystalle. *Mangani-Na-Tartrat*, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Na}_5(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, grüne Nadeln. Konst. wahrscheinlich II oder auch III. Wenn die Lsgg. sehr stark verd. sind, ist in den Ndd. keine Weinsäure vorhanden, sondern nur Mn in verschiedenen Oxydationsstufen. Es wurden Gemische von MnO_2 , MnO , Na_2O oder K_2O

festgestellt. In ihnen ist das Mn oxydiert nach der Beziehung: $\text{MnO}_2 : \text{MnO} = 1 : 1$, wenn die Ndd. sich aus Lsgg. mit wenig NaOH oder KOH gebildet haben; die Oxydation findet im Verhältnis 4 : 1 statt, wenn ein Überschuß von NaOH oder KOH vorhanden ist, die Weinsäuremenge hat wenig Einfluß. Jedoch verläuft die Oxydation des Mn schneller u. deutlicher in Ggw. von Weinsäure als die Oxydation von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in Abwesenheit von Weinsäure. (Gazz. chim. Ital. 61. 241—54. März 1931. Modena, Univ.) FIEDLER.

J. V. Dubsy, Fr. Brychta und M. Kuraš, *Beitrag zum analytischen Studium der Oximreaktionen*. (Vgl. C. 1930. II. 553.) *Acetondicarbonsäure*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, wird in wss. Lsg. durch Cu-Acetat hellgrün, durch Fe-NH_4 -Sulfat rosa, in Ggw. von Na-Acetat gelb gefärbt. MnCl_2 fällt in Ggw. von NH_3 einen rotgelben Nd., mit Pb-Acetat entsteht ein weißer, in Na-Acetat l. Nd. BiCl_3 , SbCl_3 u. SnCl_2 liefern in Ggw. von Na-Acetat weiße Ndd. *Cu-Ba-Salz* (I), aus der konz. wss. Lsg. des Ba-Salzes der Acetondicarbonsäure mit konz. wss. Cu-Acetat; hellgrün, unl. in W., l. in verd. Säuren. — *Isonitrosoaceton*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ gibt mit Cu-Acetat (+ Na-Acetat) einen grünen amorphen Nd. der Zus. II oder III, mit $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (+ Na-Acetat) einen blauen, in NH_3 unl. Nd., mit FeCl_3 (+ Na-Acetat) eine rotgelbe Färbung, mit CoCl_2 in Ggw. von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ eine orange Färbung, mit NH_3 in gelbrot umschlagend. Pb-Acetat liefert in Ggw. von NH_3 eine Gelbfärbung, HgNO_3 + Na-Acetat einen Krystallnd., $\text{CdSO}_4 + \text{NH}_3$ einen gelben, in NH_3 l. Nd., SnCl_2 (+ Na-Acetat) einen weißen, $\text{MnCl}_2 + \text{NH}_3$ einen orangegelben, $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$ einen gelben Nd. —

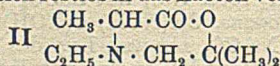
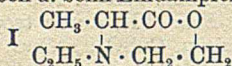


Rkk. des *Diisonitrosoacetons*, $\text{CH}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NOH})$: mit Cu-Acetat entsteht das *Cu-Salz* (IV), dunkelgrün; explodiert bei 150° , bzw. beim Abrauchen mit konz. H_2SO_4 . Mit $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + Na-Acetat intensive Blaufärbung. Die Rk. ist sehr empfindlich u. eignet sich zum *Nachweis u. colorimetr. Best. von Fe* (Empfindlichkeit 1:10000000). Mit FeCl_3 + NH_3 dunkelgrüner Nd.; mit CoCl_2 + Na-Acetat Rotfärbung, nach Zusatz von NH_3 roter Nd., l. in konz. NH_3 ; mit NiCl_2 + NH_3 gelber, in konz. NH_3 rot l. Nd. der Zus. V; zers. sich bei 220° ; mit Pb-Acetat gelber Nd., in Ggw. von NH_3 orangefarbener, in NH_3 unl. Nd.; mit AgNO_3 + Na-Acetat roter, in NH_3 l. Nd.; mit HgNO_3 gelber, in Ggw. von Na-Acetat orangeroter Nd., wird auf Zusatz von NH_3 zu Hg reduziert; mit HgCl_2 + NH_3 gelber krystallin. Nd., l. in konz. NH_3 ; mit CdSO_4 + NH_3 orangeroter, in konz. NH_3 l. Nd.; mit BiCl_3 weißer Nd.; mit MnCl_2 + NH_3 roter Nd.; mit ZnSO_4 + NH_3 gelber, in konz. NH_3 l. Nd. — Rkk. des *Trinitrosopropans*, $\text{CH}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}(\text{NOH})$: *Cu-Salz* (VI), durch tropfenweisen Zusatz von Na_2CO_3 zur wss. Lsg. des Trinitrosopropans u. CuSO_4 ; grünes, explosives Pulver. *Fe-Salz* (VII), analog mit $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Na_2CO_3 ; schwarzviolett. Trinitrosopropan gibt mit FeCl_3 + NH_3 einen braunen, in konz. NH_3 l. Nd., mit NiCl_2 + Na_2CO_3 das *Ni-Salz* (VIII), rotbraun; mit CoCl_2 das mit $11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisierende *Co-Salz* analoger Konst., dunkelbraun; mit Pb-Acetat weißer, in Ggw. von NH_3 gelber Nd.; mit CdSO_4 + NH_3 gelber, mit SbCl_3 weißer Nd., mit BaCl_2 + NH_3 bzw. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bzw. CaCl_2 + NH_3 gelbe Trübung. — *Oxim der Acetondicarbonensäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, roter Sirup, l. in W. Rkk.: Mit Cu-Acetat + NH_3 grüner, wenig charakterist. Nd., mit $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ braungrün; mit FeCl_3 tiefblau, wird durch NH_3 entfärbt; mit CoCl_2 + NH_3 amorphes, grünes *Co-Salz* (XII); mit Pb-Acetat das *Pb-Salz* (XIII), orange, zers. sich bei 270° ; mit AgNO_3 + Na-Acetat gelbe Trübung; mit HgNO_3 orangefarbener Nd., l. in konz. NH_3 ; mit CdSO_4 + NH_3 gelber Nd., l. in konz. NH_3 ; mit $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ + NH_3 gelbgrüner Nd., unl. in konz. NH_3 ; mit ZnSO_4 + NH_3 gelber Nd., l. in konz. NH_3 ; mit MgCl_2 + NH_3 Nd., unl. in konz. NH_3 . — Das aus Aminoaceton + $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ dargestellte *Aminoacetoxim*, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, konnte nicht rein isoliert werden; in alkoh. u. wss. Lsg. ist es sehr beständig, selbst beim Kochen. Die alkoh. Lsg. gibt mit Cu-Acetat das *Cu-Salz*

(IX), grün, violett l. in verd. NH_3 ; mit FeCl_3 braunrote Färbung, mit $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ orangefarben, mit CoCl_2 braunrot, mit Pb -Acetat weißer, in NH_3 unl. Nd., mit CdSO_4 + verd. NH_3 weißer, in konz. NH_3 l. Nd.; mit ZnSO_4 weiße Trübung, in Ggw. von NH_3 weißer Nd.; BaCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ u. CaCl_2 ergeben in Ggw. von NH_3 weiße Trübungen. — *Diaminoacetoxim*, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, dargestellt aus dem Aminchlorhydrat u. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; die Lsg. färbt sich beim Eindampfen braunrot; die Lsg. reagiert sauer. Rkk.: mit Cu -Acetat rosaviolett, nach Zusatz von NH_3 blauviolett; mit $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gelbbraun, nach Zusatz von NH_3 rotbrauner Nd., unl. in konz. NH_3 ; mit FeCl_3 (+ NH_3) braunrote Färbung, verbläßt nach Zusatz von konz. NH_3 ; mit CoCl_2 orange, in Ggw. von NH_3 in braunrot übergehend; mit BiCl_3 weißer Nd., ebenso mit SbCl_3 ; mit ZnSO_4 + NH_3 weißer Nd., l. in konz. NH_3 ; mit BaCl_2 (+ NH_3) geringer, weißer Nd.; mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + konz. NH_3 weißer Nd. — Rkk. des *Phenylmethylpyrazolons-1,3,5*, F. 115—120° (in alkoh. Lsg.): mit alkoh. Cu -Acetat entsteht das gelbgrüne *Cu-Salz* (X); mit CoCl_2 in A. entsteht ein blaues Salz, Krystalle; mit alkoh. FeCl_3 rotbraun, nach Verdampfen bleibt ein amorphes Salz zurück; mit NiCl_2 amorphes grünes Ni -Salz; mit Pb -Acetat (+ NH_3), AgNO_3 u. HgCl_2 weiße Ndd.; mit ZnSO_4 (+ NH_3) weißer Nd., l. in konz. NH_3 . *Phenylmethylnitrosopyrazolon-1,3,4,5*, aus dem Pyrazolon in HCl mit wss. NaNO_2 ; orange Krystalle aus Essigsäure; F. u. Sublimationspunkt 125°. Rkk. der alkoh. Lsg.: mit Cu -Acetat grünes amorphes *Cu-Salz*; mit FeCl_3 + Na -Acetat rotbraunes *Ferrisalz*; mit $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ blaugrünes amorphes *Ferrosalz* (XI); mit CoCl_2 + Na -Acetat gelbbrauner amorpher Nd., wl. in konz. NH_3 ; mit NiCl_2 + Na -Acetat gelbgrüner Nd., wl. in konz. NH_3 ; mit Pb -Acetat orangener amorpher Nd., l. in NH_3 ; mit HgNO_3 orangener Nd., der durch NH_3 zu Hg reduziert wird; schwach explosiv; mit CdSO_4 + Na -Acetat gelber Nd., orange l. in NH_3 ; mit SbCl_3 + Na -Acetat orangener Nd.; mit ZnSO_4 + NH_3 gelber Nd., l. in überschüssigem NH_3 ; mit BaCl_2 + Na -Acetat gelber Nd., l. in NH_3 ; mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 u. MgCl_2 + NH_3 allmähliche Bldg. eines geringen Nd. — *Oxim des Salicylsäureäthylesters*, das Rk.-Prod. des Esters mit 2 Mol NH_2OH wird durch FeCl_3 kirschrot, durch Cu -Acetat grün gefärbt; mit $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ blaugrüner, mit CoCl_2 gelbbrauner Nd. — Das *Oxim des Salicylamids* (nicht rein isoliert) gibt mit Cu -Acetat einen grünen, für Amidoxime typ. Nd. — *Phenylacetophenon* wird wahrscheinlich unter der Einw. von $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ reduziert. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1930. Nr. 129. 23 Seiten.)

SCHÖNFELD.

A. I. Kiprianow und D. M. Krassinskaja, Umsetzungen von α -Oxyden mit Aminosäureestern. V. Alkylaminopropionsäuren der α - und β -Reihe. (IV. vgl. C. 1929. II. 2879.) Die Umsetzung von Äthylenoxyd oder Isobutylenoxyd mit α -Äthylaminopropionsäureester führt zur Bldg. der Lactone I bzw. II. Das Rk.-Prod. mit Äthylenoxyd enthält aber auch geringe Mengen des n. Additionsprod., des Oxyaminosäureesters, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, während bei der Rk. mit Isobutylenoxyd ausschließlich das Lacton II gebildet wird. Die Lactone stellen glycerinähnliche Fl. dar. I wird durch Kochen mit W. fast vollständig zur Oxyaminosäure hydrolysiert, während im Lacton II nach Einstellung des Gleichgewichts etwa 15—20% Lacton zurückbleiben u. beim Eindampfen die Oxyssäure sich restlos in das Lacton verwandelt. —



Versuche. α -Äthylaminopropionsäureäthylester, erhalten durch Zugabe von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ in W. zur mit NaHCO_3 neutralisierten Lsg. von Brompropionsäure unter Kühlung u. Verestern des Rk.-Prod. mit $\text{A}\cdot\text{HCl}$; Kp.₁₈ 60,5—61°. — Erhitzen des Esters mit Äthylenoxyd im Einschmelzrohr ergab ein Gemisch des Lactons I mit der entsprechenden Oxyaminosäure; durch Kochen mit W. wurde das Lacton zur Oxyssäure hydrolysiert. Rein dargestellt wurde die Säure durch längeres Stehenlassen des Lactons an der Luft. Die α -Äthyläthylaminopropionsäure, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ bildet hygroskop. Krystalle, F. 126,5—127,5°; reagiert gegen Lackmus neutral. *Cu-Salz*, blau, nach Trocknen violett. Die Säure geht bei der Dest. (100—110°, 6 mm) in das Lacton I, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, über; schwach ammoniakal. riechende Fl., reagiert in wss. Lsg. alkal. *Pikrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_4$, F. 156—157°. — *Lacton II*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Kp.₁₆₋₁₇ 121,5—123°; Fl., wl. in W. mit alkal. Rk.; l. in Säuren u. h. Laugen. *Hydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}$, Krystalle. *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$, F. 154,5—155°. — Bei der Umsetzung von β -Methylaminopropionsäureester mit Äthylenoxyd konnten keine analensenreinen Verb. isoliert werden. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. 353—63. 1930.) SCHÖNFELD.

Harold W. Coles, *Die Literatur über die alkylierten Kohlenhydrate. I. Triose-, Tetrose- und Pentosederivate. II. Galaktosederivate. III. Mannosederivate.* Zusammenstellung der gesamten Literatur über alkylierte Kohlenhydrate von 1903—1930. (Iowa State College Journ. Science 5. 61—69. 71—75. 77—83. Jan. 1931.) OHLE.

P. A. Levene, G. M. Meyer und A. L. Raymond, *Über die Monomethylglucose von Pacsu.* Die von PACSU (C. 1926. I. 347) als 4-Methyl-d-glucose beschriebene Verb. ist ident. mit der 2-Methyl-d-glucose von BRIGL u. SCHÜRLE (C. 1931. I. 255). Das von PACSU als Osazon der 4-Methylglucose angesprochene Prod. erwies sich als Glucosazon. (Science 73. 291—92. 13/3. 1931. New York, Rockefeller-Inst. for Med. Research.) OHLE.

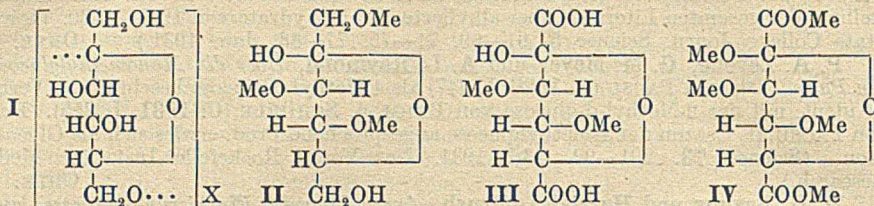
D. H. Brauns und Harriet L. Frush, *Anwendung des Fluorierungsprozesses auf Fructose.* (Vgl. C. 1929. II. 861.) Bei langdauernder Einw. von HF auf Pentacetylfructose entsteht unter Abspaltung zweier Acetylgruppen 3,4,5-Triacetylfructosylfluorid, welches bei der Methylierung den 1-Methyläther des 3,4,5-Triacetylfructosylfluorids liefert. Diese Verb. ist verschieden von einem Präparat gleicher Zus., welches aus dem 3-Methyläther der Fructose über sein Triacetat mit HF gewonnen wurde.

Versuche. 3,4,5-Triacetylfructosylfluorid, $C_{15}H_{17}O_8F$, aus β -Pentacetyl- oder β -Tetracetylfructose, am besten aber aus Tetracetylfructosylfluorid mit wasserfreiem HF, 26 Stdn. bei -11° bis -7° . Aus Ä. Prismen vom F. $134-135^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -128,8^\circ$ (Chlf.), wl. in Bzl., PAe., W., sonst ll. Ausbeute 10% der Th. Liefert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid u. Na-Acetat Tetracetylfructosylfluorid vom F. 112° , $[\alpha]_D^{20} = -90,72^\circ$ (Chlf.). — 1-Methyläther des 3,4,5-Triacetylfructosylfluorids, $C_{13}H_{19}O_6F$, aus vorst. Verb. mit CH_3J u. Ag_2O aus Ä. kurze Prismen oder Platten vom F. 94° , $[\alpha]_D^{20} = -116,3^\circ$ (Chlf.). Die Verseifung mit Baryt-W. bei $+5^\circ$ führte unter gleichzeitiger Abspaltung des Fluors zum sirupösen 1-Methyläther der Fructose, welcher kein Osazon gibt. — 3-Methyläther der 1,4,5-Triacetylfructose, $C_{13}H_{20}O_6$, aus dem Fructose-3-methyläther mit Acetanhydrid u. $ZnCl_2$ bei Zimmertemp. Aus alkoholhaltigem Äther Nadeln vom F. $156-157^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84,11^\circ$ (Chlf.). — 3-Methyläther des 1,4,5-Triacetylfructosylfluorids, $C_{13}H_{19}O_6F$, aus vorst. Verb., mit HF, aus Ä. Nadeln oder kleine Prismen vom F. $113-114^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -88,7^\circ$ (Chlf.). (Bureau Standards Journ. Res. 6. 449—56. März 1931. Washington.) OHLE.

Richard F. Jackson und Emma Mc Donald, *Zwei neue kristallisierte Diffructoseanhydride aus hydrolysiertem Inulin.* (Vgl. C. 1931. I. 1595.) Die früheren Verss. hatten ergeben, daß bei der Hydrolyse des Inulins 92% Fructose, 3% einer Aldose u. 5% eines Gemisches nicht reduzierender Diffructoseanhydride gebildet werden. Aus diesem Gemisch konnte der eine Bestandteil als kristallisiertes Hexaacetat abgeschieden werden. Seine Menge macht etwa $\frac{1}{3}$ der Diffructoseanhydridfraktion aus. Die Mutterlaugen des obigen Acetates gaben keine kristallisierten Prodd. mehr u. wurden daher mit Baryt-W. verseift. Aus dem neutralisierten Hydrolysat schieden sich beim Einengen zwei neue Diffructoseanhydride ab, so daß die Gesamtfraction nunmehr in 3 isomere Diffructoseanhydride zerlegt ist, welche sich nach F., Drehung u. Krystallform deutlich unterscheiden u. in annähernd gleichen Teilen in der Fructoseanhydridfraktion enthalten sein dürften. Sie werden als Diffructoseanhydride I, II u. III unterschieden. I, dünne Platten vom F. 164° , $[\alpha]_D^{20} = +27,0^\circ$ (W.), Löslichkeit in W. bei 20° 32%. II, aus abs. A. dicke Prismen vom F. 198° , $[\alpha]_D^{20} = +13,85^\circ$ (W.), Löslichkeit in W. bei 20° 32%. III, aus absol. A. Bipyramiden oder längliche Prismen vom F. 162° , $[\alpha]_D^{20} = +135,64^\circ$ (W.), Löslichkeit in W. bei 20° 38%. Alle 3 Diffructoseanhydride liefern bei der Hydrolyse Fructose. — Auf Grund dieser Befunde schätzen Vff. das durchschnittliche Mol.-Gew. des Inulins auf ca. 18000. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 709—15. April 1931. Washington.) OHLE.

Harold Hibbert, R. Stuart Tipson und F. Brauns, *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Polysaccharide. 34. Die Konstitution des Lävans und seine Beziehung zum Inulin.* (33. vgl. C. 1931. I. 1902.) Vff. untersuchen die Konst. des Lävans, eines Polysaccharids der Fructose, welches vom Bacillus mesentericus oder Fermentpräparaten daraus aus Rohrzucker gewonnen wird. Das Lavan unterscheidet sich in verschiedenen Punkten sehr erheblich vom Inulin, ist aber gleichfalls aufgebaut aus Fructofuranosekomplexen. Der Strukturbeweis wurde in bekannter Weise durch Hydrolyse des methylierten Kohlehydrates erbracht. Dabei entsteht ein Trimethyläther der Fructofuranose, welcher verschieden ist von ihrem 3,4,6-Trimethyläther aus Inulin u. daher als 1,3,4-Trimethyläther (II) angesprochen wird. Von ihm läßt sich leicht ein Methylfuranosid gewinnen, welches bei völliger Methylierung u. folgender Hydro-

lyse in den 1,3,4,6-Tetramethyläther der Fructofuranose von AVERY, HAWORTH u. HIRST übergeht. Das Strukturelement des Lävankomplexes hat demnach die Konst. I.



Wie viel derartiger Gruppen im Lävän zusammengefügt sind, bleibt noch offen. — Diese Auffassung wird weiterhin gestützt durch die Tatsachen, daß der 1,3,4-Trimethyläther der Fructofuranose nicht zur Osazonbildung befähigt ist u. bei der Oxydation mit HNO_3 den Dimethyläther einer Ketodicarbonsäure III liefert, charakterisiert als kristallisiertes Ca-Salz u. Diamid ihres Methylactolides (entsprechend IV). — Auf Grund der Drehung des Lävans ($-42,6^\circ$) nehmen Vf. an, daß das C-Atom 2 der Fructosekomponenten die β -Konfiguration besitzt.

Versuche. Lävän, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ (I), geschmackloses weißes Pulver, lufttrocken mit 7,73% W., erweicht bei 280° , F. 200° , l. in h. W., Glycerin, Glykol u. Chloral. Gibt mit J keine Färbung u. reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. $[\alpha]_D^{22} = -45,3^\circ$ (W., $c = 2,2$). — Läväntriacetat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8)_x$, gereinigt durch Umfällen aus Chlf. mit abs. A. Geschmackloses Pulver, welches bei 106° erweicht u. bei 196° völlig geschmolzen ist. $[\alpha]_D^{22} = +21,0^\circ$ (Chlf.; $c = 2,58$). Das Acetat ist II. in k. Chlf., Eg., Pyridin, Chloral u. h. Campher, wl. in h. Aceton, CH_3OH , A., Glycerin, Bzl., unl. in Ä., Essigester, PAe., $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, W., Äthylenglykol u. Äthylenglykolmonoäthyläther. Liefert bei der alk. Verseifung unveränderte Lävän zurück. Trimethyläther des Lävans, $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5)_x$ aus Lävän durch anfängliche Methylierung mit Dimethylsulfat u. 30%ig. KOH, dann mit CH_3J u. Ag_2O ; beim Eintrocknen der Chlf.-Lsg. hinterbleibt er als hellgelbes Harz, welches durch Kochen mit abs. Ä. in ein weißes Pulver übergeht. F. $145-147^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = -90,9^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; $c = 2,9$). Die Substanz ist I. in Chlf., $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, CCl_4 , Bzl., Eg., A., Aceton, CH_3J , sd. W., u. CH_3OH , unl. in Ä., PAe. u. verd. KOH. — 1,3,4-Trimethyläther der Fructofuranose, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ (II), durch Hydrolyse des Trimethylävans in 70%ig. A. mit Oxalsäure (1%ig. Lsg.) bei 95° . Das dabei entstehende Gemisch von 1,3,4-Trimethylfructofuranose u. seines Äthylactolides wurde mit ca. $\frac{1}{15}$ -n. HCl bei 80° völlig hydrolysiert. Sirup vom Kp._{0,05} $115-116^\circ$ (Bad $125-135^\circ$), $n_D^{20} = 1,4661$, der allmählich zu langen Nadeln erstarrt. Aus CCl_4 Nadeln vom F. 73° , $[\alpha]_D^{22} = +16,5^\circ$ (Chlf.; $c = 6,45$); $= +21,9^\circ$ (CCl_4 ; $c = 4,35$). — 1,3,4-Trimethyläther des Methylfructofuranosids, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$, aus vorst. Verb. mit ca. 0,3%ig. methylalkoh. HCl bei Zimmertemp. in ca. 2 Stdn. Sirup vom Kp._{0,024} $108-109^\circ$ (Bad), $n_D^{22} = 1,4522$, $[\alpha]_D^{23} = +41,59^\circ$ (Chlf.; $c = 2,00$), $= +57,35^\circ$ (W., $c = 1,09$). Dieselbe Substanz entsteht auch direkt aus Trimethylävän bei der Spaltung mit methylalkoh. HCl. — Daraus in bekannter Weise der Tetramethyläther des γ -Methylfructosids, $[\alpha]_D^{23} = +29,53^\circ$ (A.; $c = 0,82$), $n_D^{23} = 1,4447$, u. Tetramethyl- γ -fructose, $[\alpha]_D^{22} = +30,61^\circ$ (W.; $c = 2,33$) $n_D^{22} = 1,4531$. — Dimethylactolsäure III, aus II mit HNO_3 (D. 1,42). Ca-Salz, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Ca}$, aus W. Krystalle mit $4\text{H}_2\text{O}$. Dimethylester des Trimethyläthers der Lactolsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (IV), Kp._{0,04} 112° , $[\alpha]_D^{22} = -19,4^\circ$ (W.; $c = 10,87$), $n_D^{22} = 1,4529$. — Diamid der Trimethylactolsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$, aus A. mit Ä. sternförmig angeordnete seidige Nadeln vom F. 192° , $[\alpha]_D^{22} = -73,5^\circ$ (W.; $c = 8,1$). (Canadian Journ. Res. 4. 221—39. März 1931. Montreal, Mac Gill Univ.)

OHLE.

H. Pringsheim und W. G. Hensel, Über Inulin. (XI. vorl. Mitt.) (X. vgl. C. 1930. II. 3133.) Bei der enzymat. Spaltung des Inulins durch Pilz-Inulinase gelangen Vf. zu einer 90%ig. Spaltung; im Hydrolysat ist keine Glucose nachweisbar (vgl. C. 1930. II. 3133.) Vf. isolierten aus dem Säurehydrolysier-Rückstand des Inulins ein Difructoseanhydridacetat von JACKSON u. GOERGEN (C. 1931. I. 1595); aus dem Enzymrückstand jedoch wurde ein anderes kristallisiertes Hexosanacetat gewonnen, das durch seine Analyse, seinen F. von 122° u. seine Drehung $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$ in Chlf. charakterisiert wird. Sein Mol.-Gew. wird später bestimmt werden. Mikrophotographien der gewonnenen kristallin. Prodd. siehe im Original. Ein geeignetes aktiveres Ferment als die Dahlien-Inulinase wurde durch Züchten des Aspergillus

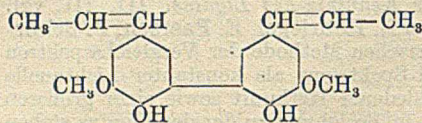
niger in Massenkulturen bei 30° erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1431—34. 10/6. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) WILL.

F. Lenze und **E. Rubens**, *Über die Herstellung von Nitrocellulosen mit möglichst hohem Stickstoffgehalt.* (Vorl. Mitt.) (Farbe u. Lack **1931**. 190. 15/4. 1931. — C. **1931**. I. 2993.) OHLE.

R. O. Herzog und **Armin Hillmer**, *Zur Kenntnis des Lignins.* III. (II. vgl. C. **1929**. II. 555.) Unter teilweiser Mitarbeit von **E. Hellriegel**, **E. Paersch**, **P. Schorning** und **E. Grochtmann**. Nach der HENRICHschen Methode der Vergleichsspektren u. unter Verwendung des kontinuierlichen H-Spektrums als konstanter Lichtquelle wurden die Spektren von Ligninpräp. verschiedener Herkunft sowie einer größeren Anzahl definierter organ. Verbb., deren Konst. in Beziehung zu der des Lignins stehen könnte, aufgenommen u. daraus die Extinktionskoeffizienten E berechnet. Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven der untersuchten Lignine — *Ligninsulfonsäure* (Fichte [λ_{\max} 280 $m\mu$], Roggenstroh, Linde [λ_{\max} 274 $m\mu$]), *Alkalilignin* (Kiefer, Roggenstroh [Standardspektrum, λ_{\max} 276 $m\mu$], Jute, Linde), *Methylalkalilignin* (Roggenstroh), *Primäräthylignin* (Buche, A. v. WACEK), *Glykollignin* (Fichte), *Pektinlignin* (Flachs, F. EHRLICH) — gibt die Berechtigung, von einem charakterist. Ligninspektrum zu sprechen. Als Standardspektrum wird dasjenige eines unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aus Roggenstroh hergestellten Alkalilignins betrachtet. Aus dem Verlauf der Kurven sich ergebende Zusammenhänge zwischen Ursprungspflanze u. Lage des langwelligen Hauptmaximums u. andererseits zwischen der chem. Natur des Präp. u. der Intensität der Absorption könnten durch den Aufbau der einzelnen Lignine aus verschiedenen Grundphenolen bzw. durch Unterschiede in der Anzahl der opt. wirksamen Gruppen im Mol. begründet sein. Die mangelhafte Charakteristik der HÄGG-LUND-KLINGSTEDTsehen Alkaliligninkurven (vgl. C. **1930**. I. 37 bzw. **1931**. I. 1598) ist durch die robuste Darst.-Meth., die geringe Anzahl Einzelbeobachtungen u. die Anwendung des diskontinuierlichen Funkenspektrums bedingt. Hingegen läßt sich schon durch Umfällen von Kiefernalkalilignin aus Schwarzlauge ein gegenüber dem Rohprod. charakteristischeres Spektrum gewinnen. — Die Spektren der durch systemat. Substitution im Kern u. in der Seitenkette vom Bzl. abgeleiteten Derivv. — *Benzaldehyd*, *Allylbenzol*, *Propenylbenzol*; *Phenol*, *p-Oxybenzaldehyd*, *Anol*; *Anisol*, *Anisaldehyd*, *Esdragol*, *Anethol*; *Brenzcatechin*, *Protocatechualdehyd*, *1,3,4-Allylbrenzcatechin*; *Guajacol*, *Vanillin*, *Eugenol*, *Isoeugenol*; *Chavibetol*, *Ischavibetol*; *Veratrol*, *Veratrumaldehyd*, *Eugenolmethyläther*, *Isoeugenolmethyläther*; *Brenzcatechinmethyläther*, *Piperonal*, *Safrol*, *Isosafrol*; *Pyrogallol*; *Myristinaldehyd*, *Myristicin*, *Isomyristicin*; *Zimtalkohol*, *Zimtaldehyd*; *Coniferylalkohol*, *Ferulaldehyd* (*Coniferylaldehyd*), *Ferulasäuremethylketon*; *Cubebin* (dimer), *Piperonylacrolein*, *Piperonylacrylsäuremethylketon*; *Zimtsäure*, *n-Propylbenzol*; *Ferulasäure*, *Diisoeugenol*; *Piperonylacrylsäure*, *Dihydro-safrol*, *Diisosaafrol*; *Hydrozimtalkohol*, *Hydrozimtaldehyd*, α -*Oxyallylbenzol*, *Phenylglykol*; α -*Kelodihydro-safrol*, β -*Kelodihydro-safrol*, *Isosafrolaldehyd*, *Safrolaldehyd*, α -*Methoxyisosaafrol* — die im Hinblick auf das Lignin diskutiert werden, gestatten nur eine mehr relative Beurteilung ihrer Veränderung durch Einführung von Substituenten, da in komplizierten Verbb. opt. wirksame Gruppen sich im Sinne einer Exaltation gegenseitig beeinflussen können. Die auf die Konst. des Lignins gezogenen Schlüsse sind jedoch durch die große Anzahl der Versuchssubst. begründet. — Die Bande $\lambda_{\max} = 276 m\mu$ im Lignin ist zuverlässig als charakterist. für ein Bzl.-Deriv. anzusprechen, wofür auch ihre genaue Lage, sowie das Vorhandensein einer 2., noch stärkeren Bande im kurzwelligen U.-V. spricht. Spektrale u. chem. Unters. lassen im Lignin als Grundkörper 2- oder 3-wertige Phenole mit gesättigter Seitenkette vermuten. Doppelbindungen in Konjugation mit dem Bzl.-Kern oder ebensolche Keton- oder Aldehydgruppen in freier Form sind im Lignin jedenfalls nicht vorhanden, dagegen sind Glykole, Oxyde oder ätherartige Verknüpfungen nicht ausgeschlossen. Die Absorptionskurven der untersuchten Lignine sowie die einiger Bzl.-Derivv. sind wiedergegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1288—1306. 10/6. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.) HELLRIEGEL.

R. O. Herzog und **Armin Hillmer**, *Zur Kenntnis des Lignins.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Im wesentlichen gekürzte Wiedergabe der vorstehend referierten Arbeit. Zuzufügen ist: Das der SO_2 -Gruppe im U.-V. zukommende Band mit dem Maximum 276 $m\mu$ wurde auch bei der reinen Sulfitalauge gefunden, deren Spektrum sich auch durch mehrstündiges Erhitzen der Lauge auf ca. 135° unter Druck nicht wesentlich ändert (**Karstens**). Der \log des Extinktionskoeffizienten beträgt $\log E_{\max} = 2,27$

(für Alkallignin 4,31). Die daraus für Ligninsulfonsäuren sich ergebende Superposition ist jedoch von sehr geringer Bedeutung für die Absorption, womit das Auftreten höherer Extinktionswerte beim schwefelfreien Alkallignin gegenüber den Ligninsulfonsäuren im Einklang steht. Beim Behandeln von ligninfreier Cellulose mit Alkali unter Druck erscheint ein sehr flaches Maximum bei 294 $m\mu$. Als Modellschubstanz für die Entstehung des Lignins auf Grund von Polymerisationsprozessen wurde *Isoeugenol* untersucht (**E. Paersch**). Durch O-Anlagerung an die Doppelbindung der Seitenkette scheint sich ein *Oxyd* zu bilden, das mit —OH weiter Äther liefert. Durch H_2 -Abspaltung aus 2 Kernen bildet sich *Dehydrodiisoeugenol* (nebenstehend). (Papierfabrikant 29. Nr. 23a. 40—46. Juni 1931.)



HELLRIEGEL.

Bror Holmberg, *Über das Thioglykolsäurelignin des Fichtenholzes. Ligninuntersuchungen*. VI. (V. vgl. C. 1930. II. 2770.) 17 Proben von Fichtenholz von Bäumen verschiedenen Alters, aus verschiedenen Teilen des Baumes etc. werden in folgender Weise aufgearbeitet: Von der feinverteilten, mit Aceton im Soxhlet extrahierten Probe wird eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Menge 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. mit 100 ccm W. behandelt, die ungel. M. abgesaugt, mit 100 ccm W. gewaschen u. durch Eindunsten des Filtrats die Menge des wss. Extraktes bestimmt. Die lufttrockene extrahierte M. wird dann im W.-Bad unter zeitweiligem Umrühren 4 Stdn. mit einer Lsg. von 5 g Thioglykolsäure in 50 ccm 2-n. HCl erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit 100 ccm W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Das wss. Filtrat wird mit 3×100 ccm Ä. extrahiert, der Ä. abdest., der Rückstand gewogen u. durch Subtraktion des Gewichts von 5 der Verbrauch an Glykolsäure berechnet. Die extrahierte Lsg. wird auf dem W.-Bad im Vakuum abdest. u. das Gewicht des Rückstandes bestimmt. Die durch das Thioglykolsäuregemisch ungel. M. wird 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temp. mit 100 ccm A. behandelt, abgesaugt, mit 100 ccm A. gewaschen, das Filtrat bei etwas erhöhter Temp. freiwillig verdunsten gelassen, wobei ein 1. Prod. von *Lignothioglykolsäure* (I) erhalten wird. Den vom A. nicht gel. Rückstand 1 Tag mit 100 ccm 0,5-n. NaOH behandeln, absaugen, mit 100 ccm W. waschen, das Filtrat mit 15 ccm 5-n. HCl ansäuern, 15 Min. auf dem W.-Bad erwärmen, wobei die Fällung in eine halb feste, teigige M. übergeht; nach dem Abkühlen, Pulverisieren unter W., Waschen mit W., Trocknen auf Tonteller u. Pulverisieren sandfarbendes Pulver, das mit Phloroglucin-HCl eine prachtvolle kirschrote Farbe gibt. Dies 2. Präparat von *Lignothioglykolsäure* (II) wird dann an der Luft getrocknet, gewogen u. das Gewicht für den Feuchtigkeitsgeh. korrigiert. Die von der NaOH-Lsg. ungel. M. wird durch Aufschlemmen mit 300 ccm W. gewaschen, die wss. Phase durch Zusatz einer Spur $CaCl_2$ geklärt, abdekantiert, mit 300 ccm A. aufgeschlemmt, abgesaugt, mit A. u. etwas absol. A. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Prod. gibt mit Phloroglucin-HCl noch eine deutliche Rotfärbung u. wurde daher unter Auslassung der A.-Behandlung wieder wie vorst. mit 2 g Thioglykolsäure in 20 ccm 2-n. HCl behandelt; durch NaOH wurde so ein 3. Prod. von *Lignothioglykolsäure* (III) ausgezogen. Der verbleibende, mit Phloroglucin-HCl sich kaum noch färbende Celluloserückstand wird gewogen u. der W.-Geh. durch Trocknen bei 105° bestimmt. Die Ergebnisse der unter Mitarbeit von **Sven Haglund** ausgeführten Unters. an 17 Holzproben sind tabellar. zusammengestellt. Die Summe der erhaltenen festen Prodd. bleibt aus verschiedenen Gründen hinter der Summe des angewandten Holzes u. der verbrauchten Thioglykolsäuremenge etwas zurück. Zur Analyse wurde *Lignothioglykolsäure* I in folgender Weise gereinigt: 0,8 g wurden mit 10 ccm 1-n. Sodalg. zu einer rotbraunen Lsg. gel., die mit 20 ccm 1-n. Essigsäure CO_2 -Entw. u. Emulgierung gab u. bis zum folgenden Tage eine geringe Menge eines graugelben Pulvers absetzte; das Filtrat davon liefert mit 10 ccm 2-n. HCl eine Emulsion u. dann eine käsige Fällung, die beim Stehen in eine plast. M. übergeht, die auf dem W.-Bad fast ölförmig, beim Abkühlen spröde wird. Nach gleicher Behandlung wie oben bei *Lignothioglykolsäure* II 0,5 g einer braunen, aschefreien Substanz der Zus. (trocken) 53,16% C, 5,20% H u. 13,27% S, entsprechend $C_{40}H_{38,81}O_{10,50}$, 4,60 HSCH₂COOH, d. h. zum großen Teil aus Lignopentathioglykolsäure bestehend. Die Analyse der aus verschiedenen Holzproben gewonnenen *Lignothioglykolsäure* II ergibt im Durchschnitt auf trockene u. aschefreie Substanz 55,29% C, 5,27% H, 24,49% O, 9,95% S u. 11,46% OCH₃, entsprechend der empir. Formel $C_{40}H_{40,01}O_{21,26}$, 3,11 HSCH₃COOH. Aschegeh. einige Zehntel %. Die vereinigten Präparate von Ligno-

thioglykolsäure III enthielten nach Korrektur für Feuchtigkeit u. Asche (0,16%) 55,00% C, 5,34% H, 9,98% S u. 11,56% OCH₃, d. h. wie bei II. Unter der Annahme eines durchschnittlichen Ligningeh. von 70% in der Lignothioglykolsäure u. Abschätzung der beim Verf. eingetretenen Verluste wird aus den Analysendaten der Geh. der Proben an Hemicellulose, Cellulose u. Thioglykolsäurelignin berechnet. Die Ligninwerte liegen unter den nach der Methode von KLASON erhaltenen; die nach beiden Verf. erhaltenen Werte gehen jedoch im allgemeinen parallel. Die stöchiometr. Zus. der Fichtenholz-Lignothioglykolsäure ist von Alter, Wachstumsort u. Wachstumsart der Bäume u. vom Stammteil unabhängig. (Svensk Pappers-Tidning 33. 679—86. 15/9. 1930.) KRÜGER.

F. F. Diwoky und Homer Adkins, *Konkurrierende Hydrierungen*. II. (I. vgl. ADKINS, DIWOKY u. BRODERICK, C. 1930. I. 357.) Es ist früher gezeigt worden, daß zwischen den Hydrierungsgeschwindigkeiten reiner Verb. u. den relativen Hydrierungsgeschwindigkeiten in Gemischen in Ggw. von Pt keine Beziehungen bestehen, u. daß reduzierbare Verb., die selbst nicht hydriert werden, die Hydrierung einer anderen Verb. erheblich beschleunigen können. Vff. untersuchen nun die Hydrierung einiger Verb. bei Ggw. von Ni bei 125—175° u. 125—200 at. Die Hydrierungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge *Chinolin*, *Bzl.*, *Toluol*, *Phenol*, *Benzylalkohol*, *Pyridin*, *Diphenylamin*, *Acetanilid* u. *Anilin* ab. Die Vers.-Bedingungen waren allerdings nicht in allen Fällen gleich. 32 Gemische aus je zwei dieser Verb. wurden dann solange hydriert, bis die zur völligen Hydrierung einer Komponente ausreichende Menge H aufgenommen war, u. die Geschwindigkeit der H-Absorption u. die Verteilung des H zwischen den Komponenten untersucht u. gefunden, daß in jedem Gemisch die in der Reihe *Chinolin*, *Pyridin*, *Anilin*, *Benzylalkohol*, *Phenol*, *Diphenylamin*, *Acetanilid* u. *Toluol* zuerst stehende Verb. die größere H-Menge aufnimmt. *Chinolin* u. *Pyridin* nehmen in Gemischen mit anderen Verb. allen oder fast allen H auf. Offenbar besteht auch hier keine Beziehung zwischen der Hydrierungsgeschwindigkeit der reinen Verb. u. der ihrer Gemische, doch läßt sich immerhin feststellen, daß Verb. von gleichem chem. Charakter (*Bzl.*-Toluol, *Chinolin*-*Pyridin*) auch in ihren Gemischen die Hydrierungsgeschwindigkeiten aufweisen, die man nach ihrem Verh. in reinem Zustand erwarten kann. *Phenol* gibt in Toluol, das langsamer hydriert wird als *Bzl.*, mehr *Cyclohexanol* als in diesem, doch stimmen die relativen Hydrierungsgeschwindigkeiten von *Bzl.* u. *Phenol* in keiner Weise mit dem Verh. der reinen Verb. überein. *Anilin* wird sehr langsam u. niemals vollständig hydriert u. zeigt das Verh. eines Katalysatorgiftes, stört aber die Hydrierung von *Chinolin* oder *Pyridin* fast gar nicht, während *Anilin*, *Pyridin* u. *Chinolin* die Hydrierung der leicht reduzierbaren KW-stoffe *Bzl.* u. *Toluol* vollständig verhindern. Zur vollständigen Hydrierung eines Gemisches von *Pyridin* u. *Chinolin* braucht man ein Vielfaches der zur Hydrierung der Komponenten erforderlichen Zeit, d. h., jede Komponente hemmt die Hydrierung der anderen. Die Hydrierung von *Diphenylamin* wird durch *Bzl.* u. *Toluol* beschleunigt, die von *Anilin* durch *Phenol*. *Bzl.* wird in Ggw. von *Phenol* hydriert, *Toluol* aber fast gar nicht (vgl. das Verh. von *Pinen* in Ggw. von *Allylalkohol*, C. 1930. I. 357). *Benzylalkohol* wird zu *Toluol* u. *Cyclohexylcarbinol* reduziert, das Mol.-Verhältnis ist ca. 5:1; es verschiebt sich zugunsten des Alkohols bei Ggw. von *Phenol*, *Diphenylamin*, besonders aber von *Bzl.* u. *Acetanilid*, die ihrerseits nur zu 10—20% reduziert werden. Dies ist besonders bemerkenswert, weil reiner *Benzylalkohol* bei der für die Hydrierung der Gemische benutzten Temp. (175°) quantitativ zu *Toluol* reduziert wird. — Zur Erklärung des verschiedenen Verh. der Verb. für sich u. in Gemischen kann wohl angenommen werden, daß die im Gemisch leichter hydrierbare Verb. vom Katalysator bevorzugt adsorbiert wird; der Katalysator würde also aus dem *Pyridin*-*Bzl.*-Gemisch fast ausschließlich *Pyridin* adsorbieren. Es ist bemerkenswert, daß die Reihenfolge der abnehmenden Hydrierungsfähigkeit in Gemischen etwa mit der abnehmenden Tendenz zur Bldg. von Additionsverb. übereinstimmt. — *Phenylcyclohexylamin*, Kp.₂₂ 160 bis 164°, *Pikrat*, F. 163—164°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1868—75. Mai 1931. Madison [Wisconsin], Univ.) OSTERTAG.

B. W. Tronow und N. Ch. Ssibga-Aullin, *Die Nitrierung des Benzols mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Katalysatoren*. Gemische von 8,7 g *Bzl.* u. 10,15 g Äthylnitrat wurden mit dem zu untersuchenden Katalysator (0,1—0,5 Mol.) versetzt, 48 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt u. das gebildete Nitrobenzol bestimmt. Als Katalysatoren wurden geprüft: CuCl₂, CuBr₂, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, ZnCl₂, CdCl₂, HgCl₂, BCl₃, SiCl₄, SnCl₄, PCl₃, PCl₅, PBr₃, SbCl₃, SbCl₅, FeCl₃, NiCl₂, AgNO₃, HCl, HNO₃, Cu, Al, Al₂O₃,

C, SiO₂, Fe, Fe₂O₃ u. AlCl₃. Nur AlCl₃ katalysiert in nennenswertem Umfange. SnCl₄ u. SbCl₅ wenig, die übrigen überhaupt nicht. Da gerade die wirksamen Verbb. als positive Komplexbildner zu bezeichnen sind u. andererseits GIERSCHBACH u. KESSLER (Ztschr. physikal. Chem. 2 [1888]. 676) gezeigt haben, daß die Nitrierung des Bzl. für HNO₃ eine bimolekulare Rk. ist, formulieren Vff. die Nitrierung unter vorheriger Komplexbldg. von 2 Moll. HNO₃, welche dann erst mit dem Bzl. reagieren. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2267—72. 1930.) TAUBE.

B. W. Tronow und G. J. Ber., *Die Geschwindigkeit der Nitrierung einiger Verbindungen der Benzolreihe durch Salpetersäure in nitrobenzolischer Lösung.* In einem Gemisch von 2 Moll. Nitrobenzol u. 1 Mol. HNO₃ (der Titer der Lsg. änderte sich während zwei Monaten nur um 3,5%) wurde bei 0° die zu untersuchende Substanz gel. u. die Nitrierung bei 16—18° titrimetr. verfolgt. Es wurden folgende Reihen erhalten: 5% CH₃CO > Cl > CH₂Cl > Br > C₂H₅ > H < CH₃ < C₆H₅·CH₂ < CH₂CN < CN, C₆H₅·CO < NO₂ für 15% CH₃CO > CH₂Cl > Cl > Br > H < C₂H₅ < CH₃ < C₆H₅·CH₂ ····· für 25% CH₃CO > ····· > C₂H₅ > H < CH₃ < Br < Cl ····· Wie ersichtlich, hängt die Reihenfolge vom Stadium der Rk. ab, so beschleunigen Halogene am Anfang, um zum Schluß hemmend zu wirken. Die zweite, u. besonders die dritte Methylgruppe beschleunigen im Gegensatz zur ersten die Nitrierung. o-Xylol wird 1,6—1,9, m-Xylol 4,5—4,9 u. p-Xylol 5,7—10,5mal schneller nitriert als Toluol. Pseudocumol u. Mesitylen reagieren noch erheblich schneller. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2337—45. 1930.) TAUBE.

I. I. Woronzow, *Über die Reduktion von Dinitroverbindungen mit Alkalisulfiden.* Die aus der Literatur bekannten Verff. zur Darst. von *m*-Nitranilin durch Red. von Dinitrobenzol mit Na₂S bzw. Na₂S₃ wurden nachgeprüft. Bei der Red. mit Na₂S erhält man das Prod. nur mit 40%ig. Ausbeute. Diese kann auf 71—73% gesteigert werden, wenn man die Red. mit Na₂S in Ggw. von NaHCO₃ vornimmt. Wird die Red. mit Na₂S₃ vorgenommen, so ist weniger als die für die vollständige Red. erforderliche Menge Trisulfid anzuwenden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 7. 2145—47. 1930.) SCHÖNFELD.

Max P. J. M. Jansen, *Derivate einiger kernmethoxylierter β-Phenyläthylamine.* (Vgl. C. 1931. I. 2614.) Da die β-Phenyläthylamine stark bas. sind u. ihre Salze im allgemeinen nicht scharf schm., begegnet ihre Identifizierung gewissen Schwierigkeiten. Vf. hat festgestellt, daß sich folgende Kondensationsrkk. gut zum Nachweis der Amine eignen: 1. mit Cyansäure u. Phenylisocyanat zu Harnstoffen u. Phenylharntoffen; 2. mit Oxalester zu Oxalsäurediamiden (vgl. CHILD u. PYMAN, C. 1929. II. 2564); 3. mit 2,4-Dinitrochlorbenzol u. 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin zu den entsprechenden sek. Aminen; 4. Bldg. von Doppelsalzen, z. B. Chloroplatinaten u. Chloromercurenaten, besonders geeignet zur mikrochem. Identifizierung. Mittels dieser Rkk. wurden das β-Phenyläthylamin selbst, sein *p*-Methoxy-, 3,4-Dimethoxy-, 2,4,5-u. 3,4,5-Trimethoxyderiv. (letzteres *Mescalol*) charakterisiert.

Versuche. β-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthylamin (l. c.) bildet an der Luft rapide ein Carbonat u. konnte daher selbst nicht analysiert werden. — *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₈O₃NCl. Mit HCl-Gas in Ä. F. 190°. — *Sulfat*, (C₁₁H₁₈O₃N)₂SO₄. Durch Verdampfen der Lsg. in verd. H₂SO₄, mit Aceton gewaschen. Krystallin, F. 203—205° unter Verkohlen, sll. in W. u. A. (Unterschied von Mescalinsulfat). — [β-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-harntoff, C₁₂H₁₈O₄N₂. Aus dem Hydrochlorid mit K-Cyanat in W. Nadeln aus W., F. 148°. — *N*-[β-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-*N'*-phenylharntoff, C₁₈H₂₂O₄N₂. Mit C₆H₅·NCO in Ä. Nadeln aus verd. A., F. 148°. — *Oxalsäure*di-β-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-äthylamid, C₂₄H₃₂O₈N₂. Durch Erwärmen des Amins mit Oxalsäureäthylester. Nadeln aus viel A., F. 182°, wl. — [β-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitrophenyl]-amin, C₁₇H₁₉O₇N₃. Mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in sd. A. (6 Stdn.). Rote Krystalle aus A., F. 158°. — [β-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitronaphthyl-(1)]-amin, C₂₁H₂₁O₇N₃. Ebenso mit 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin. Rote Nadeln aus A., F. 150°. — Darst. der folgenden Verbb. analog. — [β-Phenyläthyl]-harntoff, Krystalle, F. 112°. — *N*-[β-Phenyläthyl]-*N'*-phenylharntoff, C₁₅H₁₆ON₂, Nadeln aus A., F. 153—154°. — *Oxalsäure*di-β-phenyläthylamid, F. 186° (vgl. CHILD u. PYMAN). — [β-Phenyläthyl]-[2,4-dinitrophenyl]-amin, C₁₄H₁₃O₄N₃, orangene Krystalle aus A. oder Eg., F. 155°. — [β-Phenyläthyl]-[2,4-dinitronaphthyl-(1)]-amin, C₁₈H₁₅O₄N₃, gelbe Blättchen aus A. oder Eg., F. 135°. — [β-(*p*-Methoxyphenyl)-äthyl]-harntoff, C₁₀H₁₄O₂N₂, Nadeln aus W., F. 132,5°. — *N*-[β-(*p*-Methoxyphenyl)-äthyl]-*N'*-phenylharntoff, C₁₆H₁₈O₂N₂. Im Rohr bei 100°. Krystalle aus verd. A., F. 162°. —

Oxalsäure-di- $[\beta$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-amid, $C_{26}H_{24}O_4N_2$, Blättchen aus A. oder Bzl., F. 191°. — $[\beta$ -(*p*-Methoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitrophenyl]-amin, $C_{15}H_{15}O_5N_3$, orangene Krystalle aus A., F. 142°. — $[\beta$ -(*p*-Methoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitronaphthyl-(1)]-amin, $C_{19}H_{17}O_5N_3$, orangegelbe Krystalle aus A., F. 105,5°. — $[\beta$ -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-harnstoff, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, Nadeln aus W., F. 162°. — *N*- $[\beta$ -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-*N'*-phenylharnstoff, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, Krystalle aus Bzl., F. 151°. — Oxalsäure-di- $[\beta$ -(3,4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amid, Nadeln, F. 173—174° (vgl. CHILD u. PYMAN). — $[\beta$ -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitrophenyl]-amin, $C_{16}H_{17}O_6N_3$, Krystalle aus A., F. 109°. — $[\beta$ -(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitronaphthyl-(1)]-amin, $C_{20}H_{19}O_6N_3$, orangebraune Blättchen, F. 148°. — $[\beta$ -(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-harnstoff, $C_{12}H_{18}O_4N_2$, Nadeln aus W., F. 143°. — *N*- $[\beta$ -(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-*N'*-phenylharnstoff, $C_{18}H_{22}O_4N_2$. Im Rohr bei 100°. Nadeln aus verd. A., F. 125°. — Oxalsäure-di- $[\beta$ -(3,4,5-trimethoxyphenyl)-äthyl]-amid, $C_{24}H_{32}O_6N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 194°. — $[\beta$ -(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitrophenyl]-amin, $C_{17}H_{19}O_7N_3$, orangene Nadeln aus A. oder Eg., F. 168,5°. — $[\beta$ -(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-äthyl]-[2,4-dinitronaphthyl-(1)]-amin, $C_{21}H_{21}O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 148,5°. — Der Vergleich der FF. der einander entsprechenden Derivv. (Tabelle u. Kurven im Original) ergab, daß die Einführung von OCH_3 -Gruppen in den Kern des β -Phenyläthylamins anscheinend keine F.-Regelmäßigkeiten hervorbringt. — Von sämtlichen Aminen wurden die Chloroplatinate u. Chloromercurate nach der Technik von AMELINK (Diss., Utrecht [1928]) mikrochem. dargestellt. Beschreibung u. Krystallbilder vgl. Original. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 617—37. 15/5. 1931. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

Frederick Daniel Chattaway und Thomas Ethelred Wilby Browne, Die Umsetzung von halogensubstituierten *p*-Tolylhydrazinen mit Chloral. (Vgl. C. 1928. I. 693. 1929. I. 223.) 3-Brom- u. 3,5-Dibrom-*p*-tolylhydrazin (I u. II) liefern mit Chloral in wss. Lsg. zunächst ein schwach gelbes Hydräzon, das beim Erwärmen in ein rotes Azöäthylen (III) u. HCl zerfällt. Die Abspaltung von HCl ist reversibel; sättigt man eine Lsg. des Azöäthylens in Acetanhydrid mit HCl, so erhält man das entsprechende *N*-acetylierte Hydräzon des Trichloracetaldehyds (IV). Bei der Einw. von Cl liefert das Monobromderiv. III 5-Chlor-3-brom-*p*-toluolazopentachloräthan, das Dibromderiv. III gibt die entsprechende 3,5-Dibromverb. (V). Durch Einw. von Br auf die Verb. III entstehen die Verb. VI. — Führt man die Kondensation von I u. II mit Chloral in alkoh. Lsg. aus, so entsteht das Bromtolylhydrazon des Glyoxylsäureäthylestes (VII); das Gleichgewicht zwischen dem zuerst entstehenden Hydräzon u. dem Azöäthylen wird durch die Hydrolyse der CCl_3 -Gruppe gestört. Läßt man Chloral auf I u. II in A. bei 70—80° einwirken, oder erhitzt man die Verb. III mit alkoh. HCl, so erhält man große Mengen teeriger Prodd., wahrscheinlich durch Polymerisation oder Zers. der Verb. III. Glyoxylsäurearylhazone werden durch HCl nicht angegriffen. — Die Monobromverb. VII wird durch Br nicht im Tolyrest, sondern im Glyoxylsäurerest substituiert.

I $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH_2$ II $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NH_2$ III $R \cdot N : N \cdot CH : Cl_2$
 IV $R \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot CCl_3$ V $R \cdot N : N \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ VI $R \cdot N : N \cdot CBr : CClBr$
 VII $R \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

Versuche. 3-Brom-*p*-toluolazo- β , β -dichloräthylen, $C_9H_7N_2Cl_2Br$ (III, $R = CH_3 \cdot C_6H_3Br$). Aus dem Hydrochlorid von I u. Chloralhydrat in W.; das bei 40—50° ausfallende gelbliche Hydräzon wird bei 65—70° dunkel u. geht in III über. Tiefrote Tafeln aus A., F. 67°. — Trichloracetaldehyd-*N*-acetyl-3-brom-*p*-tolylhydrazon (IV, $R = CH_3 \cdot C_6H_3Br$). Man l. III in Acetanhydrid u. sättigt bei 70° mit HCl. Prismen aus Eg., F. 187° (Zers.). Entsteht auch aus salzsaurem I u. Chloralhydrat in Eg. bei gewöhnlicher Temp. — 5-Chlor-3-brom-*p*-toluolazopentachloräthan, $C_9H_5N_2Cl_4Br$ (V, $R = CH_3 \cdot C_6H_3Br$). Aus III durch Sättigen der Lsg. mit Cl unterhalb 30° u. Erwärmen des öligen Rk.-Prod. mit Essigsäure. Gelbe Prismen aus A., F. 113°. Wird durch Acetanhydrid nicht verändert. Gibt bei energ. Red. 3-Brom-*p*-toluidin ($NH_2 = 1$). — 3-Brom-*p*-toluolazo- β -chlor- α , β -dibromäthylen (V, $R = CH_3 \cdot C_6H_3Br$). Aus III u. Br in Eg. mit Na-Acetat. Orangerote Tafeln aus A., F. 91°. — Glyoxylsäureäthylester-3-brom-*p*-tolylhydrazon, $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$ (VII, $R = CH_3 \cdot C_6H_3Br$). Aus dem Hydrochlorid von I u. Chloralhydrat in w. A. Gelbliche Prismen aus A., F. 60°. — Bromglyoxylsäure-äthylester-3-brom-*p*-tolylhydrazon, $C_{11}H_{13}O_2N_2Br_2$, durch Einw. von Br in Eg. bei 50—60° auf voriges oder auf 3-Brom-*p*-toluolazoacetessigester. Schwach gelbliche Prismen aus A., F. 98°. — Durch analoge Rkk. wurden aus II u. Chloral usw. folgende Verb. ($R = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2$) erhalten: 3,5-Dibrom-*p*-toluolazo- β , β -dichloräthylen, $C_9H_6N_2Cl_2Br_2$ (III), rote

Nadeln aus A., F. 50°. 3,5-Dibrom-*p*-toluolazopentachloräthan, $C_9H_5N_2Cl_5Br_2$ (V), gelbe Prismen aus A., F. 128°. 3,5-Dibrom-*p*-toluolazo- β -chlor- α,β -dibromäthylen, $C_9H_5N_2ClBr_4$ (VI), tiefrote Prismen aus A., F. 87°. Glyoxylsäureäthylester-3,5-dibrom-*p*-tolylhydrazon, $C_{11}H_{12}O_2N_2Br_2$ (VII), gelbe Nadeln aus A., F. 83°. Glyoxylsäure-3,5-dibrom-*p*-tolylhydrazon, $C_9H_5O_2N_2Br_2$, gelbliche Prismen aus Eg., F. 163° (Zers.). Bromglyoxylsäureäthylester-3,5-dibrom-*p*-tolylhydrazon, $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_3$, Prismen aus A., F. 64°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1088—92. Mai. Oxford, Queens College.) OSTERTAG.

Donald Matheson und Hamilton Mc Combie, Die Chlorierung von Jodphenolen. IV. Die Einwirkung von Chlor auf Derivate des *p*-Jodphenols. (II. vgl. KING u. MC COMBIE, C. 1913. I. 1762.) Die Jodidchloride aus Derivv. des *p*-Jodphenols sind von sehr verschiedener Beständigkeit; manche zers. sich sehr leicht, andere gar nicht (BRAZIER u. MC COMBIE, C. 1912. II. 913; MASCARELLI u. MARTINELLI, Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 16. I [1907]. 183). Vff. untersuchen daher, welchen Einfluß der Ersatz des phenol. H durch andere Gruppen auf die Beständigkeit der Jodidchloride ausübt. Die Äther des *p*-Jodphenols zerfallen in zwei klar zu unterscheidende Gruppen. Die Chlorierung der Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Isopropyläther liefert Chloride, die ungefähr ebenso unbeständig sind wie das von BRAZIER u. MC COMBIE untersuchte *p*-Oxyphenyljodidchlorid. Andererseits sind die Chloride aus dem β -Bromäthyläther, dem β,γ -Dibrompropyläther u. aus 2-Chlor-4-jodphenyldibrompropyläther beständig, die Chloride aus dem β,γ -Dichlorpropyläther u. aus 2-Chlor-4-jodphenyl- β,γ -dichlorpropyläther zers. sich erst nach 1 Monat. Das Chlorid aus dem Benzyläther zers. sich in 14 Tagen, das aus dem *o*-*p*-Jodphenoxyacetophenon ist beständig; noch beständiger ist das Chlorid aus *p*-Jodphenylbenzoat. Anscheinend erhöht sich die Beständigkeit der Chloride mit dem negativen Charakter der an O gebundenen Gruppe. Damit stimmt überein, daß die Jodidchloride der Ester des *p*-Jodphenols ebenfalls viel beständiger sind als die aus den unsubstituierten Äthern. Nur das Acetat gibt ein unbeständiges Chlorid, entsprechend der vergleichsweise geringen Ionisationskonstante der Essigsäure. Da man die Stabilität der bei gewöhnlicher Temp. beständigen Chloride nicht messen kann, ist man darauf angewiesen, aus dem Verh. bei etwas erhöhter Temp. u. aus der Farbe gewisse Schlüsse zu ziehen. Völlig beständige Verbb. sind fast farblos (*p*-Toluolsulfonat), etwas unbeständigere sind grauweiß (α,β -Dichlor- β -phenylpropionat) bis schwach gelblich (Cinnamat). Das Phenylcarbinat zeichnet sich durch hohe Rk.-Fähigkeit des unsubstituierten Rings aus, es gibt mit Cl das Dichlorid des *p*-Jodphenyl-2,4-dichlorphenylcarbinat. — Bei der Zers. des Jodidchlorids aus *p*-Chloranisol entsteht 2-Chlor-4-jodanisol, dieses liefert wiederum ein Chlorid, bei dessen Zers. man 2,6-Dichlor-4-jodanisol erhält. Das Chlorid aus *p*-Jodphenetol verhält sich analog. Das Chlorid des Benzyläthers gibt 2-Chlor-4-jodphenylbenzyläther, dessen Chlorid sich langsam überwiegend in Cl u. das Ausgangsmaterial zers.; die geringen Mengen des Dichlorderivats sind nicht isolierbar. *p*-Jodanisol liefert bei andauernder Chlorierung in CCl_4 bei 75—80° Pentachloranisol.

Versuche. *p*-Jodanisol, aus diazotiertem *p*-Anisidin u. KJ. Nadeln aus verd. A., F. 51°. Gibt mit Cl in CCl_4 unter Eiskühlung das Jodidchlorid, $C_7H_7OCl_2J$. — 2-Chlor-4-jodanisol, C_6H_6OClJ , aus dem Chlorid des *p*-Jodanisols auf dem Wasserbad oder aus 2-Chlor-4-jodphenol u. Dimethylsulfat. F. 83° (aus verd. A.). Jodidchlorid, $C_7H_7OCl_2J$, F. 73° (Zers.). — 2,6-Dichlor-4-jodanisol, $C_6H_5OCl_2J$, aus dem Chlorid des 2-Chlor-4-jodanisols oder durch Methylierung von 2,6-Dichlor-4-jodphenol. Krystalle aus verd. A., F. 75—76°. Jodidchlorid, $C_6H_5OCl_2J$, unbeständig, F. 97° (Zers.). — *p*-Jodphenetol, aus *p*-Phenetidin. Krystalle, F. 28—29° aus verd. Methanol. Jodidchlorid, $C_8H_9OCl_2J$, F. 73,5° (Zers.). Unbeständig; bei der Zers. entsteht 2-Chlor-4-jodphenetol, C_8H_9OClJ , Krystalle aus W., F. 47°. — *p*-Jodphenylpropyläther, aus *p*-Jodphenol, Propylchlorid u. $NaOC_2H_5$. Öl. Jodidchlorid, $C_9H_{11}OCl_2J$, zers. sich in 24 Stdn. — *p*-Jodphenylisopropyläther, analog aus Isopropylchlorid. Das Jodidchlorid, $C_9H_{11}OCl_2J$, zers. sich in 24 Stdn. — *p*-Jodphenyl- β -bromäthyläther, C_8H_8OBrJ , aus *p*-Jodphenol, Äthylendibromid u. $NaOC_2H_5$. Würfel aus A., F. 68°. Jodidchlorid, $C_8H_8OCl_2BrJ$, beständig. F. 101° (Zers.). — *p*-Jodphenylallyläther, C_9H_9OJ , aus *p*-Jodphenol, Allylbromid u. $NaOC_2H_5$. Kp.₁₅ 145°. — Jodidchlorid des *p*-Jodphenyl- β,γ -dichlorpropyläthers, $C_9H_9OCl_2J$, aus dem Allyläther u. Cl in CCl_4 . F. 81° (Zers.). Zers. sich an der Luft in 1 Monat. — *p*-Jodphenyl- β,γ -dibrompropyläther, $C_9H_9OBr_2J$, aus dem Allyläther u. Br in CCl_4 . Krystalle aus A., F. 50,5°. Jodidchlorid, $C_9H_9OCl_2Br_2J$, beständig, F. 87° (Zers.). — 2-Chlor-4-jodphenylallyläther, aus 2-Chlor-4-jodphenol, Allylbromid u. $NaOC_2H_5$. — Jodidchlorid des 2-Chlor-4-jodphenyl- β,γ -dichlorpropyl-

äthers, $C_9H_9OCl_5J$, aus 2-Chlor-4-jodphenylallyläther u. Cl. F. 101° (Zers.). Zers. sich an der Luft in ca. 1 Monat. Gibt mit KJ in h. Eg. 2-Chlor-4-jodphenyl- β,γ -dichlorpropyläther, $C_9H_9OCl_5J$, Öl. — 2-Chlor-4-jodphenyl- β,γ -dibrompropyläther, $C_9H_9OClBr_2J$, aus 2-Chlor-4-jodphenylallyläther u. Br. Krystalle aus A., F. 48°. Jodidchlorid, $C_9H_9OCl_2Br_2J$, beständig. F. 130° (Zers.). — *p*-Jodphenylbenzyläther, $C_{13}H_{11}OJ$, aus *p*-Jodphenol, Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$ in sd. A. Das Jodidchlorid zers. sich in 2 bis 3 Wochen. — 2-Chlor-4-jodphenylbenzyläther, $C_{13}H_{11}OClJ$, bei der Zers. dieses Chlorids oder aus 2-Chlor-4-jodphenol, Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$. Nadeln aus A., F. 64°. Jodidchlorid, F. 92° (Zers.). Zers. sich anscheinend noch leichter als das vorige Chlorid, liefert aber Chlorjodphenylbenzyläther zurück u. entwickelt nur sehr wenig HCl. — *o*,*p*-Jodphenoxyacetophenon, $C_{14}H_{11}O_2J$, aus *p*-Jodphenol, ω -Chloracetophenon u. $NaOC_2H_5$. Krystalle aus A., F. 103°. Jodidchlorid, $C_{14}H_{11}O_2Cl_2J$, beständig. F. 75° (Zers.). — *p*-Jodphenyläthylcarbonat, $C_9H_9O_3J$, aus *p*-Jodphenol, $ClCO_2C_2H_5$ u. $NaHCO_3$ -Lsg. Krystalle aus PAe., F. 38°. Jodidchlorid, $C_9H_9O_3Cl_2J$, beständig. F. 132° (Zers.). — 4,4'-Dijodidphenylcarbonat, $C_{13}H_8O_3J_2$, aus $COCl_2$ in Toluol u. *p*-Jodphenol in Pyridin. Krystalle aus CCl_4 . F. 193°. Bisjodidchlorid, $C_{13}H_8O_3Cl_4J_2$, beständig. Gibt beim Erhitzen Cl ab u. zeigt den F. des Ausgangsmaterials. — *p*-Jodphenyl-*p*-toluolsulfonat, $C_{13}H_{11}O_3JS$, aus *p*-Jodphenol u. *p*-Toluolsulfochlorid in Bzl. bei Ggw. von NaOH. Krystalle aus Methanol, F. 99°. Jodidchlorid, $C_{13}H_{11}O_3Cl_2JS$, aus dem Ester u. Cl in Chlf. Fast farblos, beständig. F. 115° (Zers.). — *p*-Jodphenylcinnamat, $C_{15}H_{11}O_2J$, aus Cinnamoylchlorid u. *p*-Jodphenol u. Pyridin. Krystalle aus Methanol, F. 122°. Gibt in CCl_4 in 2 Stdn. mit 1 Mol. Cl das beständige Jodidchlorid, $C_{15}H_{11}O_2Cl_2J$, F. 121° (Zers.), mit überschüssigem Cl im Sonnenlicht nach mehreren Tagen ein Jodidchlorid, das bei Behandlung mit w. Eg. in *p*-Jodphenyl- $[\alpha,\beta$ -dichlor- β -phenylpropionat], $C_{15}H_{11}O_2Cl_2J$, übergeht (Krystalle aus A., F. 127°). — *p*-Jodphenyl- $[\alpha,\beta$ -dibrom- β -phenylpropionat], $C_{15}H_{11}O_2Br_2J$, aus *p*-Jodphenylcinnamat u. Br in CCl_4 im Sonnenlicht. Krystalle aus A., F. 153°. Jodidchlorid, beständig, F. 130° (Zers.). — Phenylcarbamidsäure-*p*-jodphenylester, $C_{13}H_{10}O_2NJ$, aus *p*-Jodphenol u. Phenylisocyanat. Krystalle aus Bzl., F. 148°. — 2,4-Dichlorphenylcarbamidsäure-*p*-jodphenylester, $C_{13}H_8O_2NCl_2J$, aus 2,4-Dichlorphenylisocyanat u. *p*-Jodphenol oder aus dem Jodidchlorid u. KJ in w. Eg. Krystalle aus Bzl., F. 151,5°. Jodidchlorid, $C_{13}H_8O_2NCl_4J$, aus Phenylcarbamidsäure-*p*-jodphenylester u. Cl in Chlf. F. 142° (Zers.). — 2,4-Dichlorphenylisocyanat. Man erhitzt 2,4-Dichloranilin im Phosgenstrom auf 350—400° u. destilliert das Destillat nochmals; bei 234° wird HCl abgegeben. — Pentachloranisol, $C_7H_3OCl_5$, bei 4-tägiger Einw. von Cl auf *p*-Jodanisol in CCl_4 . Nadeln aus Methanol, F. 108°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1103—10. Mai. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

A. I. Kiprianow und P. I. Michajlenko, Verwendung von Polychloriden des Benzols in der Synthese von Farbstoffen. I. Darstellung von Chlornitrophenolen, Chloraminophenolen und Chloraminophenolsulfosäuren aus *p*- und *o*-Dichlorbenzol. Zur Darst. von 4,2,1-Chloraminophenol u. dessen Sulfosäure empfiehlt das D. R. P. 132423 der BASF, *p*-Dichlorbenzolsulfosäure im Autoklaven zu verseifen u. das erhaltene Salz der Chlorphenolsulfosäure zu nitrieren. Das Verf. bietet folgende Schwierigkeiten: 1. *p*-Dichlorbenzol läßt sich nur schwer sulfonieren; 2. die Verseifung erfordert längere Zeit u. hohe Temp.; 3. bei der Isolierung des chlorphenolsulfosäuren Salzes treten große Verluste infolge erheblicher Löslichkeit ein. — Nitrodichlorbenzol wurde dargestellt durch Nitrieren von *p*-Dichlorbenzol mit HNO_3 (1,4) + H_2SO_4 bei 100—105° mit theoret. Ausbeute; F. 54—54,5°. Die Verseifung zum 4,2,1-Chlornitrophenol erfolgt am besten durch 1-std. Erhitzen mit verd. Lauge auf 155° im Autoklaven (Ausbeute 92%) — 2,4,1-Chlornitrophenol. *o*-Dichlorbenzol bildet bei der Nitrierung ein Gemisch von 3,4- u. 2,3-Dichlornitrobenzol. Ein Teil kristallisiert beim Stehen aus. Der fl. Teil besteht ebenso wie der feste vorwiegend aus 4,3-Dichlornitrobenzol; die Verb. läßt sich bei Temp. etwas oberhalb 100° nicht durch Lauge verseifen. Völlige Verseifung findet erst bei 1-std. Erhitzen mit Lauge im Autoklav auf 165—170° statt. Das erhaltene orangefarbene Phenolat ist bei 20° zu 8% l. in W. F. des rohen Phenolgemisches ca. 80°. In Anbetracht der Schwierigkeit der Trennung isomerer Dichlorbenzole wurde versucht, ein Isomerengemisch vom Kp. 170—180° direkt zu nitrieren, das erhaltene Gemisch von 2,5- u. 3,4-Dichlornitrobenzol im Autoklav zu verseifen u. direkt zur Herst. von Schwefelfarbstoffen zu verwenden. Das Chlornitrophenolat-4,2,1 (aus *p*-Dichlornitrobenzol) reagiert (bei 140°) nur langsam mit Na_2S + S unter Bldg. eines Baumwolle tiefgrün färbenden Farbstoffs. Leichter reagiert das 2,4,1-Chlornitrophenol mit Polysulfid; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle hellgrün. Das

Gemisch der Chlornitrophenole ergab mit Tetrasulfid (5 Stdn. bei 150°) einen wasch-, säure- u. alkaliechten, gegen Cl wenig beständigen Farbstoff, der Baumwolle in grünen Tönen färbt. — Die Red. der Nitroverb. zu 4,2,1-Chloraminophenol geschieht am besten durch Schmelzen mit 4 Teilen krystall. Na_2S ; die Aminoverb. ist ll. in W., F. 138°. Die Sulfonierung von 4,2,1-Chloraminophenol zur *Chloraminophenolsulfosäure* wurde erfolgreich mit einer 50%ig. Lsg. von KHSO_4 in W. durchgeführt (Ausbeute 86% der Theorie). — Die gleichzeitige Sulfierung u. Red. der Nitroverb. gelingt auf folgendem Wege: 20 g Chlornitrophenol werden mit 200 g 31%ig. NaHSO_3 $3\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Die nach den beiden Verff. dargestellten Chloraminophenolsulfosäuren sind wahrscheinlich Isomere. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. Techn. Teil 225—39. 1930.)

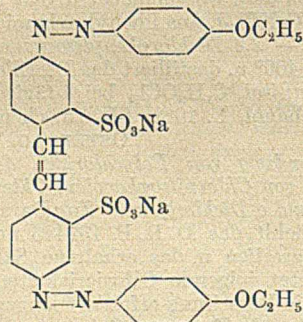
SCHÖNFELD.

A. I. Kiprianow und **M. M. Daschewski**, *Verwendung von Polychloriden des Benzols in der Synthese von Farbstoffen. II. Darstellung der Chlornitroaniline aus p- und o-Dichlorbenzol.* (I. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Darst. von 4-Chlor-2-nitroanilin durch Erhitzen von 2,5-Dichlornitrobenzol mit wss. NH_3 im Autoklaven. Die besten Ausbeuten wurden bei folgender Arbeitsweise erhalten: 100 Teile Dichlornitrobenzol werden mit 135 Teilen 25%ig. NH_3 6 Stdn. auf 175° oder 3 Stdn. auf 200° erhitzt (Ausbeute 99% der Theorie). Die Aminoverb. (F. 116—117°) ist swl. in W. u. Säuren. Die sauren Lsgg. sind hellorange u. mit W.-Dampf wenig flüchtig. Ähnlich geschieht die Darst. von 2-Chlor-4-nitroanilin. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. Techn. Teil 241—48. 1930.)

SCHÖNFELD.

H. H. Hodgson, *Farbe und Konstitution vom Standpunkt der modernen Elektronentheorie.* V. Mitt. (IV. Mitt. vgl. C. 1930. II. 1859.) Die Überlegenheit der Elektronentheorie über die alten Valenzauffassungen äußert sich besonders im Fall der Weiter-substitution von Bzl.-Deriv. Nach der alten Theorie ist m-dirigierende Wrkg. nicht wesentlich verschieden von o,p-dirigierender, nach der neuen wirken alle Substituenten nur auf die o- u. p-Stellung, m-dirigierend heißt nur o,p-desaktivierend. Nach der alten Theorie sollte z. B. m-Nitrotoluol bei der Nitrierung 3,5-Dinitrotoluol liefern, was in Übereinstimmung mit den elektronentheoret. Überlegungen nicht der Fall ist.

Ebenso erklärt sich die Tatsache, daß p-, nicht aber m-Xylidin glatt mit Formaldehyd sich kondensiert, daraus, daß die Methylene in o,p infolge ihrer abstoßenden Wrkg. auf Elektronen die H-Atome der NH_2 -Gruppe beweglicher machen. Die größere Löslichkeit des m-2-Xylidinsulfats ist analog zu erklären. Da Äthyl Elektronen stärker abstoßt als Methyl, wird die Tatsache verständlich, daß Monoäthylanilin schwerer weiter zu äthylieren ist als Monomethylanilin zu methylieren; denn in ersterem ist der Stickstoff stärker negativiert. — Die Elektronentheorie macht auch verständlich, daß nicht alle salzbildenden Gruppen Auxochrome sind, sondern nur OH u. NH_2 . Nur letztere stoßen Elektronen ab u. erhöhen deren Beweglichkeit, was die



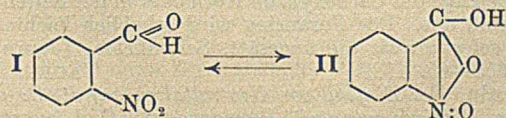
Farbe bedingt. Damit steht im Einklang, daß Chrysophenin (nebenst. Formel) ohne Auxochrome ein Farbstoff ist u. daß sich β -Methoxynaphthalin mit diazotiertem 2,4-Dinitranilin kúpen läßt. — Die zwei Möglichkeiten der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Alkoholen (Bldg. von KW-stoffen mit Aldehyden bzw. Phenoläthern) können unter der Annahme erklärt werden, daß eine Doppelverb. auftritt, aus der Stickstoff abgespalten wird; die notwendigen Elektronen können entweder vom Aryl oder vom Alkoholsauerstoff genommen werden; das Phenyl bleibt ersterenfalls positiv geladen zurück u. vereinigt sich leicht mit dem „potentiell anioniden“ Sauerstoff, letzterenfalls negativ u. stabilisiert sich mit einem α -ständigen H des Alkohols, das unter der Einw. des positiven zurückgebliebenen Sauerstoffs abionisiert ist. Alle bekannten Tatsachen stehen mit dieser Auffassung im Einklang; überraschend ist nur, daß Methylalkohol mit Benzoldiazoniumchlorid überhaupt kein Anisol liefert. Vf. führt das auf die symm. Anordnung der drei H-Atome zurück. — Vf. hat beobachtet, daß 3,5-Dinitrotoluol von Quecksilberoxyd u. Alkali in 3,5-Dinitro-p-kresol verwandelt wird u. nimmt an, daß ein Mercurat-Ion (vgl. FUSEYA, Journ. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 368) an dem durch die zwei Nitrogruppen „desaktivierten“ C⁴-Kohlenstoffatom angreift. Es liegt hier also ausnahmsweise eine Rk. mit einem „anioniden“

Reagens vor, während die n. arom. Substitutionen durch kationoide Reagenzien hervorgerufen werden. — Schließlich wird berichtet (vgl. C. 1931. I. 1101), daß Benzolazo- β -naphthol mit β -Naphthol eine bei 79–80° schm. Mol.-Verb. gibt, die aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallfl. kristallisiert u. dann bei 62–64° schmilzt. β -Naphthol nimmt eine ausgesprochene Sonderstellung ein, wie auch die Tatsache zeigt, daß es ein Dipikrat bildet. Die Fähigkeit von β -Naphthol zur Bldg. von Mol.-Verb. mag auch der Grund dafür sein, daß Überschuß von β -Naphthol bei der Darst. des Farbstoffes Orange II schädlich ist. (Journ. Soc. Dyers Colourists 47. 93–96. April 1931. Technical College Huddersfield, Depts. of Chemistry and Colour Chemistry.) BERGMANN.

Leonor Michaelis, *Die Existenz wahrer Semichinone. Pyocyanin*, der blaue Farbstoff des Bacillus pyocyaneus (Methyl- α -oxyphenazin), α -Oxyphenazin u. Rosindulin GG (SCHULTZ' Farbstofftabellen Nr. 674) werden in saurer Lsg. zu Semichinonen vom Typus HO·C₆H₄:O mit einer ungeraden Zahl von Elektronen reduziert. Aus der Potential-pH-Kurve ergibt sich das von 1 Gabel eingefasste Existenzgebiet des Semichinons, das hier im wahren Gleichgewicht mit den andern Formen des Farbstoffs vorliegt u. beim Pyocyanin besonders leicht festzustellen ist. Es wird vermutet, daß Semichinonblg. für organ. Farbstoffe allgemein zutrifft, aber infolge des Auftretens in einem experimentell schwer realisierbaren Gebiet (extrem saure Rk. oder Überspannungspotential) meist nicht nachweisbar ist. (Naturwiss. 19. 461. 29/5. 1931. New York.) HELLRIGEL.

Sébastien Sabetay, *Über ω , ω' -Dichlor-p-xylyl, p-Diäthylbenzol und p-Divinylbenzol*. BLANC (C. 1923. III. 836) hat durch Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Bzl., Trioxymethylen u. ZnCl₂ neben hauptsächlich Benzylchlorid ein wenig ω , ω' -Dichlor-p-xylyl (*p*-Xylylenchlorid) erhalten. Vf. hat gefunden, daß die Ausbeute an letzterem mit der Menge des angewendeten Trioxymethylens steigt. Man kann vom Bzl. oder vom Benzylchlorid ausgehen. Beispiel: In ein auf dem W.-Bad erhitztes Gemisch von 127 g Benzylchlorid, 45 g Trioxymethylen u. 42 g ZnCl₂ leitet man HCl-Gas, trennt die gebildeten beiden Schichten, verd. mit Ä., wäscht mit NaOH u. W. u. fraktioniert. Ausbeute 30–50% an rohem *p*-Xylylenchlorid, verunreinigt durch etwas o-Isomeres. Reinigung aus A. F. 99–100°. — *p*-Xylylencyanid. Aus vorigem mit KCN in wss. A. Reinigung aus Chlf.-Ä. — *p*-Phenylendiessigsäureäthylester, C₆H₄(CH₂·CO₂C₂H₅)₂. Durch Kochen des vorigen mit HCl-gesätt. A. u. Fällen mit W. Aus wss. A., F. 58°. — *p*-Diäthylbenzol, C₆H₄(CH₂·CH₂·OH)₂. Lsg. des vorigen in n-Butylalkohol in sd. toluol. Suspension von Na-Pulver einrühren, nach beendeter Rk. W.-Dampf durchblasen, mit HCl neutralisieren, verdampfen, mit w. Chlf. ausziehen. Krystalle aus Chlf.-Ä., F. 86°, bitter schmeckend. Ausbeute 50–60%. — *p*-Divinylbenzol. Durch Dest. des vorigen mit gleicher Menge wasserfreiem KOH im partiellen Vakuum (vgl. C. 1929. I. 1929). Kp.₁₆ 85–86°, Krystalle, F. 28–29°, charakterist. riechend, beständig entgegen den Angaben von LESPIEU u. DELUCHAT (C. 1930. I. 3181). Wird durch wenig HHal polymerisiert. Mit Br in Chlf. das Tetra-bromid, aus CH₃OH, F. 156° (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1109–10. 4/5. 1931.) LB.

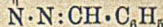
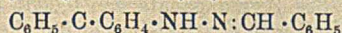
I. I. Postowsky und B. K. Uparow, *Zur Frage der Tautomerie des o-Nitrobenzaldehyds*. Die Best. des Parachors nach SUGDEN lieferte Werte, die eine Tautomerie



des o-Nitrobenzaldehyds nach nebenstehenden Formeln unwahrscheinlich erscheinen lassen. Gegenüber dem für I berechneten Wert 312 wurde im Durchschnitt 308 gefunden, für m-Nitrobenzaldehyd, bei

dem eine derartige Tautomerie überhaupt unmöglich ist, 310. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 719–22. 1929.)

R. Ciusa und G. Ottolino, *Über die basischen Eigenschaften der Hydrazone*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1922. III. 432.) Die grüne harzige Substanz, die sich bei der Hydrolyse der Arylhydrazone bildet, wird durch Erhitzen eines äquimol. Gemisches von Benzaldehydhydrazon u. Benzaldehyd oder von Benzaldehyd u. Phenylhydrazin mit ZnCl₂ isoliert. Aus dem Rk.-Gemisch wird durch Wasserdampfdest. der überschüssige Benzaldehyd u. durch Extraktion mit Bzl. 4,4'-Bis-[benzylidenhydrazino]-triphenylmethan entfernt. Die grüne Substanz, C₃₃H₂₆N₄ (I) wird in kristallin. Zustand



als Chlorzinksatz, $C_{33}H_{26}N_4HCl, ZnCl_2 \cdot 2 H_2O$, erhalten. (Gazz. chim. Ital. 61. 189—90. März 1931. Bari, Univ.) FIEDLER.

James Chapman und Forsyth James Wilson, *Die Einwirkung von Aminen auf 2-substituierte Semicarbazone*. (Vgl. HOPPER u. WILSON, C. 1928. II. 2244.) Die Einw. von primären Aminen auf 2-substituierte Semicarbazone verläuft nicht glatt unter Bldg. der erwarteten 2,4-disubstituierten Semicarbazone. Die Substitution der Semicarbazone in 2-Stellung verursacht eine starke Änderung des chem. Verh. Ihre Umsetzung mit Aminen hängt von ihrer Zers.-Temp. ab; ist diese niedriger als die Rk.-Temp., so zerfällt das 2-substituierte Semicarbazon in das entsprechende Hydrazon u. Cyansäure $CRR': N \cdot NR'' \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CRR': N \cdot NHR'' + HNCO$, welche nun mit dem Amin unter Bldg. von disubstituiertem Harnstoff u. Ammoniak reagiert. $HNCO + 2RNH_2 \rightarrow (RNH)_2CO + NH_3$. Ist das 2-substituierte Semicarbazon thermostabil, so entsteht beim Umsatz mit Aminen das 2,4-disubstituierte Semicarbazon, $CRR': N \cdot NR'' \cdot CO \cdot NH_2 + R''NH_2 \rightarrow NH_3 + CRR': N \cdot NR'' \cdot CO \cdot NHR'''$, das aber evtl. mit weiterem Amin unter Bldg. von disubstituiertem Harnstoff reagieren kann. Es wurden umgesetzt Aceton-2-phenylsemicarbazon mit Benzylamin, Anilin, p-Toluidin, β -Phenyläthylamin u. n-Heptylamin, Acetophenon-2-phenylsemicarbazon mit Anilin, Benzaldehyd-2-benzylsemicarbazon mit Anilin, p-Toluidin u. Benzylamin, Benzaldehyd-2-methylsemicarbazon mit Anilin, Benzylamin u. als Beispiel für die größere Rk.-Fähigkeit von 2,4-disubstituierten Semicarbazonen mit Aminen Benzaldehyd-4-phenyl-2-methylsemicarbazon mit Anilin u. Benzaldehyd-4-benzyl-2-methylsemicarbazon mit Benzylamin.

Versuche. Benzaldehyd-4-p-tolyl-2-benzylsemicarbazon $C_{22}H_{21}ON_3$ aus Benzaldehyd-2-benzylsemicarbazon u. p-Toluidin bei 165—170° in 2 Stdn. Prismen aus A. F. 172°. — Benzaldehyd-2,4-dibenzylsemicarbazon $C_{22}H_{21}ON_3$ aus Benzaldehyd-2-benzylsemicarbazon u. Benzylamin bei 175° in 1 1/4 Stde. Prismen aus A. F. 124°. — Benzaldehyd-4-benzyl-2-methylsemicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3$ aus Benzaldehyd-2-methylsemicarbazon u. Benzylamin bei 170° in 1 Stde. Krystalle aus A. F. 106°. — Therm. Zers. von Aceton-2-phenylsemicarbazon. Es wurde 1 Stde. auf 140—145° erhitzt. Bei der Vakuumdest. ging Acetonphenylhydrazon über, der Rückstand ergab ein farbloses Prod., F. über 350°, mit Kupfersulfat u. Ammoniak als Cyanursäure erkannt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 507—14. März. Glasgow, The Royal Techn. Coll.) STOLPP.

B. W. Tronow und A. A. Grigorjewa, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von Säuren der Benzolreihe mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung*. (Vgl. C. 1930. I. 30.) Die Säuren wurden in 0,1-n. u. bei schwer oxydablen Säuren auch in n-Lsg. bei Ggw. von Natronlauge mit $KMnO_4$ bei 18—20° oxydiert u. die Rk. titrimetr. verfolgt. Zur Unters. gelangten 35 Säuren verschiedener Konst. wie Halogen-, Nitro-, Methyl-, Oxy-, Amino- u. Carboxy-substituierte Benzoesäuren, ferner Naphthoesäuren, Phenylessig- u. Propionsäure, Zimtsäure u. ihre Nitroderiv., Mandelsäure, Brenzschleimsäure u. Sulfosäuren des Benzols, Naphthalins u. Naphthylamins. Mit Ausnahme der o-Chlorbenzoesäure in n. Lsg. beschleunigen sämtliche Substituenten die Oxydation der Benzoesäure. Cl, Br, NO_2 , $COOH$, OCH_3 beschleunigen zwischen 2 u. 100-mal, OH u. NH_2 einige hunderttausendmal. Benzolsulfosäure wird einige zehntausendmal schneller oxydiert als Benzoesäure. Gesätt. Seitenketten werden erheblich leichter als der Benzolkern oxydiert, die Lage des Carboxyls im Kern oder in der Seitenkette übt keinen nennenswerten Einfluß aus. Der Furanring wird erheblich leichter als der Benzolkern oxydiert, jedoch schwerer als die ungesätt. Seitenkette. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 653—65. 1929.) TAUBE.

B. W. Tronow und A. A. Lukanin, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit von organischen Verbindungen mit Permanganat*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1928. I. 2924.) Die zur Unters. gelangenden Neutralsalze von Mineralsäuren beschleunigen sämtliche die Rk. von $KMnO_4$ mit Äthylalkohol bei Ggw. von KOH, wobei die Beschleunigung der Konz. nahezu proportional ist. Die Natur des Kations (K oder Na) ist ohne Bedeutung, die Natur der Anionen der einbas. Säuren desgleichen, hingegen beschleunigen die Salze der Schwefelsäure bedeutend weniger, Na_2CO_3 wirkt sogar schwach hemmend. Änderungen der Konz. des Permanganats von 0,0001 bis 0,0004 Mol. zum Liter zeigen nahezu keinen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Der Temp.-Koeffizient der Rk. (von 16,8—26,8°) ausgerechnet für gleiche Prozente des verbrauchten akt. Sauerstoffes wächst bei Zugabe von KCl u. noch mehr von K_2SO_4 . Vff. folgern aus ihren Vers., daß das neutrale Permanganatmol. ein stärkeres Oxydationsmittel ist als das negative Ion. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 727—34. 1929.) TAUBE.

S. S. Nametkin und L. S. Kitschkina, *Fall einer Detonation von Benzoylperoxyd*. Während aus einem Gefäß mit ca. 100 g Benzoylperoxyd kleine Proben in einem ca. 1 m entfernten Brenner auf Halogen nach BEILSTEIN geprüft wurden (leichtes Aufzischen) detonierte plötzlich die Gesamtmenge des Präparates unter gänzlicher Zerstörung des Gefäßes. Verss., die Detonation künstlich herbeizuführen, mißlingen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 2193—94. 1930.) TAUBE.

N. I. Putochin, *Die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Äthylester der Phthalimid-N-carbonsäure*. Der aus Phthalimidkalium mit Chlorameisensäureester leicht zugängliche *Phthalimid-N-carbonester* liefert mit Hydroxylamin *Phthalylhydroxylamin*, welches durch seine Rk. mit Eisensalzen u. durch Vergleich der Äthyl- u. Acetylverb., sowie durch den Abbau zur Anthranilsäure identifiziert werden konnte.

Versuche. Aus 30 g Phthalimidkalium mit 65 com Bzl. u. 26 g Chlorameisensäureester 3—4 Stdn. zum Sieden 27 g *Phthalimid-N-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_9O_4N$, aus A. oder Aceton, F. 86°. Hieraus mit Hydroxylamin *Phthalylhydroxylamin*, $C_8H_5O_3N$, aus verd. Aceton F. 230°. *K-Salz*; aus dem Silbersalz mit C_2H_5J *Äthylphthalylhydroxylamin*, $C_{10}H_9O_3N$, aus A., F. 103°. *Acetylderiv.*, $C_{10}H_7O_4N$, aus Bzl., F. 181°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 2203—08. 1930.) TAUBE.

Gustav Heller, *Einwirkung von Brom auf Acetaminooxybenzoesäuren und Acetaminophenole*. (Nach Verss. von **Fritz Soldner**.) (Vgl. C. 1931. I. 2464.) Die Substitution der Aminophenole durch die Carboxylgruppe festigt das Molekül. Mit Brom tritt keine Aufspaltung des Bzl.-Ring ein. Auf 2- bzw. 4-Acetaminophenol wirkt Brom ebenfalls nur substituierend ein.

Versuche. *Brom-5-acetamino-2-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4NBr$, aus 5-Acetamino-2-oxybenzoesäure u. Brom in Eg. Krystalle aus W., ab 240° Dunkelfärbung; F. 247°, in alkoh. Lsg. blaue Färbung mit Eisenchlorid. Bei längerem Bromieren mit mehr als 3 Moll. Brom Bldg. von wenig Bromanil. *Nitro-5-acetamino-2-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_6N_2$, aus 5-Acetamino-2-oxybenzoesäure u. 25% HNO_3 in Eg. Nadeln aus A., bei 270° dunkel, bei 300° schwarz, mit Eisenchlorid violette Färbung. — *3-Acetamino-4-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4N$, durch Red. von 3-Nitro-4-oxybenzoesäure mit Zinn u. HCl u. Acetylieren mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A., F. 251—252° unter Zers., gibt mit 2 Moll. Brom in Eg. *Brom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4NBr$, Krystalle aus Eg., F. 254° unter Zers., mit Eisenchlorid in A. braune Färbung. Beim Bromieren mit 5 Moll. Brom Bldg. von *Dibrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure*, $C_9H_7O_4NBr_2$, F. 219°, u. *Tribrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure*, $C_9H_6O_4NBr_3$, schwach gelbe Nadeln aus 50% Eg., F. 230° unter Zers. *Tribrom-2-bromaminophenol* (?), $C_8H_5ONBr_4$, entsteht, wenn nach dem Bromieren einige Stdn. erhitzt wird, gelbbraune Nadeln aus 50% Eg., F. über 305°, gibt violette Eisenchloridrk. — *2,5,6-Trinitro-3-acetamino-4-oxybenzoesäure*, $C_9H_6O_{10}N_4$, aus 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure u. HNO_3 ($d = 1,52$) in Eg., gelbe Nadeln aus h. W., F. 204°. Lsg. in A. gibt dunkelrote Eisenchloridrk. Beim Bromieren mit 5 Moll. Brom in Eg. Bldg. von *Pentabromacetanilid*, $C_8H_4ONBr_5$, farblose Nadeln aus Eg., F. 222°, gibt mit HBr Pentabromanilin. — *4-Acetamino-3-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4N$, aus p-Nitro-m-oxybenzoesäure durch Red. u. Acetylieren. Nadeln aus A., F. 250—251°. *Brom-4-acetamino-3-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4NBr$; beim Bromieren mit 2 Moll. Brom. Nadeln aus W., F. 255° unter Zers., blaue Eisenchloridrk. Mit 5 Moll. Brom entsteht Tribrom-2-bromaminophenol. — *3-Acetamino-2-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4N$, aus 3-Nitrosalicylsäure durch Red. u. Acetylieren. Nadeln aus Eg., F. 230° unter Zers., tiefblaue Eisenchloridrk. Beim Bromieren mit 2 Moll. Brom *Brom-3-acetamino-2-oxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4NBr$, F. 255°, indigoblaue Eisenchloridrk., mit 5 Moll. Brom *Tribrom-3-acetamino-2-oxybenzoesäure*, $C_9H_6O_4NBr_3$, F. 259°. — *Brom-6-acetamino-3-oxybenzoesäure*, $C_9H_7O_4NBr$, aus der Säure u. 2 Moll. Brom. Nadeln aus W., F. 267°. Mit 5 Moll. Brom entsteht Tribrom-2-bromaminophenol. — *5-Acetamino-2,4-dioxybenzoesäure*, $C_9H_8O_6N$, durch Red. der Nitroverb. u. Acetylieren, bräunliche Nadeln aus h. W., F. 220° unter Zers., dunkelblaue Eisenchloridrk. Mit 2 Moll. Brom in Eg. Bldg. von *Brom-5-acetamino-2,4-dioxybenzoesäure*, $C_9H_8O_6NBr$, farblose Nadeln aus W. bei 260° Zers., tiefblaue Eisenchloridrk. — *Tetrabromacetantranilsäure*, $C_9H_7O_3NBr_4$, aus der Säure u. 5 Moll. Brom in Eg. Nach fraktionierter Krystallisation aus 50% Eg. Krystalle vom F. 228°. Durch weiteres Erwärmen mit Brom entsteht Pentabromacetanilid. — *2,6-Dibrom-4-acetaminophenol*, $C_8H_7O_2NBr_2$, aus p-Acetaminophenol u. 5 Moll. Brom-Eg. Nadeln aus W., F. 188°. Durch weiteres Kochen des Filtrats entstehen Bromanil u. Tetrabromhydrochinon. Mit 10 Moll. Brom-Eg. entsteht *Tetrabrom-4-acetaminophenol*, $C_8H_5O_2NBr_4$, Krystalle aus Eg., F. 246—247°.

neben Tetrabromhydrochinon. Die Acetylverb. gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 *Tetrabrom-4-aminophenol*, $C_6H_3ONBr_4$, Nadeln aus Eg., F. 215° unter Zers. — *Tribrom-2-acetaminophenol*, $C_8H_9O_2NBr_3$, aus 2-Acetaminophenol durch langsames Bromieren mit 5 Moll. Brom in Eg. Nadeln aus Eg., F. 163° unter Zers. Wird kochend bromiert, entsteht *Tetrabromacetbromaminobenzol*, $C_8H_4ONBr_5$, Nadeln aus Eg., F. 185° unter Zers. Beim Kochen mit 5 Moll. Brom entsteht hieraus *Pentabromacetbromaminobenzol*, $C_8H_3ONBr_6$, in geringer Ausbeute. Nadeln aus Eg., F. 207—208°. (Journ. prakt. Chem. 129. 257—67. März 1931. Leipzig, Univ.) STOLPP.

L. Bert und **R. Annequin**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die ω -Chlorallylderivate der Benzolreihe*. Die nach dem Verf. von BERT (C. 1925. II. 1271) leicht zugänglichen ω -Chlorallylderiv. vom Typus $Ar \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$ addieren zwar leicht 2 Br, nicht aber elementares Cl. Die Anlagerung von 2 Cl gelingt jedoch sehr glatt mittels PCl_5 , welches dabei in PCl_3 übergeht. Man erhitzt die ω -Chlorallylverb. mit 1 Mol. PCl_5 unter Rückfluß, dest. nach beendeter Rk. das PCl_5 ab, schüttelt den Rückstand mit W., nimmt in Ä. auf usw. — $[\beta, \gamma, \gamma$ -Trichlorpropyl]-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, farbloses Öl, Kp.₁₃ 135—136° (korr.); D.₄⁰ 1,316; D.₂₃²³ 1,293; n_D²³ = 1,553; M_D = 55,29 (ber. 54,76). — *m*- $[\beta, \gamma, \gamma$ -Trichlorpropyl]-toluol, $C_{10}H_{11}Cl_3$, Kp.₁₉ 158—160° (korr.); D.₄⁰ 1,279; D.₁₉¹⁹ 1,263; n_D¹⁹ = 1,552; M_D = 60,09 (ber. 59,38). — *4*- $[\beta, \gamma, \gamma$ -Trichlorpropyl]-*m*-xytol, $C_{11}H_{13}Cl_3$, Kp.₁₇ 167—168° (korr.); D.₄⁰ 1,263; D.₁₅¹⁵ 1,249; n_D¹⁵ = 1,555; M_D = 64,63 (ber. 64,00). (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1107—08. 4/5. 1931.) LINDENBAUM.

L. Bert und **R. Annequin**, *Über ein neues Verfahren zur Synthese des Zimtaldehyds und seiner im Kern substituierten Homologen*. (Vgl. BERT u. DORIER, C. 1930. II. 2376.) Dasselbe besteht darin, daß man ω -Chlorallylbenzoldibromid (C. 1925. II. 1271) oder -dichlorid (vorst. Ref.) allmählich in überschüssige h. CH_3ONa - oder C_2H_5ONa -Lsg. (1 Teil Na in 10 Teilen CH_3OH oder A.) einträgt. Lebhaftes Rk. unter Kochen u. Abscheidung von NaCl, welches heftiges Stoßen verursacht. Man kocht noch einige Stunden, entfernt das Lösungsm. mit W.-Dampf, nimmt in Ä. auf usw. Die Rk. verläuft wie folgt:

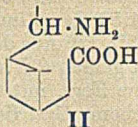
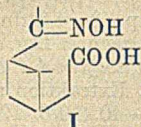
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot CHClX + 3RONa = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OR)_2 + 2NaX + NaCl + ROH.$$

In Wirklichkeit ist sie weniger einfach, denn bei der Dest. geht jedem Acetal wenig eines noch unbekanntes Prod. voraus. Das erhaltene *Zimtaldehyddimethylacetal* oder -*diäthylacetal* wird durch sd. verd. HCl zu *Zimtaldehyd* hydrolysiert. Das Verf. ist auf die Kernhomologen des ω -Chlorallylbenzols übertragbar. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1315—17. 26/5. 1931.) LINDENBAUM.

S. I. Ssergijewskaja, *1-Methyl-2-phenylcyclohexanol und seine Umwandlungen*. Die Grignardierung des 1,2-Methylcyclohexanons liefert entgegen den Angaben von MURAT (Ann. Chim. [8] 16. 115) keinen ungesätt. KW-stoff, sondern das zu erwartende *1-Methyl-2-phenylcyclohexanol*, welches erst beim Erwärmen mit 50% H_2SO_4 in *Methyl-phenylcyclohexen* übergeht. Die doppelte Bindung addiert leicht Sauerstoff nach PRILESCHAJEW, das so erhaltliche *Oxyd* läßt sich mit angesäuertem W. im Rohr zum *Glykol* verseifen. Durch Dehydratation konnten zwei Ketone hergestellt werden, jedoch in so geringer Menge, daß eine Konstitutionsaufklärung unterbleiben mußte.

Versuche. Aus 1-Methylcyclohexanon u. Brombenzol wie üblich nach GRIGNARD *1-Methyl-2-phenylcyclohexanol*, $C_{13}H_{18}O$, Kp.₈ 131—132°, D.₂₀²⁰ 1,0283, n₂₀ = 1,5394. Hieraus durch Erwärmen mit 50% H_2SO_4 *1-Methyl-2-phenylcyclohexen*, $C_{13}H_{16}$, Kp.₁₂ 115—118°, D.₂₀²⁰ 0,9699, n₂₀ = 1,5519. Vers., die Lage der Doppelbindung nach WALLACH über das Nitrosylchlorid zu bestimmen, schlugen fehl. Aus dem Hexen mit Benzopersäure in Ä. *1-Methyl-2-phenylcyclohexenoxyd*, $C_{13}H_{16}O$, Kp.₁₉ 136 bis 138°, D.₂₀²⁰ 1,0266, n₂₀ = 1,5302 u. durch Verseifung mit angesäuertem W. 6 Stdn. bei 110° *1-Methyl-2-phenylcyclohexandiol*, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp._{2,02} 139—140°; die Pinakolinumlagerung des Glykols wurde mit 20% H_2SO_4 ausgeführt. Die Aufarbeitung gab ein Semicarbazon, F. 226—227°, Keton Kp.₁₆ 137—140° u. ein Semicarbazon F. 172 bis 175°, Keton F. 51,5°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2187—92. 1930.) TAUBE.

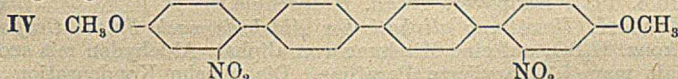
G. Gallas und **José Ma. Montañés**, *Derivate des Pinens*. Bei der Einw. von Cl_2 u. Br_2 auf Pinen isolierten Vff. *Pinendichlorid* u. -*dibromid*. Das Dichlorid wurde schon früher dargestellt, doch liefert das Verf. der Vff. bedeutend bessere Ausbeuten. Die Darst. eines Dijodids gelang nicht. — Bei der Darst. von Pinenhydrochlorid aus Pinen u. HCl erzielt man besonders gute Ausbeuten, wenn man bei ca. 40° u. im hellen Sonnen-



Ketopinsäure. — Verss., Pinen durch Leiten seines Dampfes über Kieselgrob oder akt. Kohle katalyt. zu Camphen umzulagern, verliefen negativ. — Durch Red. von Pinonsäureoxim (I) mit N_2 u. Amylalkohol wurde das Amin II erhalten. — Bei der Einw. von O_2 auf die Mg-Verb. des Pinenchlorhydrats erhielten Vff. 30% der Theorie an Borneol. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1163—1213. Nov. 1930. Granada, Univ., Facultad de Ciencias, Organ.-chem. Lab.)

WILLSTAEDT.

Günther Schiemann und Wilhelm Roselius, *Über aromatische Fluorverbindungen. VII. 4,4'-Difluor-2-nitrodiphenyl und einige Umsetzungen mit Fluorverbindungen des Diphenyls.* (V. vgl. C. 1930. I. 514.) Das von SCHIEMANN u. BOLSTAD (C. 1928. II. 554) durch Nitrierung von 4,4'-Difluordiphenyl (I) erhaltene, angebliche 4,4'-Difluor-3-nitrodiphenyl wurde von LE FÈVRE u. TURNER (C. 1930. II. 729) durch die Synthese aus 2-Nitrobenzidin als 4,4'-Difluor-2-nitrodiphenyl (II) erkannt. Daher sind die in früheren Mitteilungen noch beschriebenen Verb. als 4,4'-Difluor-2-aminodiphenyl, 2,4,4'-Trifluordiphenyl, 2,4,4'-Trifluor-5-nitrodiphenyl (III), 2,4,4'-Trifluor-5-aminodiphenyl u. 2,4,4',5-Tetrafluordiphenyl anzusprechen. Bei Umsetzung von II, dessen F, wie bei den meisten arom. F-Verbb., ziemlich fest gebunden ist, mit methylalkoh. KOH ergibt sich vermutlich 4'-Fluor-4-methoxy-2-nitrodiphenyl, mit überschüssigem Kali oder 2 Moll. CH_3ONa 4',4''-Dimethoxydinitrobenzerythren (wahrscheinlich IV). Die entsprechende Äthoxyverb. war nicht faßbar. Beim Verkothen von III mit methylalkoh. KOH wurde vermutlich 2,2',4,4'-Tetramethoxy-5,5'-dinitrodiphenyl erhalten. Die Reaktivität eines F-Atoms in II konnte auch durch Darst. des 4'-Fluor-2-nitro-4-piperidinodiphenyls erwiesen werden. Die relativ leichte Austauschbarkeit von F in o- oder p-Stellung zu NO_2 kann zu Konst.-Bestst. dienen. Bei energ. Nitrierung von I u. II ergab sich das gleiche Isomerenmischg. der Difluordinitrodiphenyl (V). Red. von V führte vermutlich zum 4,4'-Difluor-2,3'-diaminodiphenyl. Zwecks Klärung des orientierenden Einflusses von F, CH_3 u. C_6H_5 wurde das 4,4'-Difluor-3,3'-ditolyl (VI) nitriert. Hierbei entstand 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl, das auch aus 6-Nitro-o-tolidin über das 6-Nitro-3,3'-ditolyl-4,4'-bisdiazoniumborfluorid erhältlich war. Danach verstärkt sich bei Nitrierung von VI die orientierende Wrkg. von C_6H_5 u. CH_3 bei geringem Einfluß von F.



Versuche. 4,4'-Difluor-2-nitrodiphenyl (II). Aus diazotiert. 2-Nitrobenzidin über das mit HBF_4 erhältliche 2-Nitrodiphenyl-4,4'-bisdiazoniumborfluorid, F. 128°, durch trockene Zers. mit Sand u. W.-Dampf-Dest. F. aus PAe. oder A. 94—94,5°, Ausbeute 10%. — 4'-Fluor-4-methoxy-2-nitrodiphenyl, $C_{15}H_{10}O_3NF$. Kochen von II in CH_3OH mit 2 Moll. methylalkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus CH_3OH oder CCl_4 bzw. nach W.-Dampf-Dest., F. 84°. — 4',4''-Dimethoxy-*x,x*-dinitrobenzerythren, $C_{26}H_{20}O_4N_2$ (wahrscheinlich IV). Kochen von II mit viel methylalkoh. KOH (10 Moll. KOH). F. aus Bzl., Chlf. u. Essigester 202—203°. — 2,2',4,4'-Tetramethoxy-5,5'-dinitrodiphenyl, $C_{16}H_{10}O_8N_2$. Kochen von III in CH_3OH mit methylalkoh. KOH (2 Moll. KOH), Eindampfen u. Ausziehen mit A.; F. aus Eg. 182—183°, Ausbeute 35%. — 4'-Fluor-2-nitro-4-piperidinodiphenyl, $C_{17}H_{17}O_2N_2F$. Aus II u. Piperidin im Rohr bei 165—172°, Fällung mit W. u. Krystallisation des Öles aus A., F. 74—74,5°. — 4,4'-Difluor-2-nitrodiphenyl, $C_{12}H_8O_2N_2F_2$. Aus I oder II in rauchender HNO_3 (1,52) auf dem W.-Bad, Fällung mit Eis u. Krystallisation aus A., Lg. u. CCl_4 . Sinterung bei 105—108°, F. 121 bis 123° u. 135°. — 4,4'-Difluor-2,3'-diaminodiphenyl, $C_{12}H_{10}N_2F_2$. Aus vorst. Verb. in A. mit Sn u. HCl am W.-Bad u. Fällung aus der alkoh. Lsg. des nach Alkalisieren erhaltenen Rückstandes mit W. Weiße Nadeln aus A. u. Lg., F. 86,6°. — 4,4'-Difluor-3,3'-ditolyl, $C_{14}H_{12}F_2$ (VI). Aus dem in schwefelsaurer Lsg. aus diazotiert. o-Tolidin mit HBF_4 entstandenen 3,3'-Ditolyl-4,4'-bisdiazoniumborfluorid, gelbe Krystalle, F. 125—127°, durch trockene Zers. u. W.-Dampf-Dest. F. aus A. mit W. u. Eg. oder A.

59°, Kp.₂₁ 137—138°, Ausbeute bis 70%. — 4,4'-Difluor-6-nitro-3,3'-ditolyl, C₁₄H₁₁O₂NF₂. Darst. 1. aus VI in Eg. mit rauchender HNO₃ (1,52) bei Zimmertemp. (3—4 Stdn.), Gießen auf Eis u. Reinigung aus A. Ausbeute ca. 55%. 2. Aus dem in salzsaurer Lsg. aus diazotiert. 6-Nitro-*o*-tolidin u. HBF₄ entstehenden gelben 6-Nitro-3,3'-ditolylen-4,4'-bis-diazoniumborfluorid, F. 97,5—98,5°, durch trockene Zers. mit Sand u. Extraktion mit A.; gelbe Krystalle, F. 89—89,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1332—40. 10/6. 1931. Hannover, Techn. Hochschule.) HERZOG.

Günther Schiemann und Robert Pillarsky, Über aromatische Fluorverbindungen. VIII. *Einige Umsetzungen mit p-Fluorbrombenzol.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Wegen geringer Reaktivität des F im Bzl.-Kern (bestätigt durch negative Grignardierungsverss.) setzen Vff. das durch Bromierung von C₆H₅F erhaltliche *p*-Fluorbrombenzol (I) unter Austausch des Br um. Bei Einw. von Na auf Gemische von I u. Alkylbromiden bildet sich vorwiegend *p,p'*-Difluordiphenyl neben wenig *p*-Fluoraldehyden, wie *p*-Fluoräthylbenzol u. *p*-Fluorpropylbenzol. Die aus I u. Mg in Ä. entstehende Lsg. von *p*-Fluorphenylmagnesiumbromid setzt sich mit C₆H₅CHO zu *p*-Fluorbenzhydrol, mit Acetonitril zu *p*-Fluoracetophenon um.

Versuche. *p*-Fluorbrombenzol (I). 1.) Aus C₆H₅F mit Fe-Spänen u. tropfenweise zugesetztem Br. Nach Stehen über Nacht, Erwärmen auf dem W.-Bad, Dest. mit W.-Dampf, Waschen mit Soda u. Trocknen mit CaCl₂. Kp.₇₅₅ 151,6—151,9°, F. —8° bis —7,5°; Ausbeute ca. 80%. Gegen Ende der W.-Dampf-Dest. scheidet sich im Kühler etwas 1-Fluor-2,4(3,4?)-dibrombenzol, C₆H₃Br₂F, F. aus A. 69°, ab. 2. Aus diazotiert. *p*-Bromanilin (II) über das mit HBF₄ entstehende *p*-Bromphenyldiazoniumborfluorid, BrC₆H₄N₂F₄B, Zers. bei 133°, durch trockene Zers. Kp.₇₄₆ 150—152°, Ausbeute, bezogen auf II, 50%. — *p*-Fluor-*p'*-bromdiphenyl, C₁₂H₈BrF (unter Mitarbeit von W. Roselius). Aus *p*-Fluordiphenyl in CS₂ mit Fe u. Br. Nach längerem Stehen, Erwärmen auf dem W.-Bad u. Reinigung der nach Zusatz von NaOH erhaltenen Ausscheidung aus Ä. u. A. F. 98°, Ausbeute 46%. — Die Oxydation vorst. Verb. im Eg. mit CrO₃ u. V₂O₅ ergab *p*-Brombenzoesäure, F. 244—245°. — *p*-Fluoräthylbenzol, tropfenweiser Zusatz von I + C₂H₅Br zu trockenem Ä. + Na unter Kühlung u. Stehenlassen über Nacht. Kp.₇₅₅ 142—143°, Ausbeute 10%. Im Rückstand verbleibt *p,p'*-Difluordiphenyl, F. aus A. 88—89°. — *p*-Fluorpropylbenzol. Kp.₇₅₉ 164—165°, Ausbeute 5%, *p*-Fluorbenzhydrol. Aus der aus I erhaltlichen Grignardverb. u. C₆H₅CHO. Weiße Krystalle, Kp.₁₀₋₁₁ 167—168°, F. 48° aus Lg., Ausbeute 47%. — *p*-Fluoracetophenon, C₈H₇OF. Aus der Grignardlsg. von I durch tropfenweisen Zusatz von Acetonitril in Ä. auf sd. W.-Bad. Nach Aufarbeitung Kp.₁₀ 77—78°, F. —4,5°. Farblose Fl. von süßlichem, scharfem Geschmack. Aus dem Dest.-Rückstand wurde eine sauer reagierende Verb., F. 76° aus A., unbekannter Zus., isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1340—45. 10/6. 1931. Hannover, Techn. Hochschule.) HERZOG.

K. Bodendorf, Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts. Bei der Einw. von konz. H₂SO₄ auf eine Mischung von aliphat. Aldehyden mit aromat. KW-stoffen erhält man 1,1-diarylierte Paraffine. Die gleiche Kondensation mit AlCl₃, also nach FRIEDEL-CRAFTS, ist lediglich mit Formaldehyd u. Benzaldehyd, die beide gegen HCl stabil sind, ausgeführt worden. Wie Vf. zeigen konnte, gelingt unter etwas abgeänderten Bedingungen nach dem Schema: R·CHO → R·CH(OH)Cl → R·CH(OH)Ar → R·CHAr₂, auch die Kondensation säureempfindlicher aliphat. Aldehyde (*Acet.*, *Propion.*, *Butyr.* u. *Isobutyraldehyd*), so daß bei Anwendung eines 4—5-fachen Überschusses an aromat. KW-stoff bei 0° etwa 50%ige Ausbeuten an 1,1-diarylierten Paraffinen erhalten werden. Die Rk. führt offenbar zu einem Gleichgewicht zwischen den n. KW-stoffen u. den hochsd. Anteilen, da sich beide durch Kochen mit AlCl₃ in Bzl. ineinander überführen ließen. Die aliphat. Aldehyde lassen sich bei dieser Arbeitsweise also an Stelle der schwer zugänglichen Alkylidenhaloide verwenden.

Versuche. 1,1-Diphenyläthan. Kp.₁₅ 143°. Aus Bzl., Acetaldehyd u. AlCl₃ neben Äthylbenzol u. einem gelben Öl (Kp.₁₅ 160—230°), aus dem 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen isoliert werden konnte. — 1,1-Diphenylpropan. Kp.₁₈ 149 bis 151°. Neben *n*-Propylbenzol, einem hochsd. Prod. u. Harz. — 1,1-Diphenylbutan. Kp.₂₀ 161—163°. Neben *n*-Butylbenzol u. einem gelben Öl (Kp.₁₈ 175—240°). — *Asymm.* Dimethyldiphenyläthan. Kp.₁₇ 153—154°. Neben Isobutylbenzol u. einem Öl (Kp.₁₇ 170—240°). (Journ. prakt. Chem. [2] 129. 337—39. März 1931. Berlin, Pharmaz. Inst. d. Univ.) BERSIN.

K. Bodendorf, Darstellung von hochwirksamem Aluminiumchlorid. Vf. konnte durch Einw. von trockenem HCl auf mit etwas HgCl₂ + Jod aktiviertes Al unter Bzl.,

Toluol, Xylol ein für die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. sehr wirksames $AlCl_3$ darstellen. Da in PAe., Lg., CS_2 u. Nitrobenzol gar keine, in C_6H_5Cl eine gerade nachweisbare Umsetzung eintritt, wird auf Zusammenhänge zwischen dieser Rk. u. der Aktivierung der arom. KW-stoffe durch $AlCl_3$ bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. hingewiesen. (Journ. prakt. Chem. [2] 129. 340. März 1931. Berlin, Pharmaz. Inst. d. Univ.) BERSIN.

Sydney Thomas Bowden, *Polyphenyle*. I. Die symmetrischen Diphenyldiphenyle. Die linearen Polyphenyle sind gut untersucht (PUMMERER u. BITTNER, C. 1924. I. 769; GERNGROSZ u. DUNKEL, C. 1924. I. 1608. 2691); über Isomere der lin. KW-stoffe ist aber noch wenig bekannt. Von den KW-stoffen mit 3 Phenylresten sind außer Terphenyl auch 2- u. 3-Phenyldiphenyl beschrieben, das einzige bisher bekannte Isomere des lin. KW-stoffs III ist 1,3,5-Triphenylbenzol. Vf. stellt 4,4'-Diphenyldiphenyl (III) nach verschiedenen Verf. dar. Die neuen Isomeren I u. II wurden aus den entsprechenden Joddiphenylen gewonnen. Sie schm. niedriger u. sind leichter l. als III. — 2-Joddiphenyl, $C_{12}H_{10}J$, aus diazotiertem 2-Aminodiphenyl u. KJ. Kp._{3,6} 189—192°. — 2,2'-Diphenyldiphenyl, $C_{24}H_{18}$, aus 2-Joddiphenyl u. Cu-Pulver bei 255°; die Rk. ist exotherm, die Temp. steigt bis 310°. Krystalle aus A., F. 118—119°. L. in fl. SO_2 . —



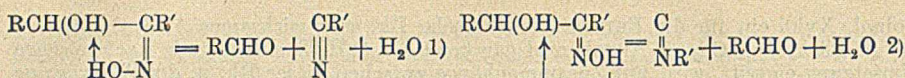
3-Aminodiphenyl, aus 3-Nitrodiphenyl u. $SnCl_2 + HCl$. Isolierung durch Dampfdest., F. 33°. Daraus 3-Joddiphenyl, Kp.₁₆ 188—189°. — 3,3'-Diphenyldiphenyl, $C_{24}H_{18}$ (II), aus 3-Joddiphenyl u. Cu-Pulver. Nadeln aus A., F. 86°. Etwas schwerer l. als I. — Bldg. von 4,4'-Diphenyldiphenyl (III): Aus 4-Bromdiphenyl u. Cu-Pulver bei 295—300°; es ist keine exotherme Rk. wahrnehmbar. Aus 4-Joddiphenyl u. Cu-Pulver; die Rk. beginnt bei 220° u. wird bei 270° exotherm. Aus $C_6H_5 \cdot C_6H_4$ Mg Br oder $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot MgJ$ u. $CuCl_2$ in sd. Ä. Beim Leiten von Diphenyl über glühenden Nichromdraht entstehen nur geringe Mengen III. Tafeln aus Nitrobenzol, F. 320°. Sublimiert bei 310—320° (50 mm). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1111—14. Mai. Cardiff u. Leiden, Univv.) OSTERTAG.

J. S. Salkind und A. Kruglow, *Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Acetylen glykole*. V. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetraphenylbutindiol. (Vgl. C. 1930. II. 3278.) Das Tetraphenylbutindiol liefert mit HJ zwar unter bestimmten Bedingungen das Jodoxyd, $C_{28}H_{20}OJ$, jedoch an Stelle der offenbar zu unbeständigen Dijodide entstehen eine Reihe von KW-stoffen, u. zwar 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2,3-butatrien, F. 235°, 1,10,10-Triphenylbenzofulven, F. 205—206° u. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien, F. 201—202°.

Versuche. Bei Anwendung von 15 ccm 10—12% wss. HJ auf 1 g des Glykols 2—2½ Stdn. auf dem Wasserbade entsteht das Jodoxyd (2,2,5,5-Tetraphenyl-3-jod-dihydrofuran), $C_{28}H_{20}OJ$, F. 139—140°, ll. in den üblichen Lösungsm. Bei der Einw. von HJ in Eisessig, 5—10 ccm auf 1 g Glykol 2—3 Stdn. bei 0° entsteht 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,2,3-butatrien, $C_{28}H_{20}$, gelbe Krystalle vom F. 235°, ll. in w. Toluol, Chlf. wl. in Bzl. u. A. Mit gesätt. wss. HJ, auf 1 g Glykol 5—10 ccm, entsteht bei Anwesenheit von Jod 1—2 Stdn. auf dem Wasserbad 1,10,10-Triphenylbenzofulven, $C_{28}H_{20}$ aus Essigester rotgelbe Krystalle vom F. 205—206°; durch katalyt. Hydrierung entsteht Phenyl-1-(diphenylmethyl)-3-dihydroindien, $C_{28}H_{24}$, F. 107° u. 135° (135° entspricht der stabilen Form). Schließlich aus 1 g Tetraphenylbutatrien (s. o.) mit 8 ccm HJ u. 1 g rotem P 3 Stdn. auf dem Wasserbade 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien, $C_{28}H_{22}$, F. 201—202°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 803—14. 1929.) TAUBE.

F. J. Wilson und I. V. Hopper, *Eine optische Spaltung des Benzoin*. Vgl. HOPPER u. WILSON, C. 1928. II. 2244. (Journ. Roy. Techn. College 2. 62—64. Jan. 1929. Glasgow.) OSTERTAG.

Johannes S. Buck und Walter S. Ide, *Gemischte Benzoin*. IV. Bestimmung der Struktur von gemischten Benzoinen mittels der Beckmannschen Umlagerung. (III. vgl. C. 1931. II. 50; vgl. auch TIFFENEAU u. LEVY, C. 1931. I. 2050.) Die Struktur der 7 in der III. Mitt. (I. c.) verwendeten Benzoinen wird mittels der BECKMANNschen Umlagerung zweiter Art ihrer Oxime aufgeklärt. Diese vollzieht sich mittels Benzol-sulfochlorid nach WERNER u. DETSCHEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 69) nach den Schemata 1) u. 2):

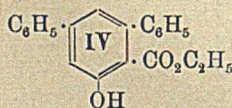
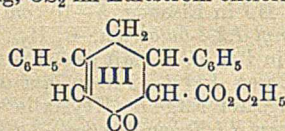
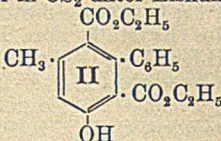
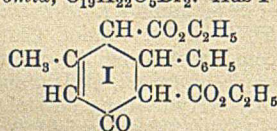


Der gebildete Aldehyd bestimmt die Konst. des Ausgangsbenzoin, während die Bldg. des Nitrils bzw. Isonitrils zwischen den beiden Oximen unterscheidet, da das syn-Phenyloxim das Isonitril u. das anti-Phenyloxim das Nitril gibt. Die Ergebnisse stützen die Ansicht von HÖRBYE (Diss., Dresden 1917), daß die CHOH-Gruppe der unsubstituierten Phenylgruppe (bzw. der o-Chlorphenylgruppe) benachbart ist. — Die Oxime wurden aus den Benzoinen mit NH_2OH nach 3 Verff. dargestellt. Alle erhaltenen Oxime gehörten zur α -(anti-Phenyl-)Form außer dem aus p-Dimethylaminobenzoin, das das β -Isomere war. Die BECKMANNSCHE Umlagerung wurde mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ in NaOH-Lsg. durchgeführt. — α -Form des Oxims des [2-Chlor- α -oxybenzyl]-[3',4'-dimethoxyphenyl]-ketons ([2-Chlorphenyl]-[3',4'-dimethoxybenzyl]-carbinols), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NCl}$, aus A., F. 149°, führte zu o-Chlorbenzaldehyd u. Veratronitril. — α -Form des Oxims des [2-Chlor- α -oxybenzyl]-[4'-methoxyphenyl]-ketons, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$, F. 144°, führte zu o-Chlorbenzaldehyd u. Anissäurenitril. — α -Form des Oxims des [2-Chlor- α -oxybenzyl]-[4'-dimethylaminophenyl]-ketons, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 156—158°, führte zu o-Chlorbenzaldehyd u. p-Dimethylaminobenzonitril. — α -Form des Oxims des [2-Chlor- α -oxybenzyl]-[3',4'-methylendioxyphenyl]-ketons, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$, F. 149°, führte zu o-Chlorbenzaldehyd u. Piperonylsäurenitril. — α -Form des Oxims des [2-Chlor- α -oxybenzyl]-ketons (Phenyl-[4'-methoxybenzyl]-carbinols), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, F. 140°, führte zu Benzaldehyd u. Anissäurenitril. — α -Form des Oxims des [α -Oxybenzyl]-[3,4-methylendioxyphenyl]-ketons, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, F. 158°, führte zu Benzaldehyd u. Piperonylsäurenitril. — β -Form des Oxims des [α -Oxybenzyl]-[4-dimethylaminophenyl]-ketons, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 140°, führte zu Benzaldehyd u. sehr starkem Isonitrilgeruch, ohne daß es gelang, p-Dimethylaminophenylisonitril zu isolieren. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1912—17. Mai 1931. Tuckahoe [N. Y.], Burroughs Wellcome u. Co.)

BEHRLE.

James Kenner und Herbert Shaw, Eine Synthese unsymmetrischer Diphenyl-derivate. Zur Darst. unsymm. Diphenylderiv. ist das ULLMANNSCHE Cu-Verf. nur beschränkt verwendbar. Vff. haben nun gefunden, daß sich die nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 303 [1898]. 223) erhältlichen Carbonsäureester des 5-Phenylcyclohexen-(2)-ons-(1) u. seiner Deriv. in unsymm. Diphenylderiv. überführen lassen: Z. B. liefert 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(2)-on-(1)-4,6-dicarbonsäureester (I) ein Dibromid, welches sehr leicht HBr abspaltet u. durch Chinolin glatt in II umgewandelt wird. Das Dibromid des 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-6-carbonsäureesters (III) gibt sogar schon in h. Eg. seinen gesamten HBr ab u. geht in IV über. Die entsprechende Säure wurde zu 3,5-Diphenylphenol decarboxyliert. — II wurde in den Methyläther u. dessen Säure übergeführt, u. von dieser konnten einige krystallisierte Alkaloidsalze erhalten werden. Keines derselben erbrachte irgendein Anzeichen dafür, daß die Säure in enantiomorphen Formen existieren könnte.

Versuche. 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(2)-on-(1)-4,6-dicarbonsäureäthylesterdibromid, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Br}_2$. Aus I u. Br in CS_2 unter Eiskühlung, CS_2 im Luftstrom entfernt,



mit A. verrieben. Prismen aus Aceton + A., F. 93—94°. Der Br-Geh. wurde 2%o zu niedrig gefunden. Mit FeCl_3 purpurrot. — 3-Oxy-5-methyldiphenyl-2,6-dicarbonsäureäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (II). Voriges mit Chinolin erhitzt. Bei ca. 90° schnelle Selbsterhitzung auf ca. 110°, bei 143° beginnende Zers. (Gasentw.). Mit verd. H_2SO_4 auf 90° erwärmt, ausgeäthert, Extrakt mit verd. NaOH ausgezogen, mit Säure gefällt. Prismen aus A., F. 94°. Mit FeCl_3 weinrot. — Methyläther, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Blättchen aus A. oder Lg., F. 98°. — Dessen Dicarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Mit sd. methylalkoh. NaOH (18 Stdn.). Blättchen aus 5%o A. enthaltendem W., F. 297° (Zers.). Saures Chininsalz, $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 186° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = -43^\circ$ in 0,15%ig. Chlf.-Lsg. Saures Kodeinsalz, $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$, Blättchen, F. 161—165°, $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -99,1^\circ$ in 0,6%ig. wss. Lsg. Das aus beiden Salzen regenerierte NH_4 -Salz war inakt. — Monoäthylester,

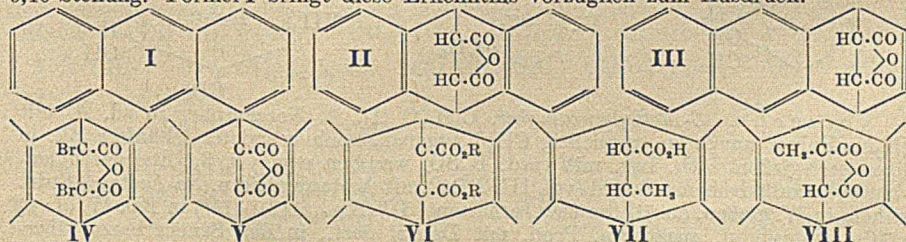
$C_{18}H_{18}O_5$. Wurde erhalten, als obige Verseifung nach 4 Stdn. unterbrochen wurde. Prismen aus Bzl. (Dicarbonsäure darin swl.), dann verd. Ameisensäure, F. 153°. — 4,6-Diphenylsalicylsäureäthylester, $C_{21}H_{18}O_3$ (IV). III in Eg. unter Eiskühlung vorsichtig mit Br in Eg. versetzt (starke HBr-Entw.), bis zur beendeten HBr-Entw. gekocht, in W. gegossen, Nd. in h. Lg. gel., freie Säure durch verd. Soda entfernt. Prismen, F. 89°. Mit $FeCl_3$ dunkel purpurrot. — Methyläther, $C_{22}H_{20}O_3$, Prismen aus Lg., F. 115°. — 4,6-Diphenylsalicylsäure, $C_{19}H_{14}O_3$. Aus dem Sodauszug, ferner aus IV wie oben. Nadeln aus A., F. 204° (Zers.). Mit $FeCl_3$ blau. — Methyläther, $C_{20}H_{16}O_3$. Aus vorvorigem. Platten aus A., F. 218°. — 3,5-Diphenylphenol, $C_{13}H_{14}O$. Durch Dest. der vorvorigen mit Kalk. Prismen aus Lg., F. 95°, unl. in Soda. Keine Färbung mit $FeCl_3$. Benzoylderiv., $C_{25}H_{18}O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 124°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 769—73. April. Manchester, Coll. of Technol.)

LINDENBAUM.

M. D. Marko, Methylallyl- α -naphthylcarbinol (2-Naphthylpentenol-4,2). Methylallyl- α -naphthylcarbinol, $C_{10}H_7C(OH)(CH_3)CH_2CH_2$, wurde dargestellt durch Einw. von Mg auf Methyl- α -naphthylketon u. Allylbromid in Ä. nach der Methode von SAJZEW-GRIGNARD; F. 104—105°; Krystalle mit Naphthalingeruch; unl. in W. Pikrat, F. 92—93°. Oxydation mit $KMnO_4$ ergab 2- α -Naphthylpentatriol-2,4,5, $C_{15}H_{18}O_5$, F. 92—93°; unl. in k., wl. in h. W. — Das über das Pikrat gereinigte α -Naphthylmethylketon hat den Kp.₁₂ 166—168°, D.₁₂ = 1,1383. (Bull. Inst. Recherches biol., Perm. [russ.: Iswestija biologitscheskogo nautschno-issledowatelskogo Instituta, Perm] 7. 337—42. 1931.)

SCHÖNFELD.

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. VIII. Diensynthesen des Anthracens. Anthracenformel. (Unter Mitarbeit von Siegfried Beckmann.) (VII. vgl. C. 1930. I. 2245.) Wenn Anthracen die ARMSTRONG-HINSBERG'sche Formel I besitzt, welche — abgesehen von dem linksseitigen Benzolsystem — noch 2 Paar konjugierter Doppelbindungen enthält, so muß es Maleinsäureanhydrid u. ungesätt. Systeme ähnlicher Art addieren. In der Tat verbindet sich Anthracen unter den üblichen Bedingungen glatt mit Crotonsäure, Malein-, Dibrommalein- u. Citraconsäureanhydrid, sowie mit Acetylendicarbonsäureestern zu stabilen Addukten, welche sich zu cis-Säuren aufspalten bzw. verseifen u. in trans-Säuren umlagern lassen. Für diese Addukte kommen a priori 2 Formeln in Betracht, z. B. für das des Maleinsäureanhydrids II oder III. Aber III ist schon wegen der völlig gesätt. Natur der Addukte sehr unwahrscheinlich, u. auch der oxydative Abbau spricht einwandfrei für II. Für diesen Abbau wurde ein Verf. gewählt, welches schon zur Konst.-Ermittlung anderer Addukte mit Erfolg benutzt worden ist (VII. Mitt.). Anthracen wurde mit Dibrommaleinsäureanhydrid zu IV verbunden u. dieses katalyt. zu V debromiert. V erhält man weit einfacher durch Anlagerung von Acetylendicarbonsäureestern an Anthracen zu VI, Verseifung zur Dicarbonsäure u. Anhydrierung dieser. Durch Oxydation von V mit $KMnO_4$ in k. Sodalsg., mit Ozon in Chlf. u. darauf H_2O_2 oder mit Ozon allein, also selbst unter den mildesten Bedingungen, entsteht reichlich Anthrachinon, was mit Formel III unvereinbar ist. — Mit Crotonsäure u. Citraconsäureanhydrid verbindet sich Anthracen zu VII u. VIII. Das tief gelbe 9,10-Dibromanthracen liefert mit Maleinsäureanhydrid ein rein weißes Addukt. — Aus den Verss. folgt, daß Anthracen ein typ. „Dien“ ist. Die Äthylenlücken sind so verteilt, daß ein reaktionsfähiges Paar konjugierter Doppelbindungen vorhanden ist; die Enden dieses Paares liegen in 9,10-Stellung. Formel I bringt diese Erkenntnis vorzüglich zum Ausdruck.

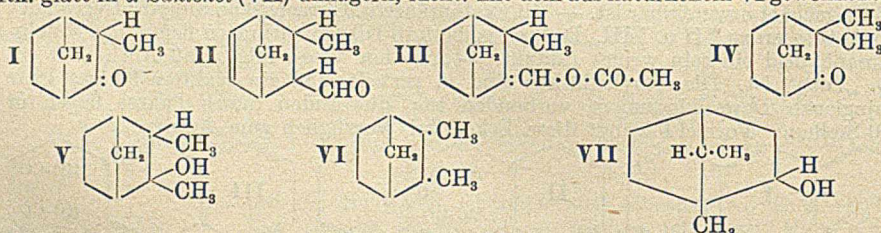


Versuche. Verb. $C_{18}H_{12}O_3$ (II). Komponenten 15—20 Min. erhitzen (Bad nicht über 260°), überschüssiges Maleinsäureanhydrid mit Ä. entfernen. Derbe Krystalle aus Malonester, F. 262—263° bei raschem Erhitzen, wl. Liefert mit CrO_3 in Eg. Anthrachinon. — Mit sd. verd. Alkali, dann verd. H_2SO_4 die zugehörige cis-Säure, Krystalle, F. 251—253° (Zers.). Deren Dimethylester, $C_{20}H_{18}O_4$, durch Sättigen der CH_3OH -

Suspension von II mit HCl u. Einengen. Krystalle aus A., F. 150—151°. — *trans-Säure*, $C_{18}H_{14}O_4$. Vorigen Ester mit sd. C_2H_5ONa -Lsg. verseifen, mit verd. H_2SO_4 fällen. Krystalle aus CH_3OH , F. 241—242° (Zers.). — *Dimethylester*, $C_{20}H_{18}O_4$. 1. Aus voriger mit $CH_3OH-HCl$. 2. Durch Kochen des cis-Esters in CH_3OH mit Spur Na. Aus CH_3OH , F. 106—107°. — *Verb.* $C_{18}H_{10}O_3Br_2$ (IV). Analog II bei 150—180°. Aus Chlf. oder Essigester, F. 246—247°. — *9,10-Endo-[acetylendicarbonsäureanhydrid]-anthracen*, $C_{18}H_{10}O_3$ (V). Durch Hydrieren von IV in Eg. mit Pt-Mohr u. Einengen im Vakuum, Prod. kurz mit Acetanhydrid kochen, um etwa gebildete Säure zu anhydrieren. Oktaedr. Krystalle aus Toluol, F. 244—246°. — *9,10-Endo-[acetylendicarbonsäuredimethylester]-anthracen*, $C_{20}H_{16}O_4$ (nach VI). Durch vorsichtiges Erwärmen von Anthracen mit dem Ester (lebhaft Rk.). Derbe Krystalle aus Acetonitril, dann CH_3OH , F. 160—161°. Daraus mit sd. wss.-methylalkoh. NaOH, dann HCl die *freie Säure*, erst gelatinös, dann kleine Prismen. Diese liefert mit sd. Acetanhydrid V, F. 247°. — *Verb.* $C_{18}H_{16}O_2$ (VII). Aus Anthracen u. Crotonsäure (Rohr, 150—200°, 6 Stdn.), Prod. in sd. verd. NaOH lösen, filtrieren, ausfallendes Na-Salz (Blättchen) in W. mit H_2SO_4 zerlegen. Aus Xylol, F. 191—193°. — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_3$ (VIII). Analog II. Derbe Krystalle aus Toluol oder Xylol, F. 182°. — *Verb.* $C_{18}H_{10}O_3Br_2$. Aus 9,10-Dibromanthracen u. Maleinsäureanhydrid bei 200 — höchstens 215° (10 bis 15 Min.). Prismen aus viel Toluol, F. 261—262°, aus Bzl. mit $1 C_6H_6$. (LIEBIGS Ann. 436. 191—202. 16/5. 1931.)

LINDENBAUM.

Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. IX. *Synthese des Camphenilons und des Santens*. (Unter Mitarbeit von **Ernst Petersen**.) (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vom *Norcampher* aus, über dessen bequeme Darst. auf dem Wege der „Diensynthese“ früher (III. Mitt., C. 1929. II. 564) berichtet worden ist, haben Vf. weitere grundlegende Synthesen in der Camphanreihe durchgeführt. Wird *Norcampher* nach dem Verf. von HALLER methyliert, so entsteht zunächst I, dessen Konst. durch Vergleichssynthese — ganz analog der des *Norcamphers* — bewiesen wurde, nämlich aus dem aus dem Addukt Crotonaldehyd-Cyclopentadien (II; vgl. III. Mitt.) über das Enolacetat III gewonnenen 3,6-Endomethylen-3-methylhexahydrobenzaldehyd. Die auf beiden Wegen dargestellten Ketone sind ident. Durch weitere Methylierung des *Norcamphers* entsteht IV, ident. mit *Camphenilon*, dessen Überführung in Camphen u. weiter in Campher wohlbekannte Rkk. sind. Mit dem Aufbau von IV durch „Diensynthese“ sind also auch die Totalsynthesen des Camphens u. Camphers gegeben. — I liefert mit CH_3MgJ glatt den tert. Alkohol V. Dieser sollte sein, ist es jedoch nicht u. wird daher *γ-Santenol* genannt. Zweifellos handelt es sich um cis-trans-Isomere. Denn erstens ergibt die Dehydratisierung von V ein KW-stoffgemisch, in dem sich leicht *Santen* (VI) nachweisen läßt. Damit ist zugleich die Totalsynthese von VI gegeben. Und zweitens läßt sich V mittels der BERTRAM-WALBAUMSchen Rk. glatt in *α-Santenol* (VII) umlagern, ident. mit dem aus natürlichem VI gewonnenen.

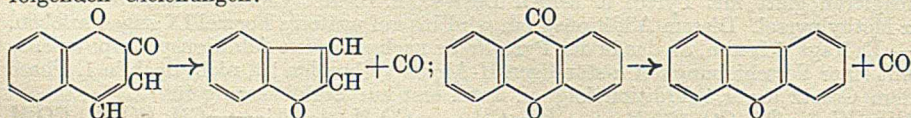


Versuche. *6-Methylnorcampher*, $C_8H_{12}O$ (I). 1. *Norcampher* in sd. Ä. mit NH_2Na -Pulver umsetzen, vorsichtig CH_3J zugeben, nach beendeter lebhafter Rk. in Eiswasser gießen, äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4 waschen usw. 2. 3,6-Endomethylen-2-methylhexahydrobenzaldehyd (vgl. III. Mitt.) mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 3 Stdn. kochen, in W. gießen, ausäthern usw., erhaltenes III (Kp.₁₈ 112—115°) in Bzl.-W. (1:1) kräftig ozonisieren, ausäthern, Prod. mit Dampf dest., in das Semicarbazon überführen, dieses mit Oxalsäure u. W.-Dampf zerlegen. Farblose, leicht bewegliche, campherartig riechende Fl., Kp.₁₅ 68—70°. *Semicarbazon*, derbe Krystalle aus Lg., F. 185°. — *6,6-Dimethylnorcampher* oder *Camphenilon* (IV). Aus rohem I mit NH_2Na u. CH_3J wie oben. Kp.₁₄ 75°. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, aus Acetonitril, F. 224°. — *γ-Santenol*, $C_9H_{16}O$ (V). Äth. Lsg. von I in eisgekühltes CH_3MgJ tropfen, 3 Stdn.

CO₂-Entw. auf ca. 60° erwärmen u. stehen lassen. Blättchen aus verd. CH₃OH (mehrfach), Sintern 152°, F. 158°. Reduziert h. FEHLINGSche Lsg. u. gibt Fichtenspanrk. Mit CH₃OH-HCl der *Dimethylester*, Krystalle aus CH₃OH, F. 98—99°. *Bisphenylhydrazon*, aus A., F. 112°. — *Säure* C₁₀H₁₁O₆N. Durch vorsichtiges Erwärmen von II mit verd. HNO₃ (heftige Rk.). Krystalle aus W., F. 166—167°. Aus der Mutterlauge nach Eindunsten im Vakuum Bernsteinsäure. — *Sebacinsäure*, C₁₀H₁₈O₄. Durch Red. von II nach CLEMMENSEN. Krystalle aus W., F. 132°. — *Pyrrrol-2,5-dipropionsäure*, C₁₀H₁₃O₄N (VII). Bei der 1. Krystallisation von II in dicken, dunklen Krystallen, die abgesiebt werden. Aus W. dunkelbordeauxrot, F. 163—164° nach Sintern. — *α-Methylpyrrrol-α'-bernsteinsäure*, C₉H₁₁O₄N (III). Wss. Maleinsäurelsg. mit α-Methylpyrrrol versetzen, stehen lassen, Temp.-Steigerung vermeiden. Krystalle aus Acetonitril, F. 134°. Lsg. in Soda entfärbt KMnO₄ sofort. Mit CH₂N₂ der *Dimethylester*, C₁₁H₁₅O₄N, Nadeln aus Lg., F. 71°. — *α-Methylpyrrrol-α'-propionsäure* (IV). III mit W. 5 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, im Vakuum eindunsten, Sirup mit wenig Ä. anreiben, kristalline M. mit W. digerieren, in Ä. aufnehmen usw. Nadeln, F. 112—113°. Mit CH₂N₂ der *Methylester*, C₉H₁₃O₂N, Büschel aus PAe., F. 50—51°. Zur Synthese dieses Esters wurde V mit CH₂N₂ verestert u. der dickfl. Ester mit schwach saurer NH₄-Acetatlg. gekocht. — *N-Methylpyrrrol-2,5-dipropionsäure*, C₁₁H₁₅O₄N. Wss. Maleinsäurelsg. mit N-Methylpyrrrol 1—2 Tage stehen lassen, Fumarsäure abfiltrieren, Lsg. mehrere Stunden erwärmen u. stehen lassen. Nadeln aus CH₃OH, F. 197—198°. Lsg. in Soda entfärbt KMnO₄ sofort. Mit CH₂N₂ der *Dimethylester*, Nadelbüschel aus PAe., F. 46—47°. Synthese desselben durch Erhitzen des Dimethylesters von II mit konz., schwach essigsaurer Methylaminacetatlg. bis zur Lsg. — Aus der Mutterlauge voriger Säure wurde durch Eindunsten im Vakuum etwas II soliert. — *2,4-Dimethylpyrrrol-5-bernsteinsäureanhydrid*, C₁₀H₁₁O₃N (nach VIII). Aus Maleinsäureanhydrid u. 2,4-Dimethylpyrrrol in Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 102—103°. — *2,4-Dimethylpyrrrol-5-[β-methylbernsteinsäureanhydrid]*, C₁₁H₁₃O₃N. Mit Citraconsäureanhydrid (aufkochen). Krystalle aus viel CH₃OH, ab 150° schwarz, F. 160°. — *Verb.* C₁₁H₁₃O₄N (IX). In Bzl. unter Kühlen, dann stehen lassen, im Vakuum verdampfen. Gelbliche Krystalle aus CH₃OH, F. 111°. (LIEBIGS Ann. 436. 211—25. 16/5. 1931. Kiel, Univ.) LINDENBAUM.

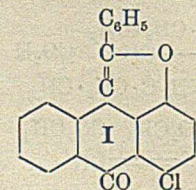
W. I. Minajew und B. P. Fedorow, *Untersuchungen im Gebiet einiger neuer Synthesen von 1,2-Dioxyanthrachinon*. II. *Mesodichloranthracen und seine β-Sulfonsäure als Produkte zur Darstellung von Alizarin*. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 113—30. 1930. — C. 1931. I. 1756.) SCHÖNFELD.

N. A. Orlow und W. W. Tischtschenko, *Die Festigkeit des Furankernes*. Die für das Problem der Entstehung der Kohle wichtige Frage der Beständigkeit des Furanringes bei hohen Temp. untersuchen Vff. in der Weise, daß sie *Cumarin* bzw. *Xanthon* durch verzinnte Eisenröhren bei 860° bzw. 880° durchleiten. Hierbei entsteht im ersten Falle in recht guter Ausbeute *Cumaron*, im zweiten *Diphenylenoxyd* nach folgenden Gleichungen:



Die Bldg. des Cumarons verläuft so glatt, daß das Verf. präparative Bedeutung besitzt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2243—48. 1930.) TAUBE.

W. I. Minajew und N. A. Wolkow, *Über einige neue Furananthronivate*. *4-Chlorphenylfurananthron* (I) wurde durch Kondensation von 6-Chlor-3-oxycenoesäure mit Benzoin (+ konz. H₂SO₄) dargestellt. F. unscharf 113—115°; swl.; l. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe u. gelber Fluorescenz. Ähnelt dem Benzoingelb. Bei der Kondensation von I mit *Anilin* entsteht ein braunes Prod., l. in A. u. Essigsäure, rot l. in konz. H₂SO₄. Kondensation der Verb. I mit β-Aminoanthrachinon führt zu β-Anthrachinonyl-4-aminophenylfurananthron, einem Küpenfarbstoff, der in Ggw. von Hydro-sulfat Baumwolle schwachbraun färbt. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosnesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 107—12. 1930. Iwanowo-Wosnessensk, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.



I. A. Trefiljew und Rasumow, *Die Geschwindigkeit des Ringschlusses bei 1,4-Diketonen*. (Vgl. K. 1925. II. 2209. 1926. II. 2431.) Diacetbernsteinsäureester liefert in starker HBr gel. mit Br in HBr bromiert zunächst ein hochrotes *Tetrabromid* u. bei weiterer Zugabe ein gelbes kristallin. *Hexabromid*. Die Zers. der Bromide mit W. oder durch Stehen an der Luft liefert den *Diester der Carboxytritisäure* vom Kp. 275 bis 278°. Vff. konnten zeigen, daß die Bromide Oxoniumverb. des Furanrings sind, da sich die Bromaddition auch rückwärts mittels gasförmigen Br ausführen ließ. In analoger Weise konnten in HJ mit J ein braunes *Dijodid* u. ein grünes *Tetrajodid* des Esters hergestellt werden. Vers., in ähnlicher Weise aus dem Methronsäureester u. dem Furfurol Additionsprod. zu erhalten, schlugen fehl. Die erstere Verb. wurde mit HJ lediglich zur freien Säure verseift, während Furfuröl ein kristallin., indifferentes, halogenfreies Prod. liefert, dessen Konst. noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Versuche. *Tetrabromid* des *Carboxytritisäureesters*, $C_{12}H_{16}O_5Br_4$, granatrote Krystalle; *Hexabromid*, $C_{12}H_{16}O_5Br_6$, gelbe Krystalle; *Dijodid*, $C_{12}H_{16}O_5J_2$, braune Krystalle; *Tetrajodid*, $C_{12}H_{16}O_5J_4$, grüne Krystalle. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 699–712. 1929.)

Hamilton McCombie, William George MacMillan und Harold Archibald Scarborough, *Einige Substitutionsprodukte von 2-Nitro- und 2-Acetamidodiphenyläthern und den entsprechenden Diphenylenoxyden*. Vff. untersuchten die Chlorierung, Jodierung u. Nitrierung von *2-Nitro-* u. *2-Acetamidodiphenyläthern* sowie die Überführung der substituierten Aminoverbb. in die entsprechenden *Diphenylenoxyde* durch Diazotieren u. Ringschluß unter N_2 -Entw.

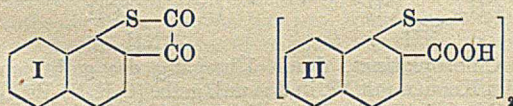
durch Verkochen mit 50%ig. H_2SO_4 . Die Diphenyläther werden z. T. durch Rk. zwischen Phenolkalium u. seinen Derivv. mit halogensubstituierten Nitrobenzolen dargestellt.

Versuche. *5-Nitro-2-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{12}O_4N_2$ aus *2-Acetamidodiphenyläther* in HNO_3 ($d = 1,42$) gelbe Rhomben aus Methylalkohol, F. 180°. Bei Einw. von äthylalkoh. HCl entsteht *5-Nitro-2-aminodiphenyläther* $C_{12}H_{10}O_3N_2$, gelbe Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 116°, geht durch Diazotieren u. Kochen mit 50% H_2SO_4 in *2-Nitrodiphenylenoxyd* über, F. 186°. — *5,4' (?) -Dinitro-2-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{10}O_6N_3$ aus *2-Acetamido-* oder *5-Nitro-2-acetamidodiphenyläther* u. HNO_3 (2 Teile $d = 1,42$ u. 1 Teil $d = 1,5$); gelbe Nadeln aus A. F. 190°, geht mit äthylalkoh. HCl in *5,4' -Dinitro-2-aminodiphenyläther* $C_{12}H_8O_5N_3$ über, gelbe Blättchen aus A. F. 192°. — *2-Chlor-2'-nitrodiphenyläther* $C_{12}H_9O_3NCl$ aus o-Chlorphenolkalium u. o-Chlornitrobenzol bei 170°; gelbe Rhomben aus Methylalkohol, F. 49°, bei Red. mit Zinnchlorür in äth. HCl *2-Chlor-2'-aminodiphenyläther* $C_{12}H_{10}ONCl$, Prismen aus Leichtbenzin, F. 45°, Kp.₂₀ 203°. *2-Chlor-2'-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{12}O_2NCl$ aus *2-Chlor-2'-aminodiphenyläther* u. Essigsäureanhydrid-Essigsäure (1:5), Nadeln aus Leichtbenzin, F. 104°, geht durch Behandeln mit HNO_3 (9 Teile $d = 1,42$ u. 1,5 Teile $d = 1,5$) in *2-Chlor-5'-nitro-2'-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl$ über, gelbe Nadeln aus Methylalkohol F. 142°. Durch Hydrolyse entsteht die Base *2-Chlor-5'-nitro-2'-aminodiphenyläther* $C_{12}H_9O_3N_2Cl$, gelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 125°. *2-Chlor-4' (?) , 5'-dinitro-2'-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{10}O_6N_3Cl$ aus *2-Chlor-2'-acetamido-* oder *2-Chlor-5'-nitro-2'-acetamidodiphenyläther* u. HNO_3 u. rauchender HNO_3 (1:1), orange Prismen aus A. F. 176°. Die Hydrolyse lieferte *2-Chlor-4' (?) , 5'-dinitro-2'-aminodiphenyläther* $C_{12}H_8O_5N_3Cl$, gelbe Nadeln aus A. F. 202°. — *4-Chlor-2-nitrodiphenyläther* $C_{12}H_8O_3NCl$ aus 2,5-Dichlornitrobenzol u. Phenolnatrium bei 170 bis 180°; schwach gelbes Öl, Kp.₂₀ 211°, gibt bei Red. mit Zinnchlorür in äth. HCl *4-Chlor-2-aminodiphenyläther* $C_{12}H_{10}ONCl$, gelbe Prismen aus Leichtbenzin, F. 44°, Kp.₂₀ 215°, das *Hydrochlorid* $C_{12}H_{10}ONCl \cdot HCl$ bildet Nadeln, F. 192°. *3-Chlordiphenylenoxyd* $C_{12}H_7OCl$ durch Diazotieren von *4-Chlor-2-aminodiphenyläther* u. Kochen mit 50% H_2SO_4 , Blättchen aus Leichtbenzin, F. 106°. — *4-Chlor-2'-nitrodiphenyläther* $C_{12}H_8O_3NCl$ aus *2-Nitrodiphenyläther* u. Chlor in essigsaurer Lsg. oder aus p-Chlorphenolkalium u. o-Chlornitrobenzol, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 46°, geht durch Red. in *4-Chlor-2'-aminodiphenyläther* $C_{12}H_{10}ONCl$ über, gelbes Öl, Kp.₂₀ 215°, das *Hydrochlorid* bildet Nadeln, F. 181°. Die Base geht bei Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. Essigsäure (1:5) in *4-Chlor-2'-acetamidodiphenyläther* $C_{14}H_{12}O_2NCl$ über, Nadeln aus Leichtbenzin, F. 99°; wird mit einer Mischung von 1:3 acetyliert, entsteht *4-Chlor-2'-diacetamidodiphenyläther* $C_{16}H_{14}O_4NCl$, Nadeln vom F. 106°.

(R = OC₆H₅) konnte ein entsprechender *aci*-Ester nicht beobachtet werden, es entsteht *Diphenylthionessigsäurephenylester*. Auf folgende Farbanomalie (*stark hypsochromer Effekt* der NO₂-Gruppe) wird hingewiesen: o-NO₂·C₆H₄·SCl gelb u. C₆H₅SCl rot, dagegen o-NO₂·C₆H₄·SCH₃ gelb u. C₆H₅SCH₃ farblos.

Versuche. *1,1'-Diphenyl-2-phenoxy-2'-chloräthylensulfid*, I (R = OC₆H₅), C₂₀H₁₅OSCl, aus Diphenyldiazomethan u. Chlorthionkohensäurephenylester in Ä. Farblose Nadeln aus Bzn., F. 78°, schon bei Zimmertemp. Zers. unter HCl-Entw., geht bei 100—130° in *2-Phenoxy-3-phenylthionaphthen*, III (R = OC₆H₅), C₂₀H₁₄OS, über, farblose Prismen aus h. Bzn., F. 116°, mit konz. H₂SO₄ blaugrüne Lsg. *1,1'-Diphenyl-2-phenylmercapto-2'-chloräthylensulfid*, I (R = SC₆H₅), C₂₀H₁₅S₂Cl, aus Diphenyldiazomethan u. Phenylthiothionkohensäurechlorid in Ä., farblose Nadeln aus Bzn., F. 99—100° (Rottfärbung u. Gasentw.). Durch Rk. mit Lithiumphenyl in Ä. im N-Strom entsteht *1,1'-Diphenyl-2,2'-bisphenylmercaptoäthylen*, C₂₆H₂₀S₂, schwach gelbe Nadeln aus h. Bzn., F. 112°. — *2-Phenylmercapto-3-phenylthionaphthen*, III (R = SC₆H₅), C₂₀H₁₄S₂, aus *1,1'-Diphenyl-2-phenylmercapto-2'-chloräthylensulfid* beim Schmelzen unter HCl-Entw. schwach gelbe Nadeln aus h. Bzn., F. 123°. — *2-Phenoxy-3-p-tolyl-6-methylthionaphthen*, C₂₂H₁₈OS, aus Di-p-tolyldiazomethan u. Phenylthionkohensäurechlorid in Ä. u. Erwärmen des so gewonnenen Öles auf 110—120° (HCl-Entw.) Krystalle aus h. absol. A., F. 102°, mit konz. H₂SO₄ blaugrüne Lsg. — *Ester der 1,1'-Diphenyl-2-phenoxyvinylsulfensäure: Methyl ester* C₂₁H₁₈O₂S (Deriv. von II) aus I (R = OC₆H₅) u. Methylalkohol, gelbe Nadeln, F. 117°. *Äthylester* C₂₂H₂₀O₂S aus I (R = OC₆H₅) u. absol. A., gelbe Prismen, F. 105—106°. *1,1'-Diphenyl-2-phenylmercaptovinylsulfensäuremethyl ester*, C₂₁H₁₈OS₂, aus I (R = SC₆H₅) u. Methylalkohol, orangefarbene Nadeln aus h. Bzn., F. 127°. Beim Umsatz von I (R = SC₆H₅) mit A. entsteht hauptsächlich III (R = SC₆H₅). — *Diphenylthionessigsäurephenylester*, C₂₀H₁₆OS, aus I (R = OC₆H₅) u. Aluminiumamalgam in wss. Ä.; gelbe Nadelchen aus h. A., F. 67°. Die Red. darf nur bis zum Verschwinden der Cl-Rk. geführt werden. Beim Verseifen mit Eg.-H₂SO₄ (5:1) entsteht Diphenylessigsäure. *1,1'-Diphenyl-2-mercapto-2'-phenylmercaptoäthylen* (VI), C₂₀H₁₆S₂, aus I (R = SC₆H₅) u. Aluminiumamalgam in wss. Ä.; farblose Krystalle aus h. Bzn., F. 112°, entfällt Bromlsg. in Chlf., gibt mit Eg. u. Natriumnitrit braunrote Färbung, mit wss. Bleiacetatlsg. Bldg. eines gelben Nd. Mit H₂SO₄ verseift entsteht Diphenylessigsäure u. Thiophenol. — Aus Lithiumphenyl u. Phenylschwefelchlorid wurde *Diphenylsulfid* erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1390—99. 10/6. 1931. Berlin, Techn. Hochschule.) STOLPP.

R. Stollé und W. Badstübner, Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf *Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen* in natronalkalischer Lösung. Wird *Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen* (I) in natronalkal. Lsg. mit 3% Wasserstoffperoxyd umgesetzt, so entsteht unter Aufspaltung des Thionaphthenringes u. CO₂-Austritt (vgl. W. GEISEL, Inaug.-Diss. Heidelberg 1922) das Disulfid Bis-



fid (II), C₂₂H₁₄O₄S₂, Nadelchen aus Aceton oder A., F. 156°, wl. in A., ll. in Soda u. Ammoniak, reduziert KMnO₄-Lsg. Die Titration mit 1/10-n. KOH verläuft bei direktem Titrieren anders als beim Zurücktitrieren eines angewandten Überschusses mit 1/10-n. HCl (vgl. E. FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3403). In geringem Maße beteiligt sich auch das S-Atom nach Sprengung der S-S-Brücke an der Salzldg. (Journ. prakt. Chem. 129. 309—11. März 1931. Heidelberg, Univ.) STOLPP.

N. I. Putochin, Einige Derivate des Pyrrolidinringes. Vf. gelang die Synthese des *Pyrrolidinmethylamins* auf folgendem Wege. Aus Gelatine hergestelltes Prolin wurde nach E. FISCHER verestert, weiter nach dem Verf. des Vf. (C. 1926. II. 2176) in das Amid des Prolins übergeführt, dieses mit Acetanhydrid ins Nitril mit der Acetylgruppe am Stickstoff verwandelt u. schließlich mit metall. Na reduziert.

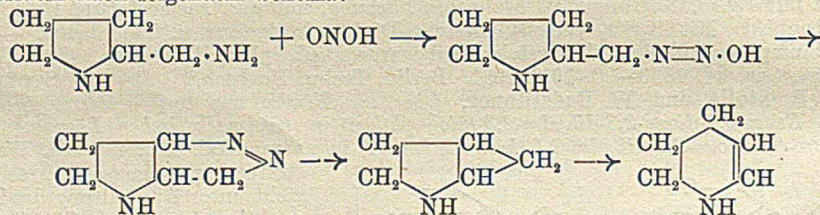
Versuche. Nach einem genau beschriebenen u. etwas modifizierten Verf. wurde durch Hydrolyse von 500 g Gelatine eine Ausbeute von 20—25 g Cu-Salz des Prolins erhalten (Trennung des Prolins von den übrigen Aminosäuren mit Hilfe seiner Löslichkeit in 93—96% Alkohol). Das nach l. c. erhaltene Amid des Prolins liefert mit Acetanhydrid das *N-Acetylprolinamid*, C₉H₁₂O₂N₂, F. 178—180°. Hieraus durch Erwärmen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 8 Stdn. auf 170—180° das *acetylierte Amid des N-Acetylprolins*, C₉H₁₄O₂N₂, aus Bzl.-Päc., F. 142° u. *N-Acetylpyrrolidinnitril*,

$C_7H_{10}ON_2$, nicht destillabler Sirup. Letzterer liefert in A. mit Na reduziert α -Pyrrolidinmethylamin, $C_5H_{12}N_2$, Kp., ca. 50° . Chloroplatinat. Die Red. des Prolinamides mit Na in A. liefert α -Pyrrolidylcarbinol, $C_5H_{11}ON$, Kp., 110° . (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2209—15. 1930.) TAUBE.

N. I. Putochin, Die katalytische Reduktion des Pyrrols und seiner Derivate. Die Gewinnung des α -Pyrrolidinmethylamins und des Prolins. Die Hydrierung des Pyrrols u. seiner Deriv. gelingt verhältnismäßig glatt mit Platinoxyd als Katalysator, am leichtesten wird Pyrrol selber reduziert, dann das Oxim des α -Pyrrolaldehydes, α -Pyrrolmethylamin u. schließlich α -Pyrrolcarbonsäure; Nitrosopyrrolidin reduziert sich sehr leicht. Mit Palladiumoxyd läßt sich zwar das Pyrrol selber hydrieren, seine Deriv. jedoch nur sehr schlecht. Wichtig ist, während der Red. einen Wechsel des Mediums vorzunehmen. Eine für die genannten Verbb. geeignete Vorschrift ist: 1 g der Substanz wird in 10 ccm Eg. u. 10 ccm abs. A. gel., 0,15—0,184 g Platinoxyd u. 3—4 Tropfen einer $FeCl_3$ -Lsg. (31,5 g $FeCl_3$ in 100 ccm W. oder A.) zugeben. Die Wasserstoffabsorption beginnt nach 10—15 Min. u. kommt bald zum Stillstand nach einer Aufnahme von ca. 10% der Theorie. Nun werden 4 ccm einer alkoh. HCl (1 ccm enthält 0,19 g HCl), 2—3 Tropfen $FeCl_3$ -Lsg. u. 0,15—0,18 g Katalysator zugegeben. Die Red. geht nunmehr glatt u. schnell zu Ende.

Versuche. Durch Red. wie oben beschrieben des α -Pyrrolmethylamins α -Pyrrolidinmethylamin, $C_5H_{12}N_2$, Kp., ca. 50° (s. vorst. Ref.). Analog aus Pyrrol das Pyrrolidin, Kp. 86 — 88° , Chloroplatinat, F. 200° . Die nach ODDO (Gazz. chim. Ital. 39 [1909]. 656) synthetisierte α -Pyrrolcarbonsäure gibt wie oben hydriert α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin), als Cu-Salz isoliert. Ferner aus dem Oxim des Pyrrolaldehydes α -Pyrrolmethylamin, Kp., 97° , Pikrat. Das aus Pyrrolidindihydrochlorid u. $AgNO_2$ hergestellte Nitrosopyrrolidin, Kp. 216° unter Zers. liefert hydriert Pyrrolidin zurück. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2216—25. 1930.) TAUBE.

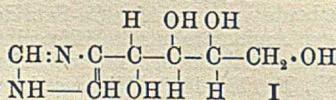
N. I. Putochin, Die Wirkung der salpetrigen Säure auf α -Pyrrolmethylamin und α -Pyrrolidinmethylamin. Die Umsetzung des α -Pyrrolmethylamins u. α -Pyrrolidinmethylamins als Hydrochloride mit Silbernitrit nach DEMJANOW liefert Pyridin bzw. Piperidein nach folgendem Schema:



Das Pyridin wurde identifiziert als Chloroplatinat, durch Übergang des gelbroten Chloroplatinates $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ beim Kochen mit W. in das unl. gelbe $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ u. als Hydrochlorid. Das Piperidein (im Original ist irrtümlich an allen Stellen von Piperidin die Rede), durch Totalanalyse, als Chloroplatinat u. als Dibromid.

Versuche. 1,6 g α -Pyrrolmethylamin werden in 5 ccm W. gel. u. mit n. HCl neutralisiert. Bei Zugabe von 3,5 g $AgNO_3$ setzt heftige Rk. ein, die durch Erwärmen auf 30° vervollständigt wird. Die Aufarbeitung liefert Pyridin. Analog behandelt liefern 3 g α -Pyrrolidinmethylamin in 5 ccm W. neutralisiert mit 12 g $AgNO_3$ Piperidein. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2226—34. 1930.) TAUBE.

J. Parrod, Über die Bildung von 4-[d-Arabinotetraoxybutyl]-imidazol aus Glykose und Lävulose in ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung bei niedriger Temperatur. (Vgl. GIRARD u. PARROD, C. 1930. I. 2250.) Der l. c. mit Fructose beschriebene Vers. lieferte, auf Glykose übertragen, ebenfalls Oxalsäure, aber kein 4-[Oxymethyl]-imidazol. Weitere Vers. mit beiden Zuckern ergaben Imidazol selbst u. eine linksdrehende Base: 4-[d-Arabinotetraoxybutyl]-imidazol (I). Diese Formel läßt verstehen, weshalb man aus Glykose u. Lävulose dieselbe Verb. erhält. I gibt Rotfärbung mit Na-p-Diazobenzolsulfonat u. wird durch ammoniakal. $AgNO_3$ gefällt (Imidazolrkk.). Es konnte aus Glykosen, NH_3 u. CH_2O synthetisiert werden. X-Strahlendiagramme im Original.

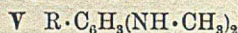
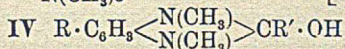
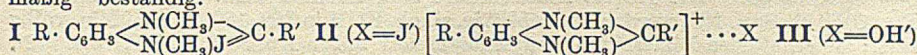


— Die Resultate sind wohl so zu erklären: 1. Partielle Hydrolyse der Zucker unter

Bldg. von Glykolaldehyd aus Glykose, Glycerinaldehyd u. Dioxyceton aus Lävulose, CH_2O aus beiden; 2. Oxydation der Aldosen u. Ketosen in α , des Glykolaldehyds bis zur Oxalsäure; 3. Kondensation der α -Ketonaldehyde mit NH_3 u. CH_2O . — Technik: Durch Lsg. von 1 g-Mol. Lävulose (oder Glykose), 2 g-Moll. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u. 16 g-Moll. NH_3 in 41 W. Luft leiten, nach 15 Tagen grünen Nd. abfiltrieren. Aus dem Filtrat erhält man durch Verdampfen, Aufnehmen mit Essigsäure u. Zers. des Rückstandes mit H_2S saures Imidazoloxalat. Obiger Nd. wird genau wie l. c. behandelt; nach Zusatz der Pikrinsäure wird gekocht; beim Erkalten fällt 4-[Oxymethyl]-imidazolkpikrat, aus dessen Mutterlauge nach Einengen das Pikrat von I aus. Dieses in w. W. lösen, H_2SO_4 zugeben, Pikrinsäure abfiltrieren, Rest ausäthern, BaCO_3 zugeben, Filtrat einengen. I, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, bildet aus W. (Kohle) Nadeln, F. 164° , $[\alpha]_D = -19,5^\circ$, unl. außer in W. — Synthese von I: Lsg. von Glykosen mit 40%ig. Formalin versetzen, unter Eiskühlung mit NH_3 sättigen, am folgenden Tag im Vakuum verdampfen, mit W. aufnehmen, mit Pikrinsäure kochen, weiter wie oben. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1136—38. 4/5. 1931.)

LINDENBAUM.

Montague Alexandra Phillips, *Die Methylierung von Benzimidazolen*. PYMAN u. Mitarbeiter haben von 1910—1925 die Methylierung der Imidazole untersucht u. gefunden, daß bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in allen Fällen das stärker bas. der beiden möglichen Isomeren im Rk.-Prod. überwiegt, während bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali oft die schwächere Base in größerer Menge erhalten wurde; es wurde daraus geschlossen, daß Substituenten von positiver Polarität die Bldg. von 1,5-Derivv. bei der Methylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ begünstigen. Dieselbe all-gemeine Schlußfolgerung ergibt sich aus der vom Vf. untersuchten Methylierung verschiedener 5- (oder 6-)Methyl-, Brom- u. Nitrobenzimidazole; positive Substituenten im Bzl.-Kern begünstigen bei der Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ die Bldg. von 1,6-Isomeren gegenüber den 1,5-Isomeren, die 1,6- bzw. 1,5-Derivv. des Benzimidazols entsprechen den 1,5- bzw. 1,4-Derivv. des Imidazols. In Ggw. von wss. Alkali wird die Ausbeute an 1,6-Deriv. vermindert. Ähnliche Verhältnisse sind von BRADY u. REYNOLDS (C.1931. I. 942) bei Benztriazolen gefunden worden. Auch in der Benzimidazolreihe ist der Einfluß von NO_2 stärker als der von Br; da 5- (oder 6-)Nitro-2-methylbenzimidazol in verd. Alkali viel leichter l. ist als die entsprechende Br-Verb., scheint auch hier die relative Basizität das Verhältnis zwischen 1,6- u. 1,5-Isomeren zu bestimmen. — Die Methylierung von 5- (oder 6-)Methyl- u. von 2,5- (oder 2,6-)Dimethylbenzimidazol zeigt einige Merkwürdigkeiten. Die Monomethylverb. gibt mit CH_3J bei 120° glatt 1,6-Dimethylbenzimidazol, die Dimethylverb. gibt quaternäres Jodmethylat u. 1,2,5-Trimethylbenzimidazol (BAMBERGER u. LORENZEN, LIEBIGS Ann. 273 [1893]. 283). In Anbetracht der positiven Natur des Bzl.-Kernes läßt sich die Methylierung der Monomethylverb. mit der Polaritätshypothese vereinbaren, während das Verh. der Dimethylverb. als anomal anzusehen ist. Hier scheint wie bei PYMANS 4- (oder 5-)Methylimidazol die Molekülstruktur u. nicht die Basizität den Rk.-Verlauf zu bestimmen. — Die Jodmethylate aus den isomeren 1-methylierten Benzimidazolen existieren nur in einer Form. Dem symm. Bau u. der leichten Überführbarkeit in Pseudobasen III u. Alkohole IV wird Formel II besser gerecht als I. Verss. über Dest. der Jodmethylate II waren undurchführbar. Die Alkohole IV mit $\text{R} = \text{NO}_2$ oder Br werden durch Alkali leicht zu den entsprechenden $\text{N,N}'$ -Dimethyl-o-phenylendiaminen aufgespalten, aus denen die Verb. IV durch Behandlung mit Essigsäure u. verd. Mineralsäuren zurückgebildet werden (vgl. C. 1931. I. 941). Der Alkohol IV mit $\text{R} = \text{CH}_3$ ist gegen Alkali verhältnismäßig beständig.



Versuche. Aus Benzimidazol, 2-Methylbenzimidazol, 2,5- (oder 2,6-)Dimethylbenzimidazol, 5- (oder 6-)Brom-2-methylbenzimidazol, 5- (oder 6-)Nitro-2-methylbenzimidazol wurden durch Umsetzung mit AgNO_3 in W. die Ag-Salze dargestellt. — 5- (oder 6-)Methylbenzimidazol, aus 3,4-Toluyldiamin, Ameisensäure u. HCl. Prismen aus W., F. 114° . Gibt mit methylalkoh. HCl bei 160° das Chlormethylat. Liefert bei der Methylierung mit CH_3J in Methanol bei 140° ausschließlich 1,6-, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf dem Wasserbade 10 Tle. 1,6- u. 1 Tl. 1,5-, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. sd. 5 n-NaOH gleiche Mengen 1,6- u. 1,5-Dimethylbenzimidazol. — 3-Amino-4-acetaminotoluol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2$, durch Red. von 3-Nitro-4-acetaminotoluol mit Fe u. sd. 5%ig. Essigsäure. Tafeln aus W., F. 132°

(vgl. BOESSNECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19** [1886]. 1757); der F. 110—112° von MORGAN u. MICKLETHWAIT (Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 1397) konnte nicht beobachtet werden. Gibt mit HNO_2 *1-Acetyl-4-methyl-1,2,3-benztriazol*, F. 130°, mit Acetanhydrid *3,4-Diacetaminotoluol*, Nadeln aus Toluol, F. 210°. — *2,5-* (oder *2,6-*) *Dimethylbenzimidazol*, durch Einw. von Essigsäure u. HCl auf *3,4-Diamino-, 3-Amino-4-acetamino-* u. *3,4-Diacetaminotoluol*. Tafeln aus 50%ig. A., F. 202°. Liefert mit CH_3J ausschließlich *1,2,5-*, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 10 Tle. *1,2,5-* u. 1 Tl. *1,2,6-*, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ gleiche Mengen *1,2,5-* u. *1,2,6-* *Trimethylbenzimidazol*. *1,2,5-Trimethylbenzimidazol*, F. 142°. *1,2,6-Trimethylbenzimidazol*, F. 121°. — *4-Brom-2-aminoacetanilid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONBr}_2$, aus *4-Brom-2-nitroacetanilid* mit Fe u. verd. Essigsäure. Nadeln aus 25%ig. A., F. 154°. $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONBr}_2$ + HCl. *4-Brom-1-acetyl-1,2,3-benztriazol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_3\text{Br}$, aus *4-Brom-2-aminoacetanilid* u. HNO_2 . F. 112° (aus 50%ig. A.). *4-Brom-1,2,3-benztriazol*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_3\text{Br}$, aus der Acetylverb. u. verd. Lauge oder aus *4-Brom-o-phenylendiamin* u. HNO_2 . Prismen aus 30%ig. A., F. 150°. — *4-Brom-1,2-diacetaminobenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, durch Einw. von Acetanhydrid auf das bei der Red. von *4-Brom-2-nitroacetanilid* erhaltene Filtrat oder auf *4-Brom-o-phenylendiamin*. Nadeln aus 50%ig. A., F. 215°. — *5-* (oder *6-*) *Brombenzimidazol*, aus *4-Brom-o-phenylendiamin*, HCO_2H u. HCl, aus *Benzimidazol-5* (oder *6-*) *aronsäure* u. sd. konz. HBr oder in geringer Menge aus *3,4-Diaminophenylaronsäure*, HCO_2H u. HBr. Nadeln aus 50%ig. A., F. 137°. — *5-* (oder *6-*) *Brom-2-methylbenzimidazol*, aus *4-Brom-o-phenylendiaminhydrochlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{Na}$ in Acetanhydrid (neben *4-Brom-1,2-diaminobenzol*), aus *4-Brom-1,2-diacetaminobenzol* u. sd. methylalkoh. HCl (neben *4-Brom-o-phenylendiamin*), aus *4-Brom-2-aminoacetanilid* u. HCl, sowie durch Einw. von HBr auf *2-Methylbenzimidazol-5* (oder *6-*) *aronsäure* oder *3-Amino-4-acetaminophenylaronsäure* oder auf *3,4-Diaminophenylaronsäure* + Acetanhydrid. Prismen, F. 215°. Gibt mit CH_3J ausschließlich *6-Brom-*, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 50 Tle. *6-* u. 1 Tl. *5-Brom-*, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH 2 Tle. *6-* u. 1 Tl. *5-Brom-1,2-dimethylbenzimidazol*. *6-Brom-1,2-dimethylbenzimidazol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$, durch Methylierung von *5-* (oder *6-*) *Brom-2-methylbenzimidazol* oder aus *5-Brom-2-nitromethylanilin* durch Red. mit Sn + HCl u. Behandlung mit HCl u. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 180°. *5-Brom-1,2-dimethylbenzimidazol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$, aus *5* (oder *6-*) *Brom-2-methylbenzimidazol* oder aus *4-Brom-2-nitromethylanilin*. Nadeln aus 80%ig. A., F. 141°. — *5-* (oder *6-*) *Nitro-2-methylbenzimidazol* wird durch methylalkoh. HCl bei 80° nicht verändert, bei 160° ausschließlich zum *6-Nitro-1,2-dimethylbenzimidazol* methyliert; dieses entsteht mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ neben ca. $\frac{1}{100}$, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ + NaOH neben $\frac{1}{5}$ des *5-Nitroisomeren*. *6-Nitro-1,2-dimethylbenzimidazol*, außer durch Methylierung durch Behandlung von *5-Nitro-2-aminomethylanilin* mit Essigsäure u. HCl. Farblose oder schwach gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 242°. — *5-Nitro-1,2-dimethylbenzimidazol*, gelbliche Nadeln, F. 226°. — *2-Chlor-5-nitromethylanilin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus *2-Chlor-5-nitroanilin* u. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, F. 99°. Gibt mit NH_3 (D. 0,88) bei 160° *5-Nitro-2-aminomethylanilin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Tafeln aus Bzl., F. 184°. — *2-Methylbenzimidazol-5* (oder *6-*) *aronsäure* gibt mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ *1,2-Dimethylbenzimidazol-6-aronsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ (Konst. nicht direkt bewiesen; Tafeln, schm. nicht bis 300°), mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ + NaOH, außerdem geringe Mengen eines nicht rein erhaltenen Isomeren. — *5-* (oder *6-*) *Nitro-1,2-dimethylbenzimidazoljodmethylat*, F. 280° (statt 267°; FISCHER u. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 3969); die übrigen Jodmethylate II zeigten die in der Literatur angegebenen Eigg. — *Alkohole* IV aus den Jodmethylaten II u. wss. NaOH oder durch Kochen der entsprechenden *N,N'*-Dimethyl-o-phenylendiamine mit HCl u. Ameisensäure oder Acetanhydrid. Die Alkohole mit R = CH_3 , H, Br u. NO_2 werden durch 50%ig. alkoh. KOH in 360, 180, 90 u. 60 Min. völlig zers.; die erhaltenen Dimethyl-o-phenylendiamine V haben Kp. 260°, F. 168, 78 u. 172°. — *5-* (oder *6-*) *Amino-2-oxy-1,2,3-trimethyl-2,3-dihydrobenzimidazol*, aus der Nitroverb. mit Fe u. sd. 5%ig. Essigsäure. Sll. in W., nicht krystallin erhalten. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ + HCl, Prismen, F. 295°; l. in 2 Tln. k. W. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ + 2 HCl + H_2O , stahlblaue Prismen, F. 130°, l. in 3 Tln. k. W. Aus dem Dihydrochlorid nach BART *2-Oxy-1,2,3-trimethyl-2,3-dihydrobenzimidazol-5* (oder *6-*) *aronsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$, Nadeln. Verss. zur Spaltung dieser Verb. mit KOH führten zu völliger Zers. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1143—53. Mai. London S.W. 18. Labor. von MAY & BAKER Ltd.) OSTERTAG.

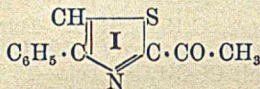
John F. Olin und Treat B. Johnson, *Synthese von 4-Phenylthiazol-2-methanol und einigen seiner Derivate*. VIII. (VII. vgl. C. **1931**. I. 1443.) Vff. haben Thiazolderivv. dargestellt, die in 2-Stellung durch die CHO- bzw. CH_2OH -Gruppe substituiert sind. Der Alkohol entsteht durch Umsatz der *Thioamide* von *Benzoylglykolsäure* u.

Äthoxyessigsäure mit *Bromacetophenon* u. Hydrolyse der Rk.-Prodd. Durch Oxydation mit Chromsäure geht er in den Aldehyd über; dieser unterliegt der Aldoin-kondensation.

Versuche. *4-Phenylthiazol-2-methylalkohol* $C_{10}H_9ONS$, aus dem Benzoat durch Verseifen mit KOH. Krystalle aus verd. A., F. 88—89°, Kp.₂₀ 210—215°. *Benzoat* $C_{17}H_{13}O_2NS$, aus Benzoylglykolsäurethioamid u. Bromacetophenon in Pyridin oder aus dem Methanol u. Benzoylchlorid. Krystalle aus A., F. 73—74°. *Äthyläther* $C_{12}H_{13}ONS$, aus Äthoxythioacetamid u. Bromacetophenon, Kp.₁₅ 187—188°, geht bei Erwärmen mit 80% H_2SO_4 auf 150° in den Alkohol über. *Acetat* $C_{11}H_{11}O_2NS$, aus dem Alkohol mit Essigsäureanhydrid, Krystalle aus PAe., F. 40°, Kp.₄ 193°. *Bromid* $C_{10}H_8NSBr$, aus dem Alkohol u. gasförmigem HBr in Essigsäureanhydrid, Kp.₁₅ 195°. *Chlorid* $C_{10}H_8NSCl$, aus dem Alkohol u. Phosphoroxchlorid, Kp.₁₆ 184°. — *4-Phenylthiazol-2-aldehyd* $C_{10}H_7ONS$, aus *4-Phenylthiazol-2-methylalkohol* durch Oxydation mit Natriumbichromat in essigsaurer Lsg., Kp.₁₄ 160—162°. Das *Phenylhydrazon* $C_{16}H_{13}N_3S$ bildet gelbe Prismen, F. 131—132°. — *4-Phenylthiazol-2-aldoïn* $C_{20}H_{14}O_2N_2S_2$, aus dem Aldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von Kaliumcyanid, gelbe Nadeln aus A., beim Erhitzen rot werdend, F. 256°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1470—73. April 1931. Yale-Univ., Dep. of Chem.)

STOLPP.

John F. Olin und Treat B. Johnson, *Synthese von 4-Phenyl-2-acetothiazol*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Als erstes Thiazolketon haben Vff. das *4-Phenyl-2-acetothiazol* I dargestellt. Sie stellten zunächst das entsprechende



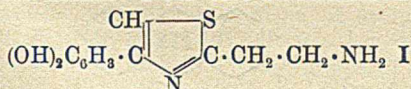
Äthanolderiv. dar, indem sie das Benzoat des *Milchsäurethioamids* mit *Bromacetophenon* umsetzten u. das Rk.-Prod. mit Alkali verseiften. Der so erhaltene sekundäre Alkohol läßt sich durch Oxydation mit

Chromsäure leicht in das Keton überführen.

Versuche. *Benzoat des 4-Phenylthiazol-2- α -äthanol*s $C_{18}H_{15}O_2NS$, aus Benzoylmilchsäurethioamid u. Bromacetophenon in alkog. Lsg. Zähfl., schwach bas. Öl, Kp.₁₄ 252—254°. — *4-Phenylthiazol-2- α -äthanol* $C_{11}H_{11}ONS$, aus dem Benzoat u. KOH in A. Gelbe Krystalle aus Chlf., F. 76°, Kp.₁₆ 191—194°. — *4-Phenyl-2-acetothiazol* I, $C_{11}H_9ONS$. Das Äthanolderiv. in Essigsäure lösen u. mit Natriumbichromat oxydieren. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 78—79°. Das *Phenylhydrazon* $C_{17}H_{15}N_4S$ bildet gelbe Nadeln, F. 208—209°. — *4-Phenyl-2-bromacetothiazol* $C_{11}H_8OBrNS$, aus *4-Phenyl-2-acetothiazol* u. Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Nadeln aus A., F. 106—107°. Das Br-Atom ist sehr reaktionsfähig. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1473—75. April 1931. Yale-Univ., Dep. of Chem.)

STOLPP.

John F. Olin und Treat B. Johnson, *Synthese einiger neuer Thiazolamine, welche die Brenzcatechingruppe enthalten*. X. (IX. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Unters. von HNEGARDNER u. JOHNSON (VI. vgl. C. 1930. II. 3766) stellten Vff. das Isomere I des dort beschriebenen Thiazolamins sowie das entsprechende Propyl-



deriv. dar. Die Synthese verläuft über die *Cyanalkylphthalimide* u. die entsprechenden *Thioamide*, deren Umsetzungsprodd. mit *Chloracetobrenzcatechin* die Phthalimidderiv. der gesuchten Amine sind, die hieraus mit Hydrazinhydrat erhalten werden.

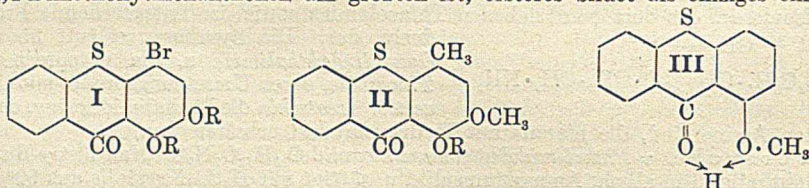
Versuche. *γ -Phthalimidobuttersäurethioamid* $C_{12}H_{12}O_2N_2S$. Man löst γ -Butyronitrilphthalimid in alkoh. Ammoniumsulfid u. sättigt mit H_2S . Krystalle aus 50% A., F. 181—182°. — *4-(3,4-Dioxyphenyl)-2- γ -phthalimidopropylthiazolhydrat* $C_{20}H_{16}O_4N_2S \cdot H_2O$, aus vorstehendem Thioamid u. Chloracetobrenzcatechin in alkoh. Lsg. Gelbe Krystalle aus 50% Aceton, F. 114—115°. — *4-(3,4-Dioxyphenyl)-2- γ -aminopropylthiazolsulfat* $C_{12}H_{14}O_2N_2S \cdot H_2SO_4$. Das Phthalimidderiv. mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. behandeln, mit verd. HCl versetzen, filtrieren u. alk. machen, wobei sich das Amin abscheidet. Mit H_2SO_4 in 50% A. bildet sich das Sulfat. Nadeln, F. 226—228°. Das *Hydrat* $2C_{12}H_{14}O_2N_2S \cdot 2H_2SO_4 \cdot 7H_2O$, Nadeln aus h. H_2O , F. 120 bis 140° unter Zers. — Darst. von *4-(3,4-Dioxyphenyl)-2- β -aminoäthylthiazol* I. *β -Chlorpropionitril* C_3H_4NCl aus Äthylencyanhydrin u. Thionylchlorid in Chlf., Kp.₂₀ 84°, Kp.₂₅ 80°, Kp.₂₀ 76°. Beim Erhitzen mit Phthalimidkalium entsteht *β -Phthalimidopropionitril* $C_{11}H_8O_2N_2$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 147—148°. Dieses gibt mit alkoh. Ammoniumsulfid *β -Phthalimidopropionsäurethioamid* $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, Krystalle aus Chlf.-absol. A., F. 187—189°. Hieraus mit Chloracetobrenzcatechin in A. *4-(3,4-Dioxyphenyl)-2- β -phthalimidoäthylthiazol* $C_{19}H_{14}O_4N_2S$, Nadeln aus A., F. 203—205°.

Sulfat des 4-(3,4-Dioxyphenyl)-2-β-aminoäthylthiazols I, $C_{11}H_{12}O_2N_2S \cdot H_2SO_4$, aus dem Phthalimidderiv. u. Hydrazinhydrat in A. u. Fällen des entstandenen Amins mit H_2SO_4 . (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1475—77. April 1931. Yale-Univ., Dep. of Chem.)

J. Shinoda, M. Kawagoye und D. Sato, *Neue Synthesen von Polyoxychalkonen, -hydrochalkonen und -flavanonen*. VIII. *Zur Synthese des 3',4',5'-Trimethoxy-5,7-dioxyflavanons und 3',4',5',5,7-Pentaoxyflavanons*. (VII. vgl. C. 1930. II. 2645.) Diese Verbb. wurden nach dem Verf. der Vff. synthetisiert, die zweite jedoch noch nicht analysiert. — *3,4,5-Trimethoxyzimtsäure*. Durch 1,5-std. Erhitzen von 10 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (vgl. SONN u. MEYER, C. 1925. II. 651) u. 13 g Malonsäure in 30 g Pyridin + Spur Piperidin. Nadeln aus A., F. 127—128°. — *3',4',5'-Trimethoxy-5,7-dioxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_7$. 8 g Chlorid der vorigen (mit $SOCl_2$ dargestellt) u. 4 g Phloroglucin in 60 ccm Nitroblz. lösen, unter Eiskühlung 10 g $AlCl_3$ eintragen, nach Stehen über Nacht Nitroblz. ablassen, Rückstand unter Luftabschluß in 10%ig. KOH lösen, Filtrat mit CO_2 fällen. Nadeln aus verd. Eg. (Kohle), F. 225—226°. Mit $FeCl_3$ in A. dunkelrotviolett, mit Mg + HCl gelblichrot. — *Oxim*, $C_{18}H_{19}O_7N$, Blättchen, F. 222—223°. — *3',4',5',5,7-Pentamethoxyflavanon*, $C_{20}H_{20}O_7$. Aus obigem mit CH_3N_2 . Nadeln, F. 177° (vgl. SONN, C. 1925. II. 653). — Durch 8-std. Erhitzen von Gallusaldehyd (SONN u. MEYER, l. c.) mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf 150—160° entsteht fast nur *Gallusaldehydpentaacetat*, $C_{17}H_{18}O_{10}$. Nadeln, F. 168—169° (vgl. ROSEN-MUND u. PFANNKUCH, C. 1922. I. 242). — *3,4,5-Triacetoxyzimtsäure*, $C_{15}H_{14}O_8$. Wie vorst., aber 18 Stdn. F. 166—167°. — *3,4,5-Trioxylimtsäure*, $C_9H_8O_5, H_2O$. Durch Verseifen der vorigen. Nadeln, F. 210° (vgl. ROSEN-MUND u. BOEHM, C. 1924. II. 943). — *Tricarbomethoxyderiv.*, $C_{15}H_{14}O_{11}$. In 2-n. NaOH mit $Cl \cdot CO_2CH_3$ bei —15 bis —10°, mit Säure fällen. Krystallkörnchen aus verd. A., F. 176—177°. — *3',4',5',5,7-Pentaoxyflavanon*. Chlorid des vorigen (mit $SOCl_2$ dargestellt) u. Phloroglucin in Nitroblz. + Ä. mit $AlCl_3$ 1½ Stdn. auf 50° erwärmt, nach 7 Tagen wie üblich verarbeitet. Das Prod. gab mit Mg + HCl keine Färbung (Chalkon?) u. wurde in A. mit HCl gekocht. Jetzt war die Oxyflavanonrk. positiv. Eingeengt, alkaliert, unter Luftabschluß erwärmt, angesäuert u. ausgeäthert. Gelbliche Nadeln aus W., gegen 230° braun, Zers. 250°. Mit $FeCl_3$ braun. Sodalsg. wird an der Luft schwarz. (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 23—25. April 1931.)

LINDENBAUM.

Alfred A. Levi und Samuel Smiles, *Derivate des 1,2-Dioxythioxanthons*. (Vgl. C. 1929. II. 1007.) Durch Kondensation von 2-Thiolbenzoesäure mit Oxy- u. Methoxybenzolderivv. entstehen *Thioxanthone* (vgl. I u. II). Thioxanthone mit *Hydroxyl* in 1-Stellung zeigen keine bas. Eigg., sind unl. in NaOH, bilden beständige *Diacetoborate* u. sind schwer methylierbar. Die 1-Methoxyderivv. geben l. rote Salze von wechselnder Beständigkeit, welche bei 1,2-Dimethoxy-4-methyl-, 1-Methoxy-4-methyl- u. 1,4-Dimethoxythioxanthonen am größten ist, ersteres bildet als einziges ein ein-



heitliches Salz mit 2HCl. Vff. geben dem Kation der Salze von 1-Methoxyderivv. die Formel III in Übereinstimmung mit den Diacetoboraten der 1-Oxythioxanthone, die ähnlich gebaut sind. So läuft die Beständigkeit von entsprechenden Verbb. beider Gruppen parallel, wird aber durch Oxydation des Schwefels zur Sulfo-Gruppe vermindert; kein 1-Methoxysulfon zeigt noch bas. Eigg. Aus Formel III für die Salze der 1-Methoxythioxanthone erklärt sich ebenfalls die leichte Entmethylierung der 1-Methoxygruppe, während andere Methoxygruppen intakt bleiben.

Versuche. *4-Bromveratrol-5-sulfochlorid* $C_8H_8O_4ClBrS$, aus 4-Bromveratrol u. Chlorsulfonsäure unter Kühlung. — *Amid* $C_8H_{10}O_4NBrS$, Nadeln aus Essigsäure, F. 236°. *Diveratryl-4-disulfid* $C_{16}H_{18}O_4S_2$, durch Red. des Sulfochlorids mit Zinn u. h. HCl u. Oxydation des entstandenen 4-Veratrylmercaptans. Nadeln aus Bzl., F. 94°. *4-Brom-5-thiolveratrol* $C_8H_8O_4BrS$, durch Red. von Bromveratrolsulfchlorid mit Natriumsulfit. Prismen aus Bzl., F. 122°. *Di-4-bromveratryl-5-disulfid* $C_{16}H_{16}O_4Br_2S_2$, Nadeln aus A., F. 118—119°. — *4-Oxy-1-methylthioxanthon* $C_{14}H_{10}O_2S$, aus

2-Thiolbenzoesäure u. p-Kresol in H_2SO_4 . Durch Vakuumsublimation gelbe Nadeln, F. 245°. — *1-Oxy-4-methylthioxanthon* $C_{14}H_{10}O_2S$, durch a) Hydrolyse des 1-Methoxyderiv. mit HCl, b) Diazotieren des 1-Aminoderiv. mit Amylnitrit u. Verkochen in Ggw. von H_2SO_4 , c) aus 2-Thiolbenzoesäure u. p-Tolylcarbonat u. Trennen von mit-entstandener 4-Oxy-1-methylderiv. mit NaOH. Tiefgelbe Nadeln aus Leichtbenzin, F. 160°, unl. in wss. NaOH, bildet ein rotes *Diacetoborat* $C_{14}H_9O_2S \cdot B(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 236°, mit h. W. Spaltung. *4-Brom-1,2-dimethoxythioxanthon* $C_{15}H_{11}O_3BrS$ (vgl. I), aus 4-Bromveratrol u. 2-Thiolbenzoesäure in H_2SO_4 , gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 159°, mit konz. HCl rote Lsg. *2-Brom-4,5-dimethoxy-2'-carboxydiphenylsulfid* $C_{15}H_{13}O_4BrS$, durch Kochen von 4-Brom-5-thiolveratrol, 2-Brombenzoesäure, Amylalkohol u. Kaliumcarbonat. Nadeln aus A., F. 211 bis 212°, geht mit H_2SO_4 unter H_2O -Austritt in das Thioxanthonderiv. über. — *4-Brom-2-oxy-1-methoxythioxanthon* $C_{14}H_9O_3BrS$ (vgl. I), aus 5-Bromguajacol u. 2-Thiolbenzoesäure in H_2SO_4 , gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 208°, II. in wss. KOH, mit Methylsulfat Bldg. des 1,2-Dimethoxyderiv., geht durch Kochen mit konz. HCl in *4-Brom-1,2-dioxythioxanthon* $C_{13}H_7O_3BrS$ über, orange Nadeln aus Bzl., F. 212°, gibt ein rotes *Diacetoborat* des Acetylderiv., die Metallverb. sind stark gefärbt. *4-Brom-1-oxy-2-methoxythioxanthon* $C_{14}H_9O_3BrS$ a) aus dem 1,2-Dimethoxyderiv. u. kochender HCl, b) durch Kondensation von 4-Bromguajacol mit 2-Thiolbenzoesäure, Reinigen durch Darst. des Diacetoborats u. Hydrolyse. Orange Nadeln aus Essigsäure, F. 191°, unl. in wss. NaOH. *Diacetoborat* $C_{14}H_9O_3BrS \cdot B(O \cdot COCH_3)_2$, rote Krystalle. — *1-Oxy-2-methoxy-4-methylthioxanthon* $C_{15}H_{12}O_3S$ (II, R = H), aus Kresol u. 2-Thiolbenzoesäure, rote Nadeln aus A., F. 173—174°, unl. in NaOH u. HCl, bildet ein schwer hydrolysierbares *Diacetoborat* $C_{15}H_{11}O_3S \cdot B(O \cdot COCH_3)_2$. — *1,2-Dimethoxy-4-methylthioxanthon* $C_{16}H_{14}O_3S$ (II, R = CH_3), durch Methylieren von II (R = H), gelbe Nadeln aus A., F. 125°, gibt mit trockenem HCl das tiefrote *Dihydrochlorid* $C_{16}H_{14}O_3S \cdot 2HCl$. — *4-Brom-1-oxy-2-methoxythioxanthondioxyd* $C_{14}H_9O_5BrS$, aus 1-Oxy-2-methoxy-4-bromthioxanthon u. 30% H_2O_2 in Essigsäure bei 100°, gelbe Prismen, F. 243°. *1-Oxy-2-methoxy-4-methylthioxanthondioxyd* $C_{15}H_{12}O_5S$, auf gleiche Weise aus II (R = H), gelbe Nadeln, F. 190°; *Diacetoborat* F. 222°. *1,2-Dimethoxy-4-methylthioxanthondioxyd* $C_{16}H_{14}O_5S$, aus II (R = CH_3), gelbe Nadeln, F. 154°. *4-Brom-1,2-dimethoxythioxanthondioxyd* $C_{15}H_{11}O_5BrS$, gelbe Nadeln aus A., F. 165°. *1,2-Dimethoxythioxanthondioxyd* aus I (R = CH_3) u. H_2O_2 ; schwach gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 246°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 520—27. März. London, Kings Coll.)

STOLPP.

Tseou Héou-Féou, *Kondensation eines Amins und des Formaldehyds mit Chinaldin und Picolin*. MANNICH u. Mitarbeiter (C. 1920. III. 619. 1922. I. 742. 1927. I. 1022)

haben Verb. mit beweglichem H mit CH_2O u. Aminen zu Verb. vom Typus $—CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NRR'$ kondensiert. Vf. hat diese Rk. auf Chinaldin u. α -Picolin übertragen, welche im CH_3 bewegliche H-Atome enthalten. — Aus je 1 Mol. Chinaldin, $(C_2H_5)_2NH$, HCl u. CH_2O in wss. Lsg. entsteht als Hauptprod. 2-[β -Diäthylaminoäthyl]-chinolin, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, gelbes, bas. riechendes, luftempfindliches Öl, Kp.₁₂ 181°. *Monopikrat*, F. 122°. *Dipikrat*, F. 153°. *Chlorozinkat*, F. 230°. *Chloroplatinat*, Zers. 185°. Hydrochlorid sehr hygroskop. Daneben findet sich ein wenig *Methylenbisdiäthylamin*, $CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$, u. 20% Chinaldin werden zurückgewonnen. — Bzgl. des Rk.-Mechanismus ist zu sagen, daß $(C_2H_5)_2NH$ mit Methylolchinaldin nicht reagiert. Dagegen kondensiert sich Methyloldiäthylamin, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$, mit Chinaldin in wss. Lsg. zu obiger Verb., aber mit geringer Ausbeute, wahrscheinlich weil es in dem alkal. Medium hauptsächlich in Methylenbisdiäthylamin umgewandelt wird, welches mit Chinaldin nicht reagiert. Bei Verwendung von $(C_2H_5)_2NH$, HCl wird diese Umwandlung wohl verhindert. — Mit $C_2H_5 \cdot NH_2$, HCl verläuft die Rk. anscheinend komplizierter, u. das Hauptprod. zers. sich teilweise bei der Dest. Aber Fraktion 160—180° (0,2 mm) liefert mit $C_6H_5 \cdot COCl$ ein Prod. von F. 130° (aus Ä.), in welchem das *Benzoylederiv. des 2-[β -Äthylaminoäthyl]-chinolins*, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, vorliegt. Diese Kondensation ist also obiger analog. — α -Picolin liefert mit CH_2O u. $(C_2H_5)_2NH$ in neutraler Lsg. 2-[β -Diäthylaminoäthyl]-pyridin, $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, gelbliche Fl., Kp.₁₆ 153°. *Pikrat*, F. 164°. *Chlorocadmiumat*, F. 186°. *Chloroplatinat*, F. 205° (Zers.). Hydrochlorid hygroskop. *Jodmethylat*, F. 183°. 56% α -Picolin werden zurückgewonnen u. eine entsprechende Menge Methylenbisdiäthylamin erhalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1242—44. 18/5. 1931.) Lb.

Heinrich Rheinboldt und **Richard Boy**, *Zinn(4)halide und Dioxan*. Vff. fanden, daß in den Additionsverb. der Zinn-(4)-halide mit Dioxan das Sn als Zentralatom wie auch sonst 6-zählig ist. Das Molekularverhältnis ist stets 1 Zinn-(4)-halid: 2 Dioxan, so daß das Dioxan als einzähliger Ligand nur eine Koordinationsstelle des Zentralatoms besetzt. Die Verb. wurden aus den Komponenten, wie auch durch Verdrängung anderer Moleküle, wie Ä., Benzaldehyd, Acetophenon, Benzalacetone, aus ihren Verb. mit Zinn-(4)-halid dargestellt. Während sonst die Additionsfähigkeit der Zinn-(4)-halide vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnimmt, ließen sich die Additionsverb. des Dioxans mit SnBr_4 u. SnJ_4 isolieren; letztere ist allerdings wenig beständig.

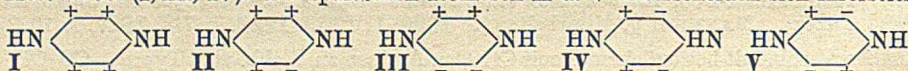
Versuche. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Farblose Krystalle von 1 cm Länge, klar l. in k. W., unl. in CS_2 . — $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. L. in W., unl. in CS_2 . — $\text{SnJ}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Dunkelviolette Kryställchen, l. in W. u. CS_2 ; zers. sich nach 2—3 Stdn. (Journ. prakt. Chem. [2] 129. 268—72. März 1931. Bonn, Chem. Inst.) BERSIN.

Heinrich Rheinboldt und **Richard Boy**, *Dioxan und Halogene*. Die Existenz der von WURTZ (Ann. chim. phys. [3] 69 [1863]. 321) durch Einw. von Brom auf fl. Äthylenoxyd dargestellten Additionsverb. von 1 Mol Dioxan: 1 Br_2 wird im Gegensatz zu KEHRMANN u. FALKE (C. 1925. I. 496) bestätigt. Auch konnten die Additionsverb. von 1 Mol Jod (vgl. PATERNO u. SPALLINO, C. 1907. I. 1103), Jodmonobromid u. Jodmonochlorid an 1 Mol Dioxan dargestellt werden.

Versuche. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{Br}_2$. Aus den Komponenten. Orange gefärbte Kryställchen. Gravimetr. u. titimetr. werden die gleichen Mengen Br gefunden, es liegt also kein Oxoniumperbromid $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{HBr}_3$, wie KEHRMANN u. FALKE (l. c.) annehmen, vor. F. 65—66°. Nur kurze Zeit haltbar. — $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{J}_2$. Darst. wie vorher. Rotviolette abgeflachte Nadeln. F. 84—85°. — $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{JCl}$. Rotbraune plättchenförmige Krystalle. F. 56—58°. — $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \cdot \text{JBr}$. Rotbraune Krystalle. F. ca. 65°. (Journ. prakt. Chem. [2] 129. 273—77. März 1931. Bonn, Chem. Inst.) BERSIN.

K. A. Krassuski und **G. T. Piljugin**, *Untersuchung der Reaktion zwischen Piperazin und Propylenoxyd*. (Vgl. C. 1931. I. 1808. 3556.) Piperazin bildet mit Propylenoxyd 1,4-Di-(propanol-2)-piperazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$; F. 115—116° (aus PAe.); ll. in W., Ä., wl. in k. PAe. Pikrat, F. 228—230°. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. 349—51. 1930. Charkow.) SCHÖNFELD.

Frederic Barry Kipping, *Die stereoisomeren 2,3,5,6-Tetramethylpiperazine*. II. Die Konfiguration des sogenannten β -Isomeren. (I. vgl. C. 1930. I. 836.) Von den 5 möglichen stereoisomeren Tetramethylpiperazinen (I—V; + bedeutet nach oben gerichtetes CH_3) sind 2 äußerlich kompensiert (II u. V), die übrigen besitzen Symmetrieebenen u. sind Mesoverb. (I, III, IV). Die spaltbaren Isomeren II u. V unterscheiden sich ihrerseits



dadurch, daß die beiden N-Atome in V von gleichgerichteten, die in II von verschieden gerichteten Gruppen umgeben sind. Bei Kupplung mit 2 ungleichen Radikalen muß also II Isomere liefern können, während man aus V stets dasselbe Prod. erhält. Es hat sich nun gezeigt, daß dem sog. β -Isomeren die Konfiguration II zukommt. Nach einigen erfolglosen Vers. ließ sich die Verb. durch Kondensation mit d-Oxymethylencampher, Krystallisation u. Zers. mit Brom in die d-Verb. überführen, die l-Verb. wurde durch Krystallisation des d- α -Bromcampher- π -sulfonats gewonnen. Durch Umsetzung der p-Toluolsulfoverb. mit Benzolsulfochlorid u. der Benzolsulfoverb. mit Toluolsulfochlorid entstehen zwei verschiedene Verb., F. 175—176° u. 186°. Bei der Nomenklatur dieser Isomeren wird der zuerst eingetretenen Gruppe die Stellsbezeichnung 1 zugeteilt.

Versuche. β -2,3,5,6-Tetramethylpiperazin-d-campher-10-sulfonat, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$. Nadeln aus Bzl., F. 89—90°. $[\alpha]_{5780}^{15} = +31,2^\circ$; $[\alpha]_{5461}^{15} = +35,7^\circ$ (in Chlf.) bzw. $+17,35^\circ$ (in W.). Die regenerierte Base ist inakt. — 1-p-Toluolsulfonyl- β -2,3,5,6-tetramethylpiperazin-d-campher-10-sulfonat, Prismen aus W., F. 190°, $[\alpha]_{5461}^{15} = +24,8^\circ$ (in A.). Das regenerierte p-Toluolsulfoderiv. ist inakt. — 1-p-Toluolsulfonyl- β -2,3,5,6-tetramethylpiperazin-d- α -bromcampher- π -sulfonat, Nadeln aus A., F. 142 bis 143°. $[\alpha]_{5461}^{15} = +63,2^\circ$ (in Chlf.). Das regenerierte p-Toluolsulfoderiv. ist schwach rechtsdrehend. — 1-p-Toluolsulfonyl- β -2,3,5,6-tetramethylpiperazin-d-methylencampher, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Aus d-Oxymethylencampher u. 1-p-Toluolsulfonyl- β -2,3,5,6-tetramethylpiperazin in A. + Eg. auf dem Wasserbad. Krystalle aus A., F. 179°. $[\alpha]_{5780}^{12} = +287^\circ$; $[\alpha]_{5461}^{12} = +339^\circ$ (in A.). Gibt mit Br ein inakt. p-Toluolsulfoderiv. — d- β -2,3,5,6-

Tetramethylpiperazin-bis-d-methylencampher, $C_{30}H_{46}O_2N_2$, aus der d,l-Base, d-Oxy-methylencampher, KOH u. Na-Acetat in sd. verd. A. Nadeln aus A., F. 266°. $[\alpha]^{16}_{5780} = +549^\circ$, $[\alpha]^{16}_{5461} = +642^\circ$ (in Chlf.). Aus dem Filtrat wurde nicht ganz reiner *l*- β -2,3,5,6-*Tetramethylpiperazinbis-d-methylencampher* gewonnen; Krystalle aus verd. A., $[\alpha]^{16}_{5780} = +610^\circ$, $[\alpha]^{16}_{5461} = +742^\circ$. — *d*- β -2,3,5,6-*Tetramethylpiperazin*, aus dem Methylencampherderiv. u. Br in CCl_4 , HBr-Salz, $[\alpha]^{16}_{5461} = +14,3^\circ$ (in W.). $C_8H_{15}N_2 + 2 HCl + \frac{1}{2} H_2O$, $[\alpha]^{16}_{5780} = +18^\circ$, $[\alpha]^{16}_{5461} = +20,1^\circ$ (in W.). *Dinitroso-d*- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin*, F. 108—109°. $[\alpha]^{17}_{5780} = +115^\circ$; $[\alpha]^{17}_{5461} = +135^\circ$ (in A.). — *l*- β -2,3,5,6-*Tetramethylpiperazin*. Das *d*- α -*Bromcampher- π -sulfonat*, $C_8H_{18}N_2 + C_{10}H_{16}O_4BrS$, entsteht beim Umkrystallisieren des aus *d*-Bromcampher-sulfonsäure u. der d,l-Base erhaltenen Salzes (F. 103—105°, $[\alpha]^{15}_{5461} = +70,9^\circ$ in W.) aus Aceton. Nadeln, F. 129—130°. $[\alpha]^{15}_{5461} = +65,5^\circ$. *Dihydrochlorid*, $[\alpha]^{16}_{5780} = -18,5^\circ$, $[\alpha]^{16}_{5461} = -21,8^\circ$ (in W.). *Dinitroso-l*- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin*, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 108—109°, $[\alpha]^{17}_{5780} = -115,5^\circ$, $[\alpha]^{17}_{5461} = -135,5^\circ$ (in A.). — *l*-Benzolsulfonyl-d,l- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin*, aus der Base u. $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ in Pyridin. Krystalle aus Pae., F. 132,5°. $C_{14}H_{22}O_2N_2S + HCl$, Prismen aus A., F. 270—272°. *p*-Toluolsulfonyl, F. 232—235°. Daneben entsteht das *Dibenzolsulfonyl*deriv., $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2$, Prismen aus wss. Pyridin, F. 177°. — *l*-Benzolsulfonyl-4-*p*-toluolsulfonyl-d,l- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin*, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$, aus 1-Benzolsulfonyl-d,l- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin* u. *p*-Toluolsulfonyl in sd. Pyridin, neben dem *p*-Toluolsulfonyl-deriv. der Benzolsulfonyl-deriv. Prismen aus Xylol oder wss. Pyridin, F. 186°. — 4-Benzolsulfonyl-1-*p*-toluolsulfonyl-d,l- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin*, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$, aus 1-*p*-Toluolsulfonyl-d,l- β -2,3,5,6-*tetramethylpiperazin* u. Benzolsulfochlorid. Nadeln aus wss. Pyridin, F. 175 bis 176°. Daneben entsteht das *Benzolsulfonyl* der *p*-Toluolsulfonyl-deriv., F. 219—220° (aus A.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1160—65. Mai. Cambridge, Univ.) Og.

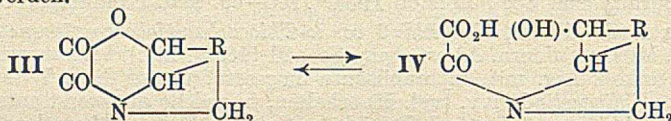
Tejendra Nath Ghosh, *Ringschluß von o-Thiocarbamidobenzoensäuren: Isomeriestudien*. (Vgl. Mc Coy, Journ. Amer. chem. Soc. 21 [1899]. 147.) Vf. hat verschiedene Senföle in h. alkoh. Lsg. mit Antranilsäure umgesetzt u. auf diese Weise nur die entsprechenden *Chinazolinderiv.* (vgl. II) erhalten, in welche die zuerst entstandenen *o*-Arylthiocarbamidobenzoensäuren (vgl. I) leicht unter H_2O -Austritt übergehen. Wird II mit starker H_2SO_4 erhitzt, so geht es in das Isomere III über. II ist sauer u. gibt ein Disulfid. III ist unl. in Alkalien, l. in Säuren. Formel IV wurde verworfen, da gelbes Quecksilberoxyd nicht angreift. 4-Keto-2-thio-3-allyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin

$$C_6H_4 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR} \\ \text{COOH} \end{cases} \text{ I} \quad C_6H_4 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CS} \\ \text{CO} \cdot \text{NR} \end{cases} \text{ II} \quad C_6H_4 \begin{cases} \text{N} = \text{C} \cdot \text{NHR} \\ \text{CO} \cdot \text{S} \end{cases} \text{ III} \quad C_6H_4 \begin{cases} \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR} \\ \text{CO} \end{cases} \text{ IV}$$

(II, R = Allyl) zers. sich beim Kochen mit starker H_2SO_4 u. geht in schlechter Ausbeute in eine S-freie Verb. vom F. 207° über. Beim Kochen mit starker Salzsäure entsteht 2-Allylamino-6-keto-4:5-benzo-1:3-thiazin (III, R = Allyl).

Versuche. 4-Keto-2-thio-3-phenyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin (II, R = C_6H_5), $C_{14}H_{10}ON_2S$, aus Antranilsäure u. Phenylsenföle durch Kochen in A. Farblose Blättchen aus Essigsäure, F. über 300°. Gibt mit Bleiacetat ein unl. Bleisalz. Das Disulfid, $C_{28}H_{18}O_2N_4S_2$, entsteht aus dem Chinazolinderiv. II, (R = C_6H_5) durch Oxydation mit Jod-Jodkalium in Essigsäure. Gelbes Pulver, F. 250—252°. — 4-Keto-2-thio-3-*p*-tolyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin, $C_{15}H_{12}ON_2S$ (II, R = *p*-Tolyl), aus Antranilsäure u. *p*-Tolylsenföle. Farblose Blättchen aus Essigsäure, F. 310°. — 4-Keto-2-thio-3-*o*-tolyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin (II, R = *o*-Tolyl) aus Antranilsäure u. *o*-Tolylsenföle. Blättchen aus Essigsäure, F. 268—270°. Das Disulfid, $C_{30}H_{22}O_2N_4S_2$ schmilzt bei 215°. — 4-Keto-2-thio-3-(1':2':3':4')-xylyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin, $C_{16}H_{14}ON_2S$ (II, R = Xylol). Farblose Blättchen aus Essigsäure, F. 259—260°. — 4-Keto-2-thio-3-allyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin, $C_{11}H_{10}ON_2S$ (II, R = Allyl). Farblose Blättchen aus A., F. 206—207°. — 2-Anilino-6-keto-4:5-benzo-1:3-thiazin, $C_{14}H_{10}ON_2S$ (III, R = C_6H_5), aus 4-Keto-2-thio-3-phenyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin oder *o*-Phenylthiocarbamidobenzoensäure u. starker H_2SO_4 bei 125—130° u. Ausfällen mit H_2O . Farblose Nadeln aus A., F. 184—185°. — 2-*p*-Tolylamino-6-keto-4:5-benzo-1:3-thiazin $C_{15}H_{12}ON_2S$ (III, R = *p*-Tolyl), auf gleiche Weise. Nadeln aus A., F. 235°. — 2-Allylamino-6-keto-4:5-benzo-1:3-thiazin, $C_{11}H_{10}ON_2S$ (III, R = Allyl), aus 4-Keto-2-thio-3-allyl-1:2:3:4-tetrahydrochinazolin durch Kochen mit Salzsäure $d = 1,19$. Das Hydrochlorid scheidet sich in Nadeln ab, F. 231—232°, aus denen mit verd. Kali-lauge die freie Base erhalten wird. Nadeln aus h. W., F. 115°. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 981—84. Dez. 1930. Bangalore, Organic. Chem. Departm. Indian Inst. of Science.) STOLPP.

Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke, *Über die katalytische Hydrierung des Dioxonucindihydrats, des Dioxonucidins und verwandter Basen; über die Oxydation des Dihydrobrucidins und einen zweiten Abbau des Dioxonucidins zu Oxyapoucinin.* (*Über Strychnos-Alkaloide*, LX. Mitt.) (LIX. vgl. C. 1931. I. 3467.) Zum Nachweis der Doppelbindung im 3-Oxy-2-oxonucidin, das aus 2,3-Dioxonucidin $C_{17}H_{20}O_3N_2$ (I) mit Na- oder Zinkamalgam entsteht, wurde I in Ggw. von PtO_2 mit H_2 behandelt. Unter Aufnahme von 4H wurde dabei auch die 3-Ketogruppe zur Alkoholgruppe reduziert. Die gleiche Verb., 3-Oxy-2-oxodihydranonucidin, $C_{17}H_{24}O_3N_2$ (II) wurde auch durch katalyt. Red. von 3-Oxy-2-oxonucidin u. durch Red. nach CLEMMENSEN aus 3,2-Dioxodihydranonucidin (vgl. unten) gewonnen. — 2,3-Dioxonucindihydrat (WIELAND-MÜNSTER-Säure) lagert bei der Red. nicht 2H an unter Bldg. von Dioxodihydranonucimonohydrat (vgl. WIELAND u. MÜNSTER, C. 1930. II. 572), sondern 4 u. gibt 3-Oxy-2-oxodihydranonucinhhydrat, $C_{17}H_{24}O_5N_2 \cdot 3H_2O$. Dasselbe entsteht auch aus dem aus der WIELAND-Säure gewonnenen 3-Oxy-2-oxonucimonohydrat. — Dihydro-3,2-dioxonucidin, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, wurde erhalten aus Dihydrobrucidin mit CrO_3 , gab mit Zn-Amalgam II u. bildet sich daraus mit Permanganat wieder zurück. Mit H_2O_2 muß es Carboxydihydroapoucinin geben. Dieses wurde bisher nur aus Carboxyapoucinin durch katalyt. Hydrierung dargestellt u. durch Vakuumdest. in CO_2 u. Dihydroapoucinin gespalten. Letzteres entstand auch aus Apoucinin $C_{15}H_{22}ON_2$ bei der Hydrierung. Über die Bldg. von Apoucinin aus I vgl. 59. Mitt. l. c. — In die C_{15} -Reihe gelangt man auch über das bei der Oxydation von I mit H_2O_2 erhaltene Nebenprod. $C_{17}H_{20}O_4N_2$ (Lacton III), das in wss. Lsg. in das Hydrat $C_{17}H_{22}O_5N_2$ (Oxysäure IV) übergeht. Das Oxalyderiv. III gibt mit $Ba(OH)_2$ Ba-Oxalat u. Oxyapoucinin $C_{15}H_{22}O_2N_2$. I kann durch H_2O_2 also sowohl zwischen den C-Atomen 2 u. 3, als auch zwischen 3 u. 4 gesprengt werden.

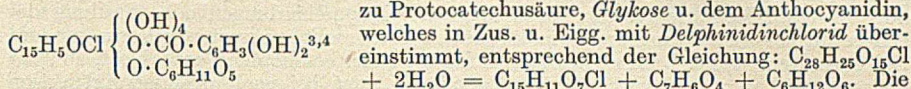


Versuche. 3-Oxy-2-oxodihydranonucinhhydrat $C_{17}H_{24}O_5N_2 + 3H_2O$. Durch Red. der WIELAND-Säure oder des 3-Oxy-2-oxonucinhhydrats $C_{17}H_{22}O_5N_2$ mit PtO_2 u. H_2 . Aus W. F. 224—225° unter Aufschäumen. *Perchlorat.* — 3-Oxy-2-oxodihydranonucidin $C_{17}H_{24}O_3N_2 + H_2O$ (II). Aus I oder 3-Oxy-2-oxonucidin mit PtO_2 - H_2 . Gibt bis 160° nur $\frac{1}{2}H_2O$ ab. F. 251—253°, F. vac. 257—259°. Wird durch Red. nach CLEMMENSEN nicht verändert. *Hydroperchlorat, Hydrochlorid.* 3-Acetoxy-2-oxodihydranonucidin $C_{19}H_{26}O_4N_2$, F. 143°. 3-Brom-2-oxodihydranonucidin $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$. Aus II mit HBr. F. 292° (Zers.). — Aus Dihydrobrucidin (F. 172—172,5°) mit Chromsäure erhaltenes 2,3-Dioxodihydranonucidin $C_{17}H_{22}O_3N_2$, F. 252—252,5°, $[\alpha]_D^{15} = +184^\circ/d$ in W. (*Perchlorat, Semicarbazon*) gibt bei der Red. nach CLEMMENSEN II, F. vac. 257—259°. Das Dioxodihydranonucidin war zuerst in nicht ganz reiner Form aus der 3-Oxyverb. erhalten worden. — Dihydrocarboxyapoucinin $C_{16}H_{24}O_3N_2$, aus Carboxyapoucinin $C_{16}H_{22}O_3N_2$ mit PtO_2 - H_2 . F. 289—291° unter Aufschäumen. Gibt bei der Dest. im Metallbad unter 15 mm Dihydroapoucinin, nicht krystallisierendes Öl, entsteht auch durch Hydrierung von Apoucinin (59. Mitt.). *Dipikrat* $C_{27}H_{30}O_{11}N_8$, F. 187—189°. — H_2O_2 -Abbau des 3,2-Dioxonucidins in Ggw. von NH_3 liefert neben $C_{16}H_{22}O_3N_2$, das Lacton III, das in wss. Lsg. in *a-N-Oxalyloxyapoucinin* (IV) übergeht, wobei die Drehung von +35° auf +9° zurückgeht. Mit Barythydrat erhitzt spaltet sich III in Bariumoxalat, Blättchen, 82% Ausbeute u. Oxyapoucinin $C_{15}H_{22}O_2N_2$, F. vac. 216—218°, $[\alpha]_D^{12}$ in W. = —123°/d. *Diperchlorat.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1307—1314. 10/6. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

HELLRIEGEL.

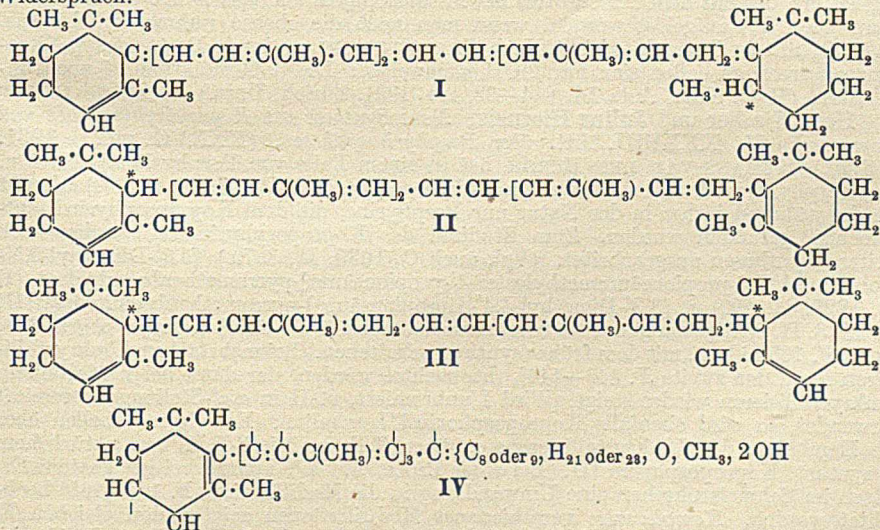
K. Kondo, *Untersuchung über Anthocyane und Anthocyanidine.* V. Über den Farbstoff von *Perilla ocimoides* L. var. *crispa* Benth. (IV. vgl. C. 1931. I. 948.) Die trockenen Blätter dieser Pflanze wurden mit 2%ig. methylalkoh. HCl extrahiert, Farbstoff mit Ä. gefällt, das Pb-Salz hergestellt, daraus mit methylalkoh. HCl das Chlorid regeneriert, wiederholt aus HCl-haltigem W. + konz. HCl umgefällt. Der Farbstoff, welchen Vf. *Perillaninchlorid* nennt, bildet aus verd. HCl dunkelrotbraune, metallglänzende, u. Mk. bläulichrote Platten von der Zus. $C_{25}H_{22}O_{11}Cl$, enthält kein OCH_3 , ist ll. in k. 0,5%ig., wl. in über 2%ig. HCl u. verd. H_2SO_4 , ll. in k. CH_3OH , wl. in w. absol. A., sonst unl. Lsg. in konz. H_2SO_4 pomeranzengelb, in A. bläuviolett, in 50%ig. A. rotviolett, in h. Eg. violettrot. Saure Lsg. wird auf Zusatz von Soda

indigoblau. Mit Pb-Acetat indigofarbener, mit Pikrinsäure rotbrauner Nd. In verd. HCl mit FeCl₃ dunkelviolette Färbung. Durch k. 2-n. NaOH im N-Strom wird *Protocatechusäure* abgespalten. Durch kurzes Erhitzen mit 20%ig. HCl erfolgt Hydrolyse zu Protocatechusäure, Glykose u. dem Anthocyanidin,



Die Formel des Perillanchlorids kann also wie nebenst. aufgcl. werden. (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 25—27. April 1931.) LINDENBAUM.

P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf, *Pflanzenfarbstoffe*. XXX. Beiträge zur Kenntnis des Carotins, der Xanthophylle, des Fucoxanthins und Capsanthins. (XXIX. vgl. C. 1931. I. 3015.) I. Bzgl. der opt. Aktivität oder Inaktivität des Carotins gehen die Literaturangaben auseinander. Durch Darst. größerer Mengen des Farbstoffes aus Rüben waren Vff. in stande, denselben weitgehend zu fraktionieren. Die in PAe. schwerstl. Fraktionen schmolzen bei ca. 181—182°, die leichter l. tiefer, bis ca. 170°. Letztere waren stark opt.-akt., z. B. $[\alpha]_D^{18} = +136^\circ$ ($\pm 10\%$) in Chlf. Dieses Präparat wurde mit Al-Amalgam in Ä. hydriert u. zeigte dann $[\alpha]_D^{18} = +60^\circ$. Als sodann wl. Carotinfractionen von F. 178 u. 181°, bei denen in 5 cm-Schicht keine Drehung wahrgenommen werden konnte, ebenso hydriert wurden, zeigten sie $[\alpha]_D^{18} = +18$ u. 13° u. eine schwerstl. Fraktion noch $+4^\circ$. Damit ist bewiesen, daß Carotin ein Gemisch von Isomeren darstellt, die sich in Löslichkeit, F. u. opt. Aktivität unterscheiden. Die leichtestl. Anteile drehen am stärksten; das reine schwerstl. Isomere ist wahrscheinlich inakt. — Mit der opt. Aktivität ist die kürzlich (XXV. Mitt., C. 1930. II. 3295) aufgestellte symm. Konst.-Formel nicht vereinbar. Aber bei anderer Lage der Doppelbindungen gelangt man zu Formeln mit asymm. C-Atomen, z. B. I, II u. III. Das schwerstl., höchstschm. u. wahrscheinlich inakt. Isomere dürfte der früheren Formel (l. c.) entsprechen u. wird β -Carotin genannt. In den leichter l. u. akt. Präparaten können die Verb. I—III oder Gemische derselben vorliegen. Dieses hochdrehende Isomere wird vorläufig α -Carotin genannt. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaus (l. c.; ferner PUMMERER u. Mitarbeiter, C. 1931. I. 1763) sind mit den Formeln gut vereinbar, jedoch lassen I—III noch weitere Bruchstücke erwarten, welche bisher nicht gefunden wurden, z. B. Isogonersäure. Die von SMITH (C. 1931. II. 247) aufgestellten Behauptungen stehen mit den Tatsachen im Widerspruch.



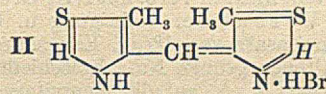
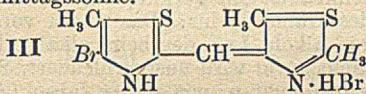
II. Die Xanthophylle, d. h. Blattxanthophyll, Lutein u. Zeaxanthin, welche je 2 alkoh. OH enthalten, stehen dem Carotin sehr nahe, was besonders dadurch bewiesen wird, daß sie durch Abbau mit KMnO₄ wie Carotin Dimethylmalonsäure u. α, α -Dimethylbernsteinsäure liefern (XIX. Mitt., C. 1930. I. 3193), während α, α -Dimethyl-

glutarsäure hier fehlt. Dieser Unterschied muß darauf beruhen, daß die beiden Ringe in den Xanthophyllen durch OH substituiert sind, u. zwar so, daß keine α, α -Dimethylglutarsäure entstehen kann. Die Verschiedenheit der 3 Xanthophylle kann auf opt. oder cis-trans-Isomerie, verschiedener Lage der Doppelbindungen oder Stellung der OH beruhen. — Blattxanthophyll ist im grünen Blatt nicht in veresterter Form, sondern frei enthalten. Wird Brennesselblättermehl mit PAc. erschöpfend extrahiert, so geht im wesentlichen nur Carotin in den Extrakt, u. erst bei nachfolgender Extraktion mit Ä. wird auch Xanthophyll vollständig ausgezogen. Xanthophyllester würden schon vom PAc. aufgenommen worden sein. — Blattxanthophyll ist sicher keine einheitliche Verb. Seine Eigg. wechseln mit der Art des Isolierungsverf. So ist es z. B. leicht, aus Brennesselblättern, aus denen ZECHMEISTER u. TUZSON (C. 1929. II. 2466) durch verschiedene Verff. tiefschm. Xanthophyllpräparate (F. 172—174°) von $[\alpha]_D^{20} = +137^{\circ}$ bis 192° isoliert haben, unter anderen Bedingungen Präparate von F. ca. 192° u. $[\alpha]_D^{20} = +110$ bis 130° zu gewinnen (ausführliche Beschreibung vgl. Original).

III. Vff. haben aus schwed. Braunalge, *Fucus vesiculosus*, *Fucocoxanthin* isoliert. Das aus CH_3OH umkrystallisierte Prod. verlor im Hochvakuum bei 70° 2 CH_3OH . Dann aus Ä.-PAe., F. 159—160° (korr.), $[\alpha]_D^{18} = +72,5^{\circ} (\pm 9^{\circ}/_0)$ in Chlf. Zus. $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_6$, also 2 H mehr wie nach WILLSTÄTTER u. PAGE (LIEBIGS Ann. 404 [1914]. 263). Die nahe Verwandtschaft mit Carotin u. Xanthophyll folgt aus den Ergebnissen der Oxydation. Abbau mit KMnO_4 ergab 4,5 Moll. Essigsäure, ferner Dimethylmalonsäure, aber keine α, α -Dimethylbernstein- u. -glutarsäure. Vielleicht sind die beiden Ringe hier noch stärker mit OH beladen als beim Xanthophyll. *Fucocoxanthin* nahm bei der Hydrierung in Eg. mit PtO_2 überraschenderweise nicht 11, sondern nur 10 H_2 auf, scheint also nur $\overline{\text{H}}_0$ zu besitzen. Ob die 6 O als OH vorliegen, ist noch zweifelhaft. Neue Bestst. nach ZEREWITINOW (vgl. dazu XIX. Mitt., C. 1930. I. 3193) ergaben nur 4,5 OH. Jedoch treten hierbei Ndd. auf, so daß die Werte vielleicht zu niedrig sind. Die Analysen des Perhydrofucocoxanthins lagen zwischen $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{O}_6$ u. $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{O}_5$, u. die Zahl der akt. H-Atome war 5. Möglicherweise enthält der Farbstoff noch ein O-ärmeres Prod. — Auch das von ZECHMEISTER u. v. CHOLNOKY (C. 1930. I. 2256 u. früher) entdeckte Paprikapigment *Capsanthin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_3$, gehört in die Carotinreihe. Der oxydative Abbau mit KMnO_4 lieferte Dimethylmalonsäure u. α, α -Dimethylbernsteinsäure, keine α, α -Dimethylglutarsäure. Der Farbstoff enthält also mindestens einen Ring, der mit dem des Carotins bzw. Xanthophylls übereinstimmt. Seine Formel kann nach IV aufgelöst werden, wenn man noch die ebenso wahrscheinliche Zus. $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_3$ mit in Betracht zieht. Nach ZEREWITINOW u. durch Darst. des p-Nitrozoensäureesters ließen sich nur 2 OH nachweisen. Die 3. O-Funktion ist noch unbekannt. (Helv. chim. Acta 14. 614—32. 2/5. 1931. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Hans Fischer und Julius Hierneis, *Neue Synthese von Koproporphyrin III und Kopporhodin II*. XXXVIII. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XXXVII. vgl. C. 1931. I. 3470.) HYMANS VAN DEN BERGH hat in einem Falle von Porphyrie aus Harn u. Kot Porphyrin isoliert, das eindeutig als *Koproporphyrin III* (C. 1929. II. 890) erkannt wurde, während bisher in der Natur nur Porphyrine, die dem Koproporphyrin I entsprechen, gefunden wurden. Zum Studium des Koproporphyrins III werden noch weitere Synthesen ausgearbeitet. (Vgl. auch C. 1930. II. 3579.) [4,3'-Dimethyl-5,5'-dibrommethyl-3-propionsäuremethylester-4'-propionsäure]-pyromethenbromhydrat (I) (C. 1929. II. 890) u. [3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäure]-pyromethenbromhydrat (II) (C. 1928. II. 254) geben in der Bernsteinäureschmelze (172° — 175°) *Koproporphyrin III*, Ester, F. 165° , ident. mit dem früher synthet. erhaltenen. Bei mehrfachem Umkrystallisieren kann der zweite F. 145° — 146° , beobachtet werden, der dann bei wiederholtem Umkrystallisieren wieder steigt. Wird I unbromiert, u. II in α, α' -Stellungen bromiert verwendet, so wird ebenfalls Koproporphyrin III erhalten. Es folgen Tabellen über die Ergebnisse des Umkrystallisierens u. über F.F. u. Misch-F.F. von natürlichem u. synthet. Koproporphyrin III. Bei einer Probe, F. 145° , konnte bei geeignetem Erhitzen im Schmelzröhrchen eine Umwandlung in die Modifikation, F. 164° — 168° beobachtet werden. *Komplexsätze* verschiedener Modifikationen zeigten den gleichen F. Es wird die Möglichkeit einer Ausscheidung von Koproporphyrin I u. III bei Porphyriefällen erwogen u. daher eine gemischte Synthese aus den Methenen III u. IV durchgeführt (C. 1929. I. 85). Es entstand ein scheinbar einheitliches Prod. mit unscharfem F.; durch häufige fraktionierte Krystallisation aus Chlf.- CH_3OH gelang die Trennung in reinen *Koproporphyrin III-Ester*, F. 145° , u. reinen *Koproporphyrin I-Ester*, F. 250° .

Bei Porphyrifällen, bei denen nicht gleich der Ester, F. 250° erreicht wird, muß daher das Gemisch mittels fraktionierter Krystallisation aufgearbeitet werden. — „ β -Isokoproporphyrin“ wurde (C. 1927. II. 2606) neben Koproporphyrin II als Tetramethylester, F. 135°, isoliert. Der Misch-F. mit Koproporphyrin III-Ester, F. 170°, lag bei 150 bis 158°; es scheint also Koproporphyrin III vorzuliegen. Nebenbei wurde jetzt noch Koproporphyrin I erhalten. Das Entstehen der drei Isomeren aus dem 3,3'-Dipropionsäure-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarboxypyromethan mit Ameisensäure erklärt sich aus der schon oft beobachteten Spaltung der Methane. Für die Identität des „ β -Isokoproporphyrins“ mit Koproporphyrin III spricht es weiter, daß es ebenfalls nicht gelang, ein Gemisch von III u. einer kleinen Menge I (F. 135°) durch Umkrystallisieren auf einen höheren F. zu bringen. Bei Red. zum Porphyrinogen u. Reoxydation stieg er auf 155°. — Der Vers., Koproporphyrin III aus Häm in mittels Resorcyneinschmelze in Ggw. von β -Chlorpropionsäure zu erhalten, führte nur zu Deuteroporphyrin. Aus Koproporphyrin II wurde das Rhodin dargestellt. Sensibilisierungsverss. (Juni 1930) mit den vier isomeren Koproporphyrinen verliefen ohne Unterschied negativ. Vergleichsverss. mit Chlorophyllderiv. fielen in größerer Konz. positiv aus, stärker in der Vormittagssonne.

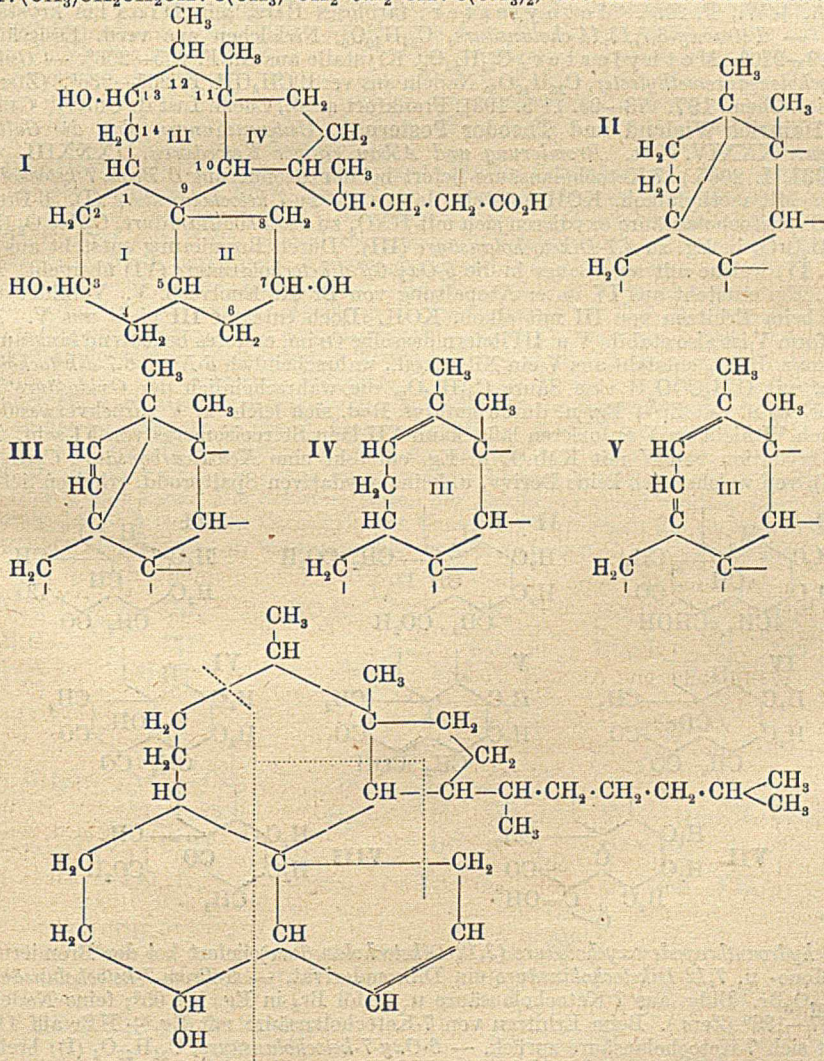


I wie III, jedoch statt Br und CH_3 jeweils CH_2Br IV wie II, jedoch statt H CH_3
 $\text{S} = -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

Versuche. Koproporphyrin III-tetramethylester, F. 142—143°. Zn-Komplexsalz, $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4\text{Zn}$, aus Chlf. — CH_3OH rote Nadelchen, F. 212°; Cu-Komplexsalz, $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cu}$, F. 206—207°; Fe-Komplexsalz, $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_4\text{ClFe}$, aus $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{A}$. F. 179°. Mit dem Koproporphyrin-III-tetramethylester vom F. 169° werden die gleichen Komplexsalze erhalten. — Rhodin von Koproporphyrin II, $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{N}_4$, Darst. nach FISCHER u. HELBERGER (C. 1928. II. 2726), Veresterung mit Diazomethan; aus Pyridin- CH_3OH sechseckige Blättchen, F. 220°. Verwaschenes Spektrum in Pyridin, Mitten: I. 638,0, II. 584,2, III. 550,0, IV. 513,4, E.-A. 447, Intensitäten I, IV, III, II. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 155—68. 20/4. 1931. München, Techn. Hochschule.) NEUMANN.

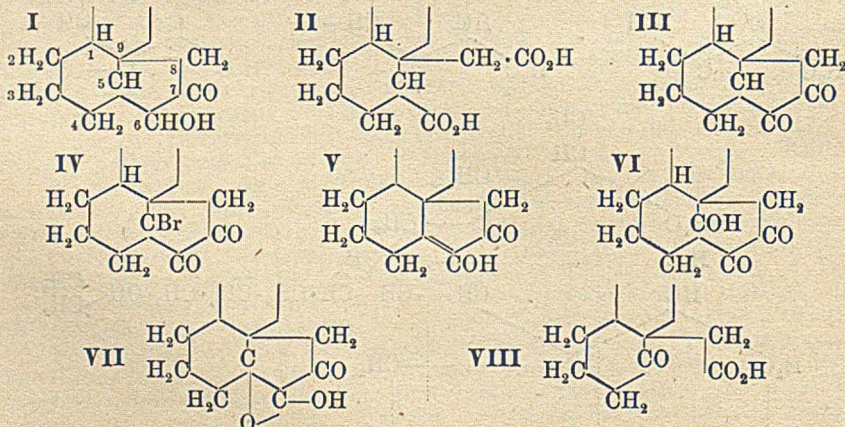
Adolf Schmitz, Zur Struktur der Hämocyane. I. Mitt. Über die Isolierung der „Hämocuprin“ genannten Kupferkomponente von Hämocyanin (*Octopus vulgaris*). (Vgl. C. 1931. I. 288.) Aus dem zentrifugierten u. mit W. auf das 5-fache verd. Blut von *Octopus vulgaris* wird das Hämocyanin durch Koagulation (Zusatz von soviel A., daß keine bleibende Trübung entsteht, Erhitzen auf 70°, bis die erst gallertartig koagulierte M. sich zu Flocken zusammengeballt hat) als farbloses Prod. gewonnen, das noch die Fähigkeit, sich zu färben u. zu entfärben besitzt, diese aber durch vollständiges Trocknen, anscheinend infolge einer Umlagerung, verliert. Beim Trocknen verändert sich auch die Farbe nach Grün. Das abfiltrierte, mit W. mehrmals verriebene u. einige Male mit A. gewaschene Präparat ist bereits ziemlich rein; Ausbeute 6—9 g aus 100 ccm Blut. Eine Abspaltung des Kupferkomplexes erfolgt offenbar weder bei der Koagulation, noch sonst ohne stark eingreifende Mittel, wohl aber durch Einw. von 1-n. NaOH. Die Bindung zwischen Metallkomponente u. Eiweißanteil ist anscheinend im Hämocyanin fester u. anders als im Hämoglobin; sie ist gegen Säuren sehr widerstandsfähig, indem die Bindung des Metalls durch Säuren eher gel. wird als eine Lsg. der gesamten Metallkomponente erfolgen kann. Feingepulvertes denaturiertes Hämocyanin (40 g) färbt sich in 800 ccm 1-n. NaOH unter Aufquellung in wenigen Minuten violett. Beim Abbau des Hämocyanins mit Trypsin tritt bei Einhaltung von $\text{pH} = 8,5$ die „Biuretreak.“ ebenfalls auf, diese Alkalität allein genügt jedoch nicht zur Hervorrufung der Rk. Der Farbenumschlag beruht auf der Bldg. von dissoziierten Na-Salzen des Hämocyanins selbst oder seiner Spaltprodd. Einige Stdn. nach Beginn der Hydrolyse allmähliches Verschwinden der violetten Farbe, nach 24 Stdn. bei 37° vollständige Abscheidung der grünen Metallkomponente. Der von der hellgelben Eiweißmutterlage abgetrennte Nd. löst sich in h. W. oder h. wss. A. mit dunkel-weinroter Farbe nahezu quantitativ (im Rückstand geringe Mengen einer grauen, nur Spuren Cu enthaltenden Substanz) u. kann aus dieser alkal. Lsg. durch schwache Säuren (1%ig. Essigsäure) als in W. wl. grüne Substanz „Hämocuprin“ wieder gefällt werden; Zus. nach mehrfacher Umfällung: 45,04% C, 6,99% H, 12,58% N, 6,27% Cu; P u. S fehlen. Krystallisation bisher nicht gelungen. Hämocuprin hat aliph. Charakter.

Red. in Apocholsäure, die sich auch bei der Hydrierung von Oxycholadiensäure bildet. Letztere enthält daher wahrscheinlich nur eine Doppelbindung u. wird als *Apocholensäure* aufgefaßt. Die Dioxycholensäure vom F. 259—260° oxydiert sich mit CrO_3 in Eg. zu *Diketo-3,7-cholensäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$, mit alkal. KMnO_4 zur *Tetraoxy-3,7,13,14-cholensäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_6$. Aus dem Dioxycholensäuremethylester entsteht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, neben wenig *Oxidiodioxycholensäuremethylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_5$, *Dioxycholadiensäuremethylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Die Beziehungen zwischen Cholsäure, Apocholsäure u. Dioxycholadiensäure lassen sich bei Annahme der Cholsäureformel I von WIELAND u. VOCKE (C. 1930. II. 3041) dadurch erklären, daß man die Apocholsäure II als gesätt., die Dioxycholadiensäure III als einfach ungesätt. Verb. mit einer, eine Äthylenbindung vortäuschenden, leicht sprengbaren Bindung zwischen C_{12} u. C_1 auffaßt. Der Weg von I zu II führt wahrscheinlich über eine unbeständige Dioxycholensäure IV, der Weg von I bzw. der 3,7-Dioxycholensäure-12,13 zu Apocholsäure über eine unbeständige Dioxycholadiensäure V. Die aus der Cholsäure I sich ableitende Cholesterinformel VI enthält in ihrem oberen Teil das aus 3 Isoprenmolekülen aufgebaute Kohlenstoffskelett des *Farnesols*, $\text{HOCH}_2\cdot\text{CH}:(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}:(\text{CH}_3)_2$, das man sich im *Cholesterin*



mit 2 Hexoseres ten vereinigt denken kann. Diese Überlegung ergäbe auch einen Zusammenhang zwischen dem Wachstumsvitamin A, einem Polyenderiv., u. dem antirachit. Vitamin D, einem Sterinabkömmling. — *Apocholadiensäure*, $C_{24}H_{34}O_2$, Nadeln aus A., F. 132—133°. $[\alpha]_D^{18,5}$ in 2% Chlf.-Lsg. = +27,4°. In $H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O$ Grünfärbung. Methyl ester, $C_{25}H_{36}O_2$, Nadeln aus CH_3OH , F. 43,5°. Bei der katalyt. Hydrierung mit Pd in Eg. entsteht *Apocholansäure*, $C_{24}H_{38}O_2$, Nadelchen aus Eg., F. 143—144°, wl. in k. Eg., l. in A. u. Ä. $[\alpha]_D^{17}$ in 2,272% Chlf.-Lsg. = +37°. Methyl ester, $C_{25}H_{40}O_2$, Nadelchen aus CH_3OH , F. 55—56°. — *Dehydroapocholensäure*, $C_{24}H_{34}O_4$, aus Apocholensäure in Eg. mit CrO_3 , gelbes Pulver, aus Eg. + W.; liefert bei der Red. nach CLEMENSON Apocholansäure. Methyl ester amorph. Oxim, $C_{25}H_{38}O_4N_2$, mikrokristallin. Krusten aus Pae. Sintern gegen 110°, F. 120—123°. — *Dioxycholadiensäure*, $C_{24}H_{36}O_4$. Aus Eg. + W. Stäbchen, F. 247—248°. Methyl ester aus Ae. Prismen, F. 136—138°. — *Apocholsäureoxyd*, $C_{24}H_{38}O_5$, Prismen aus verd. A., F. 205°. Methyl ester, $C_{25}H_{40}O_5$, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Ä., F. 182—183°. — *Diketo-3,7-cholensäure*, $C_{24}H_{34}O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 158°, ll. in Ä., l. in Pae. u. in verd. Eg. Dioxim, $C_{24}H_{36}O_4N_2$, kugelig vereinigte Nadelchen aus A. + W., F. 208°. Methyl ester, farbloses Harz, sein Dioxim kristallisiert. — *Tetraoxy-3,7,13,14-cholensäure*, $C_{24}H_{40}O_6$, Nadelchen aus verd. Essigsäure, F. 219—220°. Methyl ester, $C_{25}H_{42}O_6$, Krystalle aus Ä., F. 205—206°. — *Oxidodioxycholensäuremethylester*, $C_{25}H_{40}O_5$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 235—236°. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 173—90. 11/5. 1931. Frankfurt a. M., Chem. Inst d. Univ.) GUGG.

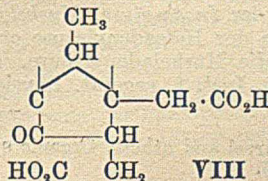
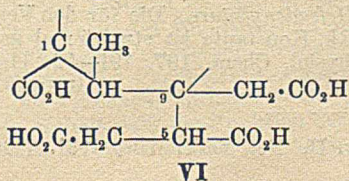
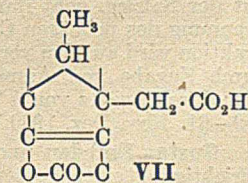
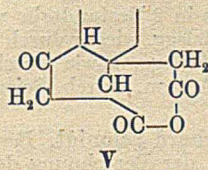
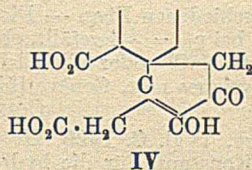
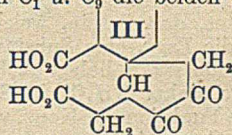
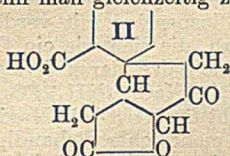
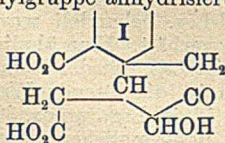
Heinrich Wieland und Theodor Posternak, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XXXIV. Mitt. *Bromierung und Abbau einiger Ketosäuren*. (XXXIII. vgl. C. 1931. I. 2065.) 7-Ketocholansäure liefert bei der Bromierung 6-Brom-7-ketocholansäure. Mit methylalkoh. KOH entsteht daraus 6-Oxy-7-ketocholansäure (I). 6-Brom- u. 6-Oxyketocholansäure oxydieren sich mit HNO_3 zu *Isolithobiliansäure*, $C_{24}H_{36}O_6$ (II), mit H_2CrO_4 in Eg. zu 6,7-Diketocholansäure (III). Durch Bromierung entsteht aus III Verb. IV, welche mit wss. Lauge in die 5-Oxy-6,7-diketocholansäure (VI) übergeht. Mit Zn u. Eg. entsteht aus IV unter Abspaltung von Br die Enolverb. V. V bildet sich auch beim Erhitzen von III mit alkoh. KOH. Doch entsteht III nicht aus V. Die Enolform V ist also stabil. V u. III liefern dasselbe Oxim, ersteres bedeutend langsamer. Mit konz. HNO_3 entsteht aus V ein Nitroprod., wahrscheinlich 5-Nitro-6,7-diketocholansäure, mit $C_6H_5COO_2H$ eine Säure $C_{24}H_{36}O_5$, die wahrscheinlich der Oxidosäure VII entspricht u. mit Zn + Eg. u. durch katalyt. Red. sich leicht in V zurückverwandelt. Da sich VI nicht zu V reduzieren läßt, kann VII kein Stereoisomeres von VI sein. Bei der Oxydation von V mit $KMnO_4$ in Eg. entsteht eine Ketodicarbonsäure $C_{23}H_{36}O_5$ (VIII), von welcher sich keine Deriv. u. keine oxydativen Spaltprod. erhalten ließen.



— *Dehydroanthropodesoxycholsäure* (3,12-Diketocholansäure) liefert bei der Bromierung ein Mono- u. 7,12-Diketocholansäure ein Dibromderivat. — 6-Brom-7-ketocholansäure, $C_{24}H_{37}O_3Br$. Bldg. aus 7-Ketocholansäure u. 3 Mol Br_2 in Eg. bei 65°; feine Nadeln, F. 187—188° (Zers.). Beim Erhitzen von 7-Ketocholansäure mit Eg. + HBr auf 115° bildet sich 7-Ketocholansäure zurück. — 6-Oxy-7-ketocholansäure, $C_{24}H_{38}O_4$ (I); breite,

flache Nadeln aus Ä. + W., F. 132—134°. — *Tricarbonsäure* $C_{24}H_{38}O_6$ (II). Nadeln aus Eg. + W. F. 262—263°. — *6,7-Diketocholansäure*, $C_{24}H_{36}O_4$ (III). Nadeln aus Eg. + W., F. 166—168°, sintert 4—5° unterhalb. — *Bromdiketocholansäure*, $C_{24}H_{35}O_4Br$ (IV), sternförmig gruppierte, kleine Nadeln aus Eg. F. 238°, swl. in A., Ä., Eg. u. Chlf. Dimethyläther, $C_{26}H_{42}O_6$. Bldg. aus IV durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH. Lange, glänzende Nadeln aus h. Ä. + W., F. 152°. Sll. in A., sehr beständig gegen Säuren u. Alkalien. — *Oxydiketocholansäure*, $C_{24}H_{36}O_5$ (VI). Nadeln aus Ä. + PAe., F. 166—168° (Zers.). — *Enolform der Diketocholansäure*, $C_{24}H_{36}O_4$ (V). Breite, flache Nadeln aus Eg., F. 146—148°. Mit $FeCl_3$ in A. blaugrün, Br u. $KMnO_4$ in Eg. werden sofort entfärbt. Mit $C(NO_2)_4$ in Chlf. Gelbfärbung. Acetylderivat, $C_{26}H_{38}O_5$, dicke Prismen aus Ä., F. 158°, ll. in Ä., A. u. Eg. — *Oxim der Diketocholansäure*, $C_{24}H_{37}O_4N$. Viereckige Tafeln aus wss. A., F. 220—222° (Zers.). — *Nitrodiketocholansäure*, $C_{24}H_{35}O_6N$, aus Eg. + W. Nadeln, F. 176—178°. — *Ketodicarbonsäure* $C_{23}H_{36}O_5$ (VIII). Aus A. + W., wetzsteinförmige, manchmal gekreuzte Krystalle. F. 203—205°. Beim Erhitzen im N-Strom auf 290° entsteht ein ungesätt., amorphes Lacton, ll. in Ä., das mit methylalkoh. KOH das Ausgangsmaterial zurückbildet. — *Oxidosäure* $C_{24}H_{36}O_5$ (VII), breite Nadeln aus A. + W., F. 203—205°. L. in methylalkoh. KOH mit gelber Farbe. — *Bromdehydroanthropodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{35}O_4Br$. Aus Essigäther + PAe. oder aus Ä. feine Nadeln, F. 186—188° (Zers.). — *Dibrom-7,12-diketocholansäure*, $C_{24}H_{34}O_4Br_2$, 6-seitige, öfters gekreuzte Blättchen aus Chlf. + Ä., F. 183—185° (Zers.). (Ztschr. physiol. Chem. 197. 17—30. 11/5. 1931. München, Chem. Labor. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland, Ludwig Ertel und Walter Schönberger, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XXXV. Mitt. *Über β -Desoxybilansäure und Brenzcholidansäure*. (XXXIV. vgl. vorst. Ref.) Die stereoisomere β -Desoxybilansäure (C. 1928. II. 1443) liefert mit HNO_3 eine stereoisomere β -Cholidansäure, aus der die gleiche Brenzsäure $C_{23}H_{32}O_6$ hervorgeht, wie aus gewöhnlicher Cholidansäure. Mit Br in Eg. entsteht aus der β -Desoxybilansäure nur ein Monobromderiv., welches durch Hydrolyse in *Oxy- β -desoxybilansäure* (I) übergeht. Diese spaltet bei 200° W. ab unter Übergang in die *Anhydrosäure II*. Aus II entsteht bei der Oxydation mit CrO_3 β -6-Ketodesoxybilansäure (III). Diese lagert sich beim Erhitzen in alkal. Lsg. oder bei trockenem Erhitzen, $>150^\circ$, in eine isomere *Enolsäure IV* um. Da die im vorst. Ref. beschriebene 6,7-Diketocholansäure diese Umlagerung nicht zeigt, ist die Stereoisomerie der β -Säure nicht an das C_5 -, sondern an das C_1 -Atom geknüpft. — Bei der Veresterung von *Brenzcholidansäure* mit Diazomethan entsteht ein neutraler Dimethylester, weshalb die früher für die Brenzcholidansäure angenommene Formel V mit nur einem Carboxyl nicht richtig sein kann. Die Schwierigkeiten der Erklärung verschwinden, wenn man annimmt, daß sich eines der Carboxyle der Cholidansäure gegen die enolisierte Carbonylgruppe anhydriert, u. wenn man gleichzeitig zwischen C_1 u. C_9 die beiden von



der Ortsbest. noch nicht erfaßten C-Atome als CH—CH₃-Gruppe einschlebt. Die Cholidansäure erhält dann die Formel VI, die Brenzsäure VII, die offene Brenzsäure VIII. Diese Annahme stellt die Bldg. von VII in Einklang mit der BREDTSCHEEN Regel. Auch die Tatsache, daß bei der Aufspaltung von VII durch Alkali nebeneinander zwei stereoisomere Tricarbonsäuren (VIII) entstehen, würde damit übereinstimmen, da bei der Ketisierung des primär gebildeten Enols 2 vom Asymmetriezentrum C₅ aus stereoisomere Säuren hervorgehen müssen. — β -Desoxybiliansäure. $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = +45,8°. — β -Cholidansäure, C₂₄H₃₆O₁₀ (VI). Kugelige Warzen aus Eg. F. 300 bis 302° (Zers.), ll. in A., Aceton, Eg., Essigester, Amylester, swl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe. $[\alpha]_D^{20}$ in alkoh. Lsg. = -5,75°. Neutrales u. saures Ba-Salz krystallisiert aus sd. W., l. in k. W. Pentamethylester, C₂₉H₄₆O₁₀, Öl, Kp._{0,27} 250—260°. — Beim Erhitzen auf 300—310° erfolgt Übergang in Brenzcholidansäure, C₂₃H₃₂O₆ (VII). Ausbeute 70—80%, F. 224°. $[\alpha]_D^{20}$ (alkoh. Lsg.) = +50°. Dimethylester, C₂₅H₃₆O₆, Kp._{0,25} 250°, Prismen aus Ä., F. 95°. Offene Säure C₂₃H₃₄O₇ (VIII). Krystallisiert beim Ansäuern der h. titrierten Brenzsäure, F. 261°. — Brom- β -desoxybiliansäure, C₂₄H₃₅O₇Br. Bldg. bei Einw. von Br auf β -Desoxybiliansäure auf 70°. Krystalle aus Essigester, F. 208—210° (unter Schwarzfärbung). Mit Zn in Eg. erfolgt Br-Abspaltung u. Rückverwandlung in β -Desoxybiliansäure. — Oxy- β -desoxybiliansäure, C₂₄H₃₆O₈ (I). Krystalle aus Eg. oder Essigester, F. 183°. Methylester, C₂₇H₄₂O₈, stäbchen- u. sargdeckelförmige Krystalle aus Ä., F. 140,5°. — Lacton aus 6-Oxy- β -desoxybiliansäure, C₂₄H₃₄O₇ (II), entsteht aus der Oxysäure bei 200° in indifferentem Gas. Krystallisiert aus Eg., F. 263°. Dimethylester, C₂₆H₃₅O₇, feine Nadeln. Chlf. + Ä., F. 200°. — 6-Keto- β -desoxybiliansäure, C₂₄H₃₄O₈ (III), lange Nadeln aus Eg., F. 193°, ll. in A. u. Eg., wl. in Ä. u. Essigester. $[\alpha]_D$ alkoh. Lsg. = +53,82°. — Enolsäure C₂₄H₃₄O₈ (IV). Krystallisiert aus Ä., F. 198° (Zers.) mit FeCl₃ Grünfärbung. $[\alpha]_D$ (alkoh. Lsg.) = +83,40°. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 31—41. 11/5. 1931. München, Chem. Labor. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

Emile Cherbuliez und Marguerite Schneider, *Über die Inhomogenität von Casein*. Vff. gehen von den Arbeiten von LINDERSTRÖM-LANG aus, die zu dem Schluß kommen, daß Casein ein Gemenge von mindestens 2 Komponenten ist, deren einer Konstituent, welcher nur durch Lab fällbar ist, die Rolle des Schutzkolloids für den andern oder die andern Konstituenten des Caseins in der Lsg. darstellt. — Wie Vff. zeigen, verändert die Anwesenheit von Salzen, wie NH₄Cl, das Verh. der alkal. Caseinlsgg. wesentlich. Wird zu einer Caseinsuspension in 5%_{ig} NH₄Cl-Lsg. die zur Lsg. nötige Menge NaOH zugegeben u. dann genau mit HCl neutralisiert, so entsteht fast kein Nd., sondern erst bei Säureüberschuß tritt Fällung ein. Andererseits wird ein Koagulum von Ca-Paracaseinat, das aus frischer Milch durch Lab gefällt wurde, nach Zugabe von NH₄Cl-Lsg. wieder aufgelöst oder bildet sich erst gar nicht, wenn bereits vor der Fällung zur gelabten Milch NH₄Cl zugesetzt wurde. — Allgemein wurde beobachtet, daß Casein, welches in Suspension mit verd. NH₄Cl-Lsg. behandelt wurde, an die Lsgg. eine Substanz abgab, die sich wie ein Globulin verhält. Eine ähnliche lösende Wrkg. haben auch folgende Salze, deren Wrkg. in 5%_{ig} Lsg. mit der Reihenfolge sinkt: NH₄Cl, MgSO₄·7H₂O, NaCl, (NH₄)₂SO₄. Dabei ist die lösende Wrkg. eine Funktion der Konz. u. erreicht für NH₄Cl ein Maximum in 5%_{ig} Lsg., wo ca. 30%_o des Casein in Lsg. gehen. Bei mehrfacher Behandlung des ursprünglichen Caseins mit der Salzlsg. geht immer weniger in Lsg. Es handelt sich also deutlich um eine Trennung des primären Caseins in 2 Bestandteile von verschiedenen Eigg. — Die gel. Fraktion wird aus den verd. Salzlsgg. wieder durch Säuren bei p_H = ~4 gefällt, ebenso durch Zugabe von Ammonsulfatlsgg. sowie durch gesätt. NaCl- oder NH₄Cl-Lsgg. oder durch Zusatz von 4 Voll. Aceton. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 12. 159—61. Nov./Dez. 1930.) COHN.

Gustav Embden und Gerhard Schmidt, *Berichtigung*. (Vgl. C. 1929. II. 434.) Berichtigung eines Fehlers bei der Berechnung der Rk.-Konstante für die hydrolyt. Spaltung der Inosinsäure, Muskeladenyl- u. Hefeadenylsäure. Die für den Verlauf der Hydrolyse der Hefeadenylsäure errechnete Rk.-Konstante ist etwa 5 mal größer als jene für die Muskeladenylsäure. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 191—92. 11/5. 1931. Frankfurt, Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

A. Stepanow und A. Kusin, *Die Synthese von Kohlenstoffketten mit Hilfe von Enzymen*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 2261—65. 1930. — C. 1930. II. 3300.) TAUBE.

J. W. Medwedew, *Kinetische Theorie der Geschwindigkeit von biochemischen Prozessen. I. Kinetik der Wirkung von Invertin*. Das C. 1931. I. 2069 vorgeschlagene Schema für den Mechanismus der Wrkg. von Fermenten auf die Geschwindigkeit von chem. Umwandlungen wird durch weitere theoret. Betrachtungen gestützt. Die Einw. des akt. Fermentteilchens auf das Substratmol. besteht in der Übergabe eines Energiequantums an das Substratmol.; dieses Energiequantum ist das eigentliche Agens der Beschleunigung der Rk., die als eine Vielheit von Elementarketten verläuft (vgl. I. c.). Das System akt. Fermentteilchen + Substratmol. im Moment der Übergabe dieses Energiequantums ist vom System der chem. Individuen, als „chem. Verb.“ bezeichnet wird, verschieden. Das vom Vf. vorgeschlagene Schema, das ein solches System als einen Stoß zweiter Ordnung betrachtet, umfaßt eine große Reihe von fermentativen Prozessen u. gibt die Möglichkeit, die absol. Größe der Rk.-Geschwindigkeit zu berechnen. Die bei der *Inversion von Saccharose* mit Invertin rechner. ermittelten Resultate stehen mit den experimentellen Befunden in Einklang. (Bull. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1931. 277—313.) SCHÖNF.

J. W. Medwedew, *Kinetische Theorie der Geschwindigkeit von biochemischen Prozessen. II. Katalyse in der lebenden Zelle und Fermente*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Auffassung der Katalyse in der lebenden Zelle als einen Vorgang, der ausschließlich durch Fermente hervorgerufen wird, führt zu zahlreichen Unstimmigkeiten zwischen Theorie u. dem experimentellen Material. Das vom Vf. vorgeschlagene Schema der Fermentwrkg. sieht solche Unstimmigkeiten voraus, ebenso die Möglichkeit der Katalyse in der Zelle ohne Mitwrkg. von Fermenten, auf dem Wege der Aktivierung der Substratmol. der einen Rk. durch erregte Prodd. anderer Rkk. mit Hilfe von Stößen zweiter Ordnung. In der n. arbeitenden Zelle spielen die von ihr erzeugten Fermente bei der Katalyse nur eine sek. Rolle, so daß die Auffassung, die Zelle sei ausschließlich Trägerin der Fermente, aufgegeben werden muß. (Bull. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1931. 345—60.) SCHÖNF.

Constantino Gorini, *Über die Chymasebildung beim B. prodigiosus*. Hinweis auf die Entdeckung des Prodigiosus-Labfermentes durch Vf. in den Jahren 1892—1893 neuerdings durch Verss. von WAHLIN (1928) bestätigt. Doch ist dessen Feststellung des Wirkungsoptimums bei 50 statt bei 40° nach Vf., wie gezeigt wird, unrichtig. (Milchwirtschaftl. Forsch. 12. 199—200. 29/5. 1931. Mailand, K. landw. Hochsch.) GD.

Otto Voss, *Über eine trypsinartige Protease im Sekret der menschlichen Parotisdrüse*. Nach SCHMIEDEN u. VOSS (Zentralbl. f. Chirurgie 1930. 1017) findet sich im Gebiet der menschlichen Parotis ein proteolyt. Ferment, das jetzt eingehender untersucht wurde. Es konnte übereinstimmend mit den Befunden von WILLSTÄTTER, BAMANN u. ROHDEWALD (C. 1930. I. 987) festgestellt werden, daß der Speichel sowie der aus den Ausführungsgängen der Submaxillaris- u. Sublingualisdrüsen unmittelbar gesammelte Speichel kaum proteolyt. wirksam sind. Die proteolyt. Wrkg. wurde gemessen an der Vermehrung der bei Einw. auf Casein nach HAMMARSTEN (0,1%/ig. Lsg.) entstandenen Spaltprodd. an Hand der Eiweißfällungsmethode nach SCHENCK im klaren Filtrat sowie durch Titration der gebildeten Aminosäuren nach WILLSTÄTTER. Beide Methoden gaben übereinstimmende Werte. — Die proteolyt. Wrkg. ist in den verschiedenen Parotissekreten verschieden; am stärksten wirksam sind gelblich gefärbte, stark viscose u. getrübte Speichel. — Beim Zentrifugieren von Mundspeichel geht, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WILLSTÄTTER das proteolyt. Ferment in das Sediment. Beim Zentrifugieren von Parotissekret verbleibt das Ferment dagegen in dem klaren Sekret. Danach ist wahrscheinlich die proteolyt. Wrkg. des Mundspeichels an Leukocyten usw. gebunden, während bei dem Parotissekret der Proteasegeh. Ausdruck einer echten Sekretion ist. — Das pH-Optimum der Protease des Parotissekretes liegt bei pH = etwa 8,0, was für die trypsinartige Natur des Fermentes spricht. — Die Tatsache, daß Parotissekret Amylase, Lipase u. Trypsin enthält, läßt die Funktion der Parotisdrüse jener der Pankreasdrüse ähnlicher erscheinen als die Funktion der übrigen Mundspeicheldrüsen. Dieser Befund vermag

vielleicht ein gewisses Verständnis dafür zu vermitteln, daß nach SCHMIEDEN das Verh. der Parotis unter patholog. Verhältnissen mehr dem Verh. des Pankreas als dem Verh. der Submaxillaris u. Sublingualis ähnelt. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 42—54. 11/5. 1931. Frankfurt, Univ.) HESSE.

Zoltan I. Kertesz, *Methode zur Bestimmung der Enzymausbeute in Pilzkulturen.* Der gesamte Saccharosegeh. des Mycels einer Schimmelpilzkultur ist gegeben durch die Formel $E_1 = k \cdot g$ Saccharose/Trockensubstanz (gesamte Trockensubstanz der Kultur in g). Darin bedeutet „k“ die monomolekulare Rk.-Konstante, „g“ Saccharose“ die zu Beginn der Enzymbest. vorhandene Zuckermenge, „Trockensubstanz“ die zur Best. angewandte Mycelmenge als Trockensubstanz. Bei Unters. der Nährlsg. ergibt sich folgende Formel: $E_2 = k \cdot g$ Saccharose/ccm Nährlsg. (ccm der gesamten Nährlsg.) Durch Addition $E_1 + E_2$ erhält man die Enzymausbeute der gesamten Kultur. — Beim Vergleich zweier unter den gleichen Bedingungen gewachsenen Kulturen wird am 5. Tage für E_1 prakt. der gleiche Wert ermittelt, obwohl die Enzymaktivität u. die erhaltene Menge Trockensubstanz erheblich voneinander abweichen. Bei vollem Salzgeh. der Nährlsg. [0,1% KH₂PO₄, 0,010% CaCl₂, 0,030% MgSO₄, 0,010% NaCl, 0,001% FeCl₃, 0,100% (NH₄)NO₃] steigt der Wert für E_1 , wenn der Geh. der Nährlsg. an Saccharase gesteigert wird. Bei Abwesenheit eines wichtigen Nährstoffes (K, P, Mg) bleibt auch bei steigendem Geh. an Saccharose E_1 fast konstant. In Kulturen von *Penicillium glaucum* erreicht $E_1 + E_2$ in den ersten paar Tagen ein Maximum u. fällt dann stark ab. (Journ. biol. Chemistry 90. 15—23. Jan. 1931. Geneva, New York State Agric. Exp. Stat.) HESSE.

H. Colin, *Les diastases. T. I. Les hydrolases.* Paris: G. Doin et Cie. 1931. (320 S.) Br.: 30 fr.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Knut Sjöberg, *Die Stoffbildung bei unseren Kulturpflanzen.* Vortrag über Methoden u. Ergebnisse der Pflanzenanalyse. (Svensk Kem. Tidskr. 43. 57—69. März 1931.) WILLSTAEDT.

Muriel Elaine Robinson, *Der Proteinstoffwechsel der grünen Pflanze. Eine Übersicht.* Sammelbericht. (New Phytologist 28. 117—49. 1929. Sep.) GRIMME.

Basil E. Gilbert und **Frederick R. Pember**, *Weiteres Beweismaterial betreffs der giftigen Wirkung von Aluminium im Zusammenhang mit dem Pflanzenwachstum.* Gefäßverss. mit Gerste auf zahlreichen Bodensorten mit stark schwankenden pH-Werten (4,58—8,12). Das Pflanzenwachstum richtete sich weniger nach der Bodenacidität, als nach der vorhandenen Menge von „aktivem“ Aluminium (Best. nach BURGESS durch Ausschütteln mit 0,5-n. Essigsäure). (Soil Science 31. 267—73. April 1931. Rhode Island Agricultural Exper. Station.) SCHULTZE.

Fathalla Allam, *Vom Energieverbrauch der Knöllchenbakterien bei der Bindung des Luftstickstoffs.* Ausgehend von den Arbeiten von CHRISTIANSEN-WENIGER werden Verss. mit Peluschken u. Sojabohnen mit u. ohne N-Düngung (NH₄NO₃) auf sterilem Sand angestellt. Die für die Bindung von 1 g Stickstoff erforderliche Energie ergab 26 g bzw. 12,6 g Trockenmasse (entsprechend 104 bzw. 50,4 Kal.). Die Verschiedenheit der gefundenen Werte wird auf die Verschiebung der Wachstumsbedingungen mit fortschreitender Jahreszeit zurückgeführt. Durch Lichtentzug wird die Symbiose zwischen Knöllchenbakterien u. Wirtspflanze erheblich gestört. Vf. weist auf die Wichtigkeit der Best. des Gasstoffwechsels für die Best. des Energieverbrauchs der Leguminosen hin. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 270—301. 1931. Breslau, Agrikulturchem. u. bakteriolog. Inst. d. Univ.) SCHULTZE.

— *Bactericide Wirkung des Menthols.* L. SEVELINGE hat die bactericide Wrkg. des Menthols u. einer Anzahl Pfefferminzöle untersucht u. nach abnehmender Wirksamkeit folgende Reihe aufgestellt: Pfefferminzöl Pouliot, Pfefferminzöl Codex, Menthol Codex, Menthol synth. kryst. D. A. B. 6, terpenfreies Pfefferminzöl, fl. Menthol, italien. Pfefferminzöl, Piperiton, Pulegon, Menthon, Pfefferminzterpene. COURMONT, MOREL u. BAY haben festgestellt, daß zur Sterilisierung von Kulturen menschlicher Tuberkelbacillen benötigt werden: 0,8% Phenol u. Guajacol, 0,1% Thymol, 0,05% Eugenol, 0,4% Pfefferminzöl Codex u. Menthole, 0,8% italien. Pfefferminzöl, Pfefferminöl, Pouliot, terpenfreies Pfefferminzöl, Pulegon, Piperiton, Menthon. Im Menthol u. seinen Derivv. liegt eine Reihe gegen den Tuberkelbacillus sehr wirksamer u. für den menschlichen Körper auch in größeren Dosen unschädlicher Prodd. vor. (Parfumerie mod. 25. 165—69. März 1931.) ELLMER.

H. Vincent und L. Velluz, *Über die kryptotoxischen Eigenschaften halogenierter Oxybenzoesäuren*. Unter den isomeren Oxybenzoesäuren zeigt die Salicylsäure die stärkste kryptotox. Wrkg. Bringt man etwa 40—50 mg Na-Salicylat mit 1 ccm Tetanustoxin (500 d. m.) während vier Tagen bei 38—39° zusammen, so wird die tox. Wrkg. völlig aufgehoben, während die Eigg. als Antigen erhalten bleiben. Auch andere Toxine werden gleichsinnig inaktiviert u. in Kryptotoxine umgewandelt (Diphtherie, Coli, B. Oedematiens u. a. m.). Die antitox. Wirksamkeit ist dem Salicylsäureion zuzuschreiben. o-Oxybenzoesäure wirkt etwa 2—3-mal so stark wie p- u. m-Oxybenzoesäure. Die Wirksamkeit halogensubstituierter Oxybenzoesäuren wurde an den Na-Salzen in etwa 2—5%ig. Lsgg. erprobt. Die halogenierten o-Oxybenzoesäuren sind stärker wirksam als die nicht halogenierten. Es neutralisieren jeweils 500 d. m. Tetanustoxin: 5-Chlor-o-oxybenzoesäure 5 mg, 3,5-Dichlor-o-oxybenzoesäure 4 mg, 3,5-Dibrom-o-oxybenzoesäure 2 mg, 3,5-Dijod-o-oxybenzoesäure 0,5 mg. Die „molekularen kryptotox. Indices“ betragen (Salicylsäure = 1) für die halogenierten Prodd. in obiger Reihenfolge: 12, 19, 53 u. 282, so daß also das 3,5-Dijodprod. etwa 280-mal stärker wirksam ist als das Na-Salicylat. Bei der p-Oxybenzoesäure war die Halogensubstitution von wechselndem Einfluß, bei m-Oxybenzoesäure war kein Einfluß auf die kryptotox. Wirksamkeit festzustellen. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 648—51. 16/3. 1931.)

LINSER.

Hermann Fink und Franz Weinfurter, *Die Methylenblaufärbung von Hefezellen und ihre Beziehung zur Wasserstoffzahl und zum Permeabilitätsproblem*. III. (I. u. II. vgl. C. 1930. I. 3200.) Durch Anlegen von Plattenkulturen wurde bestätigt, daß das Aufbewahren der Hefe in elektrolytfreier Zuckerlsg. die Zellen nicht abtötet, sondern sie nur zur Aufnahme von Methylenblau disponiert. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, auch andere Stoffe, analog wie Methylenblau, durch vorherige Behandlung der Hefe mit salzfreier Zuckerlsg. in die Zellen einzuführen. (Wchschr. Brauerei 48. 159—62. 18/4. 1931. München, Wiss. Station f. Brauerei.)

KOLBACH.

Norman Urquhart Meldrum, *Das Verhalten des Hefenglutathions*. Die Atmung der Hefe kann durch Narkotica, die die reduzierenden Systeme stören, oder durch Cyanide, die die Indophenoloxydase an der Oxydation des Cytochroms hindern, um 60—90% verringert sein, ohne daß die Menge des reduzierten Glutathions dadurch beeinflußt wird. Auch Kühlung ist ohne Wrkg. Glutathion reduziert das Cytochrom der Hefe nicht. Es wurde kein Anhaltspunkt dafür gefunden, daß die Dehydrogenasen Glutathion reduzieren u. gleichzeitig ihre Substrate oxydieren, u. es ist unwahrscheinlich, daß das Glutathion überhaupt in irgendwelcher Beziehung zu dem Cytochrom-Indophenol-Oxydasesystem steht. Die Rolle des Glutathions in der Hefe ist noch unbekannt; es ist eher möglich, daß es am Eiweißstoffwechsel beteiligt ist als an den Oxydationsprozessen. (Biochemical Journ. 24. 1421—27. 1930. Cambridge, Biochemical Lab.)

KOBEL.

E_g. Tierphysiologie.

H. A. Oelkers, *Hormonale Beeinflussung des kolloid-osmotischen Druckes*. (Kolloid-osmotischer Druck und Diurese.) Entgegen den Befunden von MALKINS sowie TADANAKAZAWA konnte eine Steigerung des kolloid-osmot. Blutdruckes beim Kaninchen oder seine Senkung durch Insulin oder Hypophysin nicht nachgewiesen werden. Der kolloid-osmot. Druck ist abhängig von der Eiweißkonz. u. auch von der Eiweißzus. Die geringen Änderungen des kolloid-osmot. Blutdruckes durch diuret. oder anti-diuret. Mittel können für die Wrkgg. dieser Mittel kaum verantwortlich gemacht werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 9—18. 25/4. 1931. Paris, Fac. de Médec. Labor. de Thérapeut.)

WADEHN.

Warren O. Nelson, *Therapie mit Hypophysenvorderlappen bei spontaner ovarieller Dysfunktion*. Ausgewachsene Rattenweibchen, die viele Wochen hindurch keinerlei östrische Veränderungen gezeigt hatten, gerieten wenige Tage nach Injektion von Vorderlappenextrakt oder nach Implantation von Vorderlappen in typ. Brunst u. konnten belegt werden. Die nicht belegten Tiere verharrten nach dem Abklingen der künstlich erzeugten Brunstwelle in völliger östraler Ruhe. (Endocrinology 15. 128—34. März-April 1931. New York, Univ., Dep. of Biol.)

WADEHN.

E. A. Spaul und N. H. Howes, *Die Verteilung der biologischen Aktivität in dem Hypophysenvorderlappen des Rindes*. Die Vorderlappen wurden in einen inneren, mittleren u. äußeren Anteil zerlegt u. diese Teile an Kaulquappen verfüttert oder in

Form von Extrakten injiziert oder auch transplantiert. Der mittlere Teil des Vorderlappens förderte am stärksten die Metamorphose. — Mit einer neuen Färbemethode, die auf Einw. einer J-Lsg. u. von Leukomalachitgrün auf den Schnitt beruht, werden die einzelnen Anteile des Vorderlappens untersucht u. festgestellt, daß die oxyphilen Zellen mit der Metamorphose in Zusammenhang stehen. (Journ. exp. Biol. 7. 154 bis 164. 1930. London, Univ. Birbeck Coll. Dep. of Zool. Sep.) WADEHN.

E. P. Bugbee, A. E. Simond und H. M. Grimes, Die Hypophysenvorderlappenhormone. Es werden auf Grund eigener Befunde u. der anderer Autoren 11 verschiedene physiol. Funktionen des Vorderlappens unterschieden: 1. Anregung des allgemeinen Körperwachstums, 2. Anregung der sexuellen Entw. mit Reifung der Follikel u. Ovulation, 3. Luteinisierung der Follikel mit Einschließung des Eies, 4. Anregung der sexuellen Entw. durch eine oral wirksame Substanz (COLLIP), 5. Steigerung des Stoffwechsels durch Erhöhung der spezif. dynam. Wrkg., 6. Stimulation der Schilddrüse, 7. Erniedrigung des Gasstoffwechsels, 8. Vermehrung der W.-Aufnahme u. -Ausscheidung, 9. Stimulation der Lactation, 10. Erniedrigung des Nichteisweißes im Blut, 11. Auslg. der Menstruationsblutung. — Die Wrkg. zu 4. dürfte eher einem Placentahormon als einem Hormon des Vorderlappens angehören. — Die übrigen 10 Wirkrichtungen sind durch Transplantate des Vorderlappens oder durch Injektion alkal. Extrakte erwiesen worden. Die hierfür zugrunde liegenden Faktoren sind in ihren chem. Eigg. sehr ähnlich; sie sind empfindlich gegen Säure, Alkali u. Hitze. Gut ist jetzt das Wachstumshormon vom Luteinisierungshormon zu unterscheiden. Das erstere wird schnell durch Zusatz von 0,4% Trikresol vernichtet, während hierdurch das genannte Sexualhormon nicht beeinflußt wird. Beide sind aus ihren Lsgg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aussalzbar u. sind als wirksame Trockenpulver zu erhalten. Eine Trennung beider kann durch Zugabe von A. bis zu einer Konz. von 50% erfolgen. Das Wachstumshormon fällt aus oder wird zerstört, das Luteinisierungshormon bleibt in Lsg. (Endocrinology 15. 41—54. Jan./Febr. 1931. Detroit, PARKE, DAVIS & Co., Res. a. Biol. Lab.) WADEHN.

Tomáš Vacek, Über eine Dissoziationswirkung des Adrenalins. (Vgl. C. 1929. II. 3027. 1930. I. 2131. 1931. I. 3696.) Es ist möglich, daß bei der Vermischung des Adrenalins mit dem Ferricyankalium eine neue Verb. entsteht, die eine größere Gasentbindungskraft besitzt. Es besteht allerdings keine spezif. Affinität des Adrenalins zum Ferricyankalium, da die Dissoziationswrkg. der Adrenalins auch bei Ggw. anderer Eisensalze, z. B. FeCl_3 , beobachtet wurde. (Biologické Listy 15. 32—43. Sep.) WAD.

B. R. Colwell, Unterdrückung des Glucoseverbrauchs durch Adrenalinzuführung. Katzen in Amytalanästhesie erhielten Glucoselsg. kontinuierlich intravenös (z. B. 0,92 g pro kg u. Stde.) injiziert. Der Blutzucker, die Glucoseausscheidung im Harn u. der Nichteisweißrespirationsquotient wurden bestimmt u. die oxydierte Glucose aus letzterem Werte errechnet. 2—3 Stdn. nach Beginn des Vers. stellte sich die Summe aus oxydierter Glucose + ausgeschiedener Glucose auf annähernd konstant ein u. zwar auf 70—90% des eingeführten Zuckers; der Rest dürfte als Glykogen abgelagert worden sein. Der Anteil der oxydierten Glucose nahm im Verlauf des Vers. langsam zu. — Die intravenöse Injektion von 2 Einheiten Insulin zu einer Zeit, in der Ausscheidung u. Oxydation der Glucose annähernd konstant geworden waren, bewirkte eine vorübergehende, aber deutliche Steigerung der Oxydation u. eine länger anhaltende Verminderung der Ausscheidung, die mit einer vermehrten Bldg. von Glykogen einherging. — Die Adrenalinzuführung von kurzer Dauer — 15 Min. lang 0,001 mg pro kg u. Min. — hatte einen vorübergehenden Anstieg der Oxydation u. der Ausscheidung zur Folge. Die Summe beider übertraf die Menge der zugeführten Glucose, so daß hieraus u. aus dem ebenfalls erfolgten Ansteigen des Blutzuckers auf eine Mobilisation des Glykogens geschlossen werden muß. — In anderen Verss. wurde Adrenalin in derselben Dosierung, aber vom Beginn des Vers. an zusammen mit der Glucose verabfolgt. Die Adrenalinzufuhr lag durchaus innerhalb physiol. Grenzen. Jetzt sank der Betrag der oxydierten Glucose vom Beginn an dauernd ab u. wurde im Verlauf einiger Stdn. gleich Null. Der Nichteisweißrespirationsquotient war dann etwa 0,7 u. blieb auf dieser niedrigen Höhe, so lange Adrenalin zugeführt wurde. Die Ausscheidung der Glucose war besonders in der 4.—6. Stde. sehr groß u. konnte nur durch Glykogenolyse gedeckt sein, später war die Ausfuhr ebenso groß wie die Glucoseeinfuhr. Glucose wurde also unter der Adrenalinwrkg. nicht mehr oxydiert. Sobald mit der Adrenalinzuführung ausgesetzt wurde, begann die Oxydation (Steigerung des respirator. Quotienten), sanken der Blutzucker u. die Zuckerausscheidung. — Diese Adrenalinwrkg. beruht wahrscheinlich

auf einer Hemmung u. weiterhin Unterdrückung der Insulinproduktion u. damit der Glucoseausnutzung. (*Endocrinology* 15. 25—33. Jan./Febr. 1931. Chicago.) WADEHN.

Leon Bromberg und **S. H. Gray**, *Die Wirkung des Chinins auf die Schilddrüse*. Beim Kaninchen vermag Verabfolgung von Chinin die kompensator. Hypertrophie der Schilddrüse zu hemmen; dies ist beim Meerschweinchen nicht der Fall. Bei beiden Tierarten wurde selbst durch große Chinindosen das histolog. Bild der n. Schilddrüse nicht verändert. Therapeut. Verss. bei exophthalm. Kropf mit Chininsulfat waren ohne Erfolg. (*Endocrinology* 15. 135—44. März-April 1931. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Intern. Med.) WADEHN.

I. Abelin, *Einfluß des Dijodtyrosins auf den hyperthyreotischen Stoffwechsel*. Der unter Schilddrüsenfütterung stark gestiegene Grundstoffwechsel von Ratten wird durch Verfütterung von Dijodtyrosin — bei gleichbleibender Verabfolgung des Schilddrüsenpräparates — gesenkt. Das Glykogenbildungsvermögen der Leber geht unter dieser Zugabe von Dijodtyrosin nicht so rasch verloren wie mit Schilddrüsenverabreichung allein. Die tox. Symptome der Hyperthyreose z. B. auch starkes Schwitzen u. Übererregbarkeit werden durch Zufuhr von Dijodtyrosin abgeschwächt. Es besteht wahrscheinlich eine physiol. Korrelation zwischen Dijodtyrosin u. Thyroxin. Die patholog. Abweichung kann sowohl nach der Seite des Dijodtyrosins wie des Thyroxins erfolgen. (*Biochem. Ztschr.* 233. 483—85. 22/4. 1931. Bern, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

A. A. Kubetzki, *Der Einfluß der ununterbrochenen und unterbrochenen Einwirkung des humoralen Reizes [des Thyreoidins] auf die Verlaufsgeschwindigkeit der formbildenden Reaktion [der Amphibienmetamorphose]*. Die Metamorphose von Kaulquappen wird durch Thyreodin bei unterbrochener Einw. stärker beschleunigt als bei ununterbrochener Einw. Am stärksten stimulierte ein Unterbrechungsintervall von 1/2 Stde. (*Biolog. Ztbl.* 51. 273—77. 1931. Kropatowsche Biol. Stat. u. Inst. f. allgem. Biol. bei d. II. Moskauer Staatsuniv.) WADEHN.

R. R. Huestis und **H. B. Yocom**, *Die Wirkung des Thyroxins auf die Schilddrüse und auf die Regeneration und die Pigmentierung des Haares bei Peromyscus*. Nach Thyroxingaben kommt es zu einer Sekretstauung u. daher zu einer Erweiterung der Follikel der Schilddrüse bei Peromyscus (Nagerart). Bei geschorenen Mäusen steigert Thyroxin die Geschwindigkeit des Nachwachsens der Haare, die Haardichtigkeit ist aber vermindert. Die Pigmentierung blieb unbeeinflusst. (*WILH. ROUX' Arch. Entwicklungsmechanik Organismen. Organ. ges. kausale Morphologie (Abt. D. Ztschr. wiss. Biol.)* 121. 128—34. 1930. Univ. of Oregon, Departm. of Animal Biol. Sep.) WAD.

Agnessa Grünfeld, *Über die Behandlung des Ulcus cruris mit Nebenschilddrüsenextrakt*. Einen gewissen Heilungseffekt konnte Vf. bei Behandlung des Ulcus cruris mit Injektionen von Nebenschilddrüsenextrakt erzielen. (*Med. Klinik* 27. 853—54. 5/6. 1931. Berlin, Hufeland-Hospital.) FRANK.

Albert Clare Daniels und **James Murray Luck**, *Weitere Versuche über die Wirkung von Insulin auf den Aminosäuregehalt des Blutes*. Nach subcutaner Injektion von 25 Einheiten Insulin sank bei den 10 Vers.-Personen der Aminosäuregeh. des Blutes deutlich ab; diese Senkung erstreckte sich über mehrere Stdn. u. ist nicht durch die mehrfache Blutentnahme oder durch eine Verdünnung des Blutes bedingt; sie ist nicht durch die Hypoglykämie veranlaßt. Insulin scheint also den Abbau der Aminosäuren zu begünstigen, ohne daß aus den Gewebsproteinen ein kompensator. Nachschub erfolgt. Die Anschauung einer synthet. Vermehrung der Proteine aus Blut- u. Gewebsamino-säuren ist mit den experimentellen Ergebnissen nicht unvereinbar. (*Journ. biol. Chemistry* 91. 119—26. April 1931. Stanford Univ., Calif., Biochem. Lab.) WADEHN.

Veon Carter Keich und **James Murray Luck**, *Die Wirkung des Insulins auf den Proteinstoffwechsel*. Eine Serie von Ratten wurde 1—4 Stdn. nach Insulininjektion getötet u. in den Ausscheidungen u. im ganzen Tier Harnstoff u. Aminosäure-N bestimmt. Die Harnstoffbdg. war gegenüber Kontrolltieren deutlich vermehrt, der Amino-N um etwa den gleichen Betrag kleiner als bei den Kontrollen. Die Ergebnisse waren unabhängig von der Ernährungsweise der Tiere, eiweißreicher oder -armer Kost. Diese Veränderung im Proteinstoffwechsel ist vielleicht eine sekundäre Folge der Hypoglykämie u. ist vielleicht einer kompensator. Steigerung der Glucogenese aus Aminosäuren zuzuschreiben. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.* 25. 437. 1928. Stanford Univ. Departm. of Chem. Sep.) WADEHN.

R. W. Root, F. G. Hall und I. E. Gray, *Der Einfluß des Insulins auf die Verteilung des Glykogens bei Seefischen.* Die Injektion von Insulin verursacht eine starke Glykogenolyse in der Leber, die eine vorübergehende Steigerung des Blutzuckers zur Folge hat; erst danach setzt die Hypoglykämie ein. Mit der verstärkten Glykogenolyse in der Leber geht eine Vermehrung des Muskelglykogens einher, so daß die Wrkg. des Insulins in einer Vermehrung des Muskelglykogens auf Kosten des Leberglykogens u. des Blutzuckers zu bestehen scheint. (Journ. biol. Chemistry **91.** 27—35. April 1931. Durham, North Carolina, Zoolog. Lab. of Duke Univ.) WADEHN.

L. Haberlandt, *Das Herzormon.* (Vgl. C. 1931. I. 3254.) Übersicht. (Wien. med. Wchschr. **81.** 527—28. 18/4. 1931.) WADEHN.

L. Haberlandt, *Herzormonversuche mit transplantierten Froschherzen.* Froschherzen wurden Fröschchen in den dorsalen Lymphsack implantiert. Noch nach 1—2 Monaten nach der Implantation ließ sich aus den bereits zum Teil in regressiver Veränderung befindlichen Herzen das Herzormon extrahieren, was für die große Stabilität des Hormons spricht. Bei intraperitonealer Überpflanzung zeigten sich nach 2 Monaten bei wenigen Herzen schwache Vorhof- u. Kammerpulse, ein Beweis für die Unabhängigkeit der Herzormonbildung vom sympath. Nervensystem. (Münch. med. Wchschr. **78.** 997—98. 12/6. 1931. Innsbruck.) WADEHN.

Jacques Thomas, *Beitrag zur Kenntnis der Drehung des Blutzuckers.* Die mit Blutdialysaten angestellten Verss. ergaben, daß der Blutzucker nicht mit der stabilen α, β -Glucose ident. ist. Er besitzt eine geringere spezif. Drehung als Glucose u. ist ein ausgesprochener Ampholyt, dessen isoelekt. Punkt bei $p_H = 2,5$ liegt. Seine spezif. Drehung ist eine Funktion des p_H (Kurven im Original). (Bull. Soc. Chim. biol. **13.** 377—94. April 1931. Brüssel, Univ., Lab. de Biochimie.) PANTKE.

Freda Katharine Herbert und Margherita Cotonio Bourne, *Die Nichtzucker reduzierenden Substanzen des menschlichen Blutes unter pathologischen Bedingungen.* (Vgl. C. 1930. II. 2926.) Die Unters. über den Geh. an nicht diffusiblen reduzierenden Substanzen im Blute bei verschiedenen Krankheiten zeigte, daß sich die Konz. an reduzierenden nicht diffusiblen Substanzen fast ausnahmslos im gleichen Sinne wie der Hämatokritwert für das Blutkörperchenvol. verändert. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß diese reduzierenden Substanzen ein Konstituent der Blutkörperchen, u. zwar zum allergrößten Teile Glutathion sind. Die Konz.-Abweichungen der reduzierenden nicht diffusiblen Substanzen vom entsprechenden n. Werte liegen in der Mehrzahl der Fälle innerhalb des Vers.-Fehlers. Nur in 2 Fällen von sekundärer Polycythämie lag der Geh. an reduzierenden nicht diffusiblen Substanzen wesentlich oberhalb des entsprechenden n. Wertes. Das Ergebnis bei myeloider Leukämie läßt den Schluß zu, daß die Konz. an reduzierenden, nicht diffusiblen Substanzen für Erythrocyten wie für Leukocyten von gleicher Größenordnung ist. (Biochemical Journ. **24.** 1787—93. 1930. London, St. Bartholomews Hosp., Dep. of Chem. Pathol.) MAHN.

W. Pröls, *Welche Rolle spielt die Phosphorsäure in biologischer Hinsicht bei Mensch und Tier.* Sammelbericht über die biol. Wrkg. der P_2O_5 . Bei der Tierfütterung werden direkte Gaben mit Vorteil durch entsprechende Düngung der Futterpflanzen ersetzt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **39.** 311—13. 16/5. 1931.) GRIMME.

F. Full, *Leistungssteigerung bei erhöhter Kalkzufuhr.* Verss. an 64 jungen, kräftigen Leuten mit dem Präparat *Calcipot* (Herst. TROPONWERKE). (Med. Welt **5.** 817. 6/6. 1931. Wünsdorf, Lehrgänge f. Leibesübungen des Reichsheeres.) FRANK.

Katharine Hope Coward, Kathleen Mary Key, Frederick John Dyer und Barbara Gwynneth Emily Morgan, *Caseinogen für Vitaminversuche.* Helles Casein (light white casein B. D. H.) wurde als solches, ferner nach k. Extraktion mit A. u. 3-mal mit Ä. jeweils 24 Stdn. u. endlich nach Erhitzen, wie es zur Herst. des „vitaminfreien Caseins“ techn. üblich ist, in zahlreichen Fütterungsverss. mit Ratten untersucht. Tiere, die mit extrahiertem Casein u. A-freiem Futter zu Gewichtsstillstand gelangt waren, nahmen bei Ersatz dieses Caseins durch unbehandeltes Casein das Wachstum nicht auf, sondern verloren an Gewicht wie es für A-Mangel n. ist. Vergleichende Unterss. der Wirksamkeit eines Lebertranes fielen gleich aus bei Benutzung jeder Caseinart. Das erhitzte Casein scheint jedoch durch die Hitzebehandlung in irgendeiner Weise verändert zu werden, so daß es für die Unterhaltung n. Wachstums unzulänglich wird. Es empfiehlt sich also die Benutzung von unbehandeltem Casein u. es erübrigt sich die mühsame Extraktionsbehandlung. (Biochemical Journ. **25.** 551—60. 1931. Pharmaceut. Soc. Great Britain, Pharmacol. Lab.) SCHWAIBOLD.

Sophie Botcharsky und Anna Foehringer, *Photographische Wirkungen von Vitamin A und B*. Extrakte von Vitamin A u. von Vitamin B schwärzen photograph. Schichten trotz Einschaltung von Zwischenschichten aus Glas. (Nature 127. 856. 6/6. 1931. London u. Paris.) LESZYNSKI.

Lawrence Lysle Lachat, *Carotin und Vitamin A*. Zusammenfassende Übersicht. (Journ. chem. Education 8. 875—83. Mai 1931. St. Paul, Minnesota.) LESZYNSKI.

Hijbo Roelof Bruins, Johan Overhoff und Ludwig Karl Wolff, *Über das Molekulargewicht von Vitamin A*. Das zur Unters. benutzte Vitamin A wurde durch Extraktion mit PAe. aus dem Unverseifbaren von Schafleberextrakten gewonnen. Das Endprod. enthielt 0,1 mg feste Substanz auf eine Ratteneinheit an Vitamin A. Es wird angenommen, daß solch kleine Mengen Fremdsubstanzen bei der Diffusion nicht stören. Zur Identifizierung von Vitamin A wurde die Farbkr. mit $SbCl_3$ in Chlf. zugrunde gelegt. Das Carotin wurde aus Karotten bereitet. Die Diffusionsfl. war m-Xylol u. die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit wurde mit dem App. von COHEN u. BRUINS vorgenommen, welcher beschrieben wird, ebenso wie das Verf. Bei der Best. der diffundierten Mengen an Vitamin A wurde berücksichtigt, daß die Färbung keine lineare Funktion der Verdünnung ist. Das Carotin wurde colorimetr. bestimmt. Nach einer empir. Formel aus Mol.-Gew. u. Diffusionskonstante wird ersteres für Vitamin A als 333 gefunden, was jedoch aus verschiedenen Gründen unsicher ist. Nach den Ergebnissen der Diffusionskonstanten für Vitamin A u. Carotin (0,455 bzw. 0,578 qcm/24 Stdn.) wird geschlossen, daß eine einfache chem. Relation zwischen den beiden Substanzen unwahrscheinlich ist. (Biochemical Journ. 25. 430—38. 1931. Utrecht, Univ., Lab. Hygiene.) SCHWAIBOLD.

Alfred Louis Bacharach, Edith Allchorne und Violet Hazley, *Über die Wirkung von Vitamin-A-Zusatz zu einem Rachitis erzeugenden Futter*. Vf. suchten die allgemeine Annahme, daß ein direkter Zusammenhang bestehe zwischen der Intensität des Wachstums u. der Rachitis, in Verss. mit Ratten nachzuprüfen, besonders mit Rücksicht darauf, daß bei wechselndem Geh. des Vers.-Futters an Vitamin A wechselnde Ergebnisse erhalten werden könnten, wenn diese Annahme begründet wäre. Entsprechende chem. u. röntgenolog. Unterss. führten zu dem Ergebnis, daß Zusatz von 1 g frischen Karotten täglich zum Futter 2965 (STEENBOCK) kaum eine Wrkg. auf die Wachstumskurve zeigte, das Futter also ausreichend Vitamin A enthält u. daß ferner unter den Bedingungen des Vers. kein Nachweis für einen Zusammenhang zwischen dem Grad der rachit. Erkrankung u. der Wachstumskurve sich ergab. (Biochemical Journ. 25. 639—42. 1931. London, Glaxo Res. Lab.) SCHWAIBOLD.

H. Sedlmeier und E. Heidegger, *Über die Heilwirkung des Vitaminbieres bei Mangelkrankheiten*. Mit 2:10 cem eines Vitaminbierkonzentrats (670 cem auf 77 cem eingengt) konnte eine sehr stark an Beriberi erkrankte Taube vollständig geheilt werden. Rachit. Ratten konnten durch Verabreichung des gleichen Vitaminbieres ebenfalls ausgeheilt werden. Abbildungen von Knochenschnitten. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 71. 627—28. 2/6. 1931. München, Univ., Inst. f. Tierpathol.) SCHWAIB.

Florence L. MacLeod, *Über die Chemie des Vitamins D*. Krit. Übersichtsbericht der neueren diesbzgl. Arbeiten. (Journ. Nutrition 2. 517—30. 1930. Columbia, Univ., Dep. Chem. Sep.) SCHWAIBOLD.

Martin Schieblich, *Über die Bildung von Vitamin B durch Bac. Ellenbachensis Stutzer und Bact. prodigiosum (Ehrenberg) Lehm. und Neum.* (Vgl. C. 1930. II. 581.) Die gut bewachsenen Kulturen dieser Bakterien, welche auf Futtermitteln pflanzenfressender Haustiere sehr häufig vorkommen u. daher auch im Panseninhalt dieser Tiere, wurden als alleinige Nahrung an junge Ratten verfüttert, die sich im Zustand des Vitamin-B-Mangels befanden. Die Ergebnisse zeigten, daß der erstgenannten Bakterienart die Bldg. von Vitamin B (Komplex?) in ausgeprägtem Maße zukommt, den beiden anderen in geringerem Ausmaße. (Biochem. Ztschr. 233. 371—74. 22/4. 1931. Leipzig, Univ., Tierphysiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

P. Vogt-Møller, *Ist Avitaminosis B₁ eine Intoxikation mit Methylglyoxal?* (Kurze vorl. Mitt.) Vf. konnte im Gegensatz zu n. u. ausgehungerten Mäusen in Leberfermentsystemen + Hexosephosphat von B₁-frei ernährten Tieren Methylglyoxal nachweisen. Diese u. einige andere Ergebnisse mit Einw. solcher Systeme auf Methylglyoxal selbst, veranlassen zu der Theorie, daß die Symptome ganz oder teilweise durch Intoxikation der Tiere mit Methylglyoxal verursacht ist, bedingt durch das Ausbleiben der Dismutation bei der B₁-Avidaminose. (Biochem. Ztschr. 233. 248—50. 22/4. 1931. Odense [Dänemark], Kreiskrankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Paul Vogt-Møller, *Ist Avitaminosis B₁ eine Intoxikation mit Methylglyoxal? Das Verhältnis Glyoxalase zu Co-Enzym bei experimenteller Beriberi.* (Biochemical Journ. 25. 418—21. 1931. — vorst. Ref.) SCHWAIBOLD.

Stanislaw Kazimierz Kon, *Eine Untersuchung über das Stickstoffgleichgewicht der Ratte bei Mangel an Vitamin B₂.* Durch genaue Kontrolle der Futteraufnahme (bei Kontrolltieren u. Tieren mit B₂-armer Fütterung), Beobachtung des Zustandes der Tiere, Gewichtskurven u. entsprechende Stickstoffbestst. wurde die Auswrkg. von B₂-Mangel auf den Stickstoffstoffwechsel festzustellen versucht. Vf. kommt zur Ansicht, daß auch hier die allgemeine Erscheinung des wachstumshindernden Einflusses des Mangels irgendeines unentbehrlichen Nahrungsbestandteils vorliegt, der sich auch in mangelhafter Ausnutzung des verzehrten Futters auswirkt. Während das Vitamin B₂ für den n. Ablauf der Körperfunktionen offenbar unentbehrlich ist, scheint es doch nicht für irgendein Teilgebiet des Stoffwechsels, im besonderen auch nicht für den n. Stickstoffstoffwechsel verantwortlich zu sein. (Biochemical Journ. 25. 482—93. 1931.) SCHWAIB.

Georges Mouriquand, *Über die Erscheinungen des Vormangelzustandes.* Betrachtungen über die klin. Daten. Ätiologie u. Pathogenese der Vormangelzustände (Zustand des instabilen Ernährungsgleichgewichts auf Grund sehr knapper C-Zufuhr). Der Vormangelzustand u. der chron. Skorbut: Beschreibung eines Futtergemisches, durch das eine Art latenten Skorbut erzielt wird, zum Studium ähnlicher Erscheinungen beim Menschen. Bei diesem partiellen C-Mangel konnte durch geringe Erhöhung oder Erniedrigung der C-Zufuhr, bzw. durch Zufuhr kleiner Futtermengen mit kleinen C-Mengen oder großer Futtermengen mit kleinen C-Mengen (sterilisierter Zitronensaft) akuter Skorbut geheilt oder erzeugt werden. Die Bedeutung des Ernährungszustandes der Tiere für die Ermöglichung des Vormangelzustandes wird besprochen. (La Presse Médicale 1930. 14 Seiten. Sep.) SCHWAIBOLD.

G. Mouriquand, J. Rollet und Chaix, *Vormangelzustand und Avitaminose A.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Begriff des Vormangelzustandes auf die A-Avitaminose ausgedehnt. Eingehende Kennzeichnung der typ. experimentellen Xerophthalmie. Es wird eine krankhafte Erscheinung an den Augen von Tieren im Vormangelzustand beschrieben (Verminderung der Durchsichtigkeit der Cornea u. a.), die entdeckt wurde, u. die es ermöglicht, den Vormangelzustand festzustellen. Das Auftreten dieser krankhaften Erscheinungen geht den typ. Erscheinungen der eigentlichen A-Avitaminose weit voraus. (Paris médical 1930. 7 Seiten. Sep.) SCHWAIBOLD.

Margaret Cammack Smith und Mabel L. Lynott, *Der Wert von Alfalfa als Vitamin A-Quelle bei Sorghumkornfütterung.* (Vgl. C. 1931. I. 810.) 5% des Alfalfablattpulvers lieferten bei Albinoratten genügend Vitamin für n. Wachstum, 10% waren bei den weiblichen Tieren bzgl. Verbesserung der Fortpflanzung u. Länge der Lebensdauer nahezu optimal. (Journ. agricult. Res. 42. 421—32. 1/4. 1931. Arizona, Agricultural Experim. Stat.) GROSZFELD.

Clive Newcomb, *Salzlecken.* Von einer Anzahl von Salzlecken (Stellen, wo frei lebende Tiere Erde zu lecken oder zu fressen pflegen) in Südindien wurden Proben entnommen u. chem. untersucht. Nach den Ergebnissen, die mitgeteilt werden, muß angenommen werden, daß die Tiere dort weder Kochsalz noch Ca noch J suchen. Es soll die Möglichkeit noch untersucht werden, ob die Tiere durch die Suche nach Phosphor dazu veranlaßt werden. (Transact. F. E. A. T. M. 3. Seventh Congress India 450—52. 1929. Madras. Sep.) SCHWAIBOLD.

Y. Kotake, *Berichtigung. Studien über den intermediären Stoffwechsel des Tryp-tophans.* (Vgl. C. 1931. I. 2499—2501.) Berichtigung. (Ztschr. physiol. Chem. 197. 190. 11/5. 1931.) GUGGENHEIM.

Giulio Pupilli, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Entstehung von Harnsäure bei den Vögeln.* Die Einführung von organ. Verbb. mit einer Dreikohlenstoffkette (Milchsäure, Formylglyoxylsäure, Glycerinsäure u. Tartronsäure) per os unter gleichzeitiger Gabe von Harnstoff intramuskulär steigert die Ausscheidung von Harnsäure je nach der Menge des gegebenen Harnstoffs. Harnstoff kann auch genannte Wrkg. allein auslösen. An der Bldg. von Harnsäure sind Harnstoff u. Tartronsäure beteiligt, letztere kann entstehen aus Milchsäure über Glycerinsäure u. Oxybrenztraubensäure. Mesoxalsäure u. Malonsäure beteiligen sich an der Harnsäurebldg. nicht. (Biochimica Terapiasperiment. 17. 113—27. 1930. Parma.) GRIMME.

Bun-ichi Hasama, *Pharmakologische Studien über den bioelektrischen Strom am Uterus.* III. Mitt. *Über den Einfluß der anorganischen Kationen auf die bioelektrischen Vorgänge des Uterus.* Die Änderung der Aktionsstromkurve durch KCl entspricht der

durch *Pilocarpin* hervorgerufenen. Ebenso gleicht die $CaCl_2$ -Rk. der des *Adrenalins*, es fehlt die Aufhebung durch *Ergotamin*. K-Ca-Antagonismus ist bei gravidem u. nicht-gravidem Uterus verschieden. Mg-Ion wirkt immer hemmend u. Ca wirkt ihm antagonist. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 92—99. 25/4. 1931. Nagasaki, Pharmacol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

Bun-ichi Hasama, *Pharmakologische Studien über den bioelektrischen Strom am Uterus*. IV. Mitt. *Bioelektrische Untersuchungen am isolierten Kaninchenuterus*. (III vgl. vorst. Ref.) Betrachtung der Einw. von O_2 , *Adrenalin* u. *Pilocarpin* auf den Aktionsstrom unter wechselnden Vers.-Bedingungen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 100—06. 25/4. 1931.) OPPENHEIMER.

Kenneth Mackenzie, *Die Biochemie des Aluminiums*. I. *Ausscheidung und Absorption von Aluminium beim Schwein*. Beim Schwein sind Einnahme u. Ausscheidung von Al gleich. Die Ausscheidung erfolgt nur durch den Darm. Die Absorption von Al aus n. Nahrung, die mäßige Mengen verfügbares Al enthält, ist gering. Eine Ablenkung der Phosphate vom Urin nach den Exkrementen findet bei solcher Ernährung nicht statt. Beim Verfüttern von verhältnismäßig großen Mengen Al wurde kein schädlicher Einfluß auf das Wachstum u. den Stoffwechsel gefunden. (Biochemical Journ. 24. 1433—41. 1930. Aberdeen, Rowett Res. Inst.) KOBEL.

Walter Louis Dulière und Henry Stanley Raper, *Das Verhalten von δ -Keto-n-hexansäure in der durchströmten Leber*. Bei der Durchströmung der Leber von Hunden mit Lsgg. der Na-Salze von δ -Keto-n-hexansäure u. n-Hexansäure ist der Geh. des Blutes an Aceton, Acetessigsäure u. β -Oxybuttersäure sehr beträchtlich erhöht, während die Menge an Bernsteinsäure nur gering ist, so daß beide Fettsäuren durch β -Oxydation, aber nicht durch γ - oder δ -Oxydation abgebaut werden. Außerdem wurde eine verbesserte Methode zur Oxydation des Blutes bei Durchströmungsexperimenten beschrieben. (Biochemical Journ. 24. 1672—77. 1930. Manchester, Univ., Dep. of Physiol.) MAHN.

Jonas Kairiukstis, *Benzintherapie des Asthma bronchiale*. Intramuskuläre Injektionen von etwa 0,3 ccm einer 30%ig. Lsg. von *Benzin* in Olivenöl zeigten einen ausgesprochenen Erfolg in vielen Fällen von Bronchialasthma. (Med. Klinik 27. 852—53. 5/6. 1931. Kalvarija, Litauen, Heil- u. Pflegeanstalt.) FRANK.

Olga Stender, *Wirkt Morphin vom Blut aus auf peripher-sensible Nerven?* Es wurde am Reflexfrosch gezeigt, daß Morphin auf peripher-sensible Nerven (Hautreflexsensibilität) auch vom Blut aus einwirkt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 189 bis 194. 18/5. 1931. Riga, Lettland. Univ. Pharmacol. Inst.) WADEHN.

O. Stender und C. Amsler, *Beiträge zur Kenntnis der Morphingewöhnung*. Die Gewöhnung des Kaninchens an die kortikale Wrkg. des Morphins tritt eher ein als an die periphere. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 195—204. 18/5. 1931. Riga, Lettland. Univ. Pharmacol. Inst.) WADEHN.

Hohl, *Novotropin als Nähr- und Kräftigungsmittel bei psychischen und nervösen Erkrankungen*. *Novotropin* entspricht allen Anforderungen, die an ein Nährpräparat für neurolog. Fälle gestellt werden können. (Fortschr. Therapie 7. 313—14. 25/5. 1931. Klingenmünster, Heil- u. Pflegeanstalt.) FRANK.

Martin Gladtke, *Über Pernoceton*. Klin. Bericht. (Med. Klinik 27. 853. 5/6. 1931. Berlin.) FRANK.

W. Musculus, *Einige Beobachtungen über Aspirin*. Klin. Beobachtungen. (Med. Klinik 27. 889—90. 12/6. 1931. Waldbröl (Rheinl.)) FRANK.

Kurt Welsch, *Das Chinovagin in der gynaekologischen Therapie*. (Münch. med. Wechschr. 78. 956—58. 5/6. 1931. Pforzheim.) FRANK.

Hermann Hirsch, *Kochsalz und Diurese*. Verss. mit Scillaren am Kaninchen. Im Muskel war nach Scillaren der Geh. an Na u. Cl erniedrigt, der W.-Geh. des Muskels war unverändert. Einer der Angriffspunkte des Scillarens ist also das Gewebe, u. zwar sind W.-Diurese u. Salzdiurese unabhängig voneinander. — Na- u. Cl-Geh. laufen häufig miteinander nicht parallel, ein Ansteigen des Na-Geh. im Harn kann mit einem Fallen des Cl-Geh. begleitet sein. Die bisher übliche Methode aus den Cl-Werten der biolog. Fl. auf den NaCl-Geh. zu schließen, mußte daher zu Irrtümern Anlaß geben. — Trotz großer Schwankungen des Na- u. Cl-Geh. im Harn u. Geweben blieb der Geh. des Serums an diesen Stoffen völlig konstant. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 220 bis 237. 18/5. 1931. Basel, Univ. Physiol.-chem. Anstalt.) WADEHN.

P. Schröder, *Über Nierenschädigungen bei der Wismutbehandlung bei Syphilis*. *Salvarsan* ist gefährlicher als Bi für gesunde, banal geschädigte u. geschwächte Nieren.

Ernstere nephrit. Schädigungen durch Bi sind Ausnahmen u. gehen restlos zurück (Ztrbl. inn. Med. 52. 498—501. 6/6. 1931. Altona.) FRANK.

Otto Strauss, *Über ein neues Hypotonikum. Viscysatum* (Herst. YSATFABRIK BÜRGER, Wernigerode a. H.) enthält die blutdrucksenkenden Bestandteile von *Viscum album*. Das Präparat leistete als Hypotonikum gute Dienste. (Wien. med. Wehschr. 81. 831. 13/6. 1931. Wien.) FRANK.

Viktor Stark, *Eupaverin bei Bekämpfung des akuten Gallensteinanfalles. Eupaverin* (MERCK) erwies sich als weniger tox. u. besser verträglich als Papaverin bei Bekämpfung akuter Gallensteinanfälle. Auch ohne Kombination mit Atropin war es spasmolyt. voll wirksam. (Med. Klinik 27. 889. 12/6. 1931. Karlsbad, Kurheim der Prager Krankenkasse.) FRANK.

A. Sartori, *Zwei Arsenikvergiftungen*. Bericht über tödlich verlaufene Vergiftungsfälle von 2 Knaben nach Genuß von Mehl zur Rattenvergiftung. (Chem.-Ztg. 55. 375—76. 16/5. 1931. Breslau, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) GROSZFEELD.

G. Orestano, *Über die Bildung von Bleilipoidverbindungen im Organismus. Verhalten der Leberfettsäuren bei Bleivergiftungen*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 2082.) Bei den Verss. gelang es, eine gewisse Speicherung von Pb in Gehirn u. Galle bei chron. Pb-Vergiftung nachzuweisen. Die Bindung des Pb findet aber nicht an den Lipoiden statt. Die lipoidreichen Zellen der Krebsgeschwülste haben keine elektive Speicherkraft für Pb. (Arch. Int. Pharmacodynamie Thérapie 39. 285—93. 1930. Palermo.) GRIMME.

A. M. Tscharny, *Zur Pathologie des Stoffwechsels bei Bleivergiftung des Organismus*. I. Mitt. *Stickstoffwechsel der Carnivoren bei chronischer Bleivergiftung*. Verss. an Katzen u. Hunden ergeben nicht nur eine quantitative, sondern auch eine qualitative Umkehrung der Stoffwechselvorgänge. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 11—41. 5/5. 1931. Charkow.) REUTER.

A. M. Tscharny, *Zur Pathologie des Stoffwechsels bei Bleivergiftung des Organismus*. II. Mitt. *Alkalireserven des Blutes bei chronischem Saturnismus*. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 42—46. 5/5. 1931. Charkow.) REUTER.

A. M. Tscharny, *Zur Pathologie des Stoffwechsels bei Bleivergiftung des Organismus*. III. Mitt. *Die Blutphosphorfraktionen bei chronischem Saturnismus*. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 47—55. 5/5. 1931. Charkow.) REUTER.

A. Tscharny und **E. Israilewitsch**, *Zur Pathologie des Stoffwechsels bei Bleivergiftung des Organismus*. IV. Mitt. *Einfluß der Salzsäure auf die Veränderung des Phosphor- und Calciumumsatzes bei experimenteller Bleivergiftung*. Als erste Stufe der Bleivergiftung wird eine Erschütterung der Pufferkräfte des Blutes angenommen. Danach folgt eine Mobilisierung des Ca mit gleichzeitiger Fixierung des Pb in den Knochen u. Geweben. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 56—70. 5/5. 1931. Charkow.) REUTER.

Gottfried Beck und **Marcel Süßtrunk**, *Versuche über akute Vergiftungen mit cis- und trans-Dichloräthylen und Äthylenoxyd. Untersuchungen über die Unterschiede in der akuten Wirkung, vor allem in der Nachwirkung dieser verschiedenen Produkte*. Die beiden 1,2-Dichloräthylene wirken als Narkotica u. werden von Mäusen u. Kaninchen ohne Schädigungen ertragen. Äthylenoxyd erwies sich als starkes Gift. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 81—91. 5/5. 1931. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. d. Univ.) REUTER.

Philip H. Pope, *Formalinvergiftung*. Vf. führte die Schädigungen an, von denen die Finger von Personen betroffen werden, welche bei biolog.-chem. Verss. mit *Formalin* arbeiten müssen. Die Schaffung eines gleichwertigen Ersatzes für Formalin ist dringend erwünscht. (Science 73. 495—96. 8/5. 1931. Whitman College.) FRANK.

Erika Rosenthal-Deussen, *Vergiftungen durch ein Anstrichmittel (Inertol)*. Als Ursache der Vergiftungen wird das Lösungsm. angenommen, das im wesentlichen aus Bzl. u. seinen Homologen besteht. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 92—98. 5/5. 1931.) REUTER.

Achilles Stocké, *Gewerbemedizinische Erfahrungen mit dem Anstrichmittel „Inertol 49“*. (Vgl. vorst. Ref.) (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 99—104. 5/5. 1931. Abt. f. Gewerbekrankh. d. Kaiserin Auguste-Viktoria-Krankenhaus Berlin.) REUTER.

H. Sachs, *Fragen der Krebsforschung*. Bericht mit besonderer Berücksichtigung serolog. u. immunbiolog. Fragen. (Med. Klinik. Beiheft 27. 37—66. 1931. Heidelberg, Inst. f. experim. Krebsforsch.) KREBS.

Heinrich Lütthge, Die Bedeutung von Mineralstoffen und Vitaminen für die Haltung unserer landwirtschaftlichen Nutztiere. Berlin: Parey 1931. (S. 95—122.) gr. 8°. = Kühn-Archiv. Bd. 27. = Sonderbd. 6, H. 4. M. 1.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Ubrig, *Neuerungen an Glasgeräten für das Apothekenlaboratorium*. Bei der Mikrosublimation bewährt sich als Unterlage ein Objektträger aus Jenaer Duranglas, bei der Mikrodest. eine Abdampfschale aus demselben Material. Weiter werden beschrieben u. abgebildet eine Vakuumeinrichtung, eine Wasserstrahlpumpe mit Rückschlagventil u. ein Glasfiltratorsatz für Ampullenfüller. Die chem. u. physikal. Eig. verschiedener Jenaer Gläser werden mitgeteilt, danach ihre Anwendbarkeit für verschiedene Verwendungszwecke besprochen. (Apoth.-Ztg. 46. 311—14. 7/3. 1931. Gera, Stadtapoth.)

HERTER.

—, *Ampulle*. Eine neue Ampulle (Herst. DR. FRIEDRICH KRISCHE, Freiburg i. B., Erbprinzenstr. 2) ist so konstruiert, daß zum Füllen der Spritze der Spritzenkonus ohne Nadel an die Ampulle angesetzt werden kann. (Apoth.-Ztg. 46. 315. 7/3. 1931.)

HERTER.

Juan E. Machado, *Inkonstanz des Alkaloidgehaltes von Alkoholextrakten aus Aconitwurzeln*. Vf. setzt sich auf Grund der von ihm ausgeführten Bestst. für ein Einfuhrverbot von Aconitwurzelextrakten nach Argentinien ein, da nur der nach der argentin. Pharmakopoe hergestellte Extrakt einen konstanten Geh. an Alkaloiden habe. (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 6. 53—57. 1929. La Plata, Fak. f. Chem. u. Pharmaz., Pharmazeut. Abt.)

WILLSTAEDT.

Aaron Lichtin, *Chinatinkturen*. II. *Vorläufiger Bericht. Zusammengesetzte Chinatinktur*. (I. vgl. C. 1931. I. 814.) Vergleichende Verss. über den Alkaloidgeh. u. die Haltbarkeit von Tinkturen aus unbehandeltem u. vorher mit Aceton extrahierter Chinarinde sprechen für die Anwendung des zweiten Verf. Vgl. Tabellen im Original. (Amer. Journ. Pharmac. 103. 279—84. Mai 1931. Philadelphia [Pa.])

GRIMME.

Alessandro de Mori, *Pyretrum in Dalmatien*. Botan. Daten. Kultur. Verwendung u. wirksame Bestandteile (*Pyretron*) werden beschrieben. (Riv. Ital. Essenze Profumi 13. 83—86. 15/3. 1931.)

ELLMER.

Adolfo Motta, *Pyrethrum (Chrysanthemum cinerarifolium)*. (Vgl. C. 1931. I. 2900.) Besprechung der wirksamen Bestandteile. (Boll. chim. farmac. 70. 316—18. 30/4. 1931.)

GRIMME.

P. Sorgdrager, *Der Einfluß des Glases auf die Haltbarkeit von Narkoseäther*. Die Unters. führte zu dem Schluß, daß in gutem weißem Glase reiner Ä. mindestens 3 Monate, in gutem braunem Glase mindestens 6 Monate gut bleibt. In schlechtem Glase entsteht in reinem Ä. langsam Peroxyd, darauf folgend Aldehyd, wobei das Peroxyd wieder verschwindet. (Vgl. NITARDY u. TAPLEY, C. 1929. I. 263.) Nach etwa 1 Jahr sind die Peroxyde verschwunden. Bei Ggw. von Aldehyd entsteht mit Luft schnell wieder Peroxyd. Fe-Pulver verhindert die Bldg. von Peroxyd, nicht die von Aldehyd, das aus dem Peroxyd zu entstehen scheint. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 8. 228 bis 232. 1/5. 1931.)

GROSZELD.

—, *Ephetonal Merck*. Ephetonal MERCK hat die Zus. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{N}(\text{HCH}_2\text{HCl}) \cdot \text{CH}_3$; es ist ein krystallin., schwach gelbstichiges Pulver, l. in 3 Teilen W. u. in 75 Teilen A., F. unscharf bei 175°. F. der freien Base 115—116°. Identitätsrkk. u. Reinheitsprüfung werden beschrieben. Die Wrkg. ähnelt der des Ephedrins, doch ist die Toxizität geringer, die sympath. Wirkungsbreite größer. (Pharmaz. Presse 36. Wissenschaftl.-prakt. Heft 21. Febr. 1931.)

HERTER.

—, *Neuere Arzneimittel und Spezialitäten*. *Domatrin* (SANABO-CHINOLIN, Wien): Kombination von *Domopon* (= Opiumgesamtalkaloide in Hydrochloridform) u. *Novotropin* (= Homotropinmethylbromid). Bei Dysmenorrhoe, Gallen- u. Nierensteinkolik, Schmerzen bei Magenkrankungen usw. Tabletten u. Ampullen (zur Narkoseeinleitung). — *Donucol* (DR. NUSSBAUM u. CO., Würzburg): Staphylokokkenantigen aus polyvalenten Stämmen in genau dosierter, von der Haut nicht resorbierbarer Form. Salbe gegen Furunkel, Acne usw. — *Laxaphen* (CHEM.-PHARM. LABOR. A. ZACKENFELS, Kattern bei Breslau): Mineralölemulsion mit Phenolphthaleinzusatz. — *Laxoparaffin* (NÄHRMITTELFABRIK MÜNCHEN G. m. b. H., Charlottenburg 4): Paraffinölprod. in fester Form. 40% Öl. Paraffini, daneben Extrakt von keimender Gerste. — *Lenizon* (DR. RUDOLF REISS, Berlin NW 87): Pulver aus schleiml. Mineralsalzen,

Kamillen, Pfefferminz- u. a. äth. Ölen, Menthol, H_2O_2 , bas. Lenicet u. $NaHCO_3$. Zur Mund- u. Zahnpflege. — *Nervopheug* (CHEM. PHARM. LABOR. A. ZACKENFELS, Kattern b. Breslau): Weiniges Fluidextrakt aus Baldrian. Mildes Einschläferungsmittel. — *Novogen* (SICCO A.-G., Berlin): Präparat von Malzextraktcharakter mit Hämoglobin, Lecithin, Albumin, Calc. lactic., SiO_2 , Fe-Mn-Peptonat. Bei Anämie usw. — *Ophthymin* (ERICH BOEDEN u. Co., Berlin NW 40): Benzylphthalat solub., Thymol, Oxy-cymol, Cymol. Fl. Bei Keuchhusten, Grippe usw. (Pharmaz. Presse 1931. 43—48. März.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Pleuomolysin* (Dr. Ing. HEISLER, Chem. Fabrik, Chrast bei Chrudim): Wirksame Bestandteile der Radix Primulae u. isoliertes NH_4 -Salz des Primulasaponins. Expectorans, besonders für Kinder. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 217—18. 2/4. 1931.)

HARMS.

C. A. Rojahn und E. Grundmann, *Plasmarsin*. *Plasmarsin* (BENGEN, Hannover) enthält höchstwahrscheinlich 0,15 g Arsacetin (Natr. acetylarsanilic.); 0,01 g Strychnin. nitricum ad 15 ccm dest. W. (Apoth.-Ztg. 46. 296—97. 4/3. 1931. Halle, Univ.)

HARMS.

Conrad Stich, *Die Sterilisation in der 8. Ausgabe des spanischen Arzneibuches. (Farmacopea oficial espanola)*. Die Vorschriften des span. Arzneibuchs über Sterilisation werden mitgeteilt u. besprochen. (Apoth.-Ztg. 46. 310—11. 7/3. 1931. Leipzig.)

HERTER

E. Merck (Erfinder: Otto Dalmer und Max Oberlin), Darmstadt, *Herstellung von 1-(m-Nitrophenyl)-2-methylaminopropan-1-on* (I), dad. gek., daß man *1-Phenyl-2-methylaminopropan-1-on* (II) oder dessen Salze der Behandlung mit HNO_3 einer Dichte von mehr als 1,4 oder Mischsäure unterwirft. — Z. B. wird das Nitrat von II langsam bei höchstens $+10^\circ$ in HNO_3 D. = 1,5 eingetragen, worauf man die Lsg. auf Eis gießt. Durch Zusatz von Alkali, Ausäthern u. Einleiten von HCl-Gas in die äther. Lsg. erhält man das Hydrochlorid von I, weiße Nadeln aus A.-Ae. — Trägt man das Nitrat von II in Mischsäure ein, gießt dann auf Eis, so erhält man das Nitrat von I, Nadeln aus A., F. 160—161°. Die Rk. gelingt auch durch Eintragen von I in Mischsäure. — Die Verb. ist als Zwischenprod. zur Synthese von Heilmitteln brauchbar; vgl. hierzu D. R. P. 518212; C. 1931. I. 2364. (D. R. P. 523 522 Kl. 12 q vom 16/5. 1929, ausg. 2/4. 1931.)

ALTPETER.

G. D. Searle & Co., Chicago, übert. von: Philip Adolph Kober, Evanston, V. St. A., *Darstellung einer hypertonen Zuckerlösung*. 75 g Ni-Bi-tartrat werden in 750 ccm W. gel. u. mit einer Lsg. von 1250 g Sucrose in 3000 ccm dest. W. versetzt. Hierzu fügt man unter Schütteln 100 ccm Benzylalkohol, verd. dann auf 5 l u. filtriert mit etwas Talkum. Die erhaltene Lsg. wird in Ampullen gefüllt u. sterilisiert. An Stelle von Benzylalkohol kann man andere Anästhetica, z. B. „Procainhydrochlorid“ zusetzen. Die Lsgg. sind bei der intramuskulären Injektion besonders gut verträglich. (A. P. 1 801 433 vom 1/5. 1928, ausg. 21/4. 1931.)

ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

M. Huybrechts, *Die gegenwärtige Entwicklung der analytischen Chemie*. Vf. gibt einen Überblick über die Anwendung der Spektroskopie u. der Röntgenspektroskopie in der analyt. Chemie, den Stand der Potentiometrie, die Verwendung von Photozellen zur Best. des Endpunktes der Titration u. zur Best. der Farbgleichheit von Fl., die anorgan. Mikroanalyse u. die Entdeckung neuer organ. Reagenzien, deren Systematisierung er als immer dringlicher werdendes Problem erklärt. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 111—19. März 1931. Lüttich, Univ.)

R. K. MÜLLER.

J. S. N. Cramer, *Natriumthiosulfat als Eichstoff in der Thermometrie*. Statt $NaBr \cdot 2H_2O$ mit dem Fixpunkt 50,67° ist $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ mit dem Fixpunkt 48,45° vorzuziehen. Genügend rein erhält man das Salz durch dreimaliges gestörtes Umkrystallisieren eines guten Handelspräparates, wobei die Krystallisation nicht über 48° beginnen darf. Auf Reinheit wird geprüft durch Rkk. auf Cl^- (nach Oxydation mit $H_2O_2 + NaOH$), SO_3^{2-}/SO_4^{2-} u. Ca^{2+} . Die Trocknung erfolgt neben einer gesätt. Lsg. von $CaCl_2$. Der Übergangspunkt stellt ein Gleichgewicht zwischen dem Hydrat mit 2 u. dem mit 5 H_2O u. der gesätt. Lsg. des Na-Thiosulfates dar. Für jede Best. soll eine neue Menge des Salzes verwendet werden. (Chem. Weekblad 28. 316—18. 23/5. 1931. Utrecht, Univ.)

GROSZFELD.

—, *Neue Hyperthermometer*. Thermometer aus Hartglas bis 650°. (Laboratory 4. 46. 1931.)

LORENZ.

H. Ebert, *Fortschritte der Vakuumtechnik*. IV. (III. vgl. C. 1930. II. 2014.) Die inzwischen bekannt gewordenen Neuerungen werden besprochen. (Glas u. Apparat 12. 65—67. 3/5. 1931. Charlottenburg.) JUNG.

—, *Die Hickman-Vakuumdestillierapparatur*. Die Destillierapp., die besonders für Hochvakuum-Destillationen geeignet sein soll, besteht aus einem zylindr. Glasgefäß aus Pyrex; der Boden ist flach, die obere Wand als Kühlwand nach innen gewölbt u. mit einer nach unten zeigenden Spitze versehen, von der die kondensierte Fl. in die Öffnung eines Glasrohrs tropft, das nach außen führt. (Laboratory 4. 42—43. 1931.) LORENZ.

—, *Die letzte Entwicklung in der fraktionierten Destillation*. Beschreibung einiger Laboratoriums-Fraktionieraufsätze nach K. C. D. HICKMAN. (Laboratory 4. 26—27. 1931.) SKALIKS.

G. Bruhns, *Über „Dichte“-Messungen*. Vf. gibt eine theoret. Erklärung der Begriffe „D.“ u. „spezif. Gewicht“. Sind 2 Massen, die man vergleichen will, M u. m , dann ist das Massenverhältnis, die Dichte = M/m . Ist das Maß der Anziehungskraft g , so ist das Kräfteverhältnis, also das spezif. Gewicht = $M \cdot g/m \cdot g$, wobei g = Fallbeschleunigung ist = 9,81 m/sek. Da W . bei + 4° seine größte D . hat, muß man, um die „wahre D .“ einer Fl. zu erhalten, das z . B . für 100 cm bei 20° im Pyknometer ermittelte Gewicht im Verhältnis von 100:100,04 verkleinern. (Ztrbl. Zuckerind. 39. 174—75. 14/2. 1931.) FRIESE.

—, *Spitzen-Pyknometer*. Das von G. HOFFMANN angegebene, von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehende Spitzenpyknometer beruht darauf, daß in ein Becherglas, welches in einem Temperierbad steht, ein gewogener fester Körper, dessen spezif. Gewicht bestimmt werden soll, oder eine gewogene Krystallmenge gegeben wird, worauf aus einem im gleichen Temperierbad befindlichen anderen Becherglas so lange W . zugegeben wird, bis es die Spitze einer über den Rand des ersten Glases hängenden Blechschablone gerade erreicht. Dann wird es herausgenommen u. wieder gewogen. Ähnlich ermittelt man das spezif. Gewicht von Fl. durch Anfüllen des ersten Becherglases damit bis zum Berühren der Spitze der Schablone. (Ztrbl. Zuckerind. 39. 148. 7/2. 1931.) FRIESE.

—, *Aræometer*. Die Firma F. & M. LAUTENSCHLÄGER, München II SW 6, Lindwurmstr. 29—31, bringt ein von 1,000 bis 1,040 eingeteiltes Aræometer in den Handel, das sich in einer mit Ansaug-Gummiball versehenen Pipette befindet. (Apoth.-Ztg. 46. 315. 7/3. 1931.) HERTER.

P. Terpstra, *Krystallmessung als Hilfsmittel in der chemischen Analyse*. Grundlagen der Praxis der Krystallmessung, ihre Anwendung u. Vorteile zur Identifizierung von chem. Verb. (Chem. Weekbl. 28. 275—77. 2/5. 1931.) GROSZELD.

G. Szivessy, *Über eine empfindliche Methode zur Messung des Gangunterschiedes einer schwach doppelbrechenden Krystallplatte*. Die zu messende Krystallplatte befindet sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren u. wird mit senkrecht einfallendem, parallelem, monochromat. Licht beleuchtet; sie bedeckt das ganze Gesichtsfeld, u. ihre eine Hauptschwingungsrichtung besitzt das Azimut + $\pi/4$ oder $-\pi/4$ gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators. Außerdem befindet sich zwischen den Polarisatoren eine „Halbschattenplatte“ — Glimmerblättchen mit bekanntem Gangunterschied, das nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt —, deren Azimut gegen die Polarisator-schwingung meßbar veränderlich ist. Durch Drehen der Halbschattenplatte wird auf gleiche Intensität der Gesichtsfeldhälften eingestellt. — Eine Messung an Glimmer ist als Beispiel mitgeteilt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 77. 239—54. April 1931. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

—, *Ein neues Handrefraktometer*. Handliches Refraktometer nach dem Prinzip der Eintauch-Refraktometer, besonders für Bestst. des Zuckergeh. (Laboratory 4. 37. 1931.) LORENZ.

W. Plücker und **W. Keilholz**, *Eine einfache Apparatur für elektrometrische Titrationsen*. Entgegnung auf die Einwendungen UHLS (C. 1931. I. 972). Der Unterschied zwischen den Apparaturen besteht hauptsächlich in der Füllung der ALLIEN-schen Röhre. (Chem.-Ztg. 55. 326. 29/4. 1931.) JUNG.

Werner Selke, *Eine einfache Elektrodenanordnung für die potentiometrische Maßanalyse: Die Chinhydron-Kalomelstelektrode*. (Vgl. C. 1930. I. 2149.) Die vom Vf. früher für p_H -Messungen vorgeschlagene Elektrode, in der an Stelle des Hebers ein Tondiaphragma verwendet wird, läßt sich mit Hilfe eines einfachen Zusatzgerätes auch für die elektrometr. Titration verwenden, wobei eine Rührvorr. in den meisten

Fällen entbehrlich ist. (Chem. Fabrik 4. 219. 20/5. 1931. Halle, Agric.-chem. Kontrollstation.) R. K. MÜLLER.

Clyde R. Johnson, *Nephelometrische Titrationsen. II. Standardlösung-Endpunkt.* Es wird eine Methode angegeben, bei der der Endpunkt der nephelometr. Titration ohne den in I. (vgl. C. 1931. I. 2510) besprochenen Fehler bestimmt wird. Die Fällung wird in saurer Lsg., die eine gewogene Menge der reinen Cl- oder Br-Verb. enthält, mit der beinahe theoret. Menge von reinem in HNO_3 gel. Ag vorgenommen. Nun wird der Endpunkt durch Messung der absol. Mengen von Ag- u. Halogenidionen in der über dem Nd. stehenden Fl. durch Vergleich mit Standardlsgg. von der gleichen Konz. wie die obenstehende Lsg. mittels Nephelometers bestimmt. — Zwei Reihen von Standardlsgg. — zur Best. von Ag oder Halogen — sind erforderlich. — Die Löslichkeit von AgCl in 0,1- bis 1-n. HNO_3 bei $0,5^\circ$ wird bestimmt. (Journ. physical Chem. 35. 830—35. März 1931. Rice Inst. Chem. Dept.) LORENZ.

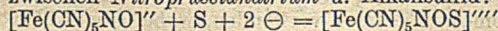
Tchang-Té-Lou, *Elektrischer Apparat zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes eines Gases.* (Vgl. MARTIN, C. 1928. I. 996.) Um ein Cu-Rohr ist ein Glimmerblättchen umgelegt, auf dem in einigen $\frac{1}{10}$ mm Abständen zwei Cu-Ringe aufgepreßt werden; die beiden Cu-Ringe werden mit den Polen eines gut isolierten Kondensators verbunden, der im Heizstrom einer Gitterröhre liegt, während im Anodenstrom ein Telephon eingeschaltet ist. Wird das Rohr in das zu untersuchende Gas eingebracht u. mit durchströmendem W. langsam gekühlt, dann läßt sich das erste Auftreten von kondensiertem W. auf dem Glimmer, wodurch Stromleitung eintritt, an einem Knacken im Telephon wahrnehmen, das bei weiterer Kondensation in ein kontinuierliches Geräusch übergeht; die Temp. wird gleichzeitig mittels eines auf dem Glimmer liegenden Thermoelements bestimmt u. aus dem Taupunkt in bekannter Weise der W.-Geh. des Gases berechnet. (Recherches et Inventions 1931. 167—69. Juni 1931.) R. K. MÜLLER.

Edmond Connerade, *Über die Bestimmung sehr geringer Alkohol- und Äthermengen in technischen Gasen.* Da die gebräuchlichen Best.-Methoden bei einem A- oder Ä.-Geh. der Gase von der Größenordnung 0,5—2 mg/l versagen, schlägt Vf. vor, die Gase mit einer Geschwindigkeit von 3—4 l/Min. durch 2 hintereinandergeschaltete auf -10° gekühlte Rohre mit ca. 20 g akt. Kohle zu leiten. 2 g der Kohle werden in einem langhalsigen Kölbchen mit engem, senkrechtem, zugeschmolzenem Ansatzstück mit 20—25 ccm kalter, rauchender HJ versetzt, nach Abschmelzen des Kolbenhalses einige Stunden auf $127-135^\circ$ erhitzt u. wieder auf -10° abgekühlt; der wieder geöffnete Kolbenhals wird mit einem Rückflußkühler verbunden u. durch den Ansatz CO_2 aus einem Gefäß mit fester CO_2 durchgeleitet; beim Erhitzen des Kolbens mit einer Mikroflamme entweicht das gebildete Äthyljodid u. wird durch den Rückflußkühler fortgeführt, mit einer wss. Suspension von rotem P gewaschen u. schließlich in alkoh. AgNO_3 -Lsg. eingeleitet, AgJ wird gravimetr. bestimmt. Etwa durch Rk. zwischen HJ u. den Sulfaten der Kohle gebildeter H_2S ergibt eine Verunreinigung des AgJ mit Ag_2S , das nach Überführung in Sulfat als BaSO_4 besonders bestimmt wird, wodurch sich die wahre AgJ-Menge ergibt. 1 Mol. AgJ entspricht 1 Mol. A. oder $\frac{1}{2}$ Mol. Ä. Liegen A. u. Ä. nebeneinander vor, dann wird entweder der A.-Geh. durch Veresterung mit Pyridin-Essigsäureanhydridgemisch u. Best. der überschüssigen Säure nach Verdampfen des Esters ermittelt oder Ä. durch Übertreiben des Gemisches in Eiswasser u. Ausschütteln mit Leichtbzn. ($\text{Kp. } 80-120^\circ$) für sich bestimmt. Auch beide Methoden können zur Kontrolle nebeneinander angewandt werden. Vf. gibt mehrere Anwendungsbeispiele. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 696—99. März 1931. Mons. Ecole des Mines.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Leo Lehrman, *Das Auffinden der Metalle der Zinngruppe und ihre Trennung von der Kupfergruppe mittels Ammoniummonosulfid.* Ammoniummonosulfid zeichnet sich vor dem Polysulfid dadurch aus, daß es die Sulfide der Cu-Gruppe nicht löst u. beim Ansäuern keinen Schwefel abscheidet. Neben je 100 mg der Metalle der Cu-Gruppe lassen sich 5 mg von As^{+++} , Sb^{+++} u. 10 mg Sn^{++} bei Abwesenheit von Hg^{++} , 5 mg Sn^{++} bei weiterer Abwesenheit von Cu^{++} nachweisen. (Journ. chem. Education 8. 946—51. Mai 1931. New York City, College of the City of New York.) BRILL.

G. Scagliarini und P. Pratesi, *Über die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Sulfiden.* III. (II. vgl. C. 1930. I. 3812.) Messung des Oxydations-Reduktionspotentials der Rk. zwischen Nitroprussidnatrium u. Alkalisulfid:



mit einer Hg-Elektrode im N_2 -Strom ergibt für $1/10$ -n. Lsgg. beider Stoffe 0,348 V bei 20° . Bei der Zers. der wss. Lsg. des *Sulfonitroprussiat*komplexes entsteht kein Aquopentacyanid, aber viel Alkaliferrocyanid, ferner Abscheidung von S, Bldg. von FeO , Fe_2O_3 u. etwas Preußisch Blau, Entw. von N_2 u. von Spuren NO. Unters. der Zers. in einem Azotometer ergibt, daß die entwickelte N_2 -Menge ca. $1/4$ der in Form von (NO) in der Molekel des Komplexes vorhandenen Menge N beträgt; in der Zers.-Fl. finden sich Alkalinitritmengen entsprechend ca. $1/2$ des als NO im Komplex vorhandenen N. Bei starkem Überschuß von freiem H_2S bei der Herst. des Komplexes reagiert dieser mit Nitroprussiat unter Bldg. von Aquoferropentacyanid, S- u. N_2 -Entw. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**. 199—201. 1/2. 1931. Bologna, Univ.) KRÜ.

I. L. Newell und **W. H. Keefe**, *Analyse von Chrombädern*. Ein Analysengang zur quantitativen Best. von SO_4^{2-} , Cr^{VI} , Cr^{III} , Cu, Fe, Ni u. Zn wird angegeben. Zur Best. letztgenannter Metalle wird die Chromsäure durch Fällung mit Bleinitrat entfernt. Cr^{III} wird mit Na_2O_2 zu Chromat oxydiert. (Metal Ind. [New York] **29**. 206—07. Mai 1931. Hartford, Connecticut.) KUTZELNIGG.

Edmond Rousseau, *Molybdänbestimmung in vanadinhaltigen Stählen*. Ergänzung einer früher beschriebenen Arbeit (C. 1930. II. 1738) über V-Best. in Mo-haltigen Stählen. Verf. beruht auf der Löslichkeit des Mo in Na_2CO_3 -Lsg., während V restlos mit dem Fe zurückbleibt. Das Mo wird im Filtrat entweder als Bleimolybdat oder als Sulfid gefällt oder mit Ti-(3)-chlorid titriert. W ist quantitativ zu entfernen u. von mitgerissenem MoO_3 zu befreien. Die Vorteile der Methode bestehen in der Möglichkeit, Mo u. V in derselben Probe zu bestimmen u. die geringsten Mo-Mengen quantitativ zu erfassen. Spuren Mo werden durch Trübungsmessung der mit Bleiacetat versetzten Mo-Lsg. bestimmt. (Chim. et Ind. **25**. Sond.-Nr. 3 bis. 188—93. März 1931. Creusot, Lab. de l'Usine du Creusot.) ECKSTEIN.

Ernest Bertrand, *Eine Farbreaktion auf Molybdän*. Die Rk. ist geeignet zur Best. des Mo in legierten Stählen. Verf. beruht auf der Blaufärbung einer salzsauren Mo-Lsg., die durch H_3PO_4 in Lsg. gehaltenes W enthalten kann, durch Zusatz von $SnCl_2$. In Stählen ist das W in bekannter Weise, das V nach KASSLER (C. 1928. II. 1015) zu entfernen. Verglichen wird mit in gleicher Weise zubereiteten Lsgg. bekannten Mo-Geh. (Chim. et Ind. **25**. Sond.-Nr. 3 bis. 198. März 1931. Lüttich-Herstal, Zentr.-Lab. d. Fabrique Nationale.) ECKSTEIN.

A. Jilek und **J. Lukas**, *Über die Fällung von Mangansalzen durch Carbonate vom Standpunkt der Analyse*. Untersucht ist die Fällung von Mn durch die Carbonate von Na, K, NH_4 , Guanidin, Li, Cs, Rb u. Tl. Von diesen Lsgg. wird tropfenweise zugesetzt, bis eine deutliche Färbung durch Phenolphthalein eintritt, dann auf dem W.-Bade 1 Stde. erwärmt, nach Verdünnen noch eine weitere Stde. erhitzt. Der Nd. ist kristallin, weiß bis bräunlich. Theoret. Werte werden erhalten mit Rb u. Cs. Li liefert etwas zu große Werte, Guanidincarbonat liefert nur bei Abwesenheit von Ammonsalzen brauchbare Werte. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie **3**. 187—204. April 1931. Prag, Polytechnikum.) BRILL.

Ignacij Majdel, *Eine titrimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Mangans in Erzen und Metallegierungen*. 1 g der pulverisierten Substanz wird im Nickel- oder Eisentiegel mit mindestens 6 g reinem Na_2O_2 innig vermischt u. mit etwas Na_2O_2 bedeckt. Man erhitzt über offener Flamme bis zum ruhigen Schmelzen, bei bedecktem Tiegel. Man bringt den Tiegel in ein Becherglas, übergießt mit 100 ccm W. u. bedeckt mit einem Uhrglas. Nach vollendeter Zers. kocht man 5—10 Min., läßt absitzen, wobei die Fl. farblos sein soll (Ist die Fl. vom Permanganat rot gefärbt, so erwärmt man mit einigen Tropfen A., der durch Auskochen verjagt wird. Ist die Fl. grün, so erwärmt man bis zur Rotfärbung u. zersetzt dann das Permanganat mit A.). Man gibt nun zur h. farblosen Fl. 50 ccm $1/10$ -n. Oxalsäure, 50 ccm H_2SO_4 (1:5), rührt u. erwärmt, bis die braune Farbe des MnO_2 usw. verschwindet. Ist die Fl. durch Fe^{III} (Ni) gefärbt, so gibt man 10 ccm H_3PO_4 (1,7) hinzu u. titriert bei 70° mit $1/10$ -n. $KMnO_4$ zurück. (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **5**. 45—49. 1931.) SCHÖNFELD.

Georges Dotrepe, *Die gewichts- und maßanalytischen Bestimmungsmethoden des Wolframs*. Nach einem geschichtlichen krit. Überblick über die wichtigsten bekannten Best.-Methoden des W empfiehlt Vf. die Red. des W in salzsaurer Lsg. mit metall. Zn. Gewichtsanalyt. Arbeitsgang: Die 3-n. salzsaure Wolframatlsg. (etwa 50 ccm) wird mit 2 g KCl u. 2 g reinem Zn in 5 mm langen Stäbchen versetzt. Auf dem W.-Bad 20 Min. stehen gelassen, setzt sich der indigoblaue Nd. ab; er wird filtriert, mit kochender n. HCl ausgewaschen, bis sich das Filtrat auf Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$

nicht mehr trübt. 2-mal mit h. W. auswaschen, trocknen, glühen u. als WO_3 wägen. NaHSO_3 erzeugt keinen Nd., Na_2SO_3 fällt unvollständig. An Genauigkeit steht die Methode den üblichen nach. Maßanalyt. Arbeitsgang: Vf. benutzt die Erfahrungen von KINICHI SOMEYA (C. 1925. II. 1076). Die alkal. Wolframatlg. wird auf 5 ccm eingeeengt, mit 60 ccm konz. HCl aufgenommen u. mit 9 g Zn in 3 Anteilen versetzt. Nach der zweiten Zn-Zugabe wird die Luft mittels besonders beschriebener Apparatur durch CO_2 ersetzt. Der Farbumschlag geht von farblos über carminrot nach rotbraun. Die Lsg. wird mit 10 ccm einer 30%₀ig. Lsg. von Eisen-(3)-alaun versetzt, die nunmehr hellgelbe Lsg. nach Zusatz von 700 ccm W., 90 ccm 6-n. H_2SO_4 , 20 ccm 30%₀ig. MnSO_4 -Lsg. u. 5 g Dinatriumphosphat mit 0,1-n. KMnO_4 titriert. Der Wert des nicht sehr genauen Verf. liegt in der Möglichkeit, das W in Anwesenheit von Phosphaten schnell zu bestimmen. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 173—78. März 1931. Lüttich, Univ.)

ECKSTEIN.

Organische Substanzen.

M. Dolch und H. Will, *Methoden und Verfahren zur experimentellen Ermittlung des gebundenen Sauerstoffs in organischen Verbindungen. I. Ein Beitrag zur Brennstoffanalyse.* Die Methode der Best. von Sauerstoff in organ. Verb. als Differenz ist besonders bei Brennstoffen unzulänglich. Eine von TER MEULEN u. HESLINGA (Neue Methoden der organ.-chem. Analyse, Leipzig 1927) angegebene Methode der O_2 -Best. durch Hydrierung ergibt nach den Verss. der Vf. oft infolge der unvollständigen Umsetzung von CO unbrauchbare Werte (vgl. SCHUSTER, C. 1930. II. 1311). — Eine Möglichkeit der direkten O_2 -Best. ergibt sich nach folgenden Überlegungen: Wird reiner C mit der theoret. Luftmenge verbrannt, dann ist der CO_2 -Geh. in den Verbrennungsgasen am größten; bei der Verbrennung von C-H-Verb., mit Luft liegt der maximale CO_2 -Geh. im Verbrennungsgas niedriger u. zwar proportional dem Verhältnis H:C, da für den zur H-Verbrennung nötigen O_2 im Endgas N_2 erscheint. Wird nun eine O-haltige Substanz verbrannt, dann wird der maximale CO_2 -Geh. im Verbrennungsgas nur durch den vom Sauerstoff der Substanz nicht verbrannten H — den disponiblen H — erniedrigt. Der CO_2 -Geh. des Verbrennungsgases ist also ein Maß für das Verhältnis disponibler Wasserstoff/Kohlenstoff; wenn C-Geh. u. Gesamt-H-Geh. bekannt ist, dann läßt sich aus dem CO_2 -Geh. des Verbrennungsgases der O-Geh. der Substanz berechnen. Nun ist die Verbrennung mit der theoret. Luftmenge nicht möglich; es ist also noch der Luftüberschuß, der O-Geh. des Verbrennungsgases, zu bestimmen. — Verss. ergeben, daß Verbrennung bei hoher Temp. im Kontakt mit Porzellanscherben ohne Sauerstoffüberträger möglich ist. Infolge der notwendigen Rechnungen wird der Fehler der CO_2 -Best. so vergrößert, daß der Wert der Best. stark vermindert wird. Zur O-Best. müßte der CO_2 -Geh. auf die zweite Dezimale genau bestimmt werden können. (Brennstoff-Chem. 12. 141—46. 15/4. 1931. Halle a. S., Univ., Inst. f. techn. Chemie.)

LORENZ.

M. Dolch und H. Will, *Methoden und Verfahren zur experimentellen Ermittlung des gebundenen Sauerstoffs in organischen Verbindungen. II.* Da die in I. (vgl. vorst. Ref.) angegebene Methode prakt. kaum verwertbar ist, wird auf Grund folgender Überlegungen eine zweite Methode ausgearbeitet: Bei Verbrennung einer C-Verb. in reinem O_2 tritt ein bestimmter Sauerstoffverbrauch (A) ein, der gemessen werden kann; die Verbrennungsprodd. enthalten eine bestimmte Menge gebundenen O (B). Enthielt der verbrannte Körper kein O, dann muß $A = B$ sein; enthielt der Körper aber O, dann wird A kleiner als B sein, u. zwar um die in der Substanz enthaltene O-Menge. Die Best. des O-Verbrauchs wird in der Weise ermöglicht, daß die Verbrennung in einem geschlossenen System vorgenommen wird, in dem O_2 u. die Verbrennungsgase ständig umgepumpt werden. Die Best. des verbrauchten O_2 -Vol. geschieht mittels W.-Manometer u. Meßbürette. H_2O u. CO_2 werden absorbiert u. gravimet. bestimmt. Der W.-Geh. der Substanz muß gesondert mit großer Genauigkeit bestimmt werden (Trocknung oder Xylodest. ergeben oft zu niedrige Werte; die kryohydrat. Methode [DOLCH, PÖCHMÜLLER u. DAVID, C. 1930. I. 1500] erweist sich als geeignet). Weiter muß der S-Geh. gesondert bestimmt werden. Beleganalysen einiger organ. Verb. u. von Kohle, Koks u. Teer werden mitgeteilt. (Brennstoff-Chem. 12. 166—69. 1/5. 1931. Halle a. S., Univ., Inst. f. techn. Chemie.)

LORENZ.

Wm. H. Blatchley, *Eliminierung des S bei C-Bestimmungen durch direkte Verbrennung.* Durch eine auf Asbest ausgebreitete Schicht von Pb_3O_4 wird das SO_2 quantitativ zu SO_3 oxydiert u. als PbSO_4 festgehalten. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 13. 15/1. 1931. Dearborn, USA.)

V. WINTERFELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hubert Bradford Vickery und **George W. Pucher**, *Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Amidstickstoffs in Pflanzenextrakten*. Es werden eine Anzahl von Fehlerquellen besprochen, die bei Best. des *Amid-N* in Tabakblättern auftreten. (Journ. biol. Chemistry **90**. 179—88. Jan. 1931. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) HESSE.

Zdeněk Reškořík, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden mit Silicowolframsäure. (Anwendung auf Codein und Morphin)*. Die Fällung von Codein u. Morphin mit Silicowolframsäure gibt infolge der bedeutenden Löslichkeit dieser Silicowolframate keine guten Werte, wie aus Arbeiten über die Fällung anderer Alkaloide mit dieser Säure zu erwarten gewesen wäre. (Časopis Československého Lékařnictva **11**. 2—10. 33—38. 15/2. 1931.) MAUTNER.

Rudolf Sturm, *Methodischer Beitrag zur Gasanalysetechnik nach van Slyke*. Beschreibung eines Tonometers mit eingeschlipfitem Glasstopfen u. Federverschluß, ferner einer modifizierten Ostwaldpipette u. deren Verwendung innerhalb des Tonometers. (Bezug durch Fa. LAUTENSCHLÄGER, München.) (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **160**. 117—19. 25/4. 1931. München, I. med. Klin.) OPPENHEIMER.

Freda K. Herbert und **Margherita C. Bourne**, *Die Auswahl einer Blutzucker-methode für klinische Arbeit*. Vff. empfehlen eine modifizierte FOLIN-WU-Methode: 3%ig. Lsg. von Na_2SO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$, ferner wie in der ursprünglichen 10%ig. Lsg. von Na_2WO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, $\frac{2}{3}$ -n. H_2SO_4 , FOLIN-WUS Cu-Reagens, P-Molybdänsäurereagens, Standardlsg. von Glucose. (Brit. med. Journ. **1931**. I. 94—96. 17/1. 1931. Newcastle.) CH. SCHMIDT.

Mario Settini, *Nachweis minimaler Bleimengen im Urin*. Eingehende Beschreibung einer Methode zur Best. von maximal 1 mg Pb in einem Liter Urin. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] **13**. 129—37. 15/5. 1931. Rom, Direction Générale de la Santé Publique.) PANTKE.

H. Janke, *Thorium in der urologischen Röntgendiagnostik*. Als Kontrastmittel für die Pyelographie bewährten sich die Th-Präparate *Umrathor* u. *Thorotrast* (Herst. HEYDEN). (Med. Welt **5**. 702—03. 16/5. 1931. Charlottenburg.) FRANK.

J. Sivadjian, *Farbreaktionen einiger Heilmittel*. 5-Jod-2-oxypyridin-1-essigsäures Na, das unter der Bezeichnung *Uroselectan* in der Pyelographie Verwendung findet, gibt folgende Rkk.: Mit 5%ig. FeCl_3 -Lsg. gelber Nd., l. im Überschuß; mit wss. H_2O_2 beim Erwärmen grünlich-gelbe Färbung; mit Bromwasser beim Erhitzen Blaufärbung, welche beim Ansäuern unter Bldg. eines Nd. verschwindet, mit NH_3 wieder erscheint u. mit überschüssigem NH_3 in blaßrot übergeht. — Die von SCHULEMANN (C. **1928**. I. 2193) beschriebene Blaufärbung des *Plasmochins* mit Tetrachlorchinon tritt auch ein, wenn das Chlorhydrat in einer Lsg. von Epichlorhydrin mit dem Reagens erwärmt wird. *Percain* gibt unter gleichen Bedingungen Smaragdgrünfärbung, *Brenzcatechin* färbt sich in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von Nitroprussid-Na kirschrot. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **13**. 528—29. 16/5. 1931.) GUGGENHEIM.

E. Meyer, *Bestimmung der Alkoholzahl in Tinkturen*. Die Methode von HERING (C. **1929**. I. 1593) zur Best. von *A*. in Tinkturen ergibt dieselben Resultate wie die Arzneibuchmethode, ist aber einfacher u. schneller ausführbar. Nach der Methode des Schweizer Arzneibuchs durchgeführte Bestst. geben abweichende Resultate. (Apoth.-Ztg. **45**. 405—06. 28/3. 1931. Köln-Kalk, Schillerapoth.) HERTER.

Walther Zimmermann, *Verhinderung der Atherbestimmung in Tinctura Valerianae aetherea*. Es gibt Baldriansorten, die beim Ausziehen mit Spirit. aether. einen Stoff abgeben, der die Best. des *A*. in der Tinktur mit K-Acetatlsg. verhindert oder durch Bldg. von Emulsion einen zu geringen Geh. an *A*. vortäuscht. Die Störung wird aufgehoben durch Zusatz von 1 ccm *A*. zu 5 ccm Tinktur; es müssen sich dann 3,6—4,4 ccm äth. Schicht abscheiden. Die Isolierung des störenden Stoffes gelang nicht. (Apoth.-Ztg. **46**. 374—77. 21/3. 1931. Illenau, Baden, Apoth. der Heil- u. Pflgeanst.) HERTER.

M. Ruszkowski, *Campherbestimmung in Campherspiritus*. Für die Campherbest. eignet sich am besten $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Die auf diesem Prinzip beruhende Methode von BOUGAULT u. LEROY (C. **1928**. II. 1596) liefert ungenaue Ergebnisse, weil während der Rk. mit NH_2OH gewisse Mengen des Camphers verflüchtigt werden; deshalb ist beim Erhitzen des Campherspiritus mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ein Rückflußkühler anzuwenden u. wie folgt zu arbeiten: 10 g Campherspiritus, 1 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 2 g NaOH u. 20 g W. werden 3 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt; Neutralisation mit H_2SO_4 , dreimaliges Aus-

schütteln mit Ä., Wägen des Ä.-Rückstandes. (Sprawozdania Prac Działu Chemji Państwowego Zakładu Higieny 1929. Nr. 2. 6 Seiten.) SCHÖNFELD.

R. Huerre, *Chrysophansäure, Chrysarobin und Schwefel*. Chrysophansäure färbt sich mit konz. H₂SO₄ intensiv rot, Chrysarobin orange-gelb. Die Rotfärbung der Chrysophansäure zeigt sich auch noch bei Anwesenheit von relativ viel Chrysarobin. Beim Zusammenschmelzen von 1 Teil S mit 3 Teilen Chrysarobin erfolgt bei 180° Grünfärbung unter H₂S-Entw., bei 210° Schaumbldg., bei 240° hört die Gasbldg. allmählich auf. Die Schmelze löst sich in Chlf. mit intensiv grüner Farbe. Das in Chlf. gelöste Prod. besitzt einen S-Geh. von 14—17%. Chrysophansäure liefert bei ähnlicher Behandlung keinen grünen Farbstoff. Die Lsg. der Schmelze in Chlf. ist braun. In einem Gemisch von 15% Chrysarobin u. 85% Chrysophansäure zeigt sich die Grünfärbung noch deutlich. Die Rk. eignet sich zum Nachweis von Chrysarobin in Chrysophansäure u. läßt sich auch auf deren Salbenzubereitungen anwenden. Auch mit den in 2, 5, 10 u. 20%ig. KOH l. Anteilen des Chrysarobins ist die Rk. positiv, mit 1%ig. KOH wird dagegen dem Rohchrysarobin nur Chrysophansäure entzogen. (Journ. Pharm. Chim. [8] 12. 145—49. 18/8. 1930.) GUGGENHEIM.

Carl J. Engelder, Laboratory record book in quantitative analysis. New York: Wiley 1931. (120 S.) 8°. pap. \$ 1.—.

E. W. Savi, The acid test. London: Hurst & B. 1931. (288 S.) 8°. 2 s net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Josef Brunner, *Die chemische Industrie in Österreich*. (Österr. Chemiker-Ztg. 34. 91—92. 15/5. 1931.) PANGRITZ.

Kessner, *Neuzeitliche Werkstoffe und Werkstofffragen des chemischen Apparatebaues*. Chem. u. mechan. Widerstandsfähigkeit, technolog. Formbarkeit, Anwendung der Schweißung im App.-Bau. — Baustoffe für chem. App.: Metalle u. Legierungen von selektiver Säurefestigkeit (Gußeisen, nichtrostende Stähle, Pb, Ni, Ni-Legierungen, Monelmetall, Al), hitzebeständige u. oberflächengeschützte Metalle u. Legierungen (Alitieren, Parkerisieren, Emaillieren) nichtmetall. Werkstoffe (Hartgummi u. Gummibekleidungen, Kunstharze), Prodorit. (Chem. Fabrik 4. 233—38. 250—52. 266—69. 17/6. 1931. Karlsruhe.) R. K. MÜLLER.

J. Davidson Pratt, *Reinigung und Reparatur chemischer Anlagen und Apparate*. Zusammenfassender Vortrag über Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Handhabung, Reparatur u. Reinigung von Gefäßen, die feuer- u. explosionsgefährliche Stoffe, giftige Gase u. ätzende Fll. enthalten, zu beobachten sind. (Chem. Age 24. 460—61. 23/5. 1931.) R. K. MÜLLER.

G. Genin, *Die Dialyse und ihre Anwendung in der Industrie*. (Ind. chimique 17 464—66. 542—44. Juli 1930.) JUNG.

Kenneth S. Valentine und Gordon Mac Lean, *Fortschritte der raschen Flüssigkeitsmischung durch Entwicklung der Grundanlagen*. Darst. verschiedener Mischertypen u. ihrer neueren Entw. unter besonderer Berücksichtigung der Turbomischer. (Chem. metallurg. Engin. 38. 234—37. April 1931. New York, Turbo Mixer Corp.) R. K. M.

P. H. Prausnitz, *Über einen Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln*. (Vgl. C. 1930. II. 3718.) Am Boden des Extraktionsrohres ist eine Glasfilterplatte in der Weise angeordnet, daß man durch Druckgas die aus dem Kühler niederfallenden großen Tropfen des Extraktionsmittels mit der wss. Phase gut durchmischen kann. Vf. beschreibt einige Anwendungsbeispiele u. Vergleichsverss. mit anderen Konstruktionen. (Chem. Fabrik 4. 193—94. 29/4. 1931. Jena, Jenaer Glaswerk Schott & Gen.) R. K. MÜLLER.

R. Follain, *Neue Wasserdampf-Kältemaschine mit stufenförmig angebrachten Verdampfern und Kondensatoren*. (Vgl. C. 1929. II. 2086.) Betrachtungen über die Vorteile der Kältemaschinen System SCAM-FOLLAIN. Bericht über Anwendung der Kälteanlage bei der Lösungsm.-Wiedergewinnung in Gummifabriken, bei der Bzl.-Gewinnung in Kokereien (zur Kühlung der Waschl.) usw. (Ind. chimique 17. 458—62. 534—39. Aug. 1930.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gasreinigung*. Zur Auswaschung von NH_3 u. H_2S aus Gasen mittels Polythionatlsgg. sollen Vorr. verwendet werden, die aus *Al* oder *Al*-Legierungen hergestellt oder damit überkleidet sind, da diese nicht korrodiert werden. (E. P. 346 452 vom 13/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Gasen*. Zum Entschwefeln von Gasen leitet man diese bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durch geeignete geschm. Salze, Oxyde, Hydroxyde oder Metalle, in welchen reaktionsfähige Metalle gel. oder fein verteilt sind. Z. B. benutzt man eine Lsg. oder Suspension von metall. Na in geschm. NaOH oder eine Lsg. von Pb in geschm. $PbCl_2$ (N. P. 46 091 vom 16/2. 1928, ausg. 11/2. 1929.) DREWS.

Akt.-Ges. der Maschinenfabriken Escher Wyss u. Cie., Zürich, Schweiz, **Ferdinand Krämer**, Berlin-Pankow, *Verfahren zur Erzeugung großer Salzkristalle*. In einem Verdampfer wird durch einen Heizkörper eine starke Zirkulation der einzudampfenden Salzlsg. erzeugt. Feine Kristalle, welche aus diesem Hauptkreislauf herabsinken, werden dauernd durch eine außerhalb des Verdampfers vom unteren Teil desselben ausgehende Rohrleitung vermittelt einer Pumpe in den Hauptkreislauf zurückgedrückt. Der Prozeß wird fortgesetzt, bis die Kristalle zur gewünschten Größe angewachsen sind, worauf diese am Boden abgezogen werden. (E. P. 342 942 vom 19/3. 1930, ausg. 5/3. 1931. D. Prior. 21/3. 1929.) JOHOW.

Rud. Otto Meyer und Kupferhütte Ertel, Bieber u. Co., G. m. b. H., *Apparat zum Auskrystallisieren von Salzen aus Lsgg.* unter vermindertem Druck, bestehend aus einem einfachen Behälter, der durch Wände in einzelne Kammern unterteilt ist. Jede Kammer hat einen besonderen Vakuumschluß, sowie eine Rührvorr., die die Kristalle durch tiefliegende Öffnungen in den Wänden von Kammer zu Kammer fördert. (E. P. 342 449 vom 4/12. 1929, ausg. 26/2. 1931. D. Prior. 4/12. 1928.) JOHOW.

W. O. Popow, U. S. S. R., *Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Salzlösungen*. Durch die Lsg. werden unter Druck Brenngase, die z. B. durch Verbrennen von Mineralölrückständen entstehen, durchgeleitet. Die Vorr. besteht aus einem Verdampfapp., der mit dem Verbrennungssofen durch ein breites Rohr verbunden ist. Der Ofen sowie das Rohr sind mit einem Mantel umgeben, durch den die einzudampfende Lsg. gleichzeitig mit den Gasen in den Verdampfapp. eingepumpt wird. Der Verdampfapp. ist mit einer senkrechten Wand versehen u. steht mit einem Vorratsbehälter für das auskrystallisierte Salz in Verbindung. Die Wirkungsweise ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 13 834 vom 21/3. 1929, ausg. 31/3. 1930.) RICHTER.

Albert N. Erickson, Elmhurst, *Mittel zur Erniedrigung des Gefrierpunktes*. Das für Autokühler u. Kühlanlagen geeignete Mittel besteht aus einem nicht korrosiv wirkenden Nitrat u. einem Kolloid. Z. B. eignet sich ein Gemisch aus 98—99 Teilen $NaNO_3$ u. 1—2 Teilen Leim. An Stelle des $NaNO_3$ können auch andere Nitrate bzw. deren Gemische Verwendung finden. So kann auch $Ca(NO_3)_2$ benutzt werden, dem man eine geringe Menge, z. B. 1 $\%$, $Na_2Cr_2O_7$ zugesetzt hat. (A. P. 1 804 463 vom 7/11. 1925, ausg. 12/5. 1931.) DREWS.

Mc Avoy Products Co., übert. von: **Ch. V. Mc Avoy**, Chicago, Illinois, *Kühlflüssigkeit*, insbesondere für Kühlsysteme von Verbrennungsmotoren, bestehend aus $CaCl_2$ -Lsg., der soviel Saft von Kakteen zugesetzt wird, daß die Korrosion des Eisens der Maschinenteile vermieden wird. (A. P. 1 798 547 vom 6/1. 1930, ausg. 31/3. 1931.) JOHOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: **Albrecht Schmidt**, Frankfurt a. M., *Tiefkühlflüssigkeit*, bestehend aus *Chlorsulfonsäure* u. fester *Kohlensäure*. 4 Teile Chlorsulfonsäure auf 1 Teil CO_2 erzielen —45°, gleiche Teile beider Stoffe —70°. (A. P. 1 777 183 vom 6/6. 1929, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 6/7. 1928.) JOHOW.

Heinrich Offinger, Technologisches Taschenwörterbuch in 5 Sprachen. (In 2 Abt.) Abt. I, Bd. 1. Stuttgart: Poeschel 1931. kl. 8°.

1, 1. Deutsch-Englisch-Spanisch. 10. veränd. u. verb. Aufl. Bearb. von **H. Krenkel**. (VIII, 322 S.) Lw. M. 6.50.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

André Thomas, *Industrielle Hygiene und Berufskrankheiten*. In Fortsetzung früherer Ausführungen (C. 1931. I. 982 u. 2792) werden die auf *Anilin* u. seine Verbb.

zurückzuführenden Erkrankungen einschließlich Therapie u. Prophylaxe beschrieben. (Rev. gén. Matières plast. 7. 225—27. April 1931.) SPLITZGERBER.

K. W. Hetzel, *Warnung beim Arbeiten mit äthylperoxydhaltigem Äther*. (Vgl. DEMUS, C. 1928. I. 2854.) Beim Trocknen des Dest.-Rückstandes einer äth. Milchl-fettlsg. bei 105° erfolgte eine den Trockenschrank vollständig zertrümmernde Explosion. Der verwendete Ä. zeigte stechenden Geruch u. lieferte einen schmierigen Fettrückstand; die Prüfung mit KJ-Stärke u. Titanylsulfat ließ deutlich die Anwesenheit von Äthylperoxyd erkennen. Vf. warnt vor einer Reinigung eines solchen Ä. durch bloße Dest. ohne Zerstörung des Äthylperoxyds durch angesäuerte FeSO₄-Lsg. (Ztschr. angew. Chem. 44. 388. 23/5. 1931. Gelsenkirchen.) R. K. MÜLLER.

Koelsch und Lederer, *Die Gesundheitsverhältnisse der Gerbereiarbeiter*. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 2. 169—98. 5/5. 1931. Bayr. Inst. f. Arbeitsmed. München.) REUTER.

Fr. Sartorius und W. Boedicker, *Zur Frage der Gesundheitsschädigungen durch Bohnermassen*. Es wurde eine Reihe von Bohnermassen des Handels auf ihre Gesundheitsschädlichkeit im Tiervers. geprüft, wobei gefunden wurde, daß die chlorierte KW-stoffe der Paraffinreihe enthaltenden Bohnermassen giftige Wrkgg. entfalten können. Chlorierte KW-stoffe dürfen auf keinen Fall als Lösungsmittel in Bohnermassen u. Fußbodenreinigungsmitteln Verwendung finden. Auch bei den Terpentin oder Terpentinersatzstoffe enthaltenden Mitteln sollten für bestimmte Verwendungszwecke (Krankenhäuser) mehr als bisher Vorsichtsmaßregeln getroffen oder die wasserhaltigen Bohnermassen bevorzugt werden. (Ztrbl. Gewerbehygiene Unfallverhüt. 18. 103—07. April 1931. Münster, Univ., Hygien. Inst.) FRANK.

G. Seyffardt, *Verhütung von Bränden und Explosionen in der chemischen Wäscherei durch neuzeitliche Arbeitsverfahren*. Vf. schildert die Gefahren, die bei Verwendung von Benzin in Reinigungsanstalten entstehen. Als unbrennbar u. ungiftig empfiehlt er Trichloräthylen u. Tetrachlorkohlenstoff bzw. das diesem ähnliche Asordin der I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 309—10. 20/3. 1931.) FRIEDEMANN.

Ralph D. Owen, *Feuerschäden in chemischen Werken*. Verluste durch Feuerschäden, Ursachen u. Verhütungsmaßnahmen, besonders bzgl. der Handhabung von Säuren. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 384—86. 8/5. 1931.) R. K. MÜLLER.

Dufraisse und Horclois, *Antioxydantien und Feuerlöschung*. Vff. haben in einem kleinen Versuchsofen die Wrkg. verschiedener, zum Teil bereits im großen benutzter Stoffe auf glühende Holzkohle untersucht. Es zeigte sich, daß CCl₄-Dampf in Mengen von 5 Vol.-% der Luft beigemischt, die Glut der Kohle ebenso schnell erstickte, wie die Abdrosselung der Verbrennungsluft, so daß CCl₄ als negativer Oxydationskatalysator zu wirken scheint. Selbst bei Anreicherung der Luft mit O₂ bis zu 31% zeigte sich die beschriebene Wrkg. des CCl₄. Vff. haben die Erscheinung quantitativ nach verschiedenen Richtungen untersucht. Auch CO₂ u. eine Reihe von Cl-KW-stoffen u. ähnlichen Verb. wirken oxydationshemmend. Besonders stark ist die Wrkg. von POCl₃, von dem bereits 1 Vol.-% der Luft beigemischt, die Glut ebenso schnell erstickt, wie Abdrosselung der Luft. (La Nature 1930. I. 401—02. 1/5. 1931.) NAPHTALI.

K. Szilvay, Budapest, *Vorrichtung zum Lagern feuergefährlicher Flüssigkeiten*, dad. gek., daß zur Aufrechterhaltung einer gesätt. nicht explodierbaren Gasatmosphäre in dem Lagergefäß sich mehrere durchlöchernte Röhren, ausgefüllt mit Dochten, die an verschiedenen Stellen zwecks Erzielung einer größeren Verdunstungsfläche, ausgefrant sind, befinden. (Zeichnung.) (Ung. P. 88 505 vom 5/11. 1924, ausg. 15/10. 1930.) G.K.

K. Szilvay, Budapest, *Vorrichtung zum Lagern feuergefährlicher Flüssigkeiten mittels Hilfsflüssigkeiten*, dad. gek., daß das durch eine Scheidewand geteilte Lagergefäß im unteren Teil die feuergefährliche Fl. (Bzn.) u. im oberen Teil die Schutzfl. enthält. Durch eine weitere Röhrenanordnung ist Vorsorge getroffen, daß bei der Entnahme der brennbaren Fl. sofort Hilfsfl. in den unteren Teil fließt u. so eine Gasraum-atmosphäre oberhalb der brennbaren Fl. vermieden wird. (Zeichnung.) (Ung. P. 88 858 vom 7/8. 1924, ausg. 1/10. 1930.) G. KÖNIG.

III. Elektrotechnik.

C. Pramaggiore, *Die Verwendung des Aluminiums in der elektrischen Industrie*. Übersicht über die verschiedenen Anwendungsgebiete des Al in der elektr. Groß- u. Kleinindustrie. (Metalli leggeri 1. 109—28. März 1931.) R. K. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Beschickung elektrischer Öfen*, insbes. geschlossener Öfen, gek. durch die Vereinigung der Maßnahmen, daß das Beschickungsgut in einem den freien Fall ausschließenden, zusammenhängenden u. dem Verbrauch entsprechenden Strom geführt wird u. daß es abseits von der Elektrodeneinführung in den Ofen eingeführt u. über innerhalb des Ofens angeordnete Leitflächen, die nach der Elektrode hin geneigt sind, so an die Elektrode (oder Elektroden) herangeleitet wird, daß es durch den Spalt zwischen Leitfläche u. Elektrode lediglich auf den der Elektrode unmittelbar anliegenden Teil des Beschickungsgutes aufläuft, während das Beschickungsgut selbst unterhalb der Leitflächen den ganzen Querschnitt des Ofens ausfüllt. — Das Verf. eignet sich zur Verarbeitung von Rohmaterial verschiedener Korngröße, z. B. von Koks u. Kalk bei Carbidöfen, Rohphosphaten, SiO_2 u. Al_2O_3 für Öfen zur Gewinnung von P. Durch die Einrichtung wird dem Behandlungsgut ein bestimmter Weg zur Elektrode vorgeschrieben u. jede Bewegung desselben verhindert, so daß Entmischungsvorgänge nicht eintreten können. (D. R. P. 523 199 Kl. 21 h vom 10/7. 1927, ausg. 21/4. 1931.) GEISZLER.

Gilby Wire Co., Newark, übert. von: **Wilbur B. Driver**, East Orange und **Stanley R. Keith**, Montclair, V. St. A., *Elektrische Widerstände*. Zur Herst. der Widerstände dienen Legierungen, welche neben Fe 2—5% V, 5—40% Mn, 35—50% Ni u. 5—20% Cr enthalten. Der Zusatz von V u. Mn zu aus Fe, Cr u. Ni bestehenden Legierungen erhöht deren elektr. Widerstand erheblich, während der Zusatz von nur einem dieser Metalle prakt. wirkungslos ist. (A. P. 1 803 467 vom 3/7. 1930, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Gilby Wire Co., Newark, übert. von: **Wilbur B. Driver**, East Orange und **Stanley R. Keith**, Montclair, V. St. A., *Elektrische Widerstände*. Zur Herst. der Widerstände dienen Legierungen von Fe, Cr u. Ni. Den höchsten Widerstand zeigt eine aus 65% Ni, 15% Cr u. 20% Fe bestehende Legierung. Zusätze von bis 2,5% Al oder bis 10% V verbessern die Bearbeitbarkeit der Legierungen, der gemeinschaftliche Zusatz beider Metalle erhöht den elektr. Widerstand beträchtlich. (A. P. 1 803 468 vom 3/7. 1930, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Duncan Mac Kenzie, übert. von: **Michael J. Marcin**, Trenton, V. St. A., *Elektrische Widerstandsröhren, Kohletiegel u. dgl.* Die aus Graphit, Kohle, tonhaltigem Graphit o. dgl. bestehenden Röhren, Tiegel o. dgl. werden in Gemische von Kohle u. SiO_2 eingebettet u. in einem Induktionsofen auf 1500 bis 3000° erhitzt. Ihre Oberflächen überziehen sich dabei mit einer Schicht von SiC, welche gegen oxydierende u. saure Einw. sehr beständig ist. (A. P. 1 804 361 vom 29/8. 1930, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Porzellanfabrik Ph. Rosenthal & Co., Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Verbindung zwischen Isolatorkörper, insbes. aus Porzellan, mit seinen Beschlägen*, dad. gek., daß man glasig erschmolzene MM. allein oder mit anderen Bestandteilen, z. B. Porzellanmehl, entsprechender Stückform mit beigemengten Füllkörpern aus Metall zwischen Isolatorkörper u. Beschlag einbringt u. hierauf die metall. Füllkörper zum Schmelzen bringt. — Die Kitt-M. besitzt annähernd denselben Ausdehnungskoeffizient wie das Porzellan, so daß Ribbildg. vermieden wird. (D. R. P. 522 466 Kl. 21 c vom 9/8. 1923, ausg. 27/4. 1931.) GEISZLER.

P. Palányi, Cegléd, Ungarn, *Herstellung von Elektroden für Sammler*, dad. gek., daß man die einzelnen Bestandteile, wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder MgCl_2 oder MgO u. ein oder mehrere Metalloxyde (CuO , Cu_2O , NiO , CoO für die positive u. ZnO u. HgO für die negative Elektrode), sowie Graphit-, Koks-, Holzkohle- oder Anthracitpulver u. unterhalb Rotglut flüchtig oder ohne Rückstand brennbarer Stoffe (Harze, Naphthalin, Campher u. dgl.), ferner Füllmittel (Bimstein) mit W. innig mischt u. die formbare M. in Gitter preßt, trocknet u. auf Rotglut erhitzt. Die M. der negativen Elektroden darf C nicht enthalten. (Ung. P. 102 071 vom 10/3. 1930, ausg. 2/3. 1931.) G. KÖNIG.

A. Szász, Budapest, *Glühlampe*, dad. gek., daß in Lampen mit mehreren Glühkörpern Phosphor enthalten ist u. zwar in einer Menge, die 1% des Gewichtes der Glühkörper überschreitet. (Ung. P. 88 835 vom 25/10. 1922, ausg. 1/10. 1930.) G. KÖNIG.

General Electric Co., New York, übert. von: **Richard Jacoby**, Berlin, *Herstellung von Wolframfäden*. Der W-Draht wird in plast. Zustand aufgewickelt, solange er noch grobkristall. Struktur aufweist. (A. P. 1 648 690 vom 19/4. 1924, ausg. 8/11. 1927. D. Prior. 17/5. 1923.) DREWS.

IV. Wasser; Abwasser.

R. Stumper, *Die physikalisch-chemische Behandlung des Kesselinhaltes*. Vf. bespricht die Überwachung des Kesselinhaltes u. schlägt für Hochleistungskessel eine obere Grenze der Natronschutzzahl von 1000 (bisher 2000) vor. Die Behandlung des Kesselinhaltes erfolgt durch Beeinflussung des chem. Gleichgewichtes (Soda- u. Phosphatzusatz), nach kolloidchem., mechan. u. elektrochem. Verff. In Ergänzung der rein mechan. Verff. hat Vf. die Keimwrkg. von Schwebstoffen durch Verss. im Laboratorium geprüft. Durch Zugabe von 0,1% A-Kohle, CaCO₃, MgO oder Fasertonerde konnte nicht nur der Siedevorgang ruhiger gestaltet, sondern auch in einem in der angegebenen Reihenfolge steigendem Maße eine Beschleunigung der Verdampfung erzielt werden, deren Optimum bei einer Teilchengröße von 10–60 μ der zugesetzten Stoffe erreicht wurde. (Wärme 54. 397–402. 30/5. 1931. Esch-Luxemburg.) MANZ.

Gerhard Schmidt, *Kesselspeisewasser und Kesselstein*. Die in Speisewasser bestimmter Zus. (vgl. Original) bei Einhaltung einer Natronschutzzahl von etwa 411 gebildeten Ablagerungen bestanden zu 56–70% aus CaCO₃, daneben aus einem Mg-Silicat der Formel 3MgO·2SiO₂, etwas CaSiO₃ u. freiem Kalk. Alle Ablagerungen sind gleichmäßig mit Fe₂O₃ durchsetzt u. enthalten nur in ganz geringer Menge organ. Stoffe. Vergleich zwischen den aus der Analyse des Speisewassers berechneten in W. unl. Stoffen u. der Zus. der beobachteten Ablagerungen. (Wärme 54. 403–08. 30/5. 1931. Breslau.) MANZ.

Paul Koepfel, *Die Kesselsteinverhütung durch Trinatriumphosphat*. Trinatriumphosphat fällt Ca- u. Mg-Salze prakt. vollständig als Phosphate. Die bei lässiger Wartung evtl. im Kessel vorgenommene flockige Fällung ist zur Kesselsteinbildg. nicht fähig. Da Trinatriumphosphat auch etwa vorhandenen Kesselstein nach u. nach auflockert, kann es als 100%ig. Kesselsteinverhütungsmittel gelten. Die erforderliche Rk.-Zeit ist geringer als bei den bisherigen Verff. (Österr. Chemiker-Ztg. 34. 97. 15/5. 1931.) PANGRITZ.

John R. Baylis, *Filteranlagen. Ein Abschnitt über Entwurf, Konstruktion und Betrieb. Vorkehrungen für Schwierigkeiten mit Algen*. Es werden die Vorbedingungen für die Entw. von Algen in Wasserreservoiraren u. die geeigneten Maßnahmen zur Bekämpfung, besonders ausführlich das CuSO₄- u. das Cl-Verf. unter Hinweisen auf Literatur besprochen. (Water Works Sewerage 78. 114–20. Mai 1931. Chicago.) MANZ.

F. J. Sette, *Dauernde Hemmung der Algenbildung durch Anwendung der Chlorung*. In der Talsperre von Pulaski konnte die Entw. von Glenodium u. von Dinobryon durch Zusatz von ca. 5,1 g Chlorkalk je cbm (im Herbst auf das Drei- bis Vierfache gesteigert) zu dem Leckwasser des Staudammes, das der Wasserknappheit wegen in das Becken zurückgepumpt wurde, gehemmt u. im Verlaufe von 2–3 Wochen völlig unterbunden werden. Kontrollverss. zeigten, daß unter dem Einfluß natürlicher Strömungen eine gleichmäßige Verteilung in den oberen Wasserschichten bis zur Sprungschicht stattgefunden hatte; die Restchlormenge betrug bis ca. 6 m Tiefe 0,07–0,21/1 mg. (Engin. News-Record 106. 885–86. 28/5. 1931. Blacksburg Va. Virginia Polytechnic Inst.) MA.

Schmeitzner, *Die Reinigung von Textilabwässern*. Die Frage, ob das zu 90% aus Abwässern von Textilbetrieben bestehende Abwasser der Stadt Iwanowo-Wosnesiensk nach Vorbehandlung in Ausgleichs- u. Absatzbecken zweckmäßig durch aufeinanderfolgende Behandlung mit FeSO₄ u. Al₂(SO₄)₃, oder durch Zusatz von gemahlener Braunkohle, Lüften, Abklären u. Nachbehandeln mit Al₂(SO₄)₃ oder aber durch Behandlung in einer aus zerkleinertem Torf, Torfschlacke u. Torfoleumplatten hergestellten Tropf- u. Füllkörperanlage gereinigt werden soll, wird durch eine im Bau befindliche größere Versuchsanlage geklärt. (Gesundheitsing. 54. 315–17. 16/5. 1931. Moskau.) MANZ.

P. Sander, *Mikrochemische Arbeitsmethoden in der Wasseranalyse*. (I. Mitt.) Die Verwendung mikroanalyt. Methoden in der Wasseranalyse ist für die Ermittlung gel. Stoffe möglich, für die Best. ungel. Stoffe in kleinen Wassermengen aber wegen der größeren Abweichungen bei größeren Teilchen nicht empfehlenswert. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthygiene 7. 173–77. Mai/Aug. 1931. Berlin-Dahlem.) MANZ.

Alice Hantel, *Mikroskopische Untersuchung von Kesselstein*. Vf. bespricht die Technik für Herst. geeigneter Dünnschliffe von Kesselsteinen zur Unters. im Polarisationsmikroskop. (Wärme 54. 409–11. 30/5. 1931. Düsseldorf, Laboratorium Dr. ing. KARL HOFER.) MANZ.

J. Gabler und F. Hauptvogel, Budapest, *Verhindern der Kesselsteinbildung*, dad. gek., daß man den Dampfkessel oder dergl. in den Nebenstromkreis einer fremden Stromquelle schaltet, um dad. die galvan. Ströme im Dampfkessel aufzuheben. (Ung. P. 88 603 vom 2/10. 1922, ausg. 15/10. 1930.) G. KÖNIG.

Chemische Fabrik Buckau, Ammendorf, Saalkreis (Erfinder: **Eugen Möllney**, Ammendorf), *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Abwasser mittels Eisen oder Eisenoxyd u. Luft*, dad. gek., daß man das W. in Ggw. von Luft über Eisen oder Fe₂O₃ rieseln läßt u. darauf kurze Zeit verrührt, evtl. unter Zusatz von eisenhaltigem Schlamm, der z. B. in der Rieselkammer anfällt. Das Verrühren findet zweckmäßig unter Durchleiten von Luft statt. Eine Zeichnung erläutert eine Vorr. zur Durchführung des Verf. (D. R. P. 523 991 Kl. 85 c vom 1/2. 1927, ausg. 7/5. 1931.) M. F. M.

V. Anorganische Industrie.

Gustav Teichner, *Zur Technik der Wasserstoffsperoxydherstellung*. Vf. schildert die Entw. der elektrolyt. H₂O₂-Herst. u. stellt gegenüber einer Darst. von ZOTOS (C. 1930. II. 2293) fest, daß ihm bzw. dem KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. INDUSTRIE die Erfindungspriorität zukomme. (Chem.-Ztg. 55. 402—03. 27/5. 1931. Wien.) R. K. MÜLLER.

P. de Bellefroid und Th. Boving, *Elektrische Reinigung der schwefelozydhaltigen Gase aus der Röstung der Zinkblende für die Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation*. Auf Grund der Erfahrungen der SOCIÉTÉ DE LA VIEILLE-MONTAGNE empfehlen Vf. die Verwendung der elektr. Gasreinigung für Röstgase der Zinkblende, wobei vor allem der geringe Strömungswiderstand u. die vollkommene Reinigung auch von Kontaktgiften für einen anschließenden H₂SO₄-Prozeß als Vorzüge hervorgehoben werden. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 511—14. März 1931. Baelen.) R. K. MÜ.

René Moritz und Jean Moritz, *Die neueren Fortschritte in der Schwefelsäurefabrikation unter Verwendung hoher Kammern von großer Leistung und tiefliegender Verbindungen*. (Vgl. C. 1930. II. 1749.) Vf. schlagen vor, die Rührarme aus Cr-Ni-Stahlrohren herzustellen, wobei ihre Länge beliebig groß gewählt werden kann. Die elektr. Entstaubungsanlage wird zweckmäßig aufgeteilt, ebenso werden auch besser mehrere Filter hintereinandergelegt. Dem GLOVER-Turm schalten Vf. eine Konz.-Anlage vor. Zwischen der letzten Kammer u. dem GAY-LUSSAC wird ein längeres Verb.-Stück zur Kühlung u. Trocknung der Gase eingefügt; auch die vom GLOVER zum GAY-LUSSAC gehende Säure soll gekühlt werden. Die Kammern werden zweckmäßig so konstruiert, daß auf 1 qm Wandfläche nicht mehr als 1 qm Bodenfläche entfällt. Parallelschaltung von Kammerbatterien hat leicht Unregelmäßigkeiten in der Leistung der einzelnen Batterien zur Folge. Ein Kammersystem soll mindestens 5 Kammern umfassen, es können aber auch 10 u. mehr angewandt werden. Die bei hohen Kammern zu befürchtenden Schwierigkeiten in der Gasdurchmischung können durch Unterteilung der Verb.-Rohre in Stücke von 4—5 m mit je 1 m Abstand vermieden werden. Die tiefliegenden Verb. bewirken eine intensive Denitrierung. Dadurch, daß die Säure aus der letzten Kammer vollständig denitriert ist, ist es auch möglich, die GAY-LUSSAC-Säure teilweise zu denitrieren. Die Kammern können eine Produktion von 15 kg H₂SO₄ pro cbm erreichen. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 226—33. März 1931.) R. K. MÜLLER.

P. Firmin, *Vergleich der verschiedenen direkten Ammoniaksynthesen*. XIX. u. XX. (XVIII. vgl. C. 1930. I. 875.) Über das Komprimieren der Gase u. die Technologie der Apparaturen. (Ind. chimique 18. 2—5. 310—13. Mai 1931.) JUNG.

Jacques (Giacomo) Fauser, *Verbesserungen in der Darstellung von Ammoniumnitrat*. (Vgl. C. 1930. II. 3323). Die Herst. von NH₄NO₃ aus HNO₃ u. NH₃ unter Druck bringt eine wesentliche Ersparnis an Dampf, Installation, Betriebspersonal u. NH₃-Verlusten. Die HNO₃ muß, um eine Zers. unter N₂-Bldg. zu vermeiden, vor der Umsetzung mit NH₃ von N₂O₄ befreit werden. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 536—40. März 1931.) R. K. MÜLLER.

N. E. Pestow und A. E. Sdobnow, *Destillation des Phosphors aus Tricalciumphosphat in Gegenwart von Alkalien*. Es wurde der Einfluß von NaCl, Na₂SO₄ u. Na₂SO₃ auf die Dest. von P aus Ca₃P₂O₈ + C untersucht. Die günstigste Wrkg. der Alkalisalze zeigte sich bei genügender Acidität der Schlacke (2—4 Mol SiO₂ auf 1 Mol Phosphat); in Abwesenheit von SiO₂ konnte eine Begünstigung des Red.-Vorganges nur bei Zusatz kleiner Alkalimengen (bis 3% Na₂O) festgestellt werden. Beim optimalen Verhältnis

der Komponenten, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ($1/2$ —1 Mol) wirkte ein Zusatz von Al_2O_3 (bis $2/3$ Mol) ebenfalls günstig. Die positive Wrkg. der Alkalien auf die Dest. des P läßt sich sowohl bei den tiefsten Rk.-Tempp. (1150°), wie bei höheren Tempp. beobachten. Am besten wirkte Na_2SO_4 , die geringste Wrkg. hatte NaCl. Von letzterem geht der größte Teil durch Dest. verloren u. etwa 15—25% des Na u. 10% des Cl gehen in die Schlacke über. Innerhalb 1150 — 1280° läßt sich durch die Na-Salze eine Erniedrigung der Dest.-Temp. um etwa 100° erzielen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 129—32. 1931.) SCHÖNFELD.

L. Hackspill, *Die Oxydation des Phosphors mit Wasser und die Darstellung von Phosphorsäure*. Nach einem Überblick über die älteren Verff. der H_3PO_4 -Darst. mittels SiO_2 u. über die auf die Rk. zwischen P u. W. gegründeten Verff., insbesondere von LILJENROTH u. von IPATIEW, beschreibt Vf. ein von ihm entwickeltes, durch F. P. 679 010 (C. 1930. I. 3711) geschütztes Verf., bei dem Lösungsm. für P (z. B. Mineralöle) oder für H_3PO_4 zugesetzt werden. (Chim. et Ind. 25. 1058—63. Mai 1931.) R. K. MÜ.

Franz André, *Industrielle Herstellung einer aktiven Kohle*. Katalyt. Spaltung von CO in C u. CO_2 nach Verss. von J. G. AARTS. Red. des CO_2 zu CO im Kreislauf. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 335—36. März 1931.) SCHUSTER.

J. Milbauer, *Studien über die Darstellung von Imprägnationskohlen*. Die von OSTREJKO (E. PP. 14 224 u. 18 040) bereits vorgeschlagene Verwendung von CaCl_2 bei der Darst. von Aktivkohlen wurde näher untersucht. Verschiedenes organ. Rohmaterial, wie Sägespäne, Torf, Braunkohle, Kakaobfälle usw., wurden mit einer CaCl_2 -Lsg. von 40° Bé imprägniert u. in Graphittiegeln bei verschiedenen Tempp. geglüht. Hierauf wurden die Kohlen mit Säure ausgewaschen usw. Die Entfärbungskraft der Kohlen wurde an Melasse nach dem von SPÖRRY (C. 1923. II. 952) beschriebenen Verf. bestimmt, im Vergleich zu Carboraffin als Standard. Die besten Resultate wurden mit Sägemehl als Rohstoff erzielt. Die optimale Glühtemp. ist vom Rohstoff abhängig u. beträgt bei Sägespänen u. Braunkohle 700° , bei Melasse, Torf u. Kakaoschalen etwa 500° . (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 435—39. 2/4. 1931. Prag, Böhm. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

H. H. Franck und **C. Bodea**, *Die Bildungswärme des Calciumnitrids*. Die Bildungswärme des Ca_3N_2 aus Ca u. N_2 unter 20 at Druck wird nach der Methode von FRANCK u. HOCHWALD (C. 1926. I. 1120) zu $102\,600 \pm 1000$ cal bei konstantem Vol. bestimmt. Das verwendete Handels-Ca bildet mit N_2 bei höheren Drucken ein hochprozentiges Ca_3N_2 schon bei 440° . Die früher gefundenen Werte der Bildungswärme werden krit. diskutiert. (Ztschr. angew. Chem. 44. 382—83. 23/5. 1931. Berlin-Charlottenburg, Centrallab. d. Bayer. Stickstoffwerke A.-G. u. Techn. Hochsch., Techn.-Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

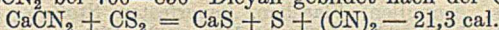
H. Heinrich Franck und **Hugo Heimann**, *Die Darstellung des reinen Calcium- und Magnesiumcyanamids und das Gleichgewicht der Reaktionen $\text{CaO}(\text{MgO}) + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CaCN}_2(\text{MgCN}_2) + \text{CO} + \text{H}_2$* . Bei der Einw. von HCN auf CaO bzw. CaCO_3 werden im Abgas neben HCN u. etwas NH_3 äquimolekulare Mengen von CO u. H_2 gefunden. Vf. nehmen folgende Teilrkk. als wahrscheinlich an:

1. $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Ca}(\text{CN})_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$
 3. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$
-
4. $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$

Die für sich untersuchte Rk. 2 ergibt bei 300° noch keinen Umsatz, bei 400° 51,8%, bei 450° 72,8%, bei 500° 86,2%, bei 600° 100%. Das optimale Temp.-Gebiet der Bruttoreaktion liegt bei 700 — 850° . Die Rk. wird von beiden Seiten untersucht. Als Gleichgewichtswerte ergeben sich für $\log K_p$ ($K_p = p^2\text{HCN}/p\text{CO} \cdot p\text{H}_2$) bei 900° absol. —3,1, 1000° absol. —2,5, 1100° absol. —2,0, 1170° absol. —1,8. Bei längeren Verweilzeiten kann von beiden Seiten das Gleichgewicht überschritten werden, wie dies auch bei anderen heterogenen Gasrkk. beobachtet worden ist. Die möglichen Ursachen hierfür werden diskutiert. Vf. halten es für wahrscheinlich, daß gegenseitige Löslichkeit von CaO u. CaCN_2 vorliegt. Da gefälltes CaCO_3 , Calcit u. Aragonit die gleichen K_p -Werte ergeben, ist anzunehmen, daß CaCN_2 nur in einer Modifikation vorkommt. Für die konventionelle chem. Konstante des HCN wird ein Wert von 3,5 ermittelt. Die im Abgas gefundenen NH_3 -Mengen lassen sich durch Nebenrkk. von CaCN_2 oder HCN mit H_2O erklären; tatsächlich werden durch NH_3 -Zugabe zum HCN reine C-freie Prodd. erzielt, d. h. Rk. 3 gefördert. Ob statt des oben angegebenen Rk.-Mechanismus die

Teilrkk. 5. $2\text{HCN} = (\text{CN})_2 + \text{H}_2$ u. 6. $\text{CaO} + (\text{CN})_2 = \text{CaCN}_2 + \text{CO}$ angenommen werden können, die dieselbe Bruttork. 4 ergeben würden, läßt sich erst durch weitere Unters. feststellen; es müßte dann möglich sein, durch H_2 -Überschuß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion 4 in höherem Maße zu beschleunigen als durch gleich hohen CO -Überschuß; aus Gründen der Rk.-Kinetik sind die Rkk. 1—3 wahrscheinlicher, doch können auch beide Rk.-Mechanismen nebeneinander verlaufen. Rk. 6 läßt sich für sich ohne weiteres verwirklichen: beim Überleiten von $(\text{CN})_2$ über CaO bei 800° bildet sich CaCN_2 unter fast völliger Absorption des $(\text{CN})_2$. — Die Rk. $\text{MgO} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{MgCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ wird in gleicher Weise untersucht. Es ergeben sich folgende Gleichgewichtskonstanten (Näherungswerte für einen Bodenkörper mit ca. 40—60 Mol.-% MgCN_2): bei 900° absol. $K_p = 0,5$, bei 1000° absol. $0,75$, bei 1100° absol. $0,9$. Wahrscheinlich handelt es sich hier noch weniger als bei CaCN_2 um ein monovariantes Gleichgewicht. — Auch die Oxyde anderer 2- u. 3-wertiger Metalle, wie Be, Al u. Ce, bilden mit HCN Cyanamide, BaO u. SrO liefern Gemische von Cyanid u. Cyanamid, Alkali-oxyde nur Cyanide. (Ztschr. angew. Chem. 44. 372—78. 23/5. 1931. Berlin-Charlottenburg, Centrallab. der Bayer. Stickstoffwerke A.-G.) R. K. MÜLLER.

Hugo Heimann, Die Bildung von Dicyan aus Calciumcyanamid. (Vgl. vorst. Ref.) Die Umkehrung der Rk. $\text{CaO} + (\text{CN})_2 = \text{CaCN}_2 + \text{CO}$ läßt sich nach einer Überschlagsrechnung mit der NERNST'schen Näherungsgleichung auch theoret. nicht in nennenswertem Maße verwirklichen. Dagegen wird beim Überleiten von CS_2 im N_2 -Strom über CaCN_2 bei 700 — 850° Dicyan gebildet nach der Gleichung:



Bei Anwesenheit von CaO im CaCN_2 enthält das Abgas neben CS_2 noch COS , CO_2 u. sekundär gebildetes CO . Bei Cyanamiden anderer Metalle führt auch CO zur $(\text{CN})_2$ -Bldg. (Ztschr. angew. Chem. 44. 378—79. 23/5. 1931. Piesteritz, Bayer. Stickstoffwerke A.-G.) R. K. MÜLLER.

Rudolf Pohland, Der „Aufschluß“ der Stickstoff-Begleiter des Kalkstickstoffs. Vf. untersucht die „Aufschlußgeschwindigkeit“ der im techn. CaCN_2 enthaltenen N-Verbb. u. stellt fest, daß sie sämtlich beim Kochen mit konz. H_2SO_4 innerhalb 1 Stde. den maximalen N-Wert liefern. (Ztschr. angew. Chem. 44. 386—88. 23/5. 1931. Knap-sack, A.-G. f. Stickstoffdünger.) R. K. MÜLLER.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Claude C. van Nuys**, Cranford, und **Joseph L. Schlitt**, Elizabeth, Trennen von Gasgemischen, insbesondere Luft. Die durch Verflüssigung der Luft mit N-Rückfluß gewonnene O-reiche Fl. wird rektifiziert. Die bei der 1. Rektifikation erhaltene Fl., welche O, Ar u. N enthält, wird zusammen mit einem Teil des zu Anfang entstandenen fl. Gasgemisches einer Hilfsrektifikation unterworfen. Das fl. O-haltige Prod. dieser Rektifikation wird lediglich durch Wärmeaustausch mit der zu verflüssigenden Luft verdampft. Ein Teil des verdampften O findet bei der Hilfsrektifikation Verwendung. (A. P. 1 799 937 vom 12/10. 1927, ausg. 7/4. 1931.) DREWS.

M. J. Sucharewski und **F. A. Perschakow**, U. S. S. R., Verfahren zur Herstellung einer Absorptionsmasse für flüssigen Sauerstoff. Gepulvertes Gußeisen wird unter Erhitzen mit Stearin behandelt. (Russ. P. 15 903 vom 2/4. 1929, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Elektrolytische Herstellung von gasförmigem Fluor. Bei der Elektrolyse saurer Alkalifluoride verwendet man den festen Elektrolyten als Verb.- u. Isolationsmaterial für die Einführung der Elektroden. (E. P. 346 774 vom 9/1. 1930, ausg. 14/5. 1931.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: **B. F. Halvorsen**), Elektrolytische Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff. Man verwendet eine Hohllektrode, welche mit elektr. leitendem Füllmaterial angefüllt ist. Das Material wird in Form von Körnern, Spänen, Raschigringen o. dgl. verwendet. (N. P. 45 860 vom 19/5. 1927, ausg. 3/12. 1928.) DREWS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Charles Longuet Higgins**, Liverpool, sowie **Jonathan Tong Barker**, Liverpool, Herstellung von Chlor und Wasserstoff. Man behandelt NaCl mit H_2SO_4 , kondensiert die entweichende HCl , elektrolysiert die erhaltene wss. HCl , um Cl u. H zu bilden u. führt die Zellen verlassende Fl. in der Hauptsache zu den Kondensatoren, während der Rest derselben zum Salzzers.-App. gelangt. (E. P. 346 470 vom 17/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) DREWS.

L. F. Fokin und A. A. Bari, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff oder einer Wasserstoff-Stickstoffmischung*. Überhitzter Wasserdampf wird durch einen Kontaktofen, der mit Stücken von reduziertem Eisenoxyd beschickt ist, geleitet. Der gebildete Wasserstoff wird gereinigt u. in einem Gasbehälter gesammelt. Sind die Eisenstücke zum größten Teile oxydiert, so wird das Durchleiten des Wasserdampfes unterbrochen u. in umgekehrter Richtung gereinigtes Wassergas geleitet. Das Wassergas reduziert das Eisenoxyd zu Eisen u. wird selbst zu CO₂ u. H₂O oxydiert. Ein Teil des Gases wird für Heizzwecke verwendet, während der andere Teil durch Überleiten über glühende Kohle zu CO u. H₂ reduziert, mit Wasserdampf vermischt, gereinigt u. erneut zum Reduzieren des Eisenoxyds verwendet wird. Die Arbeitsweise ist an Hand einer Skizze erläutert. (Russ. P. 15 629 vom 26/4. 1927, ausg. 30/6. 1930.)

RICHTER.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

G. Malquori, *Neuere Untersuchungen über die Konstitution der keramischen und zementbildenden Materialien*. Literaturübersicht. (Annali Chim. appl. 21. 170—82. April 1931. Rom, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

Alexander Silverman, *Einige neuere Vervollkommnungen in der Glasfabrikation in Amerika*. An Hand von Beschreibungen u. vielen Abbildungen werden Neuerungen in den verschiedenen Zweigen beschrieben, so die mechan. Fabrikation von Fensterglas, Sicherungsglas, Ampullen, Flaschen, feuerfesten Stoffen, opt. Gläsern usw. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis, 567—78. März 1931. Pittsburgh, Pa., Univ.) SALM.

Fr. Doerinckel, *Fluoride und ihre Beziehung zur Glastechnik*. Allgemein gehaltene Ausführungen über HF, Fluoride u. saure Fluoride in Berührung mit Glas, sowohl zum Ätzen, Mattieren, Polieren, wie zum Trüben, ihre Analyse, Röntgenogramme u. Verunreinigungen. (Glastechn. Ber. 9. 268—74. Mai 1931. Leverkusen.) SALMANG.

Josef Hoffmann, *Chemische Ursachen verschiedener Glasbestrahlungsfärbungen*. Die Ergebnisse der Arbeit wurden bereits C. 1931. I. 381. 2970. 3439 mitgeteilt. (Sprechsaal 64. 316—18. 23/4. 1931.)

SALMANG.

U. Lohse, *Das Sandstrahlgebläse und seine Anwendung bei der Glasveredelung*. Beschreibung der Mattierungsverf. HOLSTEIN, Saugverf., Druckluftverf., Dampf-sandstrahlgebläse, Dampfsandschlammgebläse, Vakuumsandstrahlgebläse u. deren Anwendung zum Mattieren, Dekorieren, Beschriften, Lochen. Viele Abb. u. Angaben über Wirtschaftlichkeit. (Glastechn. Ber. 9. 197—204. April 1931.)

SALMANG.

C. Genser, *Über die Entstehung und das Vorkommen der Feldspate in Beziehung zu einer möglichen Beeinflussung ihrer Wirkung in der Industrie geschmolzener Silicate*. Entstehung, Arten, Lagerstätten, Gewinnung, Bewertung u. Anforderung der Industrie an Feldspat. (Glashütte 61. 261—63. 278—80. 333—38. 350—53. 13/4. 1931.) SALM.

G. W. Parmelee und C. R. Amberg, *Vergleich von Massen, welche Mischungen von Feldspäten oder einheitlichen Feldspat enthalten*. Eine M. für elektr. Porzellan wurde mit verschiedenen Feldspäten angemacht, gegossen, gebrannt u. auf Schwindung u. scheinbare D. untersucht. Vff. sprechen sich für Verwendung ungemischter Feldspäte aus. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 309—12. April 1931.)

SALMANG.

R. Rieke und K. Blicke, *Über Herstellung, Eigenschaften und technische Verwendung einiger Spinelle*. Die Oxyde wurden gemischt, bei 50 kg/qcm gepreßt, verglüht u. bei 1460° 24 Stdn. lang gebrannt. Hergestellt wurden Magnesiaspinelle mit wechselndem Verhältnis der Oxyde u. mit 2—5% verschiedener Flußmittel, z. B. B₂O₃, WO₃. Zum Nachweis der Spinellbildung wurden die Körper in Pulverform mit 1/1-n. HCl erhitzt u. die nichtgebundene MgO herausgelöst. Al₂O₃ ging nicht in Lsg., weil sie totgebrannt war. Ferner wurde die Spinellbildung durch Bestd. der D. u. des Röntgenspektrogrammes vorgenommen. Bei 1300° war die Spinellbildung beendet. B₂O₃ wirkte in verschiedenen Mengen zugesetzt, auf die Porosität, welche sehr hoch war (je nach Brenndauer 65—47,5%), günstig ein, sie betrug im günstigsten Falle aber noch 34%. Nach Brennen bei SK 33 betrug sie noch 25%, bei B₂O₃-Zusatz 18%. K₂O minderte die Porosität wenig. Durch mehrfaches Brennen, Zusatz von CaO u. SiO₂ konnte die Porosität stark gemindert werden. Aus den Massen konnten Geräte durch Pressen u. durch Eindrehen in Gipsformen hergestellt werden. Der Druckerweichungsbeginn der Körper lag in der Nähe von 1400—1500°, die Wärmeausdehnung betrug bis 800° etwa 6,7·10⁻⁶, der Scherben war opt. isotrop. Weitere Verss. betrafen die Aluminate von CaO, BaO, SrO u. BeO, zum Teil mit Zusatz von B₂O₃, ferner von Zinkspinellen. Die

Bldg. u. Zers. solcher Spinelle durch Red. wurde untersucht. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 12. 163—86. April 1931. Berlin-Charlottenburg, Versuchsanstalt d. Staatl. Porzellan-Manufaktur.) SALMANG.

Folke Winqwist, *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Zementherstellung*. Nach einer kurzen Übersicht über die Entw. der Zementindustrie folgt die Beschreibung der schwed. Zementfabrik Limhamn (mit Abb.). (Teknisk Tidskr. 61. 289—97. 23/5. 1931.) E. MAYER.

Walter J. Pitt, *Freier Kalk im Portlandzement*. Besprechung des ganzen Fabrikationsganges mit Hinsicht auf die Möglichkeiten der Bldg. freien Kalkes in den einzelnen Stadien u. auf seine Beseitigung. (Chem. Engin. Mining Rev. 23. 227—30. 5/3. 1931.) SALMANG.

Friedrich F. Tippmann, *Kurze Betrachtungen über das Kalkhydrat und seine Rolle beim Enthärtungsvorgang des Portlandzements*. (Vgl. C. 1931. I. 1658.) Vf. nimmt ein amorphes Hydrat an, das bei der Erhärtung des Portlandzements eine wichtige Rolle spielt. Bei dem kristallinen Hydrat ist eine neue tetraedr. Form mit interessanten Metamorphosen gefunden worden. Dieselben Krystalle, welche bei der Zementhydratation entstehen, entstehen auch bei der Hydratation von Kalk, wobei eine Spur Gips als Erreger wirkt. Die entstehenden Nadelkrystalle stellen eine somatoide Bldg. dar, die bei n. Zementmörteln ausbleibt. Gipslsg. wirkt krystallisationserregend auf amorphes Kalkhydrat, wobei aber die festigkeitssteigernde Wrkg. nicht auf einer Rückkrystallisation von Gips beruht. Die Erhärtung wird bisher 1. durch Bldg. von Krystallen, 2. durch Bldg. von ver kittenden Kolloiden gedeutet. Erstere Theorie stützt sich auf Verss. mit Anwendung großer W.-Überschüsse, letztere auf Verss. mit normengemäßen W.-Mengen. Vf. glaubt, daß Kolloide zusammen mit kristall. Kalkhydrat die Erhärtung bewirken, während er das Treiben auf amorphes Kalkhydrat zurückführt. Die bekannte schädliche Wrkg. von Zucker ist auf die Kolloidierung kristall. Hydrats zurückzuführen. (Kolloid-Ztschr. 55. 85—107. April 1931. Hinterbrühl-Wien.) SALMANG.

C. H. Scholer und L. H. Koenitzer, *Eine Untersuchung von 14 Bränden von Standardportlandzementen und vier hochfesten Zementen*. In eingehender Unters. wurde große Gleichmäßigkeit der Zemente festgestellt. (Proceed Amer. Soc. testing Materials 30. Part II. 581—97. 1930. Manbattan, Kans., Agricultural College.) SALMANG.

H. F. Krause, *Synthoporit. Ein neuer Leichtbaustoff*. Synthoporit besteht aus einer in Schaum verwandelten Ca-Silicatschmelze. Die Poren sind geschlossen, so daß der Stein kaum W. saugt. Seine Hauptverwendung besteht im Zuschlag zu Beton. (Zement 20. 372—74. 16/4. 1931.) SALMANG.

W. Geilmann, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser*. IV. (Nach Verss. von **H. Wegener** u. **Fr. W. Wrigge**.) Nachweis von geringen Mengen von F gelingt durch Überführung desselben in BaSiF₆. SO₃ darf nicht in der Lsg. vorhanden sein. BaSiF₆ krystallisiert in Form kleiner lanzettartiger Krystalle, welche sich zu Büscheln zusammenschließen können. 0,5—1 γ F sind noch nachweisbar. 1—3 γ F sind noch als Na₂SiF₆ nachweisbar, wobei SO₃ nicht stört. Die Krystalle bilden 6-seitige Täfelchen, welche sich z. T. mit einer Seite aneinander lagern. Zr-Salzlsgg. bilden mit alizarinsulfosaurem Na einen rotvioletten gegen HCl beständigen Lack, der durch F-Verbb. in freies Alizarin zerlegt wird, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. P₂O₅, größere Mengen an SO₃ u. Oxalsäure müssen abwesend sein. Die Prüfung wird durch Rk. einer Lsg. des Silicofluorids mit 0,5—1 ccm eines Reagens bewirkt, welches eine Mischung von 2 ccm einer sauren Zirkonoxychloridlsg., 5 ccm einer 0,3%^o/g. Lsg. von alizarinsulfosaurem Na u. 60 ccm konz. HCl enthält. Man kann an Stelle des Reagens auch ein damit getränktes Papier verwenden. Man kann Silicofluoride auch durch die Blaufärbung von Molybdätslg. nachweisen, der Benzidin u. etwas Na-Acetat zugesetzt wurde. 1 γ F ist so noch nachweisbar. Verbb. von P, As u. Ge wirken hier störend. Vf. beschreibt einen einfachen Tiegelvers. zum Nachw. von F mit Hilfe von H₂SO₄ u. SiO₂ durch Bldg. von H₂SiF₄. Gläser, welche ihren Geh. an F nur mit Alkalis schmelze abgeben, werden vorher mit Ätzalkali eingeschmolzen. In allen Fällen wird SiF₄ durch die Trübung eines W.-Tropfens nachgewiesen, der an dem Deckel hängt, mit dem der Tiegel bedeckt ist. Vf. gibt eine Tabelle wieder, welche eine Gegenüberstellung der verschiedenen Methoden u. ihrer Genauigkeit enthält. Zum F-Nachweis kann man das Glas auch mit B₂O₃ einschmelzen u. das austretende BF₃ an einem Zirkonpapierstreifen vorbeiführen, der verfärbt wird. (Glastechn. Ber. 9. 274—79. Mai 1931. Hannover, Inst. f. anorgan. Chemie d. Techn. Hochsch.) SALMANG.

W. Eitel und B. Lange, *Lichtelektrisches Verfahren zur Aufnahme von Absorptionskurven gefärbter Gläser*. Die Absorption von Gläsern in verschiedenen Wellenlängenbereichen läßt sich schnell u. mit großer Genauigkeit mit der Sperrschicht-Photozelle messen. App. u. Meßergebnisse werden an Farb- u. Wärmeschutzgläsern gezeigt. 100 Meßpunkte können in 30 Min. bei großer Genauigkeit aufgenommen werden. (Glastechn. Ber. 9. 211—16. April 1931.) SALMANG.

W. Eitel und B. Lange, *Lichtelektrische Messung der Durchlässigkeit und Farbenreinheit optischer Gläser*. (Vgl. vorst. Ref.) Anordnung der Apparatur auf einer opt. Bank u. Absorptionskurven von 4 opt. Gläsern u. weißem Flaschenglas, welche Spuren von Färbungen nachzuweisen vermögen. (Glastechn. Ber. 9. 216—18. April 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Silicatiforsch.) SALMANG.

Deutsche Spiegelglas Akt.-Ges., Grünplan, *Erzeugung hoher Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen in Gläsern durch reduzierendes Schmelzen*, dad. gek., daß man dem Gemenge solche Reduktionsmittel zusetzt, die den Geh. an O₂ der in der Schmelze bzw. im Glase zurückbleibenden Gase möglichst herabsetzen, wie z. B. fein verteilte, zu farblosen Oxyden leicht oxydierbare Metalle oder stickstoffreiche organ. Verb. — Geeignete Reduktionsmittel sind Al, Mg, Zn, Sn, Harnstoff u. dgl. (D. R. P. 524 374 Kl. 32 b vom 10/5. 1927, ausg. 6/5. 1931.) KÜHLING.

William F. Roesch, Philadelphia, Pennsylv., *Mittel zur Verhinderung der Tropfenbildung auf Glasscheiben*, insbesondere für Motorfahrzeuge, bestehend aus Borax, W., Ulmenrinde, Akaziengummi u. A. (A. P. 1 801 109 vom 1/2. 1928, ausg. 14/4. 1931.) M. F. MÜLLER.

Mantle Lamp Co. of America, übert. von: **Alice Maude Fairchild und Emory Lee Rathburn**, Chicago, V. St. A., *Porzellan*. Mischungen von Ton, ZrO₂ u. sauren Phosphaten des Zr, Ca u. Mg werden gebrannt. Die Mischungen liefern infolge der Mitverwendung von sauren Phosphaten bei verhältnismäßig niedrigen Temp. vollständig verglaste Erzeugnisse von gleichmäßigem Gefüge, hohen dielektr. Eigg. u. großer mechan. Festigkeit auch bei wechselnden Temp. (A. P. 1 802 641 vom 23/8. 1928, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

Pierre Zucco, San Francisco, V. St. A., *Zementmischungen*. Geschmolzener Aluminiumzement, besonders ein aus 5 Moll. CaO u. 3 Moll. Al₂O₃ erschmolzener Zement wird mit gekörnter Eisenhochofenschlacke oder Schlacke von der elektrotherm. Herst. von Spiegeleisen vermischt u. die erstarrte Mischung vermahlen. Die abgebundenen Erzeugnisse besitzen hohe Festigkeit u. erleiden keinen Rückgang. (A. P. 1 803 582 vom 6/10. 1925, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Charles A. Nerohall, Seattle, V. St. A., *Wasserfeste Zementmassen*. Zement, Al u. Si oder ein Si enthaltender Stoff, wie FeSi, z. B. 90 Teile Zement, 2 Teile Al u. 8 Teile FeSi werden gemischt, sehr fein gepulvert u. abbinden gelassen. Während des Abbindens u. des Alterns entstehendes Ca(OH)₂ setzt sich mit dem Si sehr langsam zu einer unl. Verb. des Ca, vielleicht Ca₃SiO₄, von größerem Vol. als Ca(OH)₂ um. (A. P. 1 802 667 vom 1/2. 1926, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

George H. A. Ruby, East Grand Rapid, V. St. A., *Gipsbereitungen*. Gips wird mit weniger als 1% Baumwollabfällen gemischt, der M. die zur Krystallbildg. des CaSO₄ u. zum Abbinden erforderliche Menge W. zugesetzt u. das Erzeugnis geformt. Die erhältlichen Stoffe sind nagelfest. (A. P. 1 799 325 vom 11/3. 1929, ausg. 7/4. 1931.) KÜHLING.

G. Polysius A.-G., Dessau, übert. von: **Alexander Hasselbach**, Dessau, *Reduzieren von Gips*. Man brennt ein Gemisch von CaSO₄, Ton u. Kohle. Um die Bldg. von CaS zu vermeiden, wird das einen Überschuß von Kohle aufweisende Gemisch in körnige Form gebracht. Man arbeitet im Drehofen. (A. P. 1 801 741 vom 9/2. 1929, ausg. 21/4. 1931. D. Prior. 6/9. 1927.) DREWS.

G. Polysius Akt.-Ges., Dessau, *Reduzieren von Gips* unter Verwendung eines geformten Gemisches von Gips, Ton u. Kohle, 1. dad. gek., daß aus dem Gemisch Granalien gebildet werden, die alsdann in einem Drehofen gebrannt werden. — 2. dad. gek., daß dem zu reduzierenden Gut mehr Reduktionsmittel beigegeben wird, als der theoret. Berechnung entspricht. — Es wird so bei der Verarbeitung von Gips auf Schwefelsäure u. Zement die Bldg. von CaS während des Reduktionsvorganges vermieden. (D. R. P. 490 886 Kl. 80 b vom 7/9. 1927, ausg. 19/5. 1931.) KÜHLING.

Emil Hornstein, Mödling, *Porige Kunststeinmassen aus Gips o. dgl.* Der zur Herst. der Kunststeinmassen dienende Gips o. dgl. wird mit einem Schaum vermischt,

der aus Sulfitablauge hergestellt wird. Der Schaum kann in fertigem Zustande mit dem Gips o. dgl. vermischt werden, oder es kann dem Gips o. dgl. Sulfitablauge zugesetzt u. in der Mischung Schaum erzeugt werden. (Oe. P. 122 533 vom 27/5. 1930, ausg. 25/4. 1931.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. D. Haskins, *Stickstoffausnutzung*. Bericht über N-Ausnutzungsvorr. mit organ. N-Düngern. Tabellen im Original. Eine Erhöhung der Ausnutzbarkeit durch Beidüngung von Mn-Salzen konnte nicht festgestellt werden. (Amer. Fertilizer 74. Nr. 6. 19—24. 14/3. 1931. Amherst [Mass.]) GRIMME.

H. Nilsson-Ehle, *Einige Versuche über das Verhalten und die Rentabilität verschiedener Varietäten bei erhöhter Stickstoffdüngung*. Zusammenfassender Bericht über Sortenanbauverss. Zur Erhöhung der Lagerfestigkeit von Weizen, Gerste, Roggen u. Hafer bei hoher N-Düngung (bis 300 kg NaNO₃/ha) u. über die verschiedene Verwertung einer solchen Düngung durch die gezüchteten Getreidesorten, Wiesengräser u. Rüben. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 10. 169—81. April 1931. Saatzuchtanstalt Svalöf.) SCHULTZE.

A. Strobel, W. Schropp und K. Scharrer, *Fortgesetzte Versuche über den Düngewert verschiedener Phosphate unter besonderer Berücksichtigung ihrer Wirkung auf den verschiedensten Bodenarten*. Verss. mit Superphosphat, Rhenaniaphosphat u. Thomasmehl auf verschiedenen Mineral- u. Moorböden ergeben für Rhenaniaphosphat Erträge, die fast immer die des Superphosphates erreichen u. die des Thomasmehles übertreffen. Hinweis auf die Bedeutung der besseren physiolog. Wirksamkeit der ammonicitrat-löslichen Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates im Vergleich mit citronensäure-löslicher Phosphorsäure. (Fortschr. d. Landwirtsch. 6. 289—92. 1/5. 1931. München, Agrikulturchem. Inst. Weihestephan d. Techn. Hochschule.) SCHULTZE.

O. Engels, *Untersuchungen über den Löslichkeitsgrad der Phosphorsäure (relative Löslichkeit) in der Ackerkrume und dem Untergrund verschiedener Bodenarten*. Bei allen untersuchten Böden war der Geh. des Untergrundes an HCl u. wurzellösllicher P₂O₅ wesentlich niedriger als der der Ackerkrume, ebenso lagen auch die Werte für die relative Löslichkeit der Phosphorsäure des Untergrundes weit unter denen der Ackerkrume. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 10. 181—87. April 1931. Speyer, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

E. Peltz, *Bodenuntersuchungen*. Aufgabe u. Bedeutung der an verschiedenen deutschen Zuckerfabriken gebildeten landwirtschaftlichen Laboratorien. Kali- u. Phosphorbest. nach NEUBAUER, sowie pH-Bestst. von möglichst vielen Rübenböden, die in Reaktionskarten zusammengestellt werden. (Dtsch. Zuckerind. 56. 315—16. 28/3. 1931.) SCHULTZE.

Harald R. Christensen, *Bodenuntersuchungen in Verbindung mit statischen Düngungsversuchen auf Mineralböden*. Verkürzt u. bearbeitet von **S. Toyborg Jensen**. Physikal., chem. u. mikrobiolog. Unterss. in Verb. mit stat. Verss. Vergleich der Wrkg. von Phosphorsäure u. Kali bei Feld- u. Laboratoriumsunterss. Das beste Maß für Phosphorsäuremangel scheint die „relative Löslichkeit“ zu sein, d. h. das Verhältnis von citronenl. zu salzsäurel. Phosphorsäure. Die Citronensäuremethode zur Best. des Kalibedürfnisses gibt schlechte Resultate; bessere Werte ergibt die Best. in Kohlen-säureauszügen. Stallmist steigert den Humusgeh. des Bodens stärker als „künstliche Volldüngung“ mit dem gleichen Geh. an Pflanzennährstoffen. Sowohl Stalldünger wie künstlicher Volldünger fördern das Bakterienleben u. die Stoffumsetzung im Boden. Die N-Bindung durch Azotobacter verläuft in allen mit Mannit versetzten Böden sehr langsam. Phosphorsäuredünger beschleunigen diesen Prozeß. Nitrifikationsverss. Zusatz von CaCO₃ steigert die Nitratldg. bedeutend. Best. der Peptonzers. verschiedener Böden nach CHRISTENSEN. Die Düngung hat hierauf keinen Einfluß. Die Anzahl der Bakterien nimmt in gedüngten Böden zu. Bodenatmungsverss. teils mit, teils ohne Mannitzusatz. Die Fähigkeit des Bodens, CO₂ zu produzieren, ist kein Indicator für die Fruchtbarkeit. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A.: Pflanzenbau 5. 1—86. 16/12. 1930.) SCHULTZE.

Eduard Rauterberg, *Über die Berücksichtigung der Bodenart bei den Untersuchungen der Böden auf ihre Phosphorsäurebedürftigkeit*. Um mit den verschiedenen Methoden zur Best. der Nährstoffbedürftigkeit gleiche Werte erhalten zu können, muß die Bodenart berücksichtigt werden. Zur Klassifikation der Bodenarten schlägt

Vf. die Pipettenmethode mit dem App. von KÖHN vor. Bedeutung der kleinen Bodenteilchen (unter 0,05 mm) für die Phosphorsäureabsorption. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 302—56. 1931. Kiel, Inst. f. Pflanzenbau d. Univ.) SCHULTZE.

S. Goy und O. Roos, *Über die Bedeutung der Pufferung für die praktische Beratung in Kalkfragen, über das Gesetz vom basenfassenden Adsorptionsraum der Böden, über Pufferungsgruppen und eine Neugruppierung der Böden unter Einbeziehung der Pufferung.* (Vgl. C. 1931. I. 1346.) Die pH -Zahl allein genügt nicht zur Beurteilung der im Boden vorhandenen Säure, weil der Säuregrad nicht die Basenmenge zum Ausdruck bringt, welche notwendig ist, um einen Boden auf einen gewünschten pH -Grad zu bringen. Gesetz vom basenfassenden Adsorptionsraum des Bodens. Es wird eine neue Gruppeneinteilung für die Bewertung der Böden in der Praxis unter Einbeziehung der Pufferung vorgeschlagen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 20. 1—43. 1931. Königsberg, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

O. Engels, *Beziehungen zwischen dem Gehalt verschiedener Bodenarten an abschlämmbaren Bestandteilen und salzsäure- sowie wurzellöslichem Kali (relative Löslichkeit).* Mit steigendem Geh. an abschlämmbaren Bestandteilen nimmt immer der Geh. an HCl- u. wurzellöslichem Kali zu, doch wächst die wurzellösliche Kalimenge nicht in dem Maße wie die in 10% ig. HCl l. Kalimenge, so daß die „relative Löslichkeit“ vom Sand bis zum Tonboden ständig abnimmt. Hieraus geht hervor, daß das Kali der besseren Böden im allgemeinen schlechter ausgenutzt wird als das der leichteren. (Ernährung d. Pflanze 27. 208—09. 1/5. 1931. Speyer, Versuchsstation.) SCHULTZE.

Georges Truffaut und I. Pastac, *Die Pflanzenkrankheiten und die Farbstoffe.* Besprechung der Verss. u. Erfolge mit Farbstoffen von spezif. Wrkg. gegen die Pilzkrankungen (Meltau) der Weinrebe, insbesondere mit den Helionen, von denen vorwiegend als Ersatz für Cu-Präparate Heliongelb, das die Blätter nicht verbrennt u. doch in das Innere der Hyphen eindringt u. sie zum Absterben bringt, als Bekämpfungsmittel (300 g des Präparates auf 100 l W.) in Frage kommt. (La Vigne 1930. 547—50. 606—10. Mai, Versailles, Sep.) GROSZFIELD.

Arthur S. Carlos, *Die Herstellung von Insekticiden und Fungiciden.* V. (Forts. v. C. 1931. I. 3501.) Besprochen werden Quassiarinde, Derriswurzel, Tephrosiablätter u. Mowrahsaat. (Fertiliser 16. 302—03. 27/5. 1931.) GRIMME.

E. Pannewitz, *Insektenvertilgungsmittel mit Petroleumbasis.* II. *Über die Herstellung und Toxizität von Extrakten.* (I. vgl. C. 1931. I. 3501.) Vorschriften zur Herst. von brauchbaren Mitteln auf Basis von Petroleum u. Auszügen von Insektenpulver, Tabak u. Quilljarinde unter Zusatz von äth. Ölen u. arom. Estern als Atmungsgiften. In Tabellen Berichte über Verss. zur Feststellung der Wirksamkeit. (Seifensieder-Ztg. 58. 379—81. 4/6. 1931. Berlin-Tegel.) GRIMME.

L. Bernardini, *Über die chemische Industrie der Extraktion des Nicotins aus den Blättern, Resten und Abfällen des Tabaks.* Es wird auf die Bedeutung des Nicotins als äußerst wirksames Mittel zur Insektenvertilgung u. Schädlingsbekämpfung hingewiesen u. eine ausführliche Darst. seiner Gewinnungsmethoden nach KNOTH, SCHLÖSING u. PALMERI gegeben. Ferner wird ein von Vf. ausgearbeitetes u. versuchsweise in der Tabakmanufaktur Venedig angewandtes Verf. geschildert. Das zur Verarbeitung kommende Material, nicotinarme Rippen u. -reihere Blätter, werden in einer Diffusionsbatterie durch eine 0,5—2% Soda u. 10% NaCl enthaltende Lauge erschöpft, der Diffusionssaft mittels Kalk u. Soda geklärt, daraus das Nicotin im Gegenstromverf. durch Petroleum oder Benzin extrahiert u. aus der so gewonnenen Lsg. als Sulfat gewonnen. Mit ca. 1,5% Nicotin enthaltendem Material erzielt man eine Ausbeute von 80%, mit nicotinreichem über 90%. (Industria chimica 6. 395—402. 497—503. April/Mai 1931.) HELLRIEGEL.

Amara Nath Puri, *Eine einfache Bestimmungsmethode für die austauschfähigen Basen des Bodens.* Best. der Carbonate des Bodens nach der vom Vf. entwickelten Titrationmethode u. des totalen Basengeh. durch Ausschütteln mit 0,1-n. HCl. Die Differenz zwischen beiden Werten ergibt die austauschbare Basenmenge. (Soil Science 31. 275—79. April 1931. Lahore, India University Chemical Laboratory.) SCHULTZE.

C. Dreyspring und F. Heinrich, *Beitrag zur pH -Bestimmung in Bodensuspensionen.* Auf Grund mehrjähriger Unterss. wird für die pH -Best. in KCl-Bodenaufschlämmungen folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Es gelangen lufttrockene, durch ein 2 mm-Sieb getriebene Böden zur Verwendung. Das Verhältnis von Böden: Flüssigkeit beträgt bei einer Einwaage von 10 g 1:1. Verwendung von reaktionsindifferenten Reagenströhrchen aus Jenaer Glas als Schüttel- u. Meßröhrchen zugleich. Beschreibung eines

speziellen Schüttelapp. Die Ablebung des Potentials erfolgt 3—5 Min. nach der Chinhydronzugabe (50 mg pro Röhrchen) unter Verwendung von besonders konstruierten Tauchelektroden nach SELKE. Für die Weitergabe der pH-Werte an die Landwirtschaft ist nur die Angabe der ersten Dezimale ratsam. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 20. 155—69. 1931. Hamburg, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

A. V. Trofimow, *Die direkte Bestimmung der H-Ionenkonzentration im Boden bei dessen natürlicher Befeuchtung*. Die Tatsache, daß mit steigendem W.-Zusatz der pH-Wert der Böden steigt, erklärt Vf. dadurch, daß das Chinhydron durch den Boden zers. wird. Je konzentrierter die Bodenlsg., desto größer die Ansäuerung, desto stärker die Zers. des Chinhydrons. Um dies zu beweisen, puffert Vf. Böden mit Magnesiumphthalat. Wenn das Chinhydron nicht dem Boden, sondern erst dem Filtrat zugesetzt wird, so ist der pH-Wert alkalischer. Auf Grund dieser Erkenntnisse wird eine Methode angegeben zur Best. der wirklichen Bodenrk. bei dessen natürlichem Feuchtigkeitsgrad. Für stark oxydierende Böden bevorzugt Vf. die Chin-Chinhydron-, für stark reduzierende die Hydrochinhydronmethode. Die beste pH-Best.-Methode nach BILLMAN-JENSEN leidet an einem „Alkali-Fehler“, die Bodenrk. ist saurer als die erhaltenen Werte. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 20. 74—111. 1931.) L. WOLF.

F. Wessel und M. Kessler, *Schnellmethode zur Bestimmung von Quecksilber in Pflanzenschutzmitteln*. Zur Isolierung von HgCl₂ (-Br₂ oder -J₂) aus Pflanzenschutzmitteln werden 2—3 g Substanz (= 0,1—0,12 g Hg) in einem Kolben mit 7 ccm 20%₀ig. KJ-Lsg. u. 2 Tropfen 30%₀ig. NaOH 10 Min. lang geschüttelt. Das entstehende HgS₂ geht in Lsg., durch Glas-Goochiegel filtrieren. Filtrat mit 10 ccm 30%₀ig. NaOH u. 10 ccm Formaldehyd (35—40%₀) kräftig durchschütteln, nach 20 Min. mit 10 ccm Eg. ansäuern, kräftig durchschütteln, mit 20 ccm ¹/₁₀-n. Jodlsg. versetzen, bis zur Lsg. des Hg schütteln u. mit ¹/₁₀-n. Thiosulfatlsg. gegen Stärke titrieren. 1 ccm ¹/₁₀-n. Jodlsg. = 0,001 g Hg = 0,001357 g HgCl₂. (Chem.-Ztg. 55. 318. 25/4. 1931.) GRI.

L. Deshusses und J. Deshusses, *Bestimmung der insekticiden Kraft des Pyrethrums*. (Vgl. C. 1931. I. 345.) Die Best. der beiden Pyrethrine ist ein direktes Maß für die Wirksamkeit der Pulver. Die aufgeblühten Blüten enthalten 17—47%₀ mehr Gesamtpyrethrine als die halbaufgeblühten; die geschlossenen Blüten sind noch weniger reich daran. In den Stielen wurde 10—14-mal weniger gefunden als in den voll aufgeblühten Blüten. (Compt. rend. Acad. Agriculture France 17. 517—20. 29/4. 1931.) GROSZP.

G. A. Larin, U. S. S. R., *Verfahren zum Düngen*. Die Felder werden mit den Kulturen des Bacillus radicolus besät, welche auf Nährböden gezüchtet wurden, die neben den üblichen Zusätzen die Säfte aus den Wurzeln der Hülsenfrüchte enthalten. (Russ. P. 15 741 vom 28/4. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung eines Düngemittels*, dad. gek., daß man eine Mischung von Rohphosphat, Alkalicarbonat u. SiO₂ einem Glühprozeß bei etwa 1200° unterwirft, wobei die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe so gewählt werden, daß auf 1 Mol. P₂O₅ mindestens 1 Mol. Alkalioxyd kommt u. ferner der Zusatz von SiO₂ so bemessen wird, daß durch Bindung einer Molekel CaO aus dem vorhandenen Ca₃(PO₄)₂ u. des nicht an H₃PO₄ gebundenen CaO durch die SiO₂ Ca₂SiO₄ sich zu bilden vermag. — Die erforderliche SiO₂ kann in Form kieselsäurereicher Phosphorite zugeführt, die SiO₂ auch durch Fe₂O₃ u./o. Al₂O₃ ersetzt werden. (D. R. P. 481 177 Kl. 16 vom 22/3. 1924, ausg. 23/5. 1931.) KÜHLING.

Kali-Chemie Akt.-Ges. (Erfinder: Fritz Rothe und Hans Brenek), Berlin, *Herstellung von Düngemitteln* gemäß Patent 481 177, dad. gek., daß der Glühprozeß in Ggw. von Wasserdampf durchgeführt wird, wobei man der zu glühenden Mischung gegebenenfalls geringe Mengen reduzierender Stoffe zusetzt. — Man verwendet z. B. wasserstoffreiche Brennstoffe, wie Wassergas, Öl o. dgl., welche bei der Verbrennung den erforderlichen Wasserdampf liefern. (D. R. P. 485 070 Kl. 16 vom 2/2. 1926, ausg. 23/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 481 177; vgl. vorst. Ref.) KÜHLING.

Saccharin-Fabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, und **Karl Bartels**, Aschersleben, *Beizen von Saatgut*. Man führt das Beizen unter Anwendung von sehr wenig Fl. durch. Die Überführung der Fl. auf das Saatgut erfolgt durch Körper mit aufsaugender u. feststehender oder beweglicher Oberfläche. (Dän. P. 39 618 vom 22/2. 1928, ausg. 17/12. 1928. D. Prior. 30/4. 1927.) DREWS.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutrockenbeize*, dad. gek., daß wasserunl. oder sl. Jodquecksilberverb. oder solche, die bei Ggw. von W. wasserunl.

oder sl. Jodquecksilberverb. ergeben, mit Stoffen gemischt werden, die bei Ggw. von W. die Lsg. der Jodquecksilberverb. beschleunigen, z. B. KJ oder HgCl₂. Als Zusatz können selbstverständlich inerte Stoffe (Kaolin, Talkum usw.), andere Fungicide (As₂O₃, CuCO₃, CuCl₂ usw.) und Pflanzenreizstoffe (MnCl₂) verwendet werden. (Oe. P. 122 494 vom 15/2. 1928, ausg. 25/4. 1931.) GRÄGER.

Georg Rupprecht, Hamburg, *Verfahren zum Schwefeln von Pflanzenkulturen*. Verf. zur Beschwerung der in der Schädlingsbekämpfung benutzten, bei Ggw. von inerten Gasen erzeugten Schwefeldämpfe, dad. gek., daß nebelbildende feinste Bestandteile enthaltende Gase für die Beschwerung zur Verwendung kommen. Z. B. Rauch oder Qualm. (D. R. P. 523 965 Kl. 45 I vom 4/6. 1929, ausg. 30/4. 1931.) GRÄG.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Kalkschwefelprodukt zur Herstellung von Schwefelkalkbrühe*, dad. gek., daß Schwefel durch Erhitzen oder unter Anwendung von S-Lsgg. auf der Oberfläche von feinst gemahlenem CaO kolloidal oder nahezu kolloidal niedergeschlagen wird. (D. R. P. 524 041 Kl. 45 I vom 29/6. 1929, ausg. 4/5. 1931.) GRÄGER.

R. Kleinberger, Budapest, *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend aus einer Benzingummilsg. als Zerstäubungsfl. (Ung. P. 101 908 vom 26/6. 1930, ausg. 3/2. 1931.) G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Carl Taube, Leverkusen, und Hans Kükenthal, Opladen), *Mittel zur Bekämpfung tierischer Schädlinge*, bestehend aus den Estern der schwefligen Säure für sich allein oder in Mischung mit anderen indifferenten u./oder insekticiden u./oder die Entflammbarkeit herabsetzenden Verb. oder Reizstoffen. Ohne Schädigung der grünen Teile der Pflanzen werden z. B. Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, Dipropylsulfid, Diisopropylsulfid, Diisobutylsulfid, Dichlordiäthylsulfid, Glykolsulfid vergast. (D. R. P. 516 496 Kl. 45 I vom 10/10. 1929, ausg. 23/1. 1931.) GRÄGER.

Tito Poggi, *Manuale dei concimi*. Milano: Bertieri 1930. (160 S.) 16°.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Hans Hougardy, *Beitrag zur Kenntnis des Systems Eisen-Kohlenstoff-Vanadium*. Nach einer Besprechung der bisherigen Literatur über das System Fe-C-V wird über Verss. an Stählen mit 0,1—3,0% C u. 0,4—16,0% V berichtet, die den Einfluß von V auf die Schmiebarkeit, sowie auf die Härte u. Härbarkeit, ferner auf die Durchhärtung u. das Bruchaussehen erfassen sollen. Außerdem wird der Einfluß von V auf die krit. Punkte u. das Gefüge mittels therm., mkr. u. physikal. Unters. nachgeprüft, wobei festgestellt wird, daß V mit Fe ein abgeschnürtes γ -Gebiet bedingt, wobei ein Hinzukommen von C eine Verschiebung dieses Gebietes zu höheren V-Gehh. zur Folge hat. Durch diese Erhöhung des A₃-Punktes wird die Härtetemp., die zur Erreichung der höchsten Härte erforderlich ist, zu höheren Tempp. verschoben, bis keine Härtung mehr möglich ist nach völliger Abschnürung des γ -Gebiets. V bildet ein Carbid mit der Formel V₄C₃, das sich direkt aus der Schmelze ausscheidet u. nicht im α - u. γ -Eisen bzw. -Mischkristall l. ist. Schließlich wird der Einfluß des V auf die elektr. u. magnet. Eigg. von Stählen untersucht. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 2. 40—60. 1931.) EDENS.

Wilhelm Kroll, *Die Legierungen des Berylliums mit Eisen*. Bei Stählen mit 12% Cr, 1% Be u. mehr als 8% Ni, auch Elinvarstählen bis 36% Ni erreicht die Alterung erst bei 700—750° ihr Maximum. Stähle mit weniger als 8% Ni müssen bei 500° vergütet werden. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 10. 33—34. 18/3. 1931. Mitt. d. Labor. Bel'Air. Luxemburg.) NIKLAS.

Willi Claus und Robert Hensel, *Beiträge zur Frage der Primärkristallisation*. I. *Kristallographische Untersuchung der Primärstruktur von Stahlblöcken, insbesondere von Si-Stahl*. Um den kristallograph. Aufbau der Primärstruktur von Stahlblöcken zu untersuchen, werden an 2 Si-Stählen mit 3,29% Si u. 4,79% Si mittels folgender Verff. Verss. durchgeführt zur Best. der Kristallorientierung: Best. des maximalen Glanzes nach TAMMANN, Methode des Reflexionsgoniometers nach CZOCHRALSKI, Verf. der Druckfiguren, Anwendung von polarisiertem Licht u. Unters. der Dendritenanordnung. Es wird festgestellt, daß sowohl die Randzone, als auch die Kernzone eines in eine Kokille vergossenen Stahles regellos angeordnet ist; die Transkristalli-

sationszone dagegen ist mit einer Achse senkrecht zur Abkühlungsfläche gerichtet. Die Verss. wurden ergänzt durch Unterss. an einem Ni-Stahl mit 26,09% Ni, ferner durch Betrachtungen über die Erkennung von orientierten Zonen an Hand von Seigerungen u. Gasblasen. (Gießerei 18. 399—408. 15/5. 1931. Berlin.) EDENS.

C. Nusbaum, *Röntgenstrahlenanalyse des Kaltwalzens und der Rekrystallisation von Stahl*. LAUE-Aufnahmen. Die Änderungen mit zunehmendem Walzgrad können als aus 3 Stadien bestehend betrachtet werden: 1. Einführung innerer Spannungen, Auftreten von radialem Asterismus; 2. Zertrümmerung der Einzelkristalle; 3. zunehmende gerichtete Orientierung der Krystallfragmente. Die zur Beseitigung der durch das Kaltwalzen hervorgerufenen Änderungen nötige Temp. der Wärmebehandlung ist eine Funktion des Walzgrades. Zur Beseitigung der Gleichorientierung ist Rekrystallisation notwendig. (Physical Rev. [2] 37. 458. 15/2. 1931. Case School of Applied Science.) SKALIKS.

Hermann Schottky, Karl Schichtel und Rudolf Stolle, *Der Rotbruch des Stahles durch Metalle*. Es wird über Unterss. des Rotbruches von Stahl durch Biegebeanspruchung in der Wärme (800—1200°) bei gleichzeitiger Berührung mit den verschiedensten Metallen berichtet. Die Warmbiegeverss. werden teils ausgeführt mit Aufstreuen der zu untersuchenden Metallpulver, teils nach Eintauchen in das fl. Metall. Es wird festgestellt, daß folgende Bedingungen für das Auftreten von Rotbruch erforderlich sind: Die unmittelbare Berührung des Stahles mit einer wenigstens teilweise fl. Legierung; die Legierung oder deren Hauptbestandteil müssen im Eisen oder das Eisen in der Legierung l. sein; eine genügend hohe Zugbeanspruchung muß in dem mit Metall benetzten Stahl vorhanden sein. Der Bruch entsteht durch interkristallines Eindringen des Metalls in den Stahl; die Rotbrüchigkeit ist unabhängig von der Einwirkungsdauer des fl. Metalls, dem C-Geh. u. dem Raumbitterzustand des Stahles, wächst aber mit steigender Temp. Ferner wird festgestellt, daß legierte Stähle ein von den C-Stählen stark abweichendes, besonderes Verh. gegen Rotbruch erzeugende Legierungen zeigen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 541—47. Mai 1931. Essen.) EDENS.

—, *Das Nitrierverfahren*. Entw., Ausführung u. Bedeutung der Nitrierhärtung von Stählen. (Vancoram Review 2. 47—50. April 1931.) R. K. MÜLLER.

Einar Oehman, *Nitrierstahl und Nitrieröfen*. Vf. gibt einen Überblick über zweckmäßige Zus. der zur Nitrierung verwendeten Stähle, den Einfluß von Vorbehandlung u. -bearbeitung u. die Eigg. nitrierter Stähle. Anschließend beschreibt **Erik S. Engberg** eine Nitrieranlage der Firma LUTH & ROSÉNS ELEKTRISKA A.-B. in Stockholm, ferner werden Nitrieröfen verschiedener Konstruktion diskutiert. (Jernkontorets Annaler 1931. 208—30.) R. K. MÜLLER.

Gunnar Hägg, *Die theoretischen und praktischen Voraussetzungen für die Oberflächenhärtung von Stahl durch Nitrierung*. (Vgl. C. 1930. II. 1945.) Vf. diskutiert das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Fe-N, seine Änderung durch Ggw. anderer Metalle u. den Mechanismus der Nitrierung mit NH₃. Außer Al sind alle im Nitrierstahl vorhandenen Metalle Übergangselemente, deren Nitride metall. Charakter haben. Von Ni u. Co sind keine Nitride bekannt, die Nitride der anderen Übergangselemente haben zu N eine höhere Affinität als zu Fe u. beschleunigen durch ihre Ggw. den Nitrierungsprozeß. Noch mehr tut dies Al, dessen Nitrid in den Nitrierstählen nicht anwesend ist, da Al in den Fe-Nitriden gelöst wird. Al, Cr u. Mo unterdrücken die γ' -Phase, scheinen aber den Homogenitätsbereich der ϵ -Phase nicht merklich zu beeinflussen; das Verschwinden der γ' -Phase dürfte für den Nitrierprozeß günstig wirken. — Anschließend werden einige Probleme der techn. Nitrierhärtung (Schutz nicht zu härtender Teile durch Sn-Überzug, Temp. u. Dauer, stufenweise Nitrierung, NH₃-Druck, Eigg. der nitrierten Stähle usw.) erörtert. (Jernkontorets Annaler 1931. 183 bis 208. Stockholm, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. u. anorg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

—, *Etwas neues über Gußmodelle, die mit „Duco“ angedrungen werden oder aus nitriertem Stahl hergestellt werden*. (Amer. Metal Market 33. Nr. 11. 7. 16/1. 1931.) EDSEN.

N. P. Assejew und N. S. Greiwer, *Zur Frage der Auslaugung von Kupfererzen mit Ammoniak*. Überblick über die Entw. der NH₃-Hydrometallurgie. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 1931. 314—22.) SCHÖNFELD.

Ernst Hentze, *Die Aussichten des Amenabarverfahrens zur Gewinnung des Kupfers mittels Jod auf nassem Wege*. (Bolet. minerio Soc. Nacional Minería 43. 42—44. Januar 1931. — C. 1928. II. 1481.) R. K. MÜLLER.

R. L. Templin, *Neue Entwicklungen bei der Bearbeitung von Aluminium und seinen Legierungen.* (Metal Ind. [London] **38**. 433—34. 24/4. 1931. — C. 1931. I. 2926.)

HARTNER.

Robert J. Anderson, *Mit festen Brennstoffen befeuerter Aluminiumschmelzöfen von großem Fassungsvermögen.* (Vgl. C. 1931. I. 141.) Vf. befürwortet für das Schmelzen von Al u. Leichtmetallen die Verwendung großer, mit Koks befeuerter stationärer Herdöfen mit einem Fassungsvermögen von 25 000—50 000 lbs (= 11 500—23 000 kg), da dabei das Metall besonders wenig Gase auflösen soll. Es werden derartige Öfen beschrieben u. ihre Anwendungsmöglichkeiten besprochen. (Fuels and Furnaces **9**. 583 bis 586. Mai 1931. Cleveland, Ohio.)

HARTNER.

—, *Die Oberflächenbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen.* Nach einer allgemeinen Besprechung des Korrosionsproblems wird zusammenfassend über verschiedene Methoden zur Behandlung der Oberflächen von Al u. Al-Legierungen berichtet: mechan. Methoden, wie Plattieren unter Druck, Polieren, SCHOOPSche Spritzverf., Anstreichen u. Emaillieren; ferner rein chem. Methoden, wie Eintauchverf., um farbige Überzüge, Metall- u. Oxydüberzüge zu erzeugen; sowie physikal.-chem. u. elektrochem. Methoden, wobei insbesondere auf die Erzeugung verschiedenartiger Metallnidd. näher eingegangen wird. (Foundry Trade Journ. **44**. 301—02. 329—31. 7/5. 1931.)

EDENS.

J. Hengstenberg und **G. Wassermann**, *Über röntgenographische Untersuchung der Kaltvergütung des Duralumins.* Vf. haben an Duralumin quantitative Messungen der Intensitäten des DEBYE-SCHERRER-Diagramms mit Hilfe der Ionisationskammer während der Vergütung vorgenommen. Es hat sich dabei ergeben, daß während der Kaltvergütung eine geringe Linienverbreiterung auftritt u. daß die Intensität der DEBYE-Linien bei der Vergütung etwas zunimmt, während die der diffusen Streustrahlung geringer wird. Vf. deuten dieses Ergebnis so, daß „während der Vergütung in sehr kleinen Bereichen des Al-Gitters eine Anreicherung von Cu-Atomen erfolgt, ohne daß jedoch eine Ausscheidung neuer Krystalle (mit der Gitterkonstanten des Cu oder der Struktur des CuAl₂) stattfindet“. (Ztschr. Metallkunde **23**. 114—17. April 1931. Ludwigshafen, Hauptlab. der I. G. Farbenindustrie u. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Metallforschung.)

HARTNER.

Carlo Panseri, *Bemerkungen über die Möglichkeiten der Anwendung leichter Legierungen für Schiffskonstruktionen.* Vf. diskutiert die Anwendbarkeit von Leichtmetall-Speziallegierungen u. Bimetallen für den Schiffsbau unter besonderer Berücksichtigung der elektrochem. Spannungsverhältnisse u. des Oberflächenschutzes durch Anstrich, Emaille, Firnis, Teer oder Asphalt, Zementbelag, Oxydschichten u. Fette oder Öle. Die Vorteile eines Al-Anstrichs u. die mechan. Eigg. der Al-Legierungen werden erörtert, letztere an Hand eingehenden Tabellenmaterials. Anschließend gibt Vf. prakt. Beispiele für die Konstruktion von Inneneinrichtungen u. Außenanlagen von Schiffen aus leichten Metallegierungen. (Metalli leggeri **1**. 83—95. 143—61. April 1931. Mailand.)

R. K. MÜLLER.

B. P. Rolschtschikow, *Magnesium und Magnesiumlegierungen (Elektron).* Bericht über Gewinnung, Eigg. u. Anwendung von Elektronmetall. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] **1931**. 355—66.)

SCHÖNFELD.

Karl Altmannberger, *Anodisch oxydiertes Aluminium als neuer Werkstoff für die Elektrotechnik und den Automobilbau.* Das deutsche Verf. verwendet ein kaltes Bad von arseniger Säure. Der Reinheitsgrad des Al ist wichtig. Besprechung der Raffinationsverf. Anod. oxydiertes Al (Eloxal) wird im Automobilbau zunehmend verwendet. — Die Schutzschicht läßt sich mit Anilinfarben färben. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. **29**. 217—18. 15/5. 1931.)

KUTZELNIGG.

J. F. G. Hicks, *Der Einfluß von Blausäuregas auf die Korrosion von Eisen.* Eins der wichtigsten Korrosionsagentien im Leuchtgas ist HCN; von einem Gesamt-Fe-Geh. des Korrosionsprod. in Gasröhren von etwa 42% entfallen rund 90% auf Fe in Form von Berliner Blau. Letzteres stellt also das Endprod. der inneren Korrosion dar. Als Zwischenprod. werden angenommen: FeCO₃, FeS, Fe(OH)₂·aq., Fe₂O₃·aq., Fe(OH)₃·aq., Fe₂O₃·aq., bas. Ferrisulfat. Das Verh. dieser Stoffe gegenüber wss. HCN-Lsg. wird untersucht; Berlinerblau u. Fe₂O₃·aq. sind die Endprod. des inneren Korrosionsprozesses; die Ferroverbb. werden zu Ferriverbb. oxydiert u. dann in Berlinerblau umgewandelt. HCN wirkt nicht als primäres Korrosionsagens. — Weiter wird die Beschleunigung des HCN-Angriffs auf Fe durch O₂ u. CO₂ in der gleichen Apparatur untersucht, in der Vf. die Fe-Korrosion durch O₂ u. CO₂ allein untersucht hatte. Auch

bei diesen Verss. zeigt es sich, daß HCN nur einen zusätzlichen Beitrag zur Korrosion durch O₂ u. CO₂ liefert; der Angriff erfolgt durch diese beiden Stoffe rasch; der Korrosionseffekt ist bei Ggw. von HCN am größten. Potentialmessungen an Fe-Elektroden in HCN-Lsg., durch die O₂ u. CO₂ hindurchströmt, bestätigen diese Ergebnisse. HCN ist verantwortlich für die Größe des Korrosionseffektes. — Vf. gibt folgenden Mechanismus der inneren Korrosion des Fe:

1. $\text{Fe} + 2 \text{HOH} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCN} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4 \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
4. $2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4 \text{H}_2\text{O}$
5. $6 \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$
6. $4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Danach besteht die Wrkg. von HCN im Abfängen des Fe(OH)₂ aus dem Gleichgewicht 1. (Journ. physikal. Chem. 35. 893—904. März 1931.) LORENZ.

—, *Bauart und Wirkungsweise des Korrosimeters nach Tödt.* Das Korrosimeter beruht auf der direkten Messung der Stromstärken in der Kette Platin—korrodierende Lsg.—Eisen. Das Instrument ist in Gramm Fe-Gewichtsverlust pro Tag u. qm geeicht. Handhabung u. Anwendungsmöglichkeit werden beschrieben. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 52. 157—58. 17/5. 1931.) KUTZELNIGG.

Ernst Kelsen (Erfinder: **Franz Halla**), Wien, *Elektrolytische Herstellung von Metallen.* Die Elektrolyse von Metallsalzlsgg. erfolgt unter gleichzeitiger Einw. von Hochfrequenzschallwellen, gegebenenfalls unter Temp.-Erhöhung an der Kathode. Es wird die Bldg. von Metallwasserstofflegierungen vermieden, bzw. werden derartige Legierungen zum raschen Zerfall gebracht. (Oe. P. 121 986 vom 15/7. 1929, ausg. 25/3. 1931.) KÜHLING.

Friedrich Max Köhler, Berlin, *Elektrolytische Gewinnung der Metalle aus metallsalzhaltigen Laugen mit Erztrüben* gleichzeitig mit den in der Trübe suspendierten metall. Teilchen durch Überleiten der Lauge über einen mit Anodenplatten versehenen u. mit Kathodenflächen ausgebildeten Fällungsherd, dad. gek., daß die Gesteinsteilchen der Erze an der Ablagerung verhindert u. mit der Strömung fortgeführt werden, während die suspendierten Metallteilchen, vorzugsweise Edelmetallteilchen, von den Anodenplatten angezogen, von diesen jedoch wieder fallen gelassen werden u. auf den auf den Kathodenflächen sich bildenden Schwermetallnd. fallen u. von diesem eingeschlossen werden, indem der Herdaufbau aus in ihrer Horizontallage verstellbaren Rinnen besteht, die während des Rieselns der Lauge in stoßende u. schüttelnde Bewegung versetzt werden. — Die Rinnen sind mit Metallfolien belegt, auf denen der kathod. Nd. anwächst u. mit denen er zum Umschmelzen gelangt. (D. R. P. 524 669 Kl. 40c vom 13/7. 1928, ausg. 11/5. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: **Gustav Münch**), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse* aus Al₂O₃, dad. gek., daß man dem Bade ein calciniertes Al₂O₃ zuführt, dessen Schüttgewicht durch Mahlen unter Druck erhöht worden ist. — Das so vorbereitete Al₂O₃ löst sich gut in dem Bade u. bildet keine Krusten auf der Oberfläche des Bades. (D. R. P. 485 431 Kl. 40c vom 22/1. 1927, ausg. 22/5. 1931.) KÜHLING.

Timken-Detroit-Axle Co., übert. von: **Harry W. Mc Quaid**, Detroit, V. St. A., *Stickstoffhärtung von Stahl.* Die Härtung erfolgt durch aufeinanderfolgendes Erhitzen in einer Atm. von NH₃ bei etwa 650 u. 540° während 5—10 bzw. 10—40 Std. Bei mindestens gleicher Härtung wird die erforderliche Behandlungszeit um mehr als die Hälfte verkürzt. (A. P. 1 804 176 vom 10/6. 1929, ausg. 5/5. 1931.) KÜHLING.

Doherty Research Corp., New York, übert. von: **Winder E. Goldsborough**, South Norwalk, **John D. Morgan**, South Orange, und **George Hampton Wyckoff**, Mountain Lakes, V. St. A., *Eisen und Stahl aus Erzen.* Die fein gepulverten Erze werden mit einem nicht backenden, kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel gemischt u. in einem Drehofen in reduzierender Atm. auf Temp. erhitzt, bei denen Red. zu Metall eintritt, das entstandene Metall aber nicht schm., sondern schwammförmige Form annimmt. Der Metallschwamm wird, vorzugsweise magnet., abgeschieden, unter Zusatz von Reduktions- u. Flußmitteln mittels elektr. Widerstandsheizung geschmolzen u. einer Nacherhitzung unterzogen. (A. P. 1 804 161 vom 17/8. 1927, ausg. 5/5. 1931.) KÜHL.

Geisweider Eisenwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Schwefelfreies Gußeisen.* Das im Hochofen erschmolzene Gußeisen läßt man in einen geeigneten Behälter fließen, in

welchem es sich freiwillig entschwefelt, u. gießt es dann in Formen. (F. P. 701 223 vom 25/8. 1930, ausg. 13/3. 1931.) KÜHLING.

Industrial Furnace Corp., Buffalo, übert. von: **Anson Hayes**, Middletown, V. St. A., *Graphitieren von gegossenem weißem Gußeisen*. Der Geh. des zu behandelnden weißen Gußeisens an C, P, Si, Mn u. Schwefel wird bestimmt u. das weiße Gußeisen eine gewisse Zeit lang bei einer oberhalb seines krit. Punktes, z. B. bei 1850° liegenden Temp. erhitzt, dann auf eine unterhalb des krit. Punktes, z. B. bei 1400° liegende Temp. abgekühlt u. eine Zeit lang bei dieser Temp. erhalten. Die Dauer dieser Erhitzungen richtet sich nach dem Geh. an den genannten Stoffen. (A. P. 1 801 742 vom 29/7. 1927, ausg. 21/4. 1931.) KÜHLING.

Emile Jean Faidit, Frankreich, *Oxydation der Oberflächen von Eisen- und Stahlgegenständen*. Die zu behandelnden Gegenstände werden etwa 10 Min. lang in eine konz., sd. Lsg. gelegt oder gehängt, welche Ätzalkali, das Nitrit eines Alkali- oder Erdalkalimetalles u. gegebenenfalls eine kleine Menge einer anorgan. Säure enthält. Es bilden sich fest haftende schwarze Oberflächenschichten. (F. P. 700 484 vom 21/11. 1929, ausg. 2/3. 1931.) KÜHLING.

William Howard Cole, Frankreich, *Schutzüberzüge auf Metallen, besonders Eisen und Stahl*. Die zu schützenden Metalle werden als Kathoden bei der Elektrolyse von Cyanalkalilsgg. mit Anoden aus den Metallen geschaltet, welche den Schutzüberzug bilden sollen. Es werden stets mehrere Anoden aus verschiedenen Metallen verwendet, von denen eins stets Cd ist; die anderen sind vorzugsweise Cu u. Zn. Die Mengenverhältnisse der metall. Bestandteile des Schutzüberzuges werden dadurch geregelt, daß die Anoden beweglich, also in veränderlicher Entfernung von der Kathode angeordnet u. jede einzelne mit einem besonderen, regelbaren Widerstand verbunden werden. Die Anoden sind auch gegeneinander verstellbar. (F. P. 700 410 vom 11/8. 1930, ausg. 28/2. 1931. E. Prior. 14/5. u. 1/7. 1930.) KÜHLING.

Metropolitan Engineering Co., übert. von: **Irving T. Bennett**, New York, *Schutzschichten auf Eisen und Stahl*, besonders auf aus 0,15% C enthaltendem Stahl gefertigten Dampföhren. Die gegen zerstörende Einw., besonders Säuren, zu schützenden Röhren werden nacheinander elektrolyt. mit je einer Schicht von Cr u. Ni bedeckt u. dann in einer oxydierenden Atm. auf 1000—1400° erhitzt. Dabei legieren sich die aufgebrachten Metalle, das Cr auch teilweise mit dem Trägermetall u. die Oberflächen werden in eine aus Cr₂O₃ u. Ni₂O₃ bestehende Schicht verwandelt. (A. P. 1 802 695 vom 26/6. 1924, ausg. 28/4. 1931.) KÜHLING.

Chemical Treatment Co., Inc., New York, übert. von: **Colin G. Fink**, New York, *Verchromen*. Zwecks Herst. spiegelnder Chrombeläge werden aus Metallen oder Legierungen, welche mit Lsgg. von CrO₃ keine unl. Verbb. bilden, bestehende, zweckmäßig ausgestaltete Gegenstände sorgfältig gereinigt u. geglättet u. in Lsgg. als Kathoden geschaltet, welche etwa 500 g CrO₃ u. 2—8 g SO₄-Ion oder die äquivalente Menge eines anderen Säureanions je Liter enthalten. Elektrolysiert wird mit 1/3—1 1/2 Amp. je Quadratzoll bei 24—45°. (A. P. 1 802 463 vom 19/9. 1925, ausg. 28/4. 1931.) KÜHL.

Emanuel Kardos, San Francisco, V. St. A., *Entzinnen*. Die zu entzinnenden Rohstoffe werden mit Lsgg. von Na₂CO₃ behandelt, welche mittels nitroser Gase neutralisiert worden sind, u. die unter Bldg. von NH₃ entstandenen Stannatlsgg. elektrolysiert. Die entzinteten Ätzalkalien werden mit nitrosen Gasen neutralisiert u. von neuem zum Ausziehen zinnhaltiger Rohstoffe gebraucht. (A. P. 1 798 607 vom 30/8. 1928, ausg. 31/3. 1931.) KÜHLING.

Udylite Process Co., Kokomo, übert. von: **Harrie C. Pierce** und **Chad H. Humphries**, Kokomo, *Emaillieren von Cadmium- und Zinkoberflächen*. Man behandelt die Oberflächen vor der Emaillierung mit einer O-Verb. eines der Elemente der rechten Spalte der 5. Gruppe des period. Systems, vorzugsweise mit Na-Arsenat oder Na₂HPO₄. (A. P. 1 583 006 vom 5/6. 1924, ausg. 4/5. 1926.) DREWS.

Associated Electrical Industries Ltd., Westminster, **Arnett Richardson Dunton**, Altrincham, und **Allan Ashton Pollitt**, Davykulme, England, *Isolierschichten auf Aluminium und aluminiumreichen Legierungen*. Die entfetteten Legierungen werden in sd. W. getaucht, welches je 15 g BaO u. 5 g des Sulfates oder eines anderen Salzes von Ba, Sr oder Ca enthält, etwa 30 Min. lang in der sd. Mischung gelassen u. diese während dieser Zeit kräftig gerührt. (E. P. 345 437 vom 17/2. 1930, ausg. 16/4. 1931.) KÜHLING.

Rostschutz-Farwerke Dr. Liebreich G. m. b. H., Berlin-Reinickendorf, *Rostschutzfarbe*, gek. durch einen Geh. an Cd-Suboxyd. Man rührt Zinkweiß oder

Eisenoxyd oder ein anderes Pigment u. eine gleiche Menge Cd-Suboxyd mit gekochtem Leinöl oder Holzöl oder Gemischen von beiden in dem Verhältnis von 23 Gewichtsteilen des Pigments auf 6 Teile des Bindemittels an u. setzt dann auf je 100 g der M. 0,5 g einer 10%ig. NaOH unter stetem Rühren u. Vermeidung von Erhitzung zu. (D. R. P. 524 914 Kl. 22 g vom 6/7. 1924, ausg. 16/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

W. O. Popow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung eines Rostschutzmittels*. Fein gepulverter Braunstein wird gegebenenfalls unter Zusatz von Asbest mit Mineralölen vermischt. (Russ. P. 15 742 vom 3/5. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

L. M. Gorbunow, U. S. S. R., *Verfahren zum Schützen von Gefäßen und Leitungen gegen Einwirkungen von Flüssigkeiten und Gasen*. Die Gefäße o. dgl. werden mit einem Mantel aus Gummi ausgekleidet, dem kohlen-saure Salze oder Oxyde von Schwermetallen oder Erdalkalien zugesetzt sind. (Russ. P. 15 807 vom 6/10. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

A. O. Smith Corp., übert. von: Orrin E. Andrus und Milan A. Matush, Milwaukee, Wisconsin, *Korrosionsschutzmittel*, bestehend aus Petroleum- oder Mineralölkohlenwasserstoffen, die evtl. teilweise oxydiert worden sind, u. einem neutralisierenden Mittel, z. B. NaOH oder Na₂CO₃, das in dem KW-stoff feinst verteilt wird. Die in den KW-stoffen enthaltenen Oxydationsprodd. dienen, um die fein verteilten Neutralisationsmittel in Suspension zu halten. (A. P. 1 800 881 vom 15/9. 1928, ausg. 14/4. 1931.) M. F. MÜLLER.

H. Pécheux, Précis de métallurgie (thermo-métallurgie et électro-métallurgie). 4. ed. ref. et augm. Paris: Baillière et fils 1931. (664 S.) 8°.

IX. Organische Präparate.

Filippo Perciabosco, *Über die Gewinnung der Katisalze aus den bei der Verarbeitung von Kaliumbitartrat enthaltenden Substanzen anfallenden Abwässern*. Die Abwässer werden durch freiwilliges Verdunsten an der Luft konz., der ausgeschiedene Gips abfiltriert, Filtrat zur Krystallisation an der Sonne stehen gelassen, wobei sich fast alles K₂O als KCl + wenig K₂SO₄ ausscheidet. Rentabilitätsberechnungen zeigen, daß noch die Aufarbeitung von Abwässern mit 3% K₂O lohnend ist. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 513—19. 1930. Palermo.) GRI.

Filippo Perciabosco, *Die Säure oder das saure Salz, welches Rohweinstein verunreinigt*. Die Verunreinigung besteht aus Calciumbitartrat. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 520—25. 1930. Palermo.) GRI.

Filippo Perciabosco, *Die Natur der optisch-aktiven Substanz, welche zugleich mit Gips bei der Kalkklärung der Schwarzlaugen der Weinsäureherstellung ausfällt*. Die Verb. hat Pektincharakter u. ist wahrscheinlich, da sie über 50% Asche enthält, ein Pektat. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 526—28. 1930. Palermo.) GRIMME.

Franz Fischer u. Hans Tropsch, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zur katalytischen Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe* aus den Oxyden des Kohlenstoffs durch Senkung der Temp. unter das Optimum für die Methanbildung, Zusatz zu D. R. P. 484 337, dad. gek., daß die Temp. so weit gesenkt wird, bis die neben den leicht sdd. noch entstehenden höher sdd. Prodd. nicht mehr gelb gefärbt, sondern farblos auftreten. — Ein aus 80% Fe + 20% Cu hergestellter Kontakt liefert bei 270° nach wenigen Stunden gelblich gefärbte Prodd. Bei 240° erreicht der Kontakt zwar das Maximum seiner Wirksamkeit später, die Prodd. bleiben aber während einer 200std. Versuchszeit dauernd farblos. — Nach Anspruch 2 können Drucke bis zu 10 at angewendet werden. (D. R. P. 524 468 Kl. 12 o vom 2/11. 1926, ausg. 7/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 484 337; C. 1930 I. 434.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe*. Abänderung des Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß die Oxydation von Anbeginn in Ggw. von wenigstens 2 Gew.-% einer gesätt. aliph. Carbon-säure mit wenigstens 4 C-Atomen oder eines Anhydrids derselben ausgeführt wird. — 300 Teile Hexan werden nach Zusatz von 30 Teilen Essigsäure u. 0,15 Teilen acetessig-saures Mn mit Luft bei 20 at u. 145° oxydiert. Neben unverändertem Hexan sind hauptsächlich Essigsäureester von niederen Alkoholen in dem Rk.-Gasgemisch. In weiteren Beispielen werden Petroleumfraktion oxydiert u. dabei insbes. Essigsäureester, Carbon-

säuren u. deren Ester gebildet. (E. P. 345 391 vom 16/1. 1930, ausg. 16/4. 1931. Zus. zu E. P. 312 388; C. 1929. II. 1467. M. F. MÜLLER.)

G. S. Petrow, A. I. Danilowitsch und A. J. Rabinowitsch, U. S. S. R., *Verfahren zum Desodorieren von Carbonsäuren, die bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen mittels O₂ oder sauerstoffhaltigen Gasen entstehen*. Die Carbonsäuren werden, gegebenenfalls in Mischung mit den Lactonen verestert u. mit Absorptionsstoffen in der Hitze, gegebenenfalls unter Anwendung von inerten oder reduzierend wirkenden Gasen bei n. oder vermindertem Druck behandelt, worauf die Ester nach Abtrennung der Absorptionsstoffe mittels H₂O-Dampf von den niedrig sd. Bestandteilen befreit werden. (Russ. P. 15 440 vom 17/12. 1928, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Jochheim, Bochum), *Katalytische Herstellung von Essigsäure aus Acetylen in der Hitze unter dem katalyt. Einfluß von Metallsalzen der Vanadin- bzw. Chromsäure*, dad. gek., daß in weiterer Ausbildg. des Verf. gemäß D. R. P. 509 020 als Katalysatoren Sn-, Cu- oder Ag-Chromat bzw. -Vanadat für sich oder in Mischung, gegebenenfalls in Ggw. von Metalloxyden, verwendet werden. — Z. B. wird ein Gasmisch aus ca. 15 Teilen H₂, 1 Teil Acetylen u. 4 Teilen O₂ bei etwa 250° über Ag-Vanadat geleitet. Durch Kondensation wird aus den Rk.-Gasen eine 30—33%ig. Essigsäure in einer Ausbeute von 60% des angewandten Acetylen erhalten. Als Katalysatorkomponenten eignen sich Metalloxyde wie Al₂O₃, PbO₂, MnO₂, SnO₂, PbO, Bi₂O₃, MnO, ZnO, Sn(OH)₄. (D. R. P. 524 716 Kl. 12 o vom 18/8. 1927, ausg. 11/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 509 020; C. 1930. II. 3638.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Estern*. Man läßt höhermolekulare Fettsäuren u. mehrwertige Alkohole im dampfförmigen oder vernebelten Zustande bei erhöhten Temp. u. gewöhnlichem oder reduziertem Drucke gegebenenfalls in Ggw. von die Veresterung befördernden Katalysatoren, z. B. Metallen, wie Zn, Sn oder Mg, oder deren Salzen oder Oxyden, aufeinander einwirken. Die Komponenten brauchen nicht in wasserfreiem Zustande verwendet zu werden, u. die Rk. erfolgt auch bei Anwesenheit von W.-Dampf. Es kann ohne einen wesentlichen Überschuß an Alkohol gearbeitet werden. Z. B. werden stöchiometr. Mengen von Olivenölfettsäure (SZ. 180) u. Glycerin mittels Zerstäuberdüsen mit überhitztem W.-Dampf in ein auf 220° erhitztes, auf 50 mm Hg-Druck evakuiertes Rk.-Rohr versprüht. Das fl. Veresterungsprod. hat eine SZ. = 5—8. (E. P. 341 158 vom 31/10. 1929, ausg. 5/2. 1931.) R. HERBST.

C. H. Boehringer Sohn Akt.-Ges., Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: Fritz Zumstein, Nieder-Ingelheim a. Rh.), *Herstellung von Brenztraubensäure* durch Oxydation von Milchsäure mit sauerstoffhaltigen Gasen in Ggw. von Katalysatoren, dad. gek., daß man Milchsäure mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf in Dampfform bringt u. dadurch der Dehydrierung unterwirft, daß man das Milchsäure-Wasserdampfgemisch bei erhöhter Temp. u. bei gewöhnlichem oder mäßig erhöhtem Druck mit O₂, Luft oder anderen O₂-haltigen Gasmischungen bei Ggw. von Kontaktstoffen, bestehend aus üblichen O₂-Katalysatoren, wie z. B. Oxyden von saurem Charakter, die von Elementen mit mehreren Oxydationsstufen abgeleitet sind, behandelt. — Z. B. werden 100 g ca. 70%ig. Milchsäure im Verlauf einer Stde. mit überhitztem W.-Dampf von 200—230° zerstäubt u. mit ca. der 5-fachen Menge der Theorie h. Luft bei 190—200° über einen auf grobkörnigen Al-Grieß niedergeschlagenen, borsäurehaltigen Vanadinkatalysator geleitet. Es entsteht Brenztraubensäure in einer Ausbeute von ca. 50%. (D. R. P. 523 190 Kl. 12 o vom 14/11. 1928, ausg. 6/5. 1931.) R. HERBST.

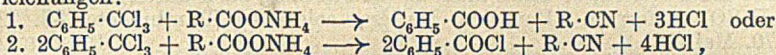
F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Allylisobutylacetyltharnstoff*, dad. gek., daß man Allylisobutylbarbitursäure in schwach alkal. Lsg. erhitzt. Z. B. werden 22,4 Teile der Säure in 250 Teilen 2,5% ig. wss. NH₃ gel. u. 48 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt. Der Allylisobutylacetyltharnstoff fällt beim Abkühlen ganz aus. Er krystallisiert aus A. F. 139°. (Schwz. P. 132 529 vom 10/11. 1928, ausg. 1/7. 1929. Zus. zu Schwz. P. 119 327; C. 1927. II. 463.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Schiller, Mannheim, und Max Schütze, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoff* aus Kalkstickstoff u. H₂S, dad. gek., daß man in Abwesenheit von Fll. arbeitet. — Auf trocknen Kalkstickstoff läßt man in einem Rührtautoklaven NH₃-Gas bei einem solchen Druck einwirken, daß auf einen Teil Kalkstickstoff etwa 0,005 Teile NH₃ kommen u. gibt hierauf H₂S unter weiterem Rühren bis etwa 10 at Druck zu. Temp. 75°. Der Thioharnstoff wird z. B. mit einem A.-CCl₄-Gemisch oder A.-Bzl-

Gemisch extrahiert. (D. R. P. 523 520 Kl. 12o vom 17/10. 1929, ausg. 29/4. 1931. Zus. zu D. R. P. 521 966; C. 1931. I. 3609.) M. F. MÜLLER.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, Michigan, V. St. A., *Reinigung von halogenierten Kohlenwasserstoffen*. Dieselbe bezieht sich auf die beim Halogenieren von Toluol u. seinen Derivv. in der Seitenkette erhaltenen Prodd., wie *Benzotrìchlorid*, *Benzalchlorid*, *Nitrobenzylchlorid*, *Chlorbenzotrìchlorid* usw. Diese werden nach der Halogenierung hauptsächlich zwecks Entfernung eines Teiles von Halogenwasserstoff mit Luft durchblasen oder im Vakuum auf ca. 30° erwärmt; alsdann wird mit W. oder verd. Natronlauge oder einer Sodalslg. bei 70° nicht übersteigenden Temp. gewaschen, danach mit CaCl₂ oder Fullererde getrocknet. Das gewaschene oder getrocknete Rk.-Gemisch kann schließlich in metall. Apparaturen dest. werden, ohne dabei diese zu korrodieren. (A. P. 1 804 458 vom 12/10. 1928, ausg. 12/5. 1931.) R. HERBST.

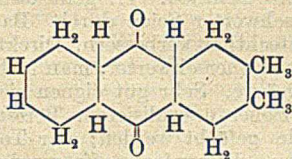
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Hopff**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Nitrilen* einbas., gesätt. oder ungesätt. Säuren gemäß D. R. P. 517 760, dad. gek., daß man an Stelle der Säureamide Ammoniumsalze von einbas., gesätt. oder ungesätt. Carbonsäuren verwendet. — Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:



wobei R·COO einen Carbonsäurerest bedeutet. Sie kann durch die Ggw. von Schwermetallsalzen oder Mineralsäuren katalyt. beschleunigt werden. Z. B. werden 195,5 Teile Benzotrìchlorid mit 139 Teilen NH₄-Benzoat auf 200—210° erhitzt. Unter HCl-Entw. dest. ca. 100 Teile *Benzonitril* über. Der Rückstand besteht aus *Benzoessäure*. Bei Anwendung der doppelten Menge Benzotrìchlorid wird neben Benzonitril *Benzoylchlorid* gebildet. (D. R. P. 524 715 Kl. 12 o vom 27/1. 1929, ausg. 11/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 517 760; C. 1931. I. 2936.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt H. Meyer**, Mannheim, und **Heinrich Hopff**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung aromatischer Carbonsäuren*. Zu dem Ref. nach E. P. 307 223; C. 1929. I. 3144 ist folgendes ergänzend nachzutragen: Aus 400 Teilen Chlorbenzol werden nach dem Verf. 25 Teile *p*-Chlorbenzoessäure u. 15,6 Teile *p,p'*-Dichlorbenzophenon erhalten. Weiterhin werden aus Toluol *p*-Tolylsäure neben *p,p'*-Dimethylbenzophenon, aus Xylol *Xylolsäuren* neben *Tetramethylbenzophenon*, aus Naphthalin *α-Naphthoesäure* u. aus Anthracen wahrscheinlich *ms-Anthracencarbonsäure* gebildet. (D. R. P. 524 186 Kl. 12 o vom 11/12. 1927, ausg. 11/5. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Anthrachinon-*



homologen. 1 Mol *Benzochinon* (I) wird mit je 1 Mol zweier verschiedener 1,3-Butadiene durch Erhitzen unter Druck kondensiert u. das Rk.-Prod. dann mit mild wirkenden Mitteln dehydriert. — Z. B. wird I mit 1,3-Butadien u. *Isopren* einige Stdn. auf 100° erhitzt. Das Prod. liefert beim Erhitzen mit FeCl₃-Lsg. auf 150° 2-Methylanthrachinon. — Aus dem nach Beispiel 1 des E. P. 324 661; C. 1930. II. 810 erhältlichen Prod. u. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien entsteht bei 100° die Verb. obenst. Zus., Nadeln aus CCl₄, die mit FeCl₃ zu 2,3-Dimethylanthrachinon oxydiert werden kann. (E. P. 341 553 vom 19/8. 1929, ausg. 12/2. 1931. Zus. zu E. P. 327 128; C. 1930. II. 809.) ALT PETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

V. Křepelka, *Über die gegenwärtige Entwicklung der Farbenindustrie in Rußland*. Vortrag. (Chemické Listy 25. 207—11. 230—34. 25/5. 1931.) MAUTNER.

G. H. Hardman, *Betrachtungen über Echtheiterfordernisse*. Betrachtungen über den Begriff „Echtheit“, die Überfärb-, Schwefel- u. Lichtechtheit. (Canadian Textile Journ. 48. Nr. 20. 24—25. 14/5. 1931.) FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *Das Kieroponverfahren zur Vorbereitung von Baumwollstücken für die Hypochloritbleiche*. Die Notwendigkeit Baumwollstücke mit küpenfarbigen Effektfäden zu beuchen, stellt den Färber vor neue Probleme. Bei der alkal. Beuche werden die Farbstoffe verköpft u. geben chlorechte Flecke im Weiß. Beim Erhitzen

von Baumwolle mit alkal. Lsgg. auf Tempp. von 230—370° tritt nach HOPPE-SEYLER, TAUSS, HENDENSTROM, FISCHER u. SCHRADER, ODON u. LINBERG u. FRY u. OTTO eine Bldg. von reduzierenden Substanzen ein. Nach HEUSER (*Textbook of Cellulose-Chemistry*) reagieren die Hydroxylgruppen der Cellulose gegen Alkali wie gewöhnliche Alkohole u. die entstehende „Alkalicellulose“ ist möglicherweise sehr instabil. Neben der unzweifelhaften Red.-Wrkg. von Stärkeabbauprodukt ist es auch die Oxycellulose, die evtl. unter Zwischenbildg. aliphat. Aldehyde auf die Küpenfarben reduzierend wirkt (HEUSER, SCHOLL, KNECHT u. a.). Zur Bleiche nimmt man vorteilhaft H₂O₂, doch soll hier nur die Hypochloritbleiche behandelt werden. Als Beuche nimmt man für Ware mit bunten Effekten nur eine leichte Abkochung mit kohlen-sauren Alkalien im offenen Kessel vor. Neu ist das amerikan. *Kieroponverf.*, bei dem mit zirkulierender Flotte oder mit bewegter Ware gearbeitet werden kann. Das nicht näher definierte „*Kieropon*“ ist ein braunes Pulver. Seine Bedeutung in der Beuche beruht auf seiner leichten Reduzierbarkeit, wodurch es die reduzierenden Wrkgg. der Beuchlauge ausgleicht u. so die Farbstoffe vor Verköpung schützt. Vf. gibt eine Reihe von Beispielen für Abkochung, Beuche u. Entschlichtung mit *Kieropon*. *Kieropon* färbt die Ware gelb an, doch verschwindet diese Farbe in der Hypochloritbleiche; will man Chlor sparen, so kann man die Gelbfärbung auch durch ein kurzes Bad in verd. H₂SO₄ entfernen. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 35. 121—26. 165—70. Mai 1931.)

FRIEDEMANN.

G. Panizzon, *Über Hydrosulfite*. (Fortsetzung zu C. 1931. I. 2247.) Angaben über die Unters. von Küpen u. die Best. der Formaldehydsulfoxylate mittels der Ti-Chlorid-Methylenblaumethode, über die Best. von Hydrosulfit mit Ferricyanid u. Eisenammoniumalaun, von Hydrosulfit u. Formaldehydsulfoxylat mit Indigo oder Indigocarmin u. von Zn-Sulfoxylaten mittels Safranin. Auch eine Methode zur Best. von Sulfat, Thiosulfat u. Sulfit im Hydrosulfit ist mitgeteilt. (Melliands Textilber. 12. 274—76. 339—41. Mai 1931.)

SÜVERN.

—, *Das Färben von Baumwoll-Kunstseidengewebe*. Dem stärkeren Ziehen der Kunstseide in Mischgeweben mit Baumwolle wirkt man entgegen, indem man nicht zu h. färbt, eventuell die Baumwolle im erkaltenden Bade nachziehen läßt, das Glaubersalz langsam zugibt u. der Flotte Seife oder Pyridin zusetzt. In schwierigen Fällen reserviert man die Kunstseide, indem man sie erst durch ein h. Bad mit 10% Tannin u. dann ein lauwarmes Bad mit 10% Zinnchlorür nimmt. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 356—57. 7/6. 1931.)

FRIEDEMANN.

Fred. Grove-Palmer, *Der Einfluß der Zinnerschwerung auf das Färben*. Vf. gibt erst eine Übersicht über die Erschwerung von Seide u. über den Rückgang der Haltbarkeit bei zu hoher Erschwerung; diese geringere Haltbarkeit ist aber nach Vf. für Stoffe, die ohnehin schnellem Verschleiß unterliegen, unwesentlich. Vf. geht dann die einzelnen Farbstoffklassen in ihrer Beziehung zu erschwerter Seide durch. Bas. Farben ziehen ohne weitere Beize, Nachbeize kann die Lichtechtheit verbessern. Direkte Farbstoffe ziehen auf erschwerter Seide weniger gut als auf unerschwerter, man färbt sie im gebrochenen Seifenbade mit Ameisen- oder Essigsäure. Sehr gut eignen sich die sauren Farbstoffe, die auf erschwerter Seide sehr gut ziehen u. egalieren. Beizenfarbstoffe können ohne Chrom auf zinnerschwerter Seide gefärbt werden; der Ton ist natürlich oft anders als auf Chrombeize. Schwefel- u. Küpenfarbstoffe werden seltener angewandt; die große Haltbarkeit der letzteren ist für hoch erschwerter Seide zwecklos. (Textile Colorist 53. 241—73. April 1931.)

FRIEDEMANN.

James Chittick, *Sieb-Druck*. Es ist ein besonderer Schablonendruck, kein Walzendruck, ist daher billig u. das Arbeiten geht schnell. (Silk Journ. Rayon World 7. No. 82. 23—24. 20/3. 1931.)

SÜVERN.

E. W. Pierce, *Der Siebdruck erobert sich neue Gebiete*. Der Siebdruck, eine Verbesserung des alten Schablonendrucks, bei der ein mit Seidengaze bespannter Rahmen die Stelle der Schablone vertritt, arbeitet neuerdings in erhöhtem Maße mit Küpenfarbstoffen. (Textile World 79. 2120—30. 9/5. 1931.)

FRIEDEMANN.

H. Meier, *Die deutschen Patente über Zinkoxydfarben*. Aufführung der D. R. PP. über Zinkfarben, Schwefelzink, Zinkgewinnung in Schacht- u. Flammöfen; Herst. von Zinkoxyd als Hüttenerzeugnis, elektrotherm. Bearbeitung von Erzen u. Hüttenprodd. o. dgl. im elektr. Ofen u. Zinkverbb. (Farben-Ztg. 36. 1560—61. 30/5. 1931.)

KÖNIG.

Paul Askenasy und Kurt Heise, *Über die Herstellung und Untersuchung von Titanweiß*. Es wurden systemat. die Herst.-Bedingungen von Titanweiß aus Ilmenit

untersucht. Für den Aufschluß des Ilmenits mit H_2SO_4 ergab es sich, daß je nach der Säurekonz. ein mehr oder minder großer Prozentsatz des Ti schon während des Aufschlusses als bas. Sulfat-Metatitansäuregemisch ausfällt. Es wurde die Fe_2O_3 - bzw. TiO_2 -Verteilung zwischen der Lsg., dem hydrolyt. Ausgefallenen u. dem Unaufgeschlossenen bei Verwendung von Säuren verschiedener Konz. untersucht. Die Hydrolyse der Fe-haltigen Lsgg. führt selbst bei sorgfältiger Red. des Fe zum zweiwertigen Fe zu gelben, bis zu 1,5% Fe_2O_3 -haltigen Pigmenten. Die Beseitigung dieser Verunreinigung durch Behandlung mit Säuren gelingt nur unter Ti-Verlusten. S_2Cl_2 -Dampf u. Cl_2 führen erst bei 800° zur vollständigen Reinigung. Auch $CuSO_4$ -Lsg. beseitigt das reduzierte Fe nur bis auf 0,5% Fe_2O_3 . Durch Abscheidung der Metatitansäure aus stark sauren Lsgg. unter Druck kann der Fe_2O_3 -Geh. im Pigment bis auf 0,3%, bei Zugabe von Sulfaten bis auf 0,1% verringert werden. Eine völlig Fe-freie Metatitansäure läßt sich aus der Lsg. durch Abscheidung als Titankaliumoxalat u. Hydrolyse dieses Prod. erreichen. Die Abscheidung von Orthotitansäure in der Kälte geschieht bereits bei $pH = 4,0$ quantitativ. Da $FeSO_4$ bei dieser Säurekonz. in Lsg. bleibt, gelingt durch Wiederauflsg. in H_2SO_4 passender Konz. u. hydrolyt. Abscheidung von Metatitansäure bei 95° die Herst. eines völlig Fe-freien Pigments von guten farbtechn. Eigg. Die Helligkeit dieses Prod. steht den übrigen Weißpigmenten etwas nach, seine Deckfähigkeit dagegen wird von keinem erreicht. Pigmente, die durch Niederschlagen von Metatitansäure aus $BaSO_4$ -Suspensionen erzeugt wurden, erhielten eine bessere Deckfähigkeit als die entsprechenden mechan. Gemische. Die beste Deckfähigkeit weisen durch gleichzeitige Fällung von $BaSO_4$ u. Metatitansäure erhaltene Mischpigmente auf. — Für die Unters. wurde die colorimetr. Fe-Best.-Methode für die Titanpigmente spezialisiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **196**, 257—83. 5/3. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technik.) KLEVER.

Ichu Tomioka, *Über die Kondensationsysteme und -leichtigkeiten von Zwischenprodukten bei den Synthesen von größeren Di- und Triarylmethanfarbstoffen*. Unter größeren Triarylmethanfarbstoffen versteht Vf. diejenigen, welche der Triphenylmethan-, Phthalein- u. Phenylacridinreihe angehören, u. unter größeren Diarylmethanfarbstoffen diejenigen, welche der Diphenylmethan-, Pyronin- u. Acridinreihe angehören. Die Synthesen derselben müssen Stufen erster Oxydation, Kondensation oder Addition, zweiter Oxydation, Kondensation oder Addition, dritter Oxydation, dann Salzbdg. oder innerer Kondensation durchlaufen. — Vf. ist der Ansicht, daß die intermedären dimolekularen Kondensationsprodd. immer Diphenylmethanderivv. darstellen. Im Falle der Leukomalachitgrünbase aus Benzaldehyd u. Dimethylanilin bildet sich zweifellos zuerst das Additionsprod. Dimethylaminobenzhydrol, denn erstens konnte es Vf. bei Verwendung von HCl als Kondensationsmittel in kleiner Menge isolieren, u. zweitens kondensiert es sich mit Dimethylanilin + HCl leicht zur Leukomalachitgrünbase. — Die 1. Kondensationsleichtigkeit von Benzoylchlorid oder Benzoesäure mit Dimethylanilin zum Dimethylaminobenzophenon ist sehr gering, u. es entstehen dabei verschiedene Nebenprodd. Desgleichen ist die 2. Kondensationsleichtigkeit von Dimethylaminobenzophenon mit Dimethylanilin zur Malachitgrünfarbbase sehr gering. — Die Kondensationsleichtigkeiten von Benzoylchlorid u. Benzaldehyd mit prim. Aminen sind erheblich; die des Benzotrichlorids mit Dimethylanilin zu Dimethylaminodichloridiphenylmethan ist größer als die des Benzoylchlorids, aber geringer als die des Benzaldehyds. Die 2. Kondensationsleichtigkeiten dieser 3 ersten Kondensationsprodd. mit dem 2. Mol. Dimethylanilin liegen in derselben Reihenfolge. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**, 176B—178B. Mai 1931. Tokyo, Imp. Ind. Labor.) LB.

W. I. Minajew und B. P. Fedorow, *Untersuchungen auf dem Gebiet des Alizarinblau S*. Für die rasche Überführung von Alizarinblau in Alizarinblau S wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Als Ausgangsmaterial dient nicht reines, aus Bzl. umkrystallisiertes, violettbraunes Alizarinblau, sondern das blaue, bei der Zers. des Sulfats des Alizarinblau mit W. erhaltliche Prod. (vgl. D. R. PP. 23008 u. 54390). Das Alizarinblau wird als frisch bereitete Paste angewandt. Das mit Alizarinblau, $NaHSO_3$ u. Essigsäure gefüllte Gefäß wird einige Zeit bis zum beginnenden Sieden unter Vakuum gesetzt; Rk.-Temp. 15—20°. Ein gewisser Überschuß an Bisulfit beschleunigt die Rk. Unter diesen Rk.-Bedingungen wird die Darst. der Verb. beinahe um das Zehnfache beschleunigt u. eine quantitative Ausbeute an Alizarinblau S erreicht. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] **15**, 131—36. 1930.) SCHÖNFELD.

W. I. Minajew und B. P. Fedorow, *Bewertung einiger Verfahren zur Darstellung von Indigblau*. I. Mitt. Die Indigosynthese, ausgehend von *Toluol*, ist nur dann rentabel, wenn *o*-Nitrotoluol billiger als Phthalsäureanhydrid ist. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 137—50. 1930.) SCHÖNFELD.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Ein neues saures Egalisierungsrot der CHEMISCHEN FABRIK VORM. SANDOZ, Basel ist *Xylenechrot 2 GP*, das als Rotkomponente empfohlen wird, wo es auf Schweiß-, W.- u. Waschechtheit ankommt. — Die *Suprafarbstoffe* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. sind Druckfarbstoffe der Indanthren- u. Algolreihe, die auch bei schwankenden Dampf- u. Feuchtigkeitsverhältnissen bei kurzen Dämpfen voll fixiert werden. Die von der Firma gemeinsam mit der DURAND U. HUGUENIN A.-G. in den Handel gebrachten Indigsole *Indigosolviolett IBBF*, *Indigosolpurpur IR* u. *Indigosolschwarz IB* werden künftig unter einer Bezeichnung in den Handel gebracht, die darauf hinweist, daß die Farbstoffe nur für den Zeugdruck bestimmt sind. *Indanthrenrubin R neu Teig* der I. G. ist eine für Druckzwecke geeignetere Form des früheren Indanthrenrubin R, es liefert ausgiebigere Drucke von gleichen Echtheitseig. Musterkarten veröffentlichte die Firma über Saisonfarben für Winter 1931/32 (Wolle) u. über seewasserechte Färbungen auf Wollgarn. — Die GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL zeigt in einer Musterkarte Rosanthren- u. Diazofarbstoffe auf Baumwollgarn, ferner essigsauer färbende Säurefarbstoffe, Acetatsäure reservierend u. endlich Küpenbraunmarken in Baumwolldruck, die besonders für den direkten Baumwolldruck in Frage kommen. (Melliands Textilber. 12. 351—52. Mai 1931.) SÜ.

R. B. Forster und C. Soyka, *Pelzfarbstoffe, ihre Oxydation und Identifikation auf der Faser*. Gefärbte Pelze rufen häufig Dermatitis hervor, was durch die verwendeten Färbemittel bedingt sein soll. Nach einer Übersicht über die zum Färben von Pelzen verwendeten Farbstoffe berichten Vff. über Methoden, Farbstoffe aus der Pelzfaser zu extrahieren u. zu identifizieren, u. zwar auch bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen. Es werden — Einzelheiten sind im Original nachzulesen — Farbrkk. angegeben für *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *m*-Toluyldiamin, *o*-, *m*- u. *p*-Aminophenol, Metol, Pyrogallol, *p*-Aminodimethylanilin, 2,4-Diaminophenol, *p*-Amino- u. *p,p'*-Diaminodiphenylamin, endlich für die Base von BANDROWSKI. — Weiterhin wurde die Oxydation von *p*- u. *m*-Phenylendiamin mit H₂O₂ bei Ggw. von gebeiztem (Al, Cu, Cr, Fe) Schafpelzstücken verfolgt. Es ergab sich, daß im Färbebad u. auf der Faser stets noch unoxydierte Base vorhanden ist. Ohne die Pelze verlief die Oxydation der Basen sehr unvollständig, in Ggw. der Beizen bei der *m*-Verb., ohne solche bei der *p*-Verb. schneller. Zur quantitativen Best. von unumgesetztem *m*-Phenylendiamin wurde die



Titration mit $\frac{1}{20}$ -n. Benzoldiazoniumchlorid bei Ggw. von Na-Acetat verwendet, zu der von *p*-Phenylendiamin die Titration mit salpetriger Säure, die in verd. Lsg. nur eine Aminogruppe diazotiert, offenbar unter Bldg. der inneren Diazoaminverb. (s. nebenstehend). (Journ. Soc. Dyers Colourists 47. 99—109. April 1931. Leeds, Univ., Department of Colour Chemistry.) BERGMANN.

W. I. Minajew, S. S. Frolow und G. M. Majorow, *Analyse von Hydrosulfit mit Azofarbstoffen*. (Vgl. GRANDMOUGIN, HAVAS, C. 1912. II. 2149.) Als Grundlage der Hydrosulfitanalyse wählten Vff. die Red. von Azofarbstoffen nach der Rk.: $R \cdot N \cdot N \cdot R_1 + 2 Na_2S_2O_4 + 4 H_2O = RNH_2 + R_1NH_2 + 4 NaHSO_3$. Die Rk. ist nicht umkehrbar u. kann sowohl für die Best. der Azofarbstoffe, wie für die Hydrosulfitbest. verwendet werden. Zur Farbstofflg. (*Orange II*) bestimmter Konz. gibt man ein bestimmtes Vol. Hydrosulfit u. bestimmt colorimetr. die stattgefundene Entfärbung. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 15. 151—56. 1931.) SCHÖNFELD.

Grigori Petroff, Moskau, *Verfahren zur Herstellung von Wasch-, Emulgierungs- und Hydrolysisierungsmitteln*, dad. gek., daß eine Mischung von hoch- u. niedrigmolekularem arom. KW-stoffen oder eine Mischung von arom. KW-stoffen u. Phenolen mit trocknenden oder halbtrocknenden Ölen oder aus denselben ausgeschiedenen Fettsäuren sulfoniert wird, u. die Erzeugnisse in an sich bekannter Weise mittels W. oder wss. Alkalisalzlsgg. von freier H₂SO₄ u. hierauf nötigenfalls mit Bzn., Bzl. o. dgl. von den unveränderten organ. Bestandteilen befreit werden. Beispiel: Eine Mischung aus 50 Teilen Sonnenblumenöl, 40 Teilen Benzol, 40 Teilen Xylol u. 20 Teilen Naphthalin

wird langsam mit 150 Teilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) vermischt u. die Mischung nach 12 Stunden mit einer wss. Lsg. von Na₂SO₄ oder NaCl durchgewaschen u. dann die unveränderten KW-stoffe u. Fettsäuren dreimal mit Bzn. ausgezogen. (D. R. P. 522 864 Kl. 8i vom 21/2. 1925, ausg. 16/4. 1931.) SCHMEDES.

E. A. Nikonowa und T. N. Serebrjanikowa, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Fixiermitteln für basische Druckfarbstoffe*. Die in üblicher Weise geschwefelten Phenole werden mit Formaldehyd erhitzt. Die bas. Farbstoffe werden zusammen mit den Fixiermitteln auf das Gewebe gedruckt u. in üblicher Weise gedämpft. (Russ. P. 15 422 vom 17/11. 1928, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

Pierre Billard, Frankreich, Seine, *Bedrucken von Papier und Gewebe*. Ein Klischee, welches das zu übertragende Muster im Relief trägt, wird aus einem Farbbad gehoben u. gegen das zu bedruckende Papierband gepreßt. Zu diesem Zwecke wird das Papierband auf einem endlosen Transportband über Rollen geführt u. in bestimmten Abständen durch das aus dem Farbbad sich hebende Klischee bedruckt, wobei eine Metallplatte über dem Transportband gegenüber dem Klischee als Gegendruckplatte angebracht ist. (F. P. 701 045 vom 26/8. 1930, ausg. 10/3. 1931.) GROTE.

A. S. Polunow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Signierfarben für Gewebe*. Hämatin wird unter Zusatz von Bzl. NH₃ u. Glycerin mit ZnCl₂ u. Tragant vermischt. (Russ. P. 15 317 vom 13/12. 1927, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

Masa G. m. b. H. zur *Herstellung künstlicher Oberflächen*, Berlin, *Herstellung eines Gelatineüberzuges für Übertragungswalzen*, dad. gek., daß die geschmolzene Gelatine-Glycerin-M. nach dem Aufgießen auf eine glatte, wagerechte Platte durch gleichmäßige Erwärmung derselben, z. B. mittels einer wärmeleitenden Fl., eine Zeitlang über Gelatinierungstemp. gehalten wird, bis die Luftblasen von der glatten Oberfläche der Unterlagsplatte nach aufwärts steigen. — Nach den weiteren Anspr. wird die M. nach mehrwöchigem Stehen in trockner Luft wieder geschmolzen u. gegossen. Bei dem Aufbringen auf die Walze wird die Masseplatte auf der Innenseite leicht angeschmolzen u. dann durch Druck gegen den Kern gepreßt. (D. R. P. 525 097 Kl. 15 l vom 10/6. 1928, ausg. 19/5. 1931.) GROTE.

Rotaprint Akt. Ges., übert. von: Richard Berger, Berlin, *Gestaltung der Oberfläche von Flachdruckplatten aus verformbaren Werkstoffen*, 1. dad. gek., daß diese Oberflächengestaltung durch bildsame Einw. mittels einer gerauhten oder gemusterten Werkform durch Pressung oder durch Abwälzung erfolgt. — 2. dad. gek., daß als Werkform ein Stempel oder eine Walze verwendet wird. — 3. dad. gek., daß sie beiderseits der Flachdruckplatte erfolgt, so daß die Rauhung der zweiten Seite für das Aufbringen von Papierbekleidungen oder anderer Überzüge geeignet ist. (D. R. P. 484 364 Kl. 15 l vom 25/12. 1928, ausg. 15/10. 1929. E. P. 342 837 vom 16/12. 1929, ausg. 5/3. 1931. D. Prior. 24/12. 1928.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckfarben*. Die Farben enthalten noch 1. Kondensationsprodd. von mehrbas. organ. Säuren u. mehrwertigen Alkoholen. Beispiel: 100 Tle eines ungehärteten Kondensationsprod., erhalten aus 3 Mol Glycerin, 3 Mol Leinölsäure u. 3,5 Mol Phthalsäure, werden nach Lsg. in 40 Tln. Benzylalkohol mit 200 Tln. Cadmiumrot vermahlen u. mit 1 Teil Kobalt-naphthenat versetzt. (F. P. 700 892 vom 20/8. 1930, ausg. 9/3. 1931. D. Prior. 30/8. 1929.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von chromhaltigen Azofarbstoffen*. Man behandelt die Azofarbstoffe aus diazotierten o-Aminokresolsulfonsäuren, die keine weiteren Substituenten enthalten, u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Cr-abgebenden Mitteln. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade licht-, wasch- u. walkecht rot; sie besitzen ein sehr gutes Egalisierungsvermögen. — Man kocht den Farbstoff 3-Amino-4-kresol-5-sulfonsäure → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in wss. Lsg. mit einer Chromoxydpaste u. Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluß; der Farbstoff färbt Wolle rot. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit 3-Amino-4-kresol-6-sulfonsäure. (F. P. 700 930 vom 21/8. 1930, ausg. 9/3. 1931. D. Prior. 30/8. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von Halogen-substitutionsprodukten des Dibenzanthrons und Isodibenzanthrons*. Dibenzanthrone und Isodibenzanthrone behandelt man mit Metallhalogeniden, die Halogen abzugeben vermögen, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen Halogenierungsmitteln oder Stoffen, die den F. herabsetzen, Katalysatoren, indifferenten Lsgs.- oder Verdünnungsmitteln. —

Zu einer auf 140° erwärmten Mischung von Trichlorbenzol, *Dibromdibenzanthron*, darstellbar durch Bromieren von Dibenzanthron in Chlorsulfonsäure, gibt man unter Rühren wasserfreies FeCl₃, man erwärmt solange bis eine Probe eine blaugrüne Küpe gibt, die auf Baumwolle wasserunempfindliche Färbungen liefert. Das so erhaltene *Chlorbromdibenzanthron*, Krystalle aus Nitrobenzol liefert auf Baumwolle sehr echte marineblaue Färbungen. Das in ähnlicher Weise hergestellte *Chlordibromdibenzanthron* färbt Baumwolle ähnlich. Das durch Bromieren von reinem Dibenzanthron in Nitrobenzol gewonnene *Bromdibenzanthron* liefert mit FeCl₃ in Nitrobenzol gleichfalls einen Baumwolle marineblau färbenden Farbstoff. Aus *Dibromisodibenzanthron*, darstellbar durch Bromieren von reinem Isodibenzanthron in saurem Medium in Ggw. von Halogenüberträgern, erhält man durch Erwärmen mit FeCl₃ in Trichlorbenzol ein *Chlordibromisodibenzanthron*, das Baumwolle violett färbt. In ähnlicher Weise erhält man *Chlorisodibenzanthrone* aus *Mono-, Tri-, Tetra- oder Pentabromisodibenzanthron*. Aus *Tetrabromdibenzanthron*, erhältlich durch Bromieren von reinem Dibenzanthron in Chlorsulfonsäure, erhält man ein *Chlortetrabromdibenzanthron*, das Baumwolle sehr echt blau färbt. Beim Erhitzen von *Tribromdibenzanthron* mit einer Mischung von AlCl₃ u. NaCl u. Jod auf 120° u. mehrstdg. Rühren bei 180° bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhält man eine Schmelze, die man in verd. HCl oder H₂SO₄ gießt, w. filtriert, neutral wäscht u. trocknet, das so erhaltene *Chlordibromdibenzanthron* färbt Baumwolle aus der Küpe marineblau. Das aus *Tribromdibenzanthron* durch Erwärmen mit FeCl₃ u. NaCl erhaltene *Chlortribromdibenzanthron* färbt Baumwolle blau. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *Trichlordibenzanthron*, *Monochlordibenzanthron* oder *Tribrommonochlordibenzanthron*. Der aus *Tetrabromdichlordibenzanthron* durch Erhitzen mit FeCl₃ erhältliche Farbstoff färbt Baumwolle grünstichiger blau als der Ausgangsfarbstoff. Beim Erwärmen von *Dibromdibenzanthron* mit HgCl₂ entsteht ein marineblau färbender Farbstoff. Man erhitzt reines Dibenzanthron in Trichlorbenzol nach Zusatz von Jod mit Br auf 150°, gibt dann FeCl₃ zu u. erhitzt mehrere Stdn. weiter; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle marineblau. In eine 80° w. Schmelze von FeCl₃ u. NaCl trägt man reines Isodibenzanthron ein, setzt Jod u. Br zu u. erwärmt mehrere Stdn. auf 80–100°, nachdem man noch mehrere Stdn. auf 160° erhitzt hat, läßt man die abgekühlte Schmelze in verd. Mineralsäure laufen, das erhaltene *Chlorbromisodibenzanthron* färbt Baumwolle violett. *Pentabromdibenzanthron*, erhältlich durch Bromieren von Dibenzanthron in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Metallkatalysatoren, liefert beim Erhitzen in Trichlorbenzol mit Sb₂Cl₅ auf 80–100° ein *Chlorpentabromdibenzanthron*, das Baumwolle blau färbt. Beim Erhitzen von *Tetrabromisodibenzanthron* mit Nitrobenzol u. FeCl₃ entsteht ein Baumwolle marineblau färbender Küpenfarbstoff. *Dibromdibenzanthron* liefert beim Erhitzen in Trichlorbenzol mit FeCl₃ u. FeBr₃ ein Baumwolle blau färbendes *Chlorbromdibenzanthron*. Aus *Bromnitrodibenzanthron* erhält man beim Erwärmen mit FeCl₃ in Trichlorbenzol einen marineblau färbenden Küpenfarbstoff. (F. P. 693 107 vom 1/4. 1930, ausg. 17/11. 1930. D. Prior. 27/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Frankfurt a. M.-Höchst, Robert Welde, Frankfurt a. M. und Paul Ochwat, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Abkömmlingen des Naphthazarins*. Weitere Ausbildung des Verf. zur Darst. von Abkömmlingen des Naphthazarins gemäß Hauptpat. 507 347, dad. gek., daß man hier die beispielsweise nach den im Hauptpatent genannten Patentschriften erhältlichen unverdünnten Lsgg. der Naphthazarinzwischenprodd. in H₂SO₄ mit aliphat. Aldehyden umsetzt u. die Kondensationsprodd., gegebenenfalls nach vorheriger Filtration, durch Eingießen in W. abscheidet. — Man erhält die gleichen Prodd. wie nach dem Hauptpat. (D. R. P. 524 503 Kl. 22 b vom 24/11. 1929, ausg. 9/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 507 347; C. 1931. I. 530.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von chlorenchen Küpenfarbstoffen der N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazinreihe*. Man behandelt die durch Erhitzen von β-Aminoanthrachinon mit Alkali erhältliche Schmelze in H₂SO₄ mit MnO₂. Die Reinheit des Farbstoffes kann noch verbessert werden, wenn man die Schmelzdauer verlängert oder Luft durch die Schmelze leitet. — Man löst den durch verlängertes Erhitzen von β-Aminoanthrachinon mit Alkali erhaltenen Farbstoff in H₂SO₄ von 66° Bé, gibt erst etwas W. u. dann eine Suspension von MnO₂ in H₂SO₄ von 63° Bé zu, man erwärmt unter Rühren 5 Stdn. auf 70°, das erhaltene Prod. wird durch Behandeln mit Phenol nach N-Dihydroanthrachinonazin reduziert. (F. P. 378 36 vom 31/8. 1929, ausg. 24/1. 1931. D. Prior. 15/9. 1928. Zus. zu F. P. 670 562. C. 1930. I. 4250.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von beständigen Reduktionsprodukten von Küpenfarbstoffen*. 4,4'-Dimethyl-6,6'-dihalogenthioindigo behandelt man mit anderen Reduktionsmitteln als Hydrosulfid in Ggw. von solchen Mengen Alkalien, die geringer sind als die zur Herst. der Küpe erforderlichen Mengen. Die so erhaltenen Reduktionsprod. sind beständig gegen Luft oder Sauerstoff u. wenig l. in wss. Alkalien. — Das aus dem 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo erhaltliche braune Reduktionsprod., das wahrscheinlich Ketonstruktur besitzt, ist nahezu unl. in h. wss. Alkalien, l. in großen Mengen A. u. Eg. (E. P. 334 878 vom 11/5. 1929, ausg. 9/10. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von beständigen Reduktionsprodukten von Küpenfarbstoffen*. 4,4'-Dimethyl-6,6'-dihalogenthioindigo behandelt man mit Alkali u. einem anderen Reduktionsmittel als Hydrosulfid u. läßt auf die erhaltene Lsg. eine Säure, CO₂ oder SO₂, einwirken; die Red. wird durch Zusatz von geringen Mengen A. erleichtert. Das erhaltene Prod. ist beständig gegen Luft oder Sauerstoff u. ist in verd. Alkalien unl. (E. P. 334 919 vom 11/5. 1929, ausg. 9/10. 1930. Zus. zu E. P. 334 878; vgl. vorst. Ref.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von beständigen Reduktionsprodukten von Küpenfarbstoffen*. 6,6'-Diäthoxythioindigo behandelt man mit anderen Reduktionsmitteln als Hydrosulfid u. Alkalien vorteilhaft unter Zusatz von A. u. läßt auf die erhaltene Lsg. eine Säure, wie CO₂, SO₂, einwirken. Das erhaltene Prod. ist luftbeständig u. nahezu unl. in verd. Alkalien. (E. P. 334 920 vom 11/5. 1929, ausg. 9/10. 1930. Zus. zu E. P. 334 878; vgl. vorvorst. Ref.) FRANZ.

N. A. Seitzew, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung feldgrauer Schwefelfarbstoffe*. Eine Mischung aus p-Phenyldiaminen u. Acetyl-p-phenyldiaminen wird in Ggw. von Phenolen oder Naphtholen mit S verschmolzen. (Russ. P. 15 797 vom 18/9. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

Otto Bratke, Berlin, *Farbenbindemittel*, bestehend aus einer in h. Zustande hergestellten Emulsion aus etwa 7 Teilen Leinölseife, 13 Teilen Leim, 150 Teilen Firnis, 150 Teilen dickfl. Harzlg. u. 600 Teilen W. Das Mittel läßt sich in jeder gewünschten Menge mit Firnis, Terpentin, Lack oder ähnlichen Stoffen durch einfaches Zusammenrühren verbinden, es nimmt jedoch kein W. mehr auf. (D. R. P. 524 791 Kl. 22 g vom 27/10. 1928, ausg. 12/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

Johann Hermann Hofmann, Schablonenfabrik, Selb, Bayern, *Malerschablone aus Pappe oder Papier*, dad. gek., daß die Schablone auf einer oder beiden Seiten mit Metallfolie überzogen ist. (D. R. P. 523 595 Kl. 75 c vom 23/4. 1929, ausg. 25/4. 1931.) ENGEROFF.

Shinjiro Horii, Tokio, Japan, *Schablonenbogen*, bestehend aus einer Unterlage aus Faserstoff, die mit einer Mischung von einem in W. dispergierten organ. Kolloid, wie Gelatine, mit Naphthensäure u. Wachs überzogen ist. (A. P. 1 799 793 vom 30/4. 1929, ausg. 7/4. 1931.) GROTE.

Armstrong Cork Co., übert. von: **Herbert Ray Woerner**, V. St. A., Lancaster, Pennsylvania, *Maskiermaterial für die Herstellung von Oberflächenverzerrungen*, bestehend in der Hauptsache aus einem Füllstoff u. einer Fl., die einerseits eine so geringe Oberflächenspannung hat, die erlaubt, das Material auszubreiten, u. andererseits viscos genug ist, um den Füllstoff in Suspension zu halten. Es kann verwendet werden W., Glycerin u. Glykol, allein oder gemischt, zusammen mit einem die Oberflächenspannung herabsetzenden Mittel (Seife), gegebenenfalls unter Zusatz eines die Viscosität erhöhenden Stoffes (Tragant) u. eines ein zu schnelles Trocknen verhindernden Mittels. Als Füllmaterial kann verwendet werden Barytweiß, Lithopone, Ocker u. dgl. Eine geeignete Zus. ist 1. Füllstoff 50 Teile, W. 24,75 Teile, Kaliumcarbonat 25 Teile, Tragant 0,25 Teile, Seife 2—3 Teile; 2. Füllstoff 58 Teile, W. 16 Teile, Glycerin 10 Teile, Kaliumcarbonat 8 Teile, Dextrin 8 Teile, Seife 2—3 Teile. (E. P. 344 660 vom 3/3. 1930, ausg. 2/4. 1931. A. Prior. 7/3. 1929.) SCHMEDES.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Max Phillips und Herman D. Weihe, *Herstellung synthetischer Harze aus Alkali-lignin*. Herst. synthet. Harze durch Kondensation von Lignin mit Furfural u. mit aromat. Aminen (Anilin, o- u. p-Toluidin, Cymidin, o- u. p-Nitranilin, Dimethylanilin, m-Toluyldiamin, Benzidin, Tolidin, α - u. β -Naphthylamin). Bestbedingungen zur

Präparierung dieser Harze. Deren wichtigere Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten. (Ind. engin. Chem. 23. 286—87. 1/3. 1931. Washington.) KÖNIG.

—, *Etwas über die mechanische Festigkeit von Teilen aus Kunstharzen*. Tabelle zum Vergleiche von Kunstharzpreßstoffen mit Metallen u. anderen Stoffen nach spezif. Gewicht, Biegefestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Dehnung, Zug- u. Druckfestigkeit. Verwendungen der Kunstharzpreßstoffe. (Gummi-Ztg. 45. 1318. 8/5. 1931.) KÖNIG.

Harry E. Hofmann, *Verträglichkeit von Harzen mit Nitrocelluloselösungen*. Alkohol- u. KW-stofflösliche Harze u. Lösungsmm. Harze der einen Gruppe lösen sich in Lösungsmm. der gleichen Zugehörigkeit auf. Nur wenig Harze sind mit Nitrocellulose unter allen Bedingungen u. in allen Lösungsmm. mischbar. Die Verträglichkeit wird am besten erreicht bei Gebrauch eines Harzes u. Lösungsm. aus gleicher Klasse; Unverträglichkeit kann oft durch Zufügung eines Harzes oder Lösungsm., das das vorhandene ergänzt, beseitigt werden. Den Lösungsmm. gleichzusetzende Weichmacher sind in verschiedenem Grade unverträglich. Veränderung der Lösungsm.-Zus. während des Trocknens kann Unverträglichkeit verursachen. Tabellen u. graph. Darst. (Ind. engin. Chem. 23. 127—30. Febr. 1931. New York.) KÖNIG.

F. Lenze und E. Rubens, *Über die Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Nitrocellulosen und ihrer Eignung zu Lackierungszwecken*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1931. I. 2401 referierten Arbeit. (Kunststoffe 21. 1—4. 57—58. 109—10. Jan. 1931. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanst.) F. BECKER.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg b. Wiesbaden, und **Herman Alexander Bruson**, Philadelphia, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen aliphatischen Säuren mit mehr als 6 C-Atomen in gerader Kette*, z. B. Pimelin-, Kork-, Sebacin- oder Azelainsäure. — 92 Teile *Glycerin* u. 303 Teile *Sebacinsäure* werden 4¹/₂ Stde. auf Temp. oberhalb 165—170° erhitzt. Das wasserlösliche Prod. ist mit Nitrocellulose in Butylacetat-Toluollsg. mischbar u. liefert einen durchsichtigen Film. — In einem anderen Beispiel werden 30 Teile *Kolophonium*, 15 Teile *Sebacinsäure* u. 5 Teile *Glycerin* 20 Min. auf 195—200° erhitzt, dann 1 Stde. bei 250—260°. Das Prod. ist in Bzl. l. In der Patentschrift sind noch zahlreiche Abänderungen u. weitere Ausgangsstoffe aufgeführt. (E. P. 341 447 vom 11/10. 1929, ausg. 12/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Hugh Mills Bunbury**, Blackley, England, *Thermoplastische Produkte aus fetten Ölen*. Ungesätt. fette Öle, wie *Leinöl*, *Sojabohnenöl*, *Tungöl*, *Baumwollsaatöl*, oder ungesätt. animal. Öle, wie *Waalöl*, *Heringsöl* werden durch Erhitzen in Ggw. eines nicht oxydierenden Gases, wie H₂S, SO₂, N₂, H₂ u. CO₂, auf ca. 200° u. darüber, zweckmäßig bei Drucken von etwa 15—125 mm polymerisiert u. in der Hitze durch Einw. von Salzen höherer Fettsäuren weiter verdickt. Die so erhaltenen festen oder halbfesten Prodd. können noch nachträglich vulkanisiert werden, gegebenenfalls unter Zugabe von Vulkanisationsbeschleunigern oder Aktivatoren, sowie Füllstoffen, Pigmenten u. dgl. Die erhaltenen Erzeugnisse können in der Kautschuk- u. Linoleumindustrie als *Kautschukersatz* Anwendung finden, u. als Grundstoffe für die Herst. von *Lacken* u. *Firnissen* verwendet werden. (E. P. 343 099 vom 8/8. 1929, ausg. 12/3. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Eisenmann** und **Johannes Kuchenbuch**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Darstellung von Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*. An Stelle der im Patent 516 995; C. 1931. I. 2687 benutzten Ausgangsstoffe werden die entsprechenden Thioverb. oder deren Gemische verwendet, z. B. *Thioharnstoff*, *Methylolthioharnstoffe* oder die aus diesem durch W.-Abspaltung erhältlichen höhermolekularen Stoffe oder deren Gemische. Die Prodd. zeichnen sich durch gute Fließbarkeit bei der Herst. von Preßkörpern aus. (D. R. P. 524 636 Kl. 12 o vom 13/12. 1929, ausg. 11/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 516 995; C. 1931. I. 2687.) M. F. MÜLLER.

M. S. Sokolow, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Lacken*. Montanwachs wird auf 400° erhitzt u. in *Leinöl* unter Zusatz von *Terpentinöl* gel. (Russ. P. 15 486 vom 6/3. 1929, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

J. G. Sabun, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Lack*. Holzteer wird mit einer wss. Na₂SO₄-Lsg. gekocht, die wss. Schicht abgetrennt u. erneut mit gesätt. Kochsalzlg. gekocht u. gewaschen. (Russ. P. 15 533 vom 17/5. 1929, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Firman E. Bear, *Die Düngung von Gummibäumen*. Die Düngung mit Ammoniumphosphat schon bei jungen Stämmen wird als nützlich vorgeschlagen. Die Düngung hat vor dem Ansatz der neuen Blätter zu geschehen. (Rubber Age [New York] 28. 25—26. 10/10. 1930.) ALBU.

W. J. S. Naunton, *Der Einfluß des Lichts auf die Farbe von weißem Gummi*. Verss. an Mischungen von Kautschuk, Lithopone u. Zinkoxyd mit Schwefel, Beschleuniger (Mercaptobenzthiazol) u. heidem gleichzeitig zeigen, daß die Verfärbung von Weißgummi durch den Schwefel hervorgerufen wird. (India Rubber Journ. 79. 774. 31/5. 1930.) ALBU.

Paul C. Jones und David Craig, *Das Verhalten von Antioxydantien in kupferhaltigen Gummimischungen*. Der Zusatz von Antioxydantien, besonders sek. aromat. Aminen zu kupferstearathaltigen Kautschukmischungen verschiedener Art hält die Zerstörung des Kautschuks auf. Der Zusatz gewisser Inhibitoren (s. Original) wird empfohlen. (Ind. engin. Chem. 23. 23—26. Jan. 1931. Akron, Ohio.) ALBU.

C. M. Blow, *Über die Viscosität von Gummilösungen*. Totmastizierter Kautschuk zeigt geringe Strukturviscosität. Die Viscosität von Gummilsgg. mit hochakt. Füllmaterial steigt mit dem Geh. an Füllstoff an. Diese Lsgg. zeigen Strukturviscosität u. Thixotropie. Es wird keine Beziehung zwischen Viscosität u. Mol.-Gew. gefunden; die Mastikation ist kein Depolymerisationsprozeß. Sämtliche Veränderungen können durch die Zerstörung der Struktur erklärt werden. (Trans. Rubber Ind. 5. 417—25. April 1930. London, Univ. Coll.) ALBU.

D. F. Twiss, *„Rauche“ in der Gummiindustrie*. Diskussion der verschiedenen Rauche, wie ZnO, Antimonoxyd, Ruß etc., die in der Gummiindustrie gebraucht werden. Kolloidchem. Betrachtungen über die Abhängigkeit der Verstärkerwrkg. vom Teilchenradius u. über die Methoden zur Verteilung. (Trans. Rubber Ind. 5. 407—16. April 1930.) ALBU.

H. E. Fritz, *Die Verwendung des „Vulcalock“-Prozesses in der Industrie*. Die Plattierung von Metall mit Gummi, der „Vulcalock“-Prozeß, hat als Korrosionsschutz für die Industrie große Bedeutung. (Rubber Age [New York] 27. 587—88. 592. 10/9. 1930.) ALBU.

T. M. Knowland, *Die Festigkeit und Dehnung von doublierten Gewebe-Kautschukwaren*. Da heute Baumwolle volumprozentual teurer als Kautschuk ist, muß man das Maximum ihrer mechan. Eigg., für deren Ermittlung u. Kontrolle sich der „mullen test“ gut eignet, u. eine Verminderung ihrer mengenmäßigen Anwendung anstreben. Wegen der vielen mathemat. Ableitungen u. Kurvenbilder muß auf das Original verwiesen werden. (Rubber Age [New York] 27. 193—97. 1930.) FROMANDI.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, **Edward Arthur Murphy** und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Herstellung von flachen schnurartigen Fäden aus Kautschukmilch*. Die gemäß Hauptpatent beim Pressen von Kautschukmilch aus einer Düse in ein Entwässerungsbad hergestellten Fäden werden vor oder nach dem Waschen durch entsprechend weit gestellte Walzen geführt, wobei sie abgeplattet werden. Durch die Walzen können ihnen Muster eingepreßt werden, die als Gleitschutz wirken; statt dessen oder gleichzeitig kann man sie mit Tonpulver einstäuben. Mehrere Fäden können auf der Walze vereinigt werden. Man verwendet sie bei der Herst. von Golfbällen. (E. P. 333 005 vom 13/6. 1929, ausg. 28/8. 1930. Zus. zu E. P. 311 844; C. 1929. II. 2115.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schnüren aus mit Kautschuk-, Guttapercha-, Balata-, Viskoselsgg. u. dgl. imprägnierten oder überzogenen, verzwirnten Fäden*, dad. gek., daß die einzelnen Fäden getrennt durch eine *Kautschuklsg.* o. dgl. geführt werden, worauf sie, solange die Hülle noch feucht, in der Lsg. selbst verzwirnt werden, die erhaltene Schnur durch eine Ziehöse gezogen, dabei mit einer glatten Außenhülle umgeben, getrocknet, koaguliert oder vulkanisiert wird. (D. R. P. 524 929 Kl. 39 a vom 1/4. 1927, ausg. 16/5. 1931. E. Prior. 7/7. 1926.) PANKOW.

Soc. Italiana Pirelli und Ugo Pestalozza, Mailand, *Herstellung von Fäden, Bändern, Röhren u. dgl. aus wärmeempfindlich gemachter Kautschukmilch*. Die gespritzten Gegenstände werden von der Spritzdüse durch eine Fl. von größerer D. u. Geschwindigkeit fortgeführt. Dadurch wird eine Zugwrkg. auf die dünnwandigen

Gegenstände ausgeübt: Als Fll. verwendet man W., Glycerin oder Salzsgg. (E. P. 343 434 vom 8/11. 1929, ausg. 19/3. 1931.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, **Douglas Frank Twiss, Albert Arthur Round** und **Edward Arthur Murphy**, Birmingham, *Kautschuküberzüge auf Metall, Glas, Hartkautschuk usw.* Als Bindemittel verwendet man die Einwirkungsprodd. von H₂SO₄, Sulfonsäuren oder ihren Mischungen auf Guttapercha oder Balata. Man setzt die Säuren während oder nach dem Mastizieren zu, erhitzt die Mischung unter teilweisem oder gänzlichem Luftausschluß mit oder ohne nachfolgendes Erhitzen in Luft. Die erhaltenen Prodd. können darauf nochmals mastiziert u. gleichzeitig oder nachher gewaschen werden. — 100 Teile nicht entharzte Balata werden mastiziert u. nach Zusatz von 7 $\frac{1}{2}$ Teilen Phenolsulfonsäure u. 1 Teil H₂SO₄ im Vakuum auf 140° 16 Stdn. u. danach ebenso lange in Luft erhitzt. Die dunkle M. wird nach dem Mastizieren in Bzl. gel. u. auf die Unterlage aufgestrichen. Der Kautschuküberzug wird durch Tauchen in Kautschukmilch oder -lsg., durch Elektrophorese oder Aufbringen von Kautschukplatten hergestellt. Man kann das Bindemittel auch in W. dispergieren u. auf die Unterlage durch Tauchen oder Elektrophorese aufbringen, worauf der Kautschuk auf die noch feuchte Schicht elektrophoret. niedergeschlagen wird. Massen aus Guttapercha u. gereinigter Balata sind härter, weniger leicht verarbeitbar u. weniger l. als die aus ungereinigter Balata. Mischungen von Guttapercha u. Balata mit Kautschukabfall, Schellack, Mineralkautschuk, Faktis, Ölen, Celluloseestern können in gleicher Weise verarbeitet werden. (E. P. 343 531 vom 23/9. 1929, ausg. 19/3. 1931.) PANKOW.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

G. Hrudka, *Wheatland, die neue Rübenzuckerfabrik der Great Western Sugar Co., Denver.* (Dtsch. Zuckerind. 56. 243—47. 7/3. 1931.) FRIESE.

Emile Saillard, *Über die Konstanz der Aufnahme von Mineralstoffmengen bei Pflanzen (nach Liebig) und die durch Auslese erhaltenen Zuckerrüben.* Unter Berücksichtigung der von LIEBIG (*La Chimie organique dans ses rapports avec l'agriculture et la physiologie*, 1837) angegebenen Mineralstoffmengen für den Aufbau von Pflanzen wurden Selektionsverss. mit Zuckerrüben angestellt. Dabei wurde gefunden, daß bei ansteigendem Zuckergeh. in der Rübe zur Erzeugung von z. B. 100 kg Zucker oder 100 kg Trockensubstanz an Mineralsalzen weniger erforderlich waren als von LIEBIG angegeben ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 504—07. 23/2. 1931.) Bö.

O. Spengler, *Die Nichtzuckerstoffe der Rübe.* Im Inst. f. Zucker-Ind., Berlin, wurden in anorgan. Rübenstoffen etwa 2 mg Zn in 1000 g Rübe, d. h. ca. 0,0002%, festgestellt. Phosphorsäure hat große Bedeutung für die Verarbeitung der Rübe, da diese Säure als einer der Hauptbildner der natürlichen Alkalität anzusehen ist. Allzu reichlicher Kaliegeh. der Rübe bedingt Erzielung etwas musiger Schnitzel. Raffinose ist in der Rübe zu etwa 0,02% vorhanden u. geht unverändert durch den Fabrikationsprozeß, kann in den Gebrauchszucker gelangen u. hier einen höheren Zuckergeh. vortäuschen, da die Raffinose etwa 1,85-mal so stark dreht als Rübenzucker. In nassen Jahren steigt der Raffinosegeh. erheblich an. Junge Rüben enthalten wenig Eiweiß, bei ausgereiften beträgt der Eiweißgeh. ca. 50% des Gesamt-N. (Züchter 1. 193—96. 1929. Sep.) FRIESE.

H. Claassen, *Über die Ausbeute an zuckerhaltigen Trockenschnitzeln aus den Rüben und die Verwertung des Zuckers in ihnen bei den heutigen Marktpreisen.* Die Menge der Zuckerschnitzel, die einen bestimmten Geh. an Zucker haben, hängt allein vom Markgeh. der Rüben ab. Der Mittelwert des Markgeh. der Rüben beträgt 4,5%. Bei der Trocknung der Schnitzel wird, je nach der Temp. der Feuergase, mehr oder weniger Zucker invertiert oder durch weitergehende Umsetzung in der Polarisation herabgesetzt. Bei n. Trocknung bei 700—750° der Feuergase ist der Unterschied zwischen Polarisation u. Zuckergeh. etwa 2,5% der Zuckerschnitzel. Solche, die 30% Polarisation zeigen, haben daher einen Zuckergeh. von 32,5%. Zuckerschnitzel von 32,5% Gesamtzuckergeh. haben folgende Zus.: W. 10,0%, Trockenmasse 90,0%, Zucker 32,5%, Mark 51,5%, Nichtzucker 6,0%; Reinheit der Saftbestandteile 82,0. (Dtsch. Zuckerind. 56. 167—168. 14/2. 1930.) FRIESE.

K. Solon, *Die Anwendung von schwefliger Säure in der Saftreinigung.* Bei allen Verf., bei denen SO₂ in den Rohsaft eingeführt wird, ist diese weniger chem. wirksam, als vielmehr ein wirksamer Elektrolyt für eine Kolloidausflockung. Nach eingehenden Verss. von DOCHLENKO ist die Schwefelung des Mittelsaftes der des Dünnsaftes vor-

zuziehen, weil der Steinansatz in der Verdampfstation ein geringerer wird; andererseits entfärbt die SO₂ im Dünnsaft etwas besser, als im Mittel- u. Dicksaft. Eine Inversionsgefahr besteht erst unterhalb eines pH-Wertes von 5,5. Verss. vom Vf. ergaben, daß die SO₂ bestenfalls bis zu 20% als Natriumsulfit im Dünnsaft verbleibt. Nach SCHLOSSER wird beim WEISZBERG-Verf. doppelt so viel SO₂ bei gleicher Wrkg. verbraucht, als bei der CO₂-Endsaturierung mit Schlußschwefelung. Trotz der angegebenen Nachteile wird z. Z. meist eine Dünnsaftschwefelung bevorzugt. (Dtsch. Zuckerind. 56. 119—20. 31/1. 1931.) FRIESE.

Paul Meier, *Rohsaftreinigung mittels Anschwemmfilter auf der Saftstation Dietzdorf*. Vf. beschreibt die Vorzüge der Rohsaftfiltration durch Anschwemmfilter der Firma SEITZ, Kreuznach/Rhld. Wird der gesamte Saft u. nicht nur 2/3 alkal. filtriert, so wird der Schlammanfall entsprechend höher, nämlich 2,64% auf Rübe berechnet. Dementsprechend sind auch die Zuckerverluste etwas größer. (Ztrbl. Zuckerind. 39. 458—59. 631. 6/6. 1931.) FRIESE.

H. Claassen, *Zur Verwertung der Rüben- und Rohrmelassen als Düngemittel*. Der N-Geh. der Rübenzuckermelasse beträgt etwa 1,6—1,8%, wovon ungefähr die Hälfte Aminosäuren sind, die von Kleinlebewesen gern u. schnell aufgenommen werden. Die Rohrzuckermelassen enthalten nur 0,2—0,6% N. Auf 100 Zucker der Rübenmelasse kommen 3,5 Teile N, auf 100 Zucker der Rohrmelasse nur 0,3—1,0% N. In den Rohrzuckermelassen reichen die assimilierbaren N-haltigen Stoffe bisweilen nicht für eine starke Vermehrung der Kleinlebewesen aus, sodaß sie, wenn sie den ganzen Zucker verarbeiten, einen Teil des Bodenstickstoffs verbrauchen u. festlegen. Das trifft aber für die Rübenmelassen nicht zu. (Dtsch. Zuckerind. 56. 411—12. 18/4. 1931.) FRIESE.

N. Craig, *Die Anwendung des Refraktometers bei der Selektion von Zuckerrohr*. Das Refraktometer kann zu Selektionszwecken beim Zuckerrohr mit Vorteil verwendet werden, wenn die Probenahme in der beschriebenen Weise (vgl. Original) vorgenommen wird. (Internat. Sugar-Journ. 33. 14—17. Jan. 1931.) BÖTTGER.

Lewis Eynon und **J. Henry Lane**, *Die Bestimmung kleiner Anteile an Invertzucker in Rohzuckern*. Für die Best. des Invertzuckers in ungeklärten Lsgg. von Zuckerprodd. wird folgendes Verf. beschrieben. Die Lsg. wird mit n. Bleiacetat behandelt, welches gewisse reduzierende Nichtzuckerstoffe, aber keinen Invertzucker entfernt. Die filtrierte Lsg. wird dann entbleit, mit Kaliumoxalatlg. entkalkt u. nochmals filtriert. Der Invertzuckergeh. dieses Filtrats wird volumetr. durch Titration mit FEHLINGScher Lsg. ermittelt in Ggw. von Methylenblau als Indicator. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 85—86. 6/3. 1931.) FRIESE.

K. Šandera und **C. A. Ružička**, *Konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker*. (Vgl. C. 1931. I. 1688.) Eingehende Bestst. der Affinierbarkeit nach der Berliner u. konduktometr. Methode ermöglichen einen guten Vergleich beider Methoden. Die Ursachen geringer Abweichungen werden erörtert, auf die Ungenauigkeit der Definierung u. des Begriffs der Affinierbarkeit wird hingewiesen. Ergänzende Bemerkungen zur Methodik. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republik 55. 423—31. 24/4. 1931.) FRIESE.

Wilhelm Kopperl, *Die Bedeutung der konduktometrischen Messungen für den Zuckerfabrikbetrieb*. (Vgl. C. 1931. II. 333.) Die Qualität des Diffusionsdruckwassers bzw. dessen Salzgeh. kann für den Melasseanfall von Bedeutung sein, wenn das W. eine abnormale Menge an Alkalisalzen enthält. Der Salzgeh. wird neuerdings durch Messung der elektr. Leitfähigkeit ermittelt. Auch entscheidet eine solche über die Art der Verwertung der Rübenschwänze zur Gewinnung ihres Zuckers. Ferner läßt sich die günstige Grenze der Auslaugung in der Diffusionsbatterie konduktometr. festlegen. (Dtsch. Zuckerind. 56. 412—13. 18/4. 1931.) FRIESE.

P. W. Golowin, U. S. S. R., *Verfahren zum Reinigen von Diffusionszuckersäften*. Die Zuckersäfte werden zunächst bei 40° mit Kalkmilch u. frisch gefällter Kreide versetzt, unter Rühren auf 80—85° erhitzt u. filtriert. Das Filtrat wird erneut bei 95—100° mit Kalk behandelt u. saturiert. (Russ. P. 15 737 vom 18/4. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

Ralph W. Shafor, Denver, Colorado, *Einrichtung zur Gewinnung von Calciumsaccharat aus Melasse oder dgl.*, wobei Kalk u. Zucker in zwei Stufen reagieren, die im vorliegenden Falle getrennt durchgeführt werden. Die Zuführung von Melasse u. W.

einerseits u. von Kalk andererseits findet selbsttätig statt. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung. (A. P. 1 800 667 vom 5/4. 1927, ausg. 14/4. 1931.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

M. Schoen, *Die wissenschaftlichen Grundlagen einiger neuer Gärungsindustrien*. Überblick über die Aceton-Butylalkoholgärung, ihre Entw., ihre Ausführungsformen u. ihre Nebenprodd., den Rk.-Mechanismus der verschiedenen Gärungsprozesse, die Citronensäuregärung u. ihren Verlauf, den Zusammenhang zwischen Atmungs- u. Gärungsvorgang. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 96—110. März 1931. Paris, Pasteurinstitut.) R. K. MÜLLER.

I. S. Gorbunow und W. G. Melikow, *Die erste russische, nach dem Gärverfahren arbeitende Aceton-Butylalkoholfabrik*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 7. 2118—31. 1930.) SCHÖNFELD.

William L. Owen, *Verhütung der Zersetzung von Getränken durch Vorgärung*. Bericht über Verss., nach denen es gelang, durch Vorgärung mit Reinhefen den N-Geh. soweit herabzusetzen, daß eine weitere Gärung nach Filtration auch nach Zusatz von Zucker u. Impfung mit weiterer Hefe ausblieb. (Food Industries 3. 65—66. Febr. 1931. Baton Rouge, La.) GROSZSFELD.

R. L. Siau, *Eine Methode zur Entfernung der Carbonate aus dem Brauwasser*. Die Methode beruht auf der Ausscheidung des CaCO₃ durch Kochen. Der Abdampf u. das fertig gekochte W. werden zur Anwärmung des Rohwassers benutzt, so daß der Wärmeverbrauch sehr gering ist. Schemat. Darst. der Apparatur. (Journ. Inst. Brewing 37. 272—74. Mai 1931.) KOLBACH.

Col. J. H. Collett, *Die Aufbereitung von Brauwasser, mit besonderer Berücksichtigung der Entfernung der Carbonate*. Die Carbonate werden mit Kalkwasser gefällt u. die Restalkalität durch Zusatz von KHSO₄ oder NaHSO₄ unschädlich gemacht. (Journ. Inst. Brewing 37. 274—81. Mai 1931.) KOLBACH.

A. T. Henley, *Involutionskulturen von Hefe*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 1566.) Es erwies sich als notwendig, die Zähigkeit der früher beschriebenen halbfesten Nährböden näher zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die h., fl. Nährlsg. in Reagensgläser von verschiedenem Durchmesser gegossen u., nach dem Abkühlen u. Erstarren, das Auslaufen aus den umgestülpten Gläsern beobachtet. Der Durchmesser des Reagensglases, aus dem der Nährboden gerade noch ausläuft, dient als Maß für die Zähigkeit. (Journ. Inst. Brewing 37. 239—40. April 1931.) KOLBACH.

Engelhardt Glimm und Felix Stentzel, *Über die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres*. Die Fuselöle wurden nach RÖSE-WINDISCH mit den vom Vf. angegebenen (C. 1928. I. 3122) Mikrogeräten bestimmt. Sie bilden sich hauptsächlich während der Hauptgärung u. in geringerer Menge im ersten Stadium der Nachgärung. Bei einem hellen Bier aus 12,8^o/₁₀₀ Stammwürze betrug der Fuselölgeh. nach der Hauptgärung, nach 11 Wochen Nachgärung u. nach 21 Wochen Nachgärung: 0,230, 0,255 u. 0,255 Vol.-%₁₀₀. Dunkle Biere sind fuselöreicher als helle. Höhere Gärttemp. begünstigen die Fuselölbldg. Zwischen der Abnahme des Aminostickstoffs während der Gärung u. der Fuselölbldg. besteht keine direkte Beziehung. (Ztschr. ges. Brauwesen 54. 49—55. 57—62. 65—70. 2/5. 1931. Danzig, Techn. Hochschule.) KOLBACH.

Wilhelm Mendorff, *Die Süßmostbereitung*. Gewinnung, Haltbarkeit, Fruchtgeschmack, chem. Zus. u. Nährwert. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 6. 170—72. 5/6. 1931.) GROSZSFELD.

H. Schieferdecker, *Die Einwirkung der Temperaturen und Niederschläge auf die Weinstocktrage in Preußen*. Statist. Feststellungen. haben ergeben, daß der Wein die höchsten Erträge bei Temp. über dem Durchschnitt in der Hauptwachstumszeit u. bei geringsten Ndd. liefert. Der Wein hat sich nicht ganz dem Klima der Anbaubetriebe angepaßt, womit seine leichte Anfälligkeit gegen Krankheiten in Beziehung steht. (Wein u. Rebe 13. 5—7. Mai 1931. Berlin-Dahlem.) GROSZSFELD.

—, *Synthetische Aromastoffe in der Getränkeindustrie*. Besprochen werden Benzaldehyd, Anethol, Heliotropin Ionon, Cumarin, Menthol, Carvol, Nerolin, Yara-Yara, Vanillin u. Citral. (Destillateur u. Likörfabrikant 44. 295—98. 7/5. 1931.) GROSZSFELD.

Akt.-Ges. vorm. Skodawerke in Pilsen, Prag, und Rudolf Schlenk, Wien, *Verfahren zum Trocknen und Rosten von Malz für Brauereizwecke*, wobei das Trockengut kontinuierlich oder absatzweise im Gegenstrom zur Luft unter Zuführung von Frisch-

luft, gegebenenfalls auch unter Nacherwärmen der Arbeitsluft, geführt wird, dad. gek., daß die Zuführung der Frischluft während der Röstperiode mindestens an mehreren Stellen gleichzeitig erfolgt, um Temp., Menge u. Feuchtigkeit der Arbeitsluft u. damit die Zustandsänderungen des Malzes zu regeln. Das Malz vom Grünmalzustand wird bis zur Annäherung an den hygroskop. Zustand (ca. 15% W.-Geh.) auf einer so geringen Temp. gehalten, daß die Farbldg. in zulässigen Grenzen bleibt (ca. 40°), dad. gek., daß von da an planmäßig der Temp.-Anstieg auf die schließliche Rösttemp. einen durch Luftzumischen beherrschbaren derartigen Anstieg nimmt, daß die der Malztemp. während der Röstperiode zugehörige Lufttemp. wesentlich rascher fällt als die i- oder τ -Linien im Molliardiagramm. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung. (D. R. P. 524 548 Kl. 6 a vom 27/3. 1928, ausg. 9/5. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Emil C. Horst, San Francisco, Calif., *Gewinnung von Hopfenextrakt für Brauereizwecke*. Zunächst wird der Hopfen in einer Retorte mit W.-Dampf behandelt, um die flüchtigen Öle abzutreiben, die wieder kondensiert werden. Der zurückbleibende Hopfenbrei wird mit einer Zuckerlsg. gekocht, um die Bitterstoffe zu extrahieren, dabei werden gleichzeitig die Tannine, Farb- u. Schaumprodd. extrahiert. Nach Entfönerung der Bitterstoffe durch Extraktion wird die Lsg. unter Vakuum bis zur Sirupdicke eingekocht, worauf das Hopfenöl wieder zugesetzt wird. Eine Zeichnung erläutert eine apparative Ausführungsform des Verf. (A. P. 1 800 632 vom 3/5. 1927, ausg. 14/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. O. Sibree, *Emulsionsbereitung in der Nahrungsmittelherstellung*. I. Besprechung der Grundlagen der Emulsionen, Photogramme von Emulsionen, vor u. nach Homogenisierung, Orientierung der Teilchen in Na-Oleat u. Mg-Oleat, Zählung der Teilchen durch Photomikrographie. (Food Manufacture 6. 166—69. Juni 1931.) GROSZFELD.

C. H. Möllering, *Der Homogenisator und seine Anwendung in der Konservindustrie*. Darst. der Vorteile der Homogenisierung, bestehend in feinerer Dispersion, besonders bei der Bereitung von Emulsionen, an Hand von Mikrophotogrammen. (Konserven-Ind. 18. 288—89. 30/4. 1931.)

GROSZFELD.

O. Eckardt, *Studien über die Wasserstoffionenkonzentration (Wasserstoffzahl) in sauren Mehlaufschlammungen*. Mit erhöhtem Aschegeh. eines Mehles sinkt die H⁺-Konz. Da der Säuregrad jedoch ansteigt, muß dies durch die erhöhte Pufferwrkg. erklärt werden. Nach 4 Monaten steigt die H⁺-Konz. an. Die Zeit der Aufschlemmung bzw. des Zentrifugats hat auf die Best. keinen Einfluß. Aufschlemmungen zeigen etwas höhere H⁺-Konz. Im Mischungsverhältnis Mehl:Wasser = 1:10 liegt die H⁺-Konz. 0,15—0,30 höher als im Verhältnis 1:2, was auf die Verdünnung der puffernden Phosphate zurückzuführen sein dürfte. Milchsäure u. Essigsäure werden durch Mehl um so stärker gepuffert, je höher der Aschegeh. ist, Milchsäure stärker als Essigsäure. In Milchsäure-Essigsäuregemischen beherrscht die Milchsäure weitgehend das Potential, so daß in Gemischen, in denen die Milchsäure vorherrscht, bis herab zu etwa gleichem % Geh. der Lsg. an beiden Säuren die Essigsäuredissoziation kaum in Erscheinung tritt u. vernachlässigt werden kann. Überwiegt jedoch die Essigsäure beträchtlich, so nähert sich die H⁺-Konz. in sehr verd. Lsgg. mehr der reinen Mehl-Essigsäureaufschlemmung. (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 18. 57—62. 79—83. April 1931. Berlin, Inst. f. Bäckerei.)

HAEVECKER.

E. Elion und L. Elion, *Über die Bedeutung des Säuregrades für die Brotbereitung*. (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 18. 62—64. März 1931. — C. 1931. I. 2131.) HAEV.

Alan E. Treloar und R. K. Larmour, *Die Veränderlichkeit des Brotvolumens bei Backversuchen*. (Cereal Chemistry 8. 95—113. März 1931. Univ. of Minnesota, Univ. of Saskatchewan.)

HAEVECKER.

R. C. Sherwood, *Getreidebewertung für die Bäcker durch wissenschaftliche Einstufung*. Entsprechend der positiven Korrelation zwischen Backfähigkeit u. N-Geh. des Getreides wurde im Großen eine Bewertung auf dieser Grundlage durchgeführt. Beschreibung einer Einrichtung zur Ausführung von täglich bis zu 1500 N-Bestst. nach KJELDAHL. (Food Industries 3. 67—70. Februar 1931. Minneapolis. General Mills Inc.) GROSZFELD.

P.-H. Fleuret, *Über den Einfluß der Keimung auf den Nährwert des Getreidekornes*. Durch Ankeimen erleiden Haferkörner eine Einbuße an Nährwert, da bei dem Keimungsvorgange gerade die ernährungsphysiol. wichtigen Glucide u. Lipide

teilweise abgebaut werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **104**. 304—06. 23/5. 1930. Nancy.) GRIMME.

Anthelme Visez, *Die Reiskultur in Indochina*. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Ecole Supérieure Brasserie Univ. Louvain **31**. 1—17. März 1931. Saigon.) GROSFELD.

Zoltán Sándor, *Veränderungen des Nährwertes verschiedener Gemüße beim Kochen*. Es wurden 17 Gemüsearten in rohem, gekochtem u. in mit „Einbrenne“ (aus Mehl u. Fett) zubereitetem Zustande untersucht u. hauptsächlich die beim Kochen entstehenden Verluste sowie die Änderungen der Brennwerte bestimmt. Einzelheiten im Original. (Mezőgazdasági-Kutatások **4**. 134—43. April 1931. Budapest, Techn. Hochsch.) SAIL.

E. F. Kohman, *Die Qualitätsverschlechterung von Fruchtkonserven durch Lagerung bei hohen Temperaturen*. (Food Industries **3**. 77. Febr. 1931. Washington, National Canners Association.) GROSFELD.

R. L. Tracy jr., *Sterilisation von Fruchtsaft durch Elektrizität*. Beschreibung von Verss., nach denen die Elektrizität sehr wahrscheinlich keimtötende Eigg. besitzt, die sich ohne Zweifel auch bei der Sterilisation im *Elektropurifizier* (Abbildung im Original) auswirken. Diese Wrkg. der Elektrizität äußert sich besonders auch bei der gleichzeitigen Hitzepasteurisierung. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **10**. 269—71. Mai 1931. California, Univ.) GROSFELD.

A. Labò, *Vom Kakao zur Schokolade*. (Riv. Ital. Essenze Profumi **13**. 87—91. 15/3. 1931.) ELLMER.

A. Scheunert und J. Reschke, *Über den Vitamin-A-Gehalt von Milchsokolade*. Die Prüfung von NESTLES Milchsokolade u. Gala-Peter-Vollmilchsokolade ergab, daß beide Vitamin A enthalten. Tägliche Zulagen von 2 g bewirkten bei allen Vitaminmangeltieren (Ratten) mittleres Wachstum, 0,5 g zeigten bereits deutliche, wenn auch noch schwache Vitaminwrkg. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **61**. 337—40. März 1931. Leipzig, Univ.) GROSFELD.

Weston A. Price, *Zu besserem menschlichen Leben durch Milch. Einige Mittel zur Verbesserung der menschlichen Lebensweise durch Erhöhung des Vitamingehaltes von Milch und Milchprodukten*. Rolle der Aktivatoren in der Ernährung von Mensch u. Rind, besondere Funktion der Milch als Hauptquelle dieser Stoffe. Begründung der Notwendigkeit, den Vitamingeh. der Milch zu erhöhen. Anstieg u. Abfall von Gesundheit u. Krankheit in ihrer Beziehung zum Steigen oder Fallen der Vitamine in der Milch. Abbildungen, Tabellen usw. (Milk Plant Monthly **20**. Nr. 3. 26—37. 96. Nr. 5. 35—46. 65. 1931. Cleveland, Ohio.) GROSFELD.

A. Schneck, *Über die Abhängigkeit des Aufrahmungsvorganges von den äußeren Versuchsbedingungen und den spezifischen Eigenschaften der Milch*. (Vgl. C. 1929. I. 704.) Zwischen äußeren Versuchsbedingungen u. Aufrahmungsvorgang bestehen eindeutige Beziehungen; zwischen spezif. Eigg. der Milch u. Ablauf des Aufrahmungsvorganges wurden aber, abgesehen von der Fettkonz., noch keine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. **60**. 151—56. Mai 1931. Halle, Univ.) GROSFELD.

P. H. Tracy und H. A. Ruehe, *Die Beziehung bestimmter Bearbeitungsverfahren zur Geschmacksentwicklung der Marktmilch*. Bakterien-, Geschmacks- u. Temp.-Kontrolle von der Rohmilch bis zum fertigen Prod. Pasteurisierung verbessert meist die Rohmilch, bewirkt aber bei zu langer Anwendung Kochgeschmack. Berührung mit Fe, Cu, Ni führt zu talgigem Geschmack, mit Glas u. Allegheny-Metall ist ohne Einfluß. Auch Licht, besonders Sonnenlicht zumal bei Ggw. von Cu-Spuren, führt zu Talgigkeit u. Brandgeschmack. Cl-Sterilisierungsmittel sollen nur bei nicht-korrosivem Material verwendet werden u. dürfen nicht in die Milch gelangen, der sie einen herben (puckery), unreinen, Medizin- oder Phenolgeschmack verleihen. (Journ. Dairy Science **14**. 250—67. Mai 1931. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSFELD.

C. H. Eckles und E. N. Shultz, *Magermilch als Futter für Milchkühe*. Magermilch kann als Proteinfutter Leinsaat-Ölmehl im Gewichtsverhältnis 8:1 ersetzen. Sie kann auch zur Ergänzung des Proteinbedarfs junger Rinder bei proteinarmem Rauhfutter, z. B. Timothyheu, dienen. (Journ. Dairy Science **14**. 189—97. Mai 1931. St. Paul, Univ. of Minnesota.) GROSFELD.

Alb. van Druten, *Die Formaldehydreaktion, wie sie bei der Untersuchung von Lebensmitteln angewendet wird*. Die Rk. mit Pepton-Witte u. HCl + FeCl₃ verdient gegenüber der mit Milch u. HCl + FeCl₃ den Vorzug, weil sie empfindlicher ist. Man löst in der zu prüfenden Lsg. 100 mg Pepton unter Schütteln u. Erhitzen zum Sieden, fügt 0,3 ccm 1%ig. FeCl₃-Lsg. u. darauf 5 ccm 8-n. HCl zu, erhitzt nochmals zum Sieden, läßt 5 Min. stehen, fügt 10 ccm W. zu u. beobachtet die gegebenenfalls ein-

getretene violette oder blaue, lange haltbare Färbung. — Die Rk. beweist nicht unbedingt die anfängliche Ggw. von Formaldehyd, der sich auch während der Rk. aus anderen Stoffen bilden kann. (Chem. Weekbl. 28. 283—88. 9/5. 1931. Utrecht, Centraal Lab. v. d. Volksgezondheid.) GROSZFELD.

Karl Sarló, *Neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des der Milch beigemengten Natriumhydrocarbonates*. Das Verf. beruht auf CO₂-Best. in der Milchschale wobei über 20% einen Zusatz von NaHCO₃ anzeigen. Die Best. erfolgt in einem besonderen App. (Skizze im Original; Hersteller: WESZELY ISTVÁN ÉS TSA, Budapest IV, Apponyi-Ter 1.) durch Auffangen des CO₂ in Kalkwasser, Titration des Überschusses mit 0,04-n. H₂SO₄. (Chem.-Ztg. 55. 374—75. 16/5. 1931. Budapest, Chem. u. Lebensmittelunters.-Anst. der Stadt.) GROSZFELD.

P. Guarnieri, *Analyse verdorbener Milch*. Gesäuerte Milch wird mit $\frac{1}{10}$ des Vol. 2-n. NaOH unter Umrühren im Wasserbade auf 40° erwärmt, bis ein homogenes Gemisch entstanden ist. In diesem wird Fett nach GERBER oder HÖYBERG (vgl. Original), N nach KJELDAHL bestimmt. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 482—83. 1930. Parma.) GRIMME.

W. Muchlinsky, *Schnellmethoden zur Ermittlung gallkranker Milchtiere*. Katalasegeh. u. erhöhte Salzkonz. machen eine Eutererkrankung wahrscheinlich. Ersteren weist man am besten in Form der Schnellkatalase nach EHRLICH mit H₂O₂, letztere konduktometr. nach. Prakt. App. im Original. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 41. 341—44. 15/5. 1931.) GRIMME.

W. G. Goss, *Ein neues Reagens für die Butterfettbestimmung*. Es wird ein neues Reagens („Minnesota Babcock“) für die Verwendung bei der Butterfettbest. in Milch usw. an Stelle von H₂SO₄ empfohlen, ohne daß angegeben wird, woraus das Reagens besteht. (Ice Cream Trade Journ. 27. Nr. 5. 52. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

G. Testoni und **W. Ciusa**, *Bestimmung von Diacetyl in Butter*. Vorläufige Mitteilung. Nach Vers. der Vff. ist Diacetyl weder in frischer oder spontan gesäuert Milch noch in alter bzw. reparierter Butter vorhanden, sondern nur in bester, frischer Ware. Es entsteht durch fermentative Vorgänge in der Butter selbst. Margarine u. Cocosbutter sind diacetylfrei. Zu seiner Best. wird vorsichtig mit W.-Dampf destilliert u. mit Hydroxylamincarboxylat, NiSO₄ u. NH₃ unter gelinder Erwärmung als rotes Nickeldioxyd gefällt. (Annali Chim. appl. 21. 147—50. März 1931. Bari.) GRIMME.

Paper Mill Laboratories, Inc., übert. von: **Sidney Deeds Wells**, Quincy, V. St. A., *Umhüllungsmaterial für Nahrungsmittel*. Man kocht Stroh u. dgl. mit Chemikalien, wie NaHSO₃, Na₂CO₃, Kalk, u. behandelt die erhaltene Pülpe mit Cl-Gas (etwa 1 Gewichtsteil Cl₂ auf 100 Teile Pülpe), wodurch eine geruchlose u. sterile M. erhalten wird, die dann beliebige Formen erhält. Das Prod. soll besonders zum Verpacken von Eiern dienen. (A. P. 1 801 704 vom 8/4. 1929, ausg. 21/4. 1931.) SCHÜTZ.

H. Kohnstamm & Co., New York, *Herstellung gefärbter und riechender Genußmittel*. Man stellt zunächst eine Farbstoff- u. wohlriechende Lsg. her, indem man einen Farb- u. einen Riechstoff in Glycerin oder einer Zuckerlsg. l., worauf man diese Lsg. einem Nahrungsmittel, das aus festen Kohlenhydraten besteht, in solcher Menge einverleibt, daß ein trockenes Prod. entsteht, das durch Druck zu einem Kuchen o. dgl. geformt wird. (E. P. 345 363 vom 30/12. 1929, ausg. 16/4. 1931.) SCHÜTZ.

Curt Lenzner, Gift in der Nahrung. Leipzig: Dyk 1931. (XII, 180 S.) gr. 8°. M. 3.80; Lw. M. 4.80.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. A. van Dijk, **R. T. A. Mees** und **H. I. Waterman**, *Die Zukunft der Hochdruckhärtung für die Öl- und Margarineindustrie*. Kurzer Bericht über vorläufige Verss., bei denen die Härtung unter sehr hohem Druck mit Ni-Katalysator bereits bei 30—60° verlief. Dabei werden die Fettbestandteile weitgehend geschont; so blieb bei Palmöl die Carotinfarbe, bei Lebertran der die Rk. von CARR u. PRICE mit SbCl₃ bedingende Körper größtenteils erhalten. (Chem. Weekbl. 38. 319—20. 23/5. 1931. Delft.) Gd.

J. T. R. Andrews und **R. G. Folzenlogen**, *Laboratoriumsmäßige Bleichtechnik für fette Öle*. Die meisten der untersuchten Bleicherden hatten höhere Entfärbungswirkg. bei Anwendung von feuchten Ölen. Deshalb sind Bleichverss., bei denen

der H₂O-Geh. der Öle nicht berücksichtigt wird, falsch. (Oil Fat Ind. 8. 183—85. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

Ernst Schlenker, *Entsäuerung mit Alkohol*. Am Beispiel des *Cocosfettes* wird gezeigt, daß die A.-Entsäuerung infolge der Löslichkeit des Neutralfettes in der A.-Fettsäurelsg. zu keinen guten Ergebnissen führt. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 108—10. 22/4. 1931.) SCHÖNFELD.

de Cavel, *Über die Behandlung von Ölen nach dem Elektronverfahren*. Vf. berichtet über Verss. zur Härtung u. Verdickung von Ölen mittels H₂ unter stark vermindertem Druck u. mittels des elektr. Stromes. Durch die „Elektroionisierung“ wird das Öl sehr stark verdickt, u. es werden Viscositäten von 40 bis 100° ENGLER erreicht. (Österr. Chemiker-Ztg. 34. 30. 15/2. 1931. Brüssel.) SCHÖNFELD.

Otto Krebs, *Beitrag zur Fettsäuredestillation, eine Gegenüberstellung der periodischen mit der stetig betriebenen Arbeitsweise*. Trennung der Ölsäuredämpfe von den bei der Dest. der Fettsäure mit übergelassenen Palmitin- u. Stearinsäuredämpfen ist nur bei Anwendung eines hohen Vakuums bei kontinuierlichem Betrieb u. der Rektifikation der erzeugten Dämpfe in genügend hohen Reinigungscolonnen möglich. Schemat. Skizzen der Apparaturen im Text. (Teer u. Bitumen 28. 421—24. 440—43. 10/9. 1930.) LOEB.

Emile André, *Über die Konservierung der Ricinusölvorräte*. (Vgl. C. 1931. I. 1195.) Als Ursache der schlechten Haltbarkeit des techn. Ricinusöls werden Sauer- u. Ranzigwerden angesehen. Das Sauerwerden kann durch Entfernen der letzten Lipasespuren durch Filtration, das Ranzigwerden als Oxydationserscheinung soll nach dem Vorschlag des Vf. durch negative Oxydationskatalysatoren verhindert werden, die von MOUREU u. DUFRAISSE beschrieben wurden. Auch die Lagerung der Früchte hat einen Einfluß auf die Zus. des Öls. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 845—50. Sept.-Okt. 1931.) LOEB.

H. A. Mattill, *Antioxydantien und die Selbstoxydation der Fette*. (Vgl. C. 1930. II. 1302.) Es wurde die Schutzwrkg. (antioxygene Wrkg.) von aromat. Oxyverb. auf die autoxydative Zers. der fettlöslichen *Vitamine* in einem Gemisch von Schweinefett- u. Dorschleberöl untersucht. Nur *o*- u. *p*-Dioxybenzole hatten antioxydative Eigg., die *m*-Verb. waren unwirksam. Die Oxyverb. sind nur dann wirksam, wenn die OH-Gruppen unmittelbar am Ring haften. Inosit ist unwirksam. Bei den Naphtholen genügt eine OH-Gruppe, α -Naphthol ist aktiver als β -Naphthol. Chinon u. β -Naphthochinon sind wirksam, die α -Form ist völlig inakt. Sterine sind unwirksam. (Journ. biol. Chemistry 90. 141—51. Jan. 1931. Jowa, Univ.) SCHÖNFELD.

J. Davidsohn, *Was muß bei der Herstellung der Grundseifen beachtet werden?* Erörterung der mit der Wahl der Rohstoffe, der Verseifung usw. zusammenhängenden Fragen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 170—71. 10/5. 1931. Berlin-Schöneberg.) SCHÖNF.

Chas. E. Mullin und **A. Richey Ramseur**, *Neuere Patente über Seifen, Seifenpulver, Lösungsmittelseifen und andere Waschmittel*. (Textile Colorist 51. 295—300. 53. 373—78. 1931.) SCHÖNFELD.

B. Tjutjunnikow, **N. Kassjanowa** und **Z. Pleschkowa**, *Über die Eigenschaften von Seifenlösungen*. III. *Über das Emulgierungsvermögen von Seifenlösungen*. (II. vgl. C. 1930. II. 2712.) Zwecks Best. des Emulgierungsvermögens von Seifenlsg. wurden das Vol. u. die Konz. der Seifenlsg. ermittelt, welche notwendig sind, um 1 cem Vaselinöl in eine mindestens innerhalb 10 Min. stabile Emulsion zu überführen. Die Grenzflächen-spannung der Seifenlsgg. wurde in üblicher Weise in der DONNAN-Pipette (gegen Toluol) bestimmt. Die Verss. wurden mit den *Na-Seifen von amerikan. Harz, Ölsäure, Myristinsäure, Ricinolsäure* u. *Stearinsäure*, Gemischen der fettsauren Salze mit Harzseife, mit Na₂CO₃ u. mit *naphthensulfonsaurem Na* (*Kontaktspalter*) ausgeführt (bei 18—20, 55 u. 90°). Aus den tabellar. zusammengestellten Ergebnissen werden hinsichtlich des Emulgierungsvermögens folgende Schlüsse gezogen: Bei Erhöhung der Temp. wird das Emulgierungsvermögen bei manchen Seifen erhöht, bei anderen erniedrigt. Am schwierigsten ist die Emulsionsbildg. bei myristinsäurem Na, es folgen die Ricinol- u. Harzseife. Größere Mengen Harzseife (50%) erniedrigen das Emulgierungsvermögen der Oleat- u. Stearatseife. *Sodazusatz* (1:2) verhindert die Emulsionsbildg., auch beim naphthensulfonsaurem Na. Zwischen der Grenzflächen-spannung u. dem Emulgierungsvermögen der Seifenlsgg. besteht keine einfache Beziehung, was sich besonders scharf bei den sodahaltigen Seifenlsgg. zeigt, bei denen eine bedeutende Zunahme der Tropfenzahl eintritt, während das Emulgierungsvermögen verloren geht. Auf Grund der Grenzflächen-spannung von Waschmitteln lassen sich also keine Folge-

tungen über ihr Emulgierungsvermögen machen. Um festzustellen, ob zwischen der Oberflächenspannungserniedrigung u. dem Vermögen der Seifenlsgg., Öle aus Substraten wegzuwaschen, eine Beziehung besteht, wurden folgende Verss. ausgeführt. Gleichmäßig mit Vaselineöl getränkte Wattezyylinder wurden in einem im Original abgebildeten App. in der Weise ausgewaschen, daß die Seifenlsg. mittels Vakuumpumpe in beiderlei Richtung durch die Watte hindurchgesogen werden konnte u. hierauf in der gleichen Weise mit W. ausgewaschen wurde. Nach Vollendung des Verss. wurde der in der Watte zurückgebliebene Ölanteil bestimmt. Das in der Watte zurückbleibende Öl war stets sehr zähfl. u. enthielt wahrscheinlich eine Beimengung saurer Seife. Die Verss. ergaben, daß die Grenzflächenspannung nicht für die Best. der Fähigkeit von Seifenlsgg., Öle vom Substrat wegzuwaschen, herangezogen werden kann. Sodalsg. vermag neutrales Öl überhaupt nicht wegzuwaschen. Nach Auswaschen mit Harzseife wurde in der Watte mehr Öl wiedergefunden, als zugesetzt, das Öl zeigte starke Harzrk. Das Harz wurde also aus der Seifenlsg. adsorbiert. Dies dürfte die Ursache der Vergilbung von mit harzhaltigen Seifen gewaschenen Geweben sein. Soda hat das Waschvermögen der Oleatseife erniedrigt, bei Harzseife die Waschkraft dagegen erhöht. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 165—68. 185—87. 25/5. 1931.) SCHÖNFELD.

H. C. Stuhlmann und **H. Faber**, *Konduktometrische Seifenbestimmung in technischen Bädern*. Es wird eine Methode angegeben zur Seifenbest. in techn. Bädern durch Leitfähigkeitstitation. (Chem. Fabrik 3. 531—32. 24/12. 1930. Premnitz.) JU.

Erich Walter, *Die chemische Untersuchung der flüssigen Seifen*. Schilderung des Analysegangs. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 168—69. 10/5. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Pomeranz, *Molprozent oder Gewichtsprozent?* Zum Teil polem. Ausführungen über die moderne Fettanalyse im allgemeinen u. die PRAGERSchen Vorschläge zur Seifenbewertung nach dem Fettgeh. (C. 1930. I. 3118) im besonderen. Vf. beweist die Haltlosigkeit dieser Vorschläge. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. Nr. 30. Textilchemiker u. Colorist. 11. 105—07. 1930.) RIETZ.

J. J. J. Dingemans, *Der Nachweis von Wasserglas in Waschmitteln, auch bei Gegenwart von Phosphaten und Bleichmitteln*. Die früher (C. 1931. I. 3529) erwähnte Stannitlsg. ist aus SnCl₂ mit NaOH zu bereiten. Phosphate (Prüfung mit Molybdätslg. darauf) werden mit Magnesia-Mischung vor der Prüfung auf Wasserglas abgeschieden, bei Ggw. von Bleichmitteln wird der akt. O vorher durch Kochen zers. (Chem. Weekbl. 28. 277—78. 2/5. 1931. Arnhem, Keuringsdienst van Waren.) GROSZFELD.

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung einer flüssigen, nicht gelatinierenden Seife*, dad. gek., daß man einer fl. Seife Kaliumsalze der Milchsäure oder Essigsäure in fester Form oder in Lsg. zusetzt. Man kann auch der fl. Seife einen Überschuß an alkal. reagierenden Kaliumverbb. zusetzen u. dann die erforderliche Menge an Essigsäure oder Milchsäure hinzufügen. Beispiel 1: 8 kg Cocosöl, 2 kg Talg u. 1,3 kg Olein werden mit 7,2 kg Ätzalkalilauge (40° Bé) unter Zusatz von 15 l W. halbwarm verseift u. kurz nach der Verseifung 3,2 kg einer 50%_{ig}. Kaliumacetatlsg. zugegeben. Man läßt erkalten u. filtriert von etwaigen Verunreinigungen. Beispiel 2: 60 kg Talgfettsäure, 10 kg Ricinusfettsäure, 10 kg Olein u. 15 kg hochsulfoniertes Türkischrotöl werden halbwarm mit 51 kg Kalilauge (45,8%_{ig}) verseift, der 5,5 kg einer 50%_{ig}. Lsg. von Kaliumacetat u. soviel W. zugesetzt ist, daß eine 30%_{ig}. flüssige Seife entsteht. Die Seifen dunkeln im Gegensatz zu den mit Ammoniumthiosulfat hergestellten nicht nach. (Oe. P. 120 878 vom 3/2. 1930, ausg. 26/1. 1931. D. Prior. 30/3. 1929.) SCHM.

A/S. Walhalla Saepefabrik, Kristiansand, *Seifenhaltiges Schaumbad*. Zur Entfernung des Schaumes setzt man unmittelbar nach dem Bade dem W. solche Substanzen zu, welche die Seife fällen oder spalten, z. B. l. Salze der Erdalkalimetalle oder des Al bzw. Mg. Ferner eignen sich hierzu in W. l. Säuren, vorzugsweise organ. Säuren in fester Form. (N. P. 46 073 vom 10/5. 1928, ausg. 4/2. 1929.) DREWS.

Henry E. Willsie, New York, *Reinigungsmittel für die Hände u. dgl.* Das Mittel besteht aus 60—80 Teilen Pflanzenkörnern, 7—22%_{ig} Glycerin, 11—22%_{ig} Seife, so daß ein fettiges Pulver entsteht. (A. P. 1 803 159 vom 23/4. 1928, ausg. 28/4. 1931.) SCHÜTZ.

Johannes Altenburg, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zum Reinigen von Glycerinlaugen*, dad. gek., daß die Laugen in feiner Verteilung der Einw. der atmosph. Luft oder einem künstlich erzeugten Luftstrom ausgesetzt werden. — Es wurde gefunden, daß aus einem Glycerinwasser mit 6,4%_{ig} Glycerin u. 19,6%_{ig} Asche nach verhältnismäßig kurzer Behandlung nach dem beschriebenen Verf. ein Rohglycerin mit 78,9%_{ig}

Glycerin u. 10,2% Asche erhalten wird. Ein solches Glycerin kann der Dest. sofort unterworfen werden u. gibt ein gutes reines Glycerin, welches allen an es gestellten Ansprüchen vollauf genügt. (D. R. P. 523 381 Kl. 23 e vom 20/7. 1928, ausg. 23/4. 1931.) ENGEROFF.

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

D. R. Weedon, *Verbesserte Methoden der Wasserreinigung helfen der Textilindustrie*. Durch zweckmäßige $Al_2(SO_4)_3$ -Behandlung, Algenkontrolle durch Zusatz von Kupfersulfat oder Hypochlorit etc. können suspendierte u. trübende Stoffe vollständig, färbende bis zu einem Betrage von 5 lmg u. weniger, Eisen bis 0,1 lmg u. darunter u. Restaluminium bis 0,02 lmg aus dem Betriebswasser der Textilindustrie entfernt werden. (Textile World 79. 2296—98. 23/5. 1931.) MANZ.

—, *Das Betriebswasser in der Textilveredelungsindustrie*. Das Betriebswasser soll enthärtet u. frei von Schwebstoffen sein, auch soll es nicht mehr als 0,1 mg Eisen plus Mangan im Liter enthalten. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 324. 24/5. 1931.) FRIEDEM.

Leo Polesie, *Über das Problem der Kalkseifen*. Schmierende CaO-Seifenausscheidungen bekommt man erst, wenn die Ca- u. Mg-Salze im Überschuß gegenüber der angewandten Seifenmenge vorhanden sind, prakt. also erst beim Spülen. Eine Methode, die Wrkg. der zur Verhütung von CaO-Seifenbildung empfohlenen Mittel zu vergleichen, ist beschrieben. Die theoret. Erörterungen über die Wrkkg. dieser Präparate werden besprochen. Auch durch Schutzkolloide kann die CaO-Seifenabscheidung in der Ware nicht verhindert werden. Das ist nur möglich durch Waschen mit völlig enthärtetem W. oder mit Kondenswasser. Schutzkolloide verhindern grobdisperse CaO-Seifenabscheidungen, verteilen diese gleichmäßig auf dem Waschgut u. wirken seifensparend. Zum Nachweis von CaO-Seifen wird Erwärmen mit verd. HCl u. Extrahieren der freien Fettsäuren mit Ä. empfohlen, wodurch auch die quantitative Best. möglich ist. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 58—59. 98—99. März 1931.) SÜVERN.

Kaga Frank, *Über die Feuchtigkeitsaufnahme bzw. -abgabe moderner Stoffe*. Tabellen zeigen die Wasseraufnahme bis zum Sättigungsgrade u. die Wasserabgabe während 1/4 Stde. in mg, ferner welche handelsüblichen Textilwaren die aufgenommene Wassermenge bei 20° am schnellsten abgeben. (Kunstseide 13. 188—89. Mai 1931.) SÜVERN.

—, *Das Cerolverfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben*. Unter dem Namen „Cero“ bringt die CHEM. FABRIK SANDOZ ein Prod. in den Handel, mit dem im Einbadverf. Stoffe wasserdicht gemacht werden können, ohne daß die Weichheit des Griffes im geringsten leidet. Man gibt in die auf 40° erwärmte Flotte 2% Cerolemulsion A u. dann unter starkem Rühren 4% Cerollösung B. In diese Emulsion wird dann die Ware eingebracht. (Textile Colorist 53. 264—73. April 1931.) FRIEDEMANN.

Robert B. Wolf, *Das Bleichen von Zellstoffen aus westamerikanischen Hölzern*. Im Gegensatz zu nord. oder östlichen Hölzern lassen sich die Hölzer von der amerikan. Westküste, insbesondere auch *Sprossentanne* (*hemlock*), schwer rein weiß bleichen. Man kann aber ein vorzügliches Weiß bei besten Festigkeitseigg. erzielen, wenn man das nach dem Zweistufenverf. gebleichte Fasergut einer dritten Stufe mit freier unterchloriger Säure bei niederer Konz. u. Temp. unterwirft. (Paper Trade Journ. 92. Nr. 20. 57—59. 14/5. 1931.) FRIEDEMANN.

H. R. J. Feeney, *Die Verwendung flüssigen Chlors zur Herstellung von Bleichlaugen*. Nach einer Übersicht über Geschichte, Darst. u. Transport des fl. Chlors beschreibt Vf. die Auffrischung alkal. Chlorkalks mit fl. Cl, das Chlorieren von Kalkmilch u. die Anwendung des GOLDING-PRITCHARD-Chlorinators. (Paper-Maker 81. CXV—XVIII. 1/4. 1931.) FRIEDEMANN.

Robert W. Griffith, *Die Verwertung von industriellen Nebenprodukten unter besonderer Berücksichtigung der Zellstoffindustrie der Vereinigten Staaten von Nordamerika*. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 180—86. April 1931.) MECHEK.

H. Lundberg, *Die Wiedergewinnung der heißen Säure bei der Sulfitzellstofffabrikation*. Beschreibung eines „Akkumulator“ genannten Druckkessels, mit dem die h. SO_2 -Gase aus den Kochern ohne Wärmeverlust aufgefangen u. in den Fabrikationsprozeß zurückgeführt werden können. (Paper Trade Journ. 92. Nr. 20. 53—54. 14/5. 1931.) FRIEDEM.

Endre Horváth und Gyula Éber, *Celluloseherstellung aus Maisstengeln durch Aufschluß mit Salpetersäure*. Die Aufschließung wurde mit 2—3%ig. HNO_3 im W.-Bade von 70 bis 98,3°, das Auslaugen mit 1—6,6%ig. NaOH bei 21—100°, bzw. unter

einem Druck von 3 at ausgeführt. — Die Intensität des Aufschlußvorganges sowie die Ausbeute an Zellstoff erreichen ihre Maxima bei der Höchsttemp. Die zu derselben Ausbeute nötige Menge von HNO₃ steigt mit der Konz. der Säure u. mit der Aufschlußtemp.; der Verbrauch an NaOH steigt jedoch mit dem Abnehmen der angewandten Menge von HNO₃. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 123—33. April 1931. Budapest, Techn. Hochschule.) SAILER.

Lauri I. L. Durchman, Cellulose mit hohem Alphagehalt für Kunstseide. Vf. weist auf die ihm erteilten amerikanischen Patente 1780347 u. 1781449 hin, in denen die Herst. eines Zellstoffes mit 87—99% α -Cellulose aus Sulfatstoff beschrieben wird. Vf. erörtert dann eingehend die Vorteile, die dem Viscosefabrikanten aus der Verarbeitung eines an Hemicellulosen armen Zellstoffes erwachsen. (Paper Trade Journ. 92. Nr. 20. 59—60. 14/5. 1931.) FRIEDEMANN.

—, Die Kunstseide und ihre vier Herstellungsverfahren. (Papeterie 53. 626—33. 25/5. 1931.) HANNS SCHMIDT.

Erich Hensel, Das Schrumpfungsvermögen der Kunstseide. Nach allgemeinen Angaben über Gesamtdehnung, elast. u. bleibende Dehnung sowie elast. Nachwrkg. wird ein App. zur Schrumpfmessung beschrieben. Je kleiner die bleibende Dehnung oder je größer die elast. Nachwrkg. eines Fadens ist, desto kleiner ist sein Schrumpfungsvermögen u. desto größer seine Längung in W. (Melliands Textilber. 12. 255—56. 319—22. Mai 1931.) SÜVERN.

Dante Ongaro, Eine Methode zur Bestimmung der Seidenquantität im Seidengewebe. Da sich prakt. der N in Aminform nur in der reinen Seidenfaser findet, während die Zutaten frei davon sind, u. der unter Umständen in den Farbstoffen vorliegende Amin-N zu vernachlässigen ist, die VAN SLYKESCHE Methode jedoch für techn. Zwecke ungeeignet ist, wurde auf Grund der Rk.: $RCH(NH_2) \cdot COOH + O = R \cdot CO \cdot COOH + NH_3$ der Amin-N durch Überführung in NH₃ bestimmt. Als geeignetstes Oxydationsmittel erwies sich alkal. Permanganat. Mit dieser Methode wurde für den Amin-N-Koeffizienten von Seidencoconhüllen, die zur Entfernung der Wachssubstanzen mit Ä. behandelt wurden, ein Durchschnittswert von 7,07, für das Fibroin 6,292 (= 15,89%) ermittelt. Im letzteren Falle erwies es sich als zweckmäßig, auf 0,15 g Substanz 1 g KMnO₄ anzuwenden. Höhere Permanganatmengen geben starke Schwankungen der Werte. Bei Kontrollvers. mit verschiedenen Geweben nach der Amin-N- u. der Gesamt-N-Methode wurden übereinstimmende Werte erhalten. Die Best. wollehaltiger Gewebe nach der 1. Methode scheidet aus, was jedoch nur eine geringe Einschränkung bedeutet. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 159—62. April 1931. Padua, Staz. Bacol. Sperr.) HELLRIEGEL.

H. J. Mc Nicholas und **H. J. Curtis**, Messung von Faserdurchmessern nach der Diffraktionsmethode. Neukonstruktion des Eriometers nach TH. YOUNG (1824). Ausgezeichnete Übereinstimmung der Messungen mit mkr. erhaltenen Werten. (Rev. scient. Instruments 2. 263—86. Mai 1931. Washington, Bureau of Standards.) SKAL.

Bruno Schulze, Beitrag zur Methodik der Fasermessung. (Wehbl. Papierfabr. 62. 3—4. 3/1. 1931. — C. 1931. I. 1200.) FRIEDEMANN.

A. R. Geißler, Physikalische und chemische Untersuchungen. Schilderung der üblichen physikal. u. chem. Prüfungen der Kunstseide. Es werden besprochen: Titerprüfung, Messung des Dralls u. der Reißfestigkeit. Für die mikrophotograph. Unters. empfiehlt Vf. die „Maschinenspinne 8122“ der GESELLSCHAFT FÜR SPINNEREI- UND WEBEREI-EINRICHTUNGEN, Berlin-Charlottenburg. Von den chem. Methoden wird die wichtige Prüfung auf Oxycellulose mit Methylenblau oder mit NESSLERS Reagens, die Prüfung auf Ester mit 1%ig. Essigsäure u. die Best. von Schwefel in Viscose mittels Plumbatlg. geschildert, endlich noch die Best. von Kupfer in der Faser mit Rhodanid u. Pyridin. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 230—32. 22/4. 1931.) FRIEDE.

Mancunian, Fehler in Kunstseidengeweben. Einfache Prüfungen für den Fabrikanten. II. (I. vgl. C. 1930. II. 1630.) Es wird gezeigt, worauf Flecken u. Streifen in Kunstseidengeweben beruhen können u. wie festgestellt werden kann, ob Fehler im Garn, beim Weben oder beim Appretieren vorliegen. (Rayon Record 4. 369—71. 4/4. 1930.) SÜVERN.

Karl Lüdecke und **Wilhelm Wilcken**, Deutschland, Verfahren zum Reinigen von Fasern oder Textilstoffen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, gek. durch die Verwendung eines sauren Reinigungsmittels, bestehend aus einer sauren Emulsion verschiedener Fettlösungsm. in Pflanzenschleimen, der auch noch andere sauer reagierende

Stoffe wie schweflige Säure, Na-Bisulfit, Oxalsäure, Tartronsäure oder Phosphorsäure oder Bleichmittel zugesetzt sein können, so daß das *Reinigen* u. *Bleichen* in einem Arbeitsgang erfolgen kann. Beispiel: Man mischt 40 Teile einer 6%ig. Tragantlsg. mit 15 Teilen einer Pflanzenschleimlsg. von Carraghenmoos, 100/0 u. 10 Teilen einer 3%ig. Agar-Agarlsg. u. behandelt mit 25 Teilen einer Mischung von Schwerbenzin mit Trichloräthylen, deren spez. Gew. bei 15° wenig über 1 ist. Nach Zufügung einer Lsg. von 2 Teilen Oxalsäure u. 1 Teil Na-Bisulfit in 6 Teilen W. verrührt man, bis man eine homogene Emulsion erhält, u. fügt dann 1 Teil einer Mischung aus gleichen Teilen Formalin u. Butylalkohol hinzu. (F. P. 700 126 vom 6/8. 1930, ausg. 24/2. 1931.)

SCHEDES.

Badische Anilin & Sodafabrik, Deutschland, *Verfahren zum Behandeln von pflanzlichen und tierischen Stoffen mit alkalischen Flüssigkeiten*. Man setzt den alkal. Fll. wie *Mercerisierungen*, organ. Sulfonsäuren zusammen mit Estern zu, die durch Einw. von H₂SO₄ auf *Oxystearinsäure*, *Olssäure* oder *Ricinusölssäure* erhalten werden. Als Sulfonsäuren können verwendet werden sulfonierte alkylierte, cycloalkylierte, arylierte oder aralkylierte arom. KW-stoffe wie propylierte, butylierte oder benzylierte *Naphthalinsulfonsäuren*, ferner die sulfonierten Kondensationsprodd. von Phenol oder Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd oder andere sulfonierte Stoffe, die gerbende Eig. haben, wie *Ordoval*, ferner *sulfonierte Braunkohlenteeröle*, *Mineralöle* oder ähnliche Prodd., ferner *Benzylsulfanilsäure*, *Butylaminonaphthalinsulfonsäure* u. die Sulfonsäuren aliph. gesätt. oder ungesätt. Verb. An Stelle der Sulfonsäuren können auch ihre Salze verwendet werden. Beispiel: Zu einer Mercerisierlauge von 30° Bé fügt man pro 1 g einer Mischung, bestehend aus 30,1 Teilen *Dibutyl-naphthalinsulfonsäure*, 60,2 Teilen des Schwefelsäureesters der Oxystearinsäure u. 9,7 Teilen Ammoniaklsg. von 28%o hinzu. Man erhält eine klare Lsg., die sich gut zum Mercerisieren von Baumwolle eignet, da sie die Faser sehr schnell benetzt. (F. P. 35 523 vom 18/5. 1928. ausg. 22/3. 1930. D. Prior. 7/6. 1927. 3. Zus. zu F. P. 601 823; C. 1931. I. 2283.) SCHM.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zum Beizen, Beschweren und Färben von Geweben*. Man spritzt auf das Gewebe mit großer Geschwindigkeit ein in einer Gebläseflamme geschmolzenes u. zerstäubtes Metall, das sich auch auf dem Wege zum Gewebe schon oxydieren kann. Besonders geeignet sind Gewebe, die aus *Seide* oder aus *Kunstseide* aus *Celluloseacetat* oder anderen *Cellulosederiv.* bestehen. Die so gebeizten bzw. beschwerten Gewebe können in üblicher Weise gefärbt werden. Als Metalle können beispielsweise *Zink*, *Zinn* oder *Aluminium* verwendet werden. Durch Verwendung geeigneter Schablonen können die Gewebe auch mustergemäß gebeizt u. so beim Färben bunte Effekte erzielt werden. Man kann nach Belieben die Metalle als solche oder in Form ihrer Oxyde aufbringen u. metallisierte Gewebe erhalten u. raue oder durch entsprechende Bearbeitung (Kalandern) auch glänzende Effekte erzielen. Als Vorr. ist der App. von SCHOOP geeignet. (F. P. 698 181 vom 28/6. 1930, ausg. 28/1. 1931. E. Prior. 7/8. 1929.)

SCHEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Lommel** und **Heinrich Münzel**, Wiesdorf), *Verfahren zum Mottenechtmachen von Waren*, dad. gek., daß man strontiumhaltige Verb. verwendet. Z. B. wss. Lsgg. von Sr(NO₃)₂ oder SrCl₂, lösliches Sr in Bzn. gel. oder alkoh. Lsgg. von Strontiumacetat oder -salicylat. (D. R. P. 515 956 Kl. 451 vom 1/1. 1930, ausg. 15/1. 1931.)

GRÄGER.

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, *Herstellung eines schwefelhaltigen Produktes*. S wird mit Ton (Bentonit) u. W. innig zusammengemahlen, bis eine Dispersion entsteht; diese wird bei einer unterhalb des F. des S liegenden Temp. zur Trockne gebracht. Man erhält ein Prod., das mit W. eine Dispersion ergibt, die zum Imprägnieren oder Überziehen von Gegenständen dient, oder nach dem Mischen mit Füllmitteln, wie Asbestfasern, Holzmehl, Ton, Marmorstaub o. dgl., getrocknet u. h. geformt wird. Verwendet man Zederholzmehl als Füllmittel, so können die erhaltenen Tabletten zur Bekämpfung von Motten dienen. (A. P. 1 795 364 vom 24/11. 1924, ausg. 10/3. 1931.)

DREWS.

Karton- & Papierfabrik G. Laager, Bischofszell, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von mit einem Mottenschutzmittel imprägniertem Papier, Pappe und dergl.*, dad. gek., daß man Papiermasse, aus der nachher Papier, Pappe u. dgl. hergestellt wird, mit einem Mottenschutzmittel imprägniert. Als Mottenschutzmittel kann ein Teerseifenpräparat zugesetzt werden. (Schwz. P. 142 372 vom 15/11. 1929, ausg. 16/12. 1930.)

GRÄGER.

Spicers Ltd., London, und **Hans Friedländer**, Berlin, *Imprägnieren von Fallgegenständen und Stoffen aus Papierstoff*, Pappe, Papier u. dgl. an Stelle von Hartwachs mit geschmolzenen Montanwachspech, Braunkohlenwachspech u. anderen pechartigen Rückständen. (E. P. 345 453 vom 26/2. 1930, ausg. 16/4. 1931. Zus. zu E. P. 236 224; C. 1926. I. 2264.)

M. F. MÜLLER.

Dunlop Rubber Co., Ltd., und **Anode Rubber Co., Ltd.**, England, *Wasserdichtes Überzugsmittel für Papier-, Pappen- u. dgl. Gegenstände*. (Nachtrag zu E. P. 335 559; C. 1931. I. 548.) Behälter, die nicht zum Verpacken von Nahrungsmitteln dienen, können auch mit einer gewöhnlichen, S u. Beschleuniger enthaltenden Kautschukdispersion überzogen werden. (F. P. 697 762 vom 21/6. 1930, ausg. 22/1. 1931. E. Prior. 25/6. 1929.)

PANKOW.

Jowa State College of Agricultural and Mechanical Arts, übert. von: **Ralph Malcolm Hixon**, **Charles James Peterson** und **Chester Hamlin Werkman**, Ames, Iowa, *Gewinnung von Zellstoff aus Maisstengeln*, Stroh u. dgl. durch Verkochen mit einer flüchtigen Base, z. B. NH₃, unter Druck. In der Kochlauge sind die Hemicellulosen u. Lignine enthalten. Die fl. Base wird abdest. u. wieder verwendet. Der Rückstand wird hydrolysiert, wobei die Hemicellulosen in Zucker oder Furfurol übergehen, während die Lignine als unl. Rückstand zurückbleiben. (A. P. 1802 715 vom 30/6. 1930, ausg. 28/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Howard B. Salkeld, übert. von: **Paul G. von Hildebrandt**, Pittsburgh, Pennsylv., *Gewinnung von weichem Zellstoff aus Holzabfallschnitzeln* durch Verkochen mit Kalkmilch unter Druck, Abtrennen der Kochfl., Zerquetschen des weich gekochten Gutes zwischen Walzen unter gleichzeitigem Auswaschen u. Nachverkochen mit verd. NaOH unter Druck. Mehrere Abb. erläutern eine Einrichtung zur Durchführung des Verf. (A. P. 1803 443 vom 20/11. 1928, ausg. 5/5. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verfahren zur Entkieselung alkalischer kiesel-säurehaltiger Zellstoffablaugen* bei der Verarbeitung von Gräsern, insbesondere Stroh, Bambus, Schilf usw., dad. gek., daß man in die Schwarzlauge CO₂ einleitet u. die entstehende gallertige Kieselsäure durch Kochen bzw. durch Erhitzen unter Druck in filtrierbare krystallin. M. überführt u. diese von der Lauge trennt. (D. R. P. 522 730 Kl. 55b vom 1/1. 1929, ausg. 14/4. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Victor Planchon, Frankreich, *Herstellung von Nitrocellulose aus Holzpappe*. Die Holzpappe wird in Blattform angewendet; die einzelnen Blätter werden parallel zueinander, senkrecht in das Nitriergefäß gehängt, durch das die Nitriersäure u. danach anschließend das Washwasser fließt. Das Gefäß wird durch einen Deckel geschlossen, der während der Nitrierung mit Kühlwasser berieselt werden kann. Apparatur wie Arbeitsweise werden an der Hand von Zeichnungen näher erläutert. (F. P. 643 454 vom 8/11. 1927, ausg. 18/11. 1928. D. Prior. 19/1. 1927.)

R. HERBST.

Victor Planchon, Frankreich, *Herstellung von Nitrocellulose*. Beliebige geeignetes Cellulosematerial wird in Blattform in dem gleichen Gefäß nitriert u. danach gewaschen. Die Nitrierung wird zunächst während 8—10 Stdn. bei 15° geleitet, dann bei 30° zu Ende geführt. Durch diese nachträgliche Erwärmung verkürzt sich die Rk.-Dauer auf 12 Stdn. Die Erwärmung der Nitriersäure wird beispielsweise durch Berieseln des Nitriergefäßes, das zweckmäßig nur eine dünne Wandung besitzt, u. der Haube mit warmem W. bewerkstelligt. (F. P. 36 714 vom 18/1. 1929, ausg. 2/8. 1930. Zus. zu F. P. 643 454; vgl. vorst. Ref.)

R. HERBST.

Victor Scholz, Dresden, *Verfahren für Herstellung von Kunstleder*, dad. gek., daß man der in normaler Weise aus Schießwolle, Weichhalter u. Farbe hergestellten Kunstlederstreichmasse Zusätze von in organ. Lösemitteln, wie Bzl., gel. unzerstörtem vulkanisiertem Kautschuk (Altgummi) macht bzw. in den Streichmassen das übliche Weichhaltungsmittel, wie Ricinusöl, ganz oder teilweise durch solche Altgummigg. ersetzt. — Die so hergestellten Kunstleder weisen eine große Nagelhärte auf. (D. R. P. 524 784 Kl. 81 vom 1/1. 1926, ausg. 12/5. 1931.)

BEIERSDORF.

Gerson & Co., Kommanditgesellschaft, Frankreich (Seine), *Verfahren zum Färben von Gegenständen aus plastischen Massen*, die beispielsweise aus Casein oder Galalith hergestellt sein können, wie Knöpfe, Schnallen, Griffe. Man trägt auf die zu färbenden Stoffe mustergemäß als Reserve eine dünne transparente Lackschicht, z. B. Zaponlack, auf u. färbt vor dem völligen Trocknen des Lackes mit der h. Lsg. eines Anilinfarbstoffes. Da der Lack besonders an den Rändern die Farbstoffe mehr oder weniger gut durchläßt, erhält man schöne allmählich in die Grundfärbung übergehende Effekte, die man durch Verwendung mehrerer Farbstoffe, die den Lack verschieden

gut durchdringen, noch verbessern kann. (F. P. 698 951 vom 2/6. 1928, ausg. 9/2. 1931.) SCHMEDES.

Chr. Stark, Die Kollodiumwolle. Ihre Herstellg. zur Verwendung f. Celluloid, Kunstleder, Nitrolacke, Filme u. plast. Massen. Unter bes. Berücks. d. niedrigviscosen Kollodiumwollen. Anh.: Andere Cellulosen. Berlin: Krayn Techn. Verl. 1931. (162 S.) gr. 8°. M. 14.—; geb. M. 16.—.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Doman Wieluch, *Chemische Natur kohleartiger Stoffe und Verkohlungstheorie*. (Vgl. C. 1931. I. 1204.) Theoret. Betrachtungen über die Verkohlung halbgoran. Stoffe u. ihre Struktur. (Przegład Górniczo-Hutniczy 1931. 19 Seiten. Sep.) SCHÖNF.

H. Steinbrecher, *Zur Kenntnis der fossilen Kohlenharze*. Zusammenfassende u. krit. Darst. des Standes der Erforschung der physikal. u. chem. Natur der Bitumenharze (das sind Harze, die in Mischung mit Wachsen vorkommen) u. der Retinite, also der kompakten Harzeinlagerungen der Kohle; ihre Bldg. u. ihr Verh. beim Übergang der Braunkohle in Steinkohle. (Brennstoff-Chem. 12. 163—65. 1/5. 1931. Freiberg, Sa., Inst. f. Brennstoffgeologie d. Bergakademie.) BENTHIN.

K. A. Jurasky, *Über rezentes und fossiles Harz*. Zusammenfassung der Anschauungen über Harz bldg. u. -vork. in rezenten Hölzern, in Braunkohle u. Steinkohle vom botan. Standpunkt aus. Mikrotomschnitt- u. Reliefschliffbilder. (Brennstoff-Chem. 12. 161—63. 1/5. 1931. Freiberg, Sa., Inst. f. Brennstoffgeologie d. Bergakad.) BENTH.

William A. Bone, *Die chemische Konstitution der Kohle*. Zusammenfassender Vortrag des Vfs. über seine Unterr. in den letzten Jahren (C. 1925. II. 2191; 1926. I. 2860; 1929. I. 171; 1931. I. 188. 1546). (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 407—16. 15/5. 1931.) BENTHIN.

S. P. Burke, T. E. W. Schumann und V. F. Parry, *Physik der Steinkohlenverkokung*. Das umfangreiche Thema, das sich für auszugsweise Wiedergabe nicht eignet, wird von den Vff. unter folgenden Kapitelüberschriften behandelt: I. Theorie der Wärmeleitung in festen Körpern; II. Experimenteller Teil; III. Therm. Vorgänge bei der Verkokung; IV. Einw. äußerer Faktoren auf den Verkokungsgrad. (Fuel 10. 148—71. April 1931.) BÖRNSTEIN.

Fr. Bartling, *Die Dünnschichtschmelzung mit erhöhtem Teerausbringen*. Beschreibung eines durch flammenlose Oberflächenverbrennung gleichmäßig beheizten Ofens, in dem die Kohle in einer Schicht von 1—2 cm Dicke geschwelt wird. Erhöhung der Teerausbeute durch Schmelzung in überhitztem Wasserstoffstrom u. Überleiten des Gases über einen Kontakt. Analyse von Teer u. Gas. (Braunkohle 30. 348—55. 25/4. 1931. München.) SCHUSTER.

Wilhelm Gumz, *Über den Zusammenhang zwischen der Verbrennungswärme, dem Heizwert und den flüchtigen Bestandteilen der Steinkohle*. Vf. hat für eine ursprünglich von DE JONGE aufgestellte Formel (vgl. Original) für die Berechnung der Verbrennungswärme (oberer Heizwert) der Reinkohle Q_r u. des (unteren) Heizwertes H_r aus dem Geh. der Reinkohle an flüchtigen Bestandteilen v durch Erweiterung des Vers.-Materials genauere Konstanten berechnet u. kommt so zu den Gleichungen:

$$Q_r = 8150 + 6543 v - 17\,308 v^2$$

$$\text{und } H_r = 8150 + 4489 v - 13\,864 v^2$$

Diese Formeln dürfen aber nur für Brennstoffe angewandt werden, die zu ihrer Ableitung gedient haben, d. h. Steinkohlen mit 5—45% flüchtiger Bestandteile, nicht aber für andere natürliche oder künstlich erzeugte (Koks) oder gemischte Brennstoffe. Für Reinkoks fand ROTH ohne Rücksicht auf flüchtige Bestandteile $Q_r = 7966$ kcal/kg; entsprechend dem Mittel aus 10 Analysen leitet Vf. daraus ab; $Q_r = 7970$ kcal/kg, $H_r = 7934$ kcal/kg. Danach kann man den Koksheizwert aus der Best. von W. u. Asche errechnen. Z. B. für 5% W. u. 9% Asche wäre er $7934 \cdot 0,91 - 600 \cdot 0,05 = 7190$ kcal/kg. (Feuerungstechnik 19. 1—3. 15/1. 1931.) BÖRNSTEIN.

John C. Pew und James R. Withrow, *Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf Steinkohlen*. Bei der Behandlung einer amerikan. Kohle mit verschiedenen organ. Fl. (u. 10%ig. NaOH-Lsg.) als Extraktionsmittel richteten Vff. besondere Aufmerksamkeit auf die Verwendung der Ester des Äthylenglykols. Monoalkylester des Äthylens u. des Diäthylenglykols lösten 10—12% der Kohle, wenig voneinander abweichend gemäß den Kpp. der Fl. Freie OH-Gruppen scheinen die Lösungsfähigkeit zu erhöhen,

obgleich $C_2H_4(OH)_2$ nicht lösend wirkt. Aber Alkylierung solcher Gruppen verringert die Einw., Acetylierung hebt sie auf. Durch Behandlung verschiedener Kohlen mit $C_2H_4(OH)(OCH_3)$ oder $C_2H_4(OH)(OC_2H_5)$ lassen sich Schlüsse auf die Verkokbarkeit ziehen. Der Rückstand einer Extraktion mit KOH in $C_2H_4(OH)(OC_2H_5)$ ist leicht oxydabel bis zur Selbstentzündung. Die mit $KOH-C_2H_4(OH)(OC_2H_5)$ erhaltene Extraktmenge ist groß, der mit Pyridin erzielbaren vergleichbar. (Fuel 10. 44—47. Jan. 1931. Ohio State University, Chemical Engineering Department.) BÖRNSTEIN.

B. N. Dolgow, *Methanol*. Übersicht über die Literatur der Methanolsynthese. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 457—72. 1931.) SCHÖNFELD.

W. A. Plotnikow, K. N. Iwanow und D. A. Pospechow, *Über einige kombinierte Katalysatoren für die Synthese von Methanol*. (Vgl. C. 1931. I. 2142; II. 356.) Die Verss. mit dem aus Cu, ZnO u. Cr_2O_3 bestehenden Katalysator wurden fortgesetzt; auch die Wrkg. der einzelnen Komponenten dieses Katalysators u. die Frage der Aktivierung des Katalysators durch weitere Zusätze wurden untersucht. Reines Cu ist nur ein sehr schwacher Katalysator der Methanolsynthese aus $CO + H_2$ unter Druck. Viel wirksamer ist Cr_2O_3 , das die Umsetzung bei 265° ermöglicht; u. zwar katalysiert Cr_2O_3 hauptsächlich die Rk. $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$. Zusatz von ZnO zum Cu erhöht etwas dessen Aktivität. Zusatz von Cr_2O_3 zum Cu erhöht dessen Aktivität um den gleichen Betrag, erniedrigt aber die Rk.-Temp. auf 265—285° u. erhöht den Geh. der Rk.-Prodd. an CH_3OH . Zusatz von ZnO + Cr_2O_3 zum Cu verdoppelt die Aktivität u. die Umwandlung des CO in CH_3OH , verglichen mit einem Cu-Katalysator, dem der gleiche Betrag ZnO oder Cr_2O_3 zugesetzt worden ist, jedoch ist die Wrkg. der Aktivoren ZnO + Cr_2O_3 nicht gleich der Summe der Einzelkomponenten. Verss., die Aktivität des Cu-ZnO- Cr_2O_3 -Katalysators durch Zusatz von Na_2CO_3 , Ag oder MgO zu erhöhen, verliefen negativ. Der mit Soda versetzte Katalysator zeigte zwar die gleiche Aktivität, wie Cu + ZnO + Cr_2O_3 , aber die Umwandlung von CO in CH_3OH sank auf $\frac{1}{3}$; bei Zusatz von Ag oder MgO sank die CH_3OH -Bldg. auf die Hälfte. Die Katalysatoren Cu, MgO, Cr_2O_3 u. Cd, ZnO, Cr_2O_3 zeigen ähnliche Eigg. wie Cu, ZnO, Cr_2O_3 . Der Katalysator Ag, ZnO, Cr_2O_3 ist für die Methanolsynthese kaum geeignet. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 472—78. 1931.) SCHÖNFELD.

Santiago Lorca Pell Ross, *Steinkohlenöl*. Vf. bespricht die Möglichkeiten der Verwendung von Teerölen für Schiffsmotoren u. ihre Gewinnung durch Tieftemperaturdest. u. Hydrierung. (Bolet. minero Soc. Nacional Minería 43. 47—48. Januar 1931.) R. K. MÜLLER.

Claude C. Carpenter, *Makroskopische Untersuchung von Kohlenlieferungen*. Die in Steinkohlen vorkommenden organ. u. anorgan. Einzelbestandteile sind nach Aussehen u. Verh. bei der Leuchtgasfabrikation durch Wort u. Bild geschildert u. Schemata für die darauf sich gründende Beurteilung der an ein Gaswerk gelangenden Kohlenlieferungen beigelegt. (Gas World 94. 79—83. 24/1. 1931.) BÖRNSTEIN.

F. Muhlerl, *Die neueren Verfahren für die Schwefelreinigung des Gases und ihre chemischen Grundlagen*. Kurze Beschreibung der Verf. von LESSING-GIBBONS, RAFFLOER, WENTZEL, THYSEN-BORCHARDT-LENZE, ROSTIN u. des A-Kohleprozesses zur trockenen Reinigung des Gases von H_2S , der Naßverff. von KOPPERS (Seaboard), der GES. F. KOHLENTHEKNIK, von PETIT, BURKHEISER, des Polythionatverf. von FELD u. der I. G. FARBENINDUSTRIE sowie des CAS-Verf. von KOPPERS, des katalyt. Verf. von BÄHR u. des Elektro-Ammonprozesses von TERN. Beseitigung des Schwefelkohlenstoffes. (Wasser u. Gas 21. 793—800. 15/5. 1931. Göttingen.) SCHUSTER.

Fritz Schuster, *Die Beseitigung von Ammoniakwasser*. Vf. erörtert die Behandlung des Gaswassers auf kleineren Gaswerken auf Grund von 3 Vorschlägen: 1. Vernichtung durch Einspritzen in Feuerungen, durch Abführung in Gewässer nach vorheriger Reinigung mit $FeSO_4$ oder $Al_2(SO_4)_3$ oder durch Eintrocknen in zementierten Gruben bzw. Aufsagen in Torf, Sägemehl u. dgl. 2. Verwendung zur Düngung in geeigneter Art u. Verdünnung. 3. Gewinnung des flüchtigen NH_3 unter Verzicht auf das gebundene; Beschreibung der Arbeitsweise. (Gas- u. Wasserfach 74. 318—19. 4/4. 1931. Berlin.) WOLFFRAM.

M. A. Miniowitsch und J. F. Dishewski, *Abscheidung des Schwefelwasserstoffs aus dem Ammoniakwasser mittels Kupfersulfat und Wiedergewinnung des letzteren*. Prinzip der Methode: Man läßt auf das $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$ usw. enthaltende Ammoniak-

wasser CuSO_4 einwirken. Die zunächst entstehenden Cu-Hydrate u. bas. Cu-Salze gehen in komplexe Cu-Verbb. , wie z. B. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, über, unter gleichzeitiger Bldg. von CuS . Aus den Komplexsalzen wird das NH_3 mittels Luft bei 10—15 mm Hg-Druck abgetrieben. Der Cu-Nd. wird mit erschöpftem Nitriergemisch (nach Nitrieren von Bzl.), das nach Analyse 68,8—71,3% freie H_2SO_4 neben 0,43—0,49% HNO_3 u. 0,4—0,6% Nitrobenzol enthält, zu CuSO_4 regeneriert. Es lassen sich nach dem Verf. bis zu 90% H_2S -freies NH_3 abtreiben. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5. Techn. Teil. 193—203. 1930.)

SCHÖNFELD.

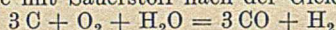
H. Clifford Armstrong, Vergleich zwischen den verschiedenen für die Beheizung von industriellen und metallurgischen Öfen verfügbaren Gasarten unter besonderer Berücksichtigung ihres Heizwertes und ihres Schwefelgehaltes. Die Brenneigg., (Flammtemp. Explosionsgrenzen, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme, sowie der Luftbedarf für die vollkommene Verbrennung) der einzelnen Heizgase (Gichtgas, Generatorgas, blaues Wassergas, Stadtgas, Koksofengas), sowie deren Bedeutung für die Technik werden erläutert. (Gesamtbericht. Zweite Weltkraftkonferenz. 2. Gaserzeugung u. Gasverwendung. 283—96. 1930.)

SANDER.

N. E. Rambush und Frank S. Townend, Die Erzeugung von Generatorgas vom Standpunkt der Verkokungsindustrien unter besonderer Berücksichtigung billiger Brennstoffe. (Gesamtbericht. Zweite Weltkraftkonferenz. 2. Gaserzeugung u. Gasverwendung. 165—75. 1930.)

SANDER.

Z. von Gálócsy, Vergasung mit Sauerstoff. Für die Erzeugung von hochwertigem Generatorgas ist die Vergasung der Kohle mit Sauerstoff als die beste Lsg. zu bezeichnen. Die kontinuierliche Wassergaserzeugung, auch aus Rohbraunkohle, ist nur auf diesem Wege zu erreichen, wobei zugleich der beste therm. Wirkungsgrad erzielt wird. Entwicklungsgeschichtlicher Überblick unter Hinweis auf das D. R. P. von LINDE (1898) u. die wissenschaftlichen Unterr. von W. HEMPEL (1899), die Kleinvers. von VAN-DEVEER u. PARR (C. 1926. I. 1336), deren Ergebnisse krit. behandelt werden, die betriebsmäßigen Vers. von DRAWE (C. 1927. II. 2483), sowie die theoret. Betrachtungen u. Berechnungen von T. CERASOLI (C. 1927. II. 354) u. J. GWOSDZ (C. 1929. I. 464), die ebenfalls einer Kritik unterzogen werden. Auf Grund dieser Daten ergibt sich die Möglichkeit, Kohle mit Sauerstoff nach der Gleichung:



zu vergasen; es kann somit ein Drittel des für die CO-Bldg. erforderlichen Sauerstoffs in Form von überhitztem Wasserdampf zugeführt werden, wodurch eine entsprechende Menge des teureren Sauerstoffs erspart wird. Wegen der hohen Temp., die dabei auftreten, wird man vorteilhaft Abstichgeneratoren verwenden, die bei sehr hohem Durchsatz auch starke Belastungsschwankungen ohne Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit vertragen. (Gesamtbericht. Zweite Weltkraftkonferenz. 2. Gaserzeugung u. Gasverwendung. 176—200. 1930.)

SANDER.

I. N. Beall, Die Anwendung von Zustandsgleichungen in den Erdgasindustrien. Anwendung der Gleichungen von BOYLE, CHARLES, VAN DER WAALS u. DIETERICI, der Verdampfungsregeln von TROUTON, NERNST, CLAUSIUS-CLAPEYRON u. HILDEBRAND auf die Paraffin-KW-stoffe bis C_6 u. Cyclohexan sowie deren krit. Daten, VAN DER WAALSsche Konstanten, Temp. der maximalen Kompression u. spezif. Wärmen. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 4. 143—52. April 1931.)

SCHUSTER.

M. Levi und C. Padovani, Untersuchungen und Versuche mit italienischen Naturgasen. Alle Gasquellen, welche merkliche Mengen höherer KW-stoffe als CH_4 enthalten, entspringen Bergen u. Hügeln. Sonst besteht kaum ein Unterschied in der Zus. von Berg- u. Talquellen. Einige Ausnahmen enthalten große Mengen von N_2 . Tabellen im Original. (Atti III^o Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Firenze e Toscana 1929. 688—717. 1930. Mailand.)

GRIMME.

R. T. Haslam und R. P. Russell, Die Hydrierung von Petroleum. Allgemeine Beschreibung der durch die Hydrierung in der Fl.-Phase mit Hilfe von Katalysatoren (I. G.-Standard-Oil-Verf.) gegebenen Möglichkeiten der Darst. höherwertiger Brennstoffe aus minderwertigeren. (Petroleum Times 25. 371—72. 14/3. 1931.)

LOEB.

Ralph H. Mc Kee und Antoni Szayna, Hydrierung von Petroleumölen. Vff. finden, daß die Anwendung von Katalysatoren die Ausbeute an Gasolin nicht steigert. Außerdem klopft ein Gasolin, daß durch Cracken u. gleichzeitige Druckhydrierung aus schweren Petroleumfraktionen dargestellt wurde, bei Verwendung als Motortreibstoff. Um gute Ausbeuten u. brauchbares Gasolin zu erhalten, muß als Ausgangs-

material ein Öl mit engen Siedegrenzen, geringem Geh. an Aromaten u. hohem Anteil an Paraffin-KW-stoffen verwandt werden. Bei Anwendung der Tieftemp.-Cracking von schlechten Schmierölen mit H₂ unter hohem Druck werden hochwertige Schmieröle erhalten. Literaturzusammenstellung. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 121—33. Febr. 1931.)

LOEB.

C. H. Alberding und **W. A. Keightley**, *Cracken von rumänischem Gasöl*. Beschreibung einer belg. Crackanlage. Aus 100 Gewichtsteilen rumän. Gasöls (0,860) wurden 72,5% Druckdestillat (0,780), 15% Koks u. 12,5% Gas u. Verlust, aus 100 Gewichtsteilen Heizöl (0,938), 55,1% Druckdest. (0,770), 30% Koks u. 14,9% Gas u. Verlust erhalten. Weitere Einzelheiten im Original. (Petroleum 27. 407—09. 27/5. 1931.)

NAPHTALI.

R. A. Wischin, *Raffination von Crackbenzin durch physikalische Methoden*. Vf. gibt die Resultate von 10 Verss. mit einem Braunkohlenteerbenzin wieder, dessen Harzgeh. von 70 mg/100 cem bis zur völligen Harzfreiheit heruntergedrückt werden konnte, was in folgender Weise gelang: Dest. bis 210° durch 30 cm hohen mit Bauxit gefüllten Aufsatz unter Einw. eines hochfrequenten Stromes, NaOH, W., verd. H₂SO₄ (1:2 W.), W. u. Fraktionieren mit 4-Kugel-Aufsatz. Weitere techn. Einzelheiten im Original. (Petroleum 27. 410—13. 27/5. 1931.)

NAPHTALI.

Norman K. Rector, *Betriebsprobleme bei der Rektifikation von Naturgasolin*. Die Prinzipien der Fraktionierung des KW-stoffgemisches, insbesondere die möglichst vollständige Absonderung des Propan's zur Herst. des Gasolins werden an Hand einer modernen Anlage diskutiert. (Oil Gas Journ. 29. No. 47. 34. 129. 9/4. 1931.)

NAPHTALI.

C. D. Gard, *Rückgewinnung des Waschöls als Beihilfe für den Gewinn der Fabrik*. Die verbrauchten u. bisher nicht weiter benutzten Waschöle für die Gasolinsgewinnung aus Naturgas werden mit überhitztem W.-Dampf behandelt. In der Praxis wird kontinuierlich eine kleine Menge des im Betrieb befindlichen Öles mit Dampf gereinigt, um dann der Hauptmenge wieder zugesetzt zu werden. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 9. Nr. 12. 74—75. Dez. 1930.)

LOEB.

E. Vellinger und **P. Marchand**, *Über die Lichtempfindlichkeit der Mineralöle*. Lsgg. von Mineralölen, die man dem Tageslicht oder der Bestrahlung durch eine Hg-Dampflampe aussetzt, färben sich mehr oder minder gelb, je nach der Art des Lösungsm. Bei Abwesenheit von Luft ist die Gelbfärbung proportional der Bestrahlungsdauer. Bei Ggw. von Luft findet geringere Gelbfärbung statt, aber es entsteht ein Nd. Reine KW-stoffe verhalten sich anders als die untersuchten Mineralöle. Der Unterschied des Verh. der Lsgg. in Ggw. oder Abwesenheit von O₂ wird so erklärt: In Abwesenheit von O₂ findet Polymerisation unter Bldg. stark gefärbter ll. Verb. statt; in Ggw. von O₂ findet Oxydation unter Bldg. unl. Oxydationsprod. statt. Die Gelbfärbung der bestrahlten Lsgg. wurde mit dem Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS gemessen. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 977—86. Nov./Dez. 1930.)

NAPHTALI.

E. Vellinger und **N. Orlovski**, *Über die Dispersion des Refraktionsindex von Mineralölen im sichtbaren Spektrum*. Refraktionsindex u. Dispersion der Öle ändern sich mit dem Raffinationsgrad. Die am stärksten raffinierten Öle haben die niedrigsten Indices. Bei den Kurven, die Index oder Dispersion abhängig von der D. der durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes erhaltenen Fraktionen zeigen, ergeben sich Unregelmäßigkeiten, die auf KW-stoffe zurückzuführen sind, deren Konst. von denen der Hauptmasse des Öles abweicht. — Versuchsergebnisse an Transformatorölen u. einem durch katalyt. Hydrierung erhaltenen Teeröl in Diagrammen u. Tabellen. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 959—76. Nov./Dez. 1930. Chem.-Physikal. Lab. d. Ecole Nationale supérieure du Pétrole.)

NAPHTALI.

M. Bestushew, *Über die chemische Zusammensetzung von Schmierölen*. (Erdöl u. Teer 7. 159—61. 191—93. 205—08. 5/4. 1931.)

TYPKE.

T. Salomon, *Die Rückgewinnung der Schmieröle*. Vortrag. Ursachen des Unbrauchbarwerdens der Schmieröle; ihre Regeneration. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 831—43. Sept.-Okt. 1930.)

LOEB.

Fritz Frank, *Technische und wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Brennstoffe*. (Wärme 54. 438—41. 6/6. 1931. Berlin.)

SCHILDWÄCHTER.

J. Bennett Hill, *Anforderung an hochwertiges Benzin*. Die Ansprüche, die an gutes Benzin gestellt werden, haben sich seit der Entw. des Benzinmotors stark verändert. Wichtig sind alle Eigg., die die volle Ausnutzung ohne schädliche Nebenwrkkg. bewirken u. die Veränderung der Qualität durch Transport u. Lagerung erkennen lassen. Dahin gehören leichtes Starten — auch bei k. Motor —, n., störungsfreies

Arbeiten auch bei kältesten Temp., einheitliche Gemischbildg., Verbrennung bei hohem Kolbendruck mit geringster Neigung zur Detonation. In zweiter Linie sind Geruch, Korrosion — auch der Auspuffgase —, Schmierölverdünnung mit Ventilverpichung von großer Wichtigkeit. Verarbeitung, Transport u. Lagerung erfordern geringste Verdunstungsverluste, gleichbleibende Qualität (keine „gum“-Bildg.) u. Abwesenheit physiolog. schädlicher Substanzen. All diese Eigg. lassen sich im Laboratorium durch geeignete Prüfungen feststellen. Als unwesentlich wird spezif. Gewicht u. Farbe angesehen. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 28. Part II. 659—673. 1928). CONRAD.

Wilfrid Francis und Richard Vernon Wheeler, *Studien über die Zusammensetzung der Kohle. Methoden für rationelle Kohleanalyse*. Vf. entwickelt ein Verf. zur rationellen Analyse von Steinkohlen, insbesondere der schwer oxydierbaren engl. Duraine. Zweck der Methode ist vornehmlich, den Geh. an Huminen zu ermitteln. Erreicht wird dies durch Oxydation mit HNO₃ bestimmter Konz., wodurch letztere in alkalil. Prodd. umgewandelt werden. Zuvor wird durch Extraktion mit Pyridin der Geh. an KW-stoffen u. Harzen ermittelt.* Das Oxydationsprod. wird mit verd. KOH aufgekocht u. der unl. Rückstand als „resistant residue“ (organ. Pflanzenmaterial) gewogen, der Geh. an Huminen ergibt sich aus der Differenz. — Zur Best. der Reaktionsfähigkeit der Humine wird die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen unter Druck ausgeführt, als rechner. Maß verwendet Vf. den Ausdruck $[(0,5 - A) (R - A_1) / (0,5 - A) (P - A_1)] \times 100$. Hierin bedeuten: P den „resistant residue“ + unl. Asche, R den Rückstand der Druckoxydation: Asche der Kohleprobe (0,5 g) u. A₁ Aschengeh. des Rückstandes. (Journ. chem. Soc., London 1931. 586—93. März. Sheffield, Univ., Dep. Fuel. Techn.) v. WINTERFELD.

D. J. W. Kreulen, *Methode zur Bestimmung des Backungsvermögens von Steinkohlen in Verbindung mit der in Holland gebräuchlichen Bestimmung des Flüchtigen*. (Chem. Weekbl. 28. 318—19. 23/5. 1931. Rotterdam, Lab. „Glückauf“.) GROSZFELD.

F. Garelli und B. Saladini, *Die Bestimmung des Schwefels in flüssigen Brennstoffen*. I. (Annali Chim. appl. 21. 136—40. März 1931. Turin, Ingenieurschule. — C. 1931. I. 3420.) R. K. MÜLLER.

E. W. Zublin, *Praktische Wertbestimmung von Raffinationserden*. Die Bleicherden oder Tone wirken neutralisierend u. entfärbend. Vf. gibt eine krit. Schilderung der bisherigen Verff. u. beschreibt dann die im Laboratorium der Texas Pacific Coal and Oil Co. eingeführte Methode, die innerhalb 24 Stdn. ausgeführt werden kann u. auf dem Vergleich der Entfärbungskraft von mit ca. 20% ig. H₂SO₄ 8 Stdn. lang im kochenden Wasserbad unter Rührung behandelten Tonen mit besonders präparierten Standardproben beruht. Als Colorimeter dient der App. von TAG-ROBINSON. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 49. 56. 92. 23/4. 1931. Texas Pacific Coal and Oil Co.) NAPHTALI.

L. Boisselet, *Beitrag zur Kritik der gebräuchlichen Analysenmethoden der Schmieröle*. Vf. findet bei experimenteller Nachprüfung der üblichen Analysenmethoden, daß eine Reihe von ihnen keinen Aufschluß über die wahren Eigg. der Schmieröle geben können. Einige, wie z. B. die Best. der Verteerungszahl mit H₂SO₄, können sogar von einem techn. durchaus als brauchbar erwiesenen Öl ein ganz falsches Resultat geben. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 851—64. Sept.-Okt. 1931.) LOEB.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Verfahren zum Vergasen feinkörniger oder staubförmiger Brennstoffe*, bei dem die Vergasungsmittel dem Gaserzeuger pulsierend zugeführt werden, dad. gek., daß der Druck, unter dem die Vergasungsmittel eingeführt werden, während der Periode höheren Druckes so groß gewählt wird, daß der obere Teil der ruhenden Brennstoffschicht aufgelockert wird u. in der Periode geringeren Druckes so weit verringert wird, daß ein Absitzen des aufgelockerten Brennstoffes eintritt, unter entsprechender Bemessung der Zeitdauer beider Perioden. — Gegenüber dem Verf., das mit ruhender Brennstoffschicht arbeitet, soll infolge Auflockerung der dichtesten Brennstofflage ein wesentlich größerer Durchsatz erzielt werden, während andererseits kein unvergaster Brennstoff mit fortgeführt werden kann, wie es bei Verff. mit schwingender Brennstoffsäule möglich ist. (D. R. P. 524 971 Kl. 24e vom 9/10. 1927, ausg. 16/5. 1931.) DERSIN.

La Carbonisation Soc. Générale d'Exploitation des Carbones, Paris, *Verfahren zur Verkokung von Holz oder Steinkohlen*, dad. gek., daß die von einem Verbrennungssofen erzeugten Verbrennungsgase, die durch intermittierende Einführung von Luft u. Wasserdampf unter dem Rost des Ofens entstanden sind, von dem in ihnen

noch enthaltenen O₂ durch eine Behandlung mit Holzkohle oder einem anderen mit Sauerstoff sich verbindenden Mittel befreit u. in direkte Berührung mit der zu verkokenden Masse gebracht werden. — Die Vorr. besteht aus einer Feuerung, einem im Gasabzug befindlichen mit Holzkohle gefüllten Behälter, durch den die Verbrennungsgase streichen, u. einem Kessel zur Erzeugung des überhitzten Dampfes, wobei die Feuerung mit einer oder mehreren die zu verkokenden MM. enthaltenden Retorten verbunden wird. (D. R. P. 524 555 Kl. 10 a vom 28/6. 1928, ausg. 8/5. 1931. F. Prior. vom 30/6. 1927.) DERSIN.

Kohlenveredlung Akt.-Ges., Berlin, *Drehtrommelschmelofen*, dessen Trommelraum durch Formsteine in von einem Trommelende bis zum anderen reichende, an den Enden offene Kanäle aufgelöst ist, dad. gek., daß eine Anzahl von Kanälen als Schwelräume u. die übrigen Kanäle zwischen diesen als Heizkanäle dienen. — An jedem Ende der Trommel ist eine Vorkammer vorgesehen, in die die Heizkanäle münden, dagegen werden die Rohransatzstücke der Schwelkanäle durch die Vorkammern hindurchgeführt. An dem tiefer liegenden Ende der Trommel ist eine weitere Vorkammer angebaut, in der die Trennung zwischen festen u. gasförmigen Endprod. der Schwelung erfolgt. (D. R. P. 508 952 Kl. 10a vom 15/10. 1927, ausg. 2/10. 1930.) DERSIN.

Kohlenveredlung Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Schwelen in Drehtrommelöfen*, deren Trommelraum durch Formsteine in zwei Gruppen von einem bis zum anderen Trommelende reichender, an den Enden offener Kanäle aufgelöst ist, nach D. R. P. 508 952, dad. gek., daß durch die eine Gruppe der Kanäle nur Heizgas u. durch die andere Gruppe gleichzeitig sowohl Schwelgut als auch Spülgas geleitet werden. — Es soll somit neben der mittelbaren Beheizung eine unmittelbare Beheizung des Schwelgutes durch die Spülgase erfolgen. (D. R. P. 524 711 Kl. 10a vom 9/2. 1928, ausg. 12/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 508 952; (vgl. vorst. Ref.)) DERSIN.

W. L. Gurwitsch, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Seifen aus den alkalischen Raffinationsabfällen der Mineralöle*. Die Abfälle werden unter Zusatz von Salzen, insbesondere Kochsalz dest. u. der Rückstand durch Waschen u. Aussalzen gereinigt. (Russ. P. 13 024 vom 27/3. 1926, ausg. 31/3. 1930.) RICHTER.

XXIV. Photographie.

P. Feldmann, *Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids*. (Vgl. C. 1928. II. 2088.) Es wird die Zers. von bindemittelfreien AgCl-Ndd. unter der Einw. von Licht $\lambda = 365 \mu$ untersucht. Die Anordnung ist derart, daß das gesamte eingestrahelte Licht absorbiert wird. Der Umsatz wird durch potentiometr. Best. der entstandenen Cl-Ionen ermittelt. Als Fehlergrenze für den Mittelwert der bestimmten Quantenausbeute wird $\pm 5\%$ angegeben. Unter Nitritlg. als Chlor-acceptor erreicht die Quantenausbeute Werte, welche innerhalb der Vers.-Fehler gleich Eins sind u. bei längerer Belichtung abfallen. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit denen von EGGERT u. NODDACK (vgl. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1921. 631), in Widerspruch zu denen von WEIGERT u. SCHÖLLER (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1921. 641). Bzgl. einiger in den ersten Stadien der Belichtung in den Meßergebnissen beobachteter Unregelmäßigkeiten vgl. nachst. Ref. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 12. 449—66. Juni 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.) LESZYNSKI.

P. Feldmann und **A. Stern**, *Zur Photolyse des Silberchlorids*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Quantenausbeuten bei Belichtung von AgCl unter Nitritlg. mit Licht $\lambda = 365 \mu$ sind bis zu den kleinsten meßbaren Zerss. (10^{17} eingestrahelte Quanten) gleich Eins. Nach der potentiometr. Methode sofort nach Abbrechen einer kurzdauernden Belichtung erhaltene zu kleine Werte sind darauf zurückzuführen, daß die Einstellung des Potentials nicht momentan verläuft. Durch die im sichtbaren Gebiet liegende Absorption, welche durch Silberkeime bedingt ist, die durch Vorbelichtung der AgCl-Ndd. mit Licht $\lambda = 365 \mu$ entstanden sind, wird keine die Vers.-Fehler übersteigende Cl-Bldg. verursacht — entsprechend der Auffassung von EGGERT u. NODDACK. Bei Belichtung unter W. ist infolge Rückbldg. die Quantenausbeute nur etwa 0,5. Entsprechend den Befunden von MUTTER an AgBr (C. 1929. I. 1083) läßt sich ein Auftreten von HOCl nicht nachweisen. Ohne die Ggw. von Nitrit wird bei höheren Intensitäten ein anomaler Potentialverlauf beobachtet, der unter Umständen durch eine Löslichkeitserhöhung des AgCl im Licht gedeutet werden kann. (Ztschr. physikal.

Chem. Abt. B. 12. 467—77. Juni 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.) LESZYNSKI.

H. Arens, *Über die Natur des latenten Bildes für physikalische Entwicklung*. I. Es gelang dem Vf., bei physikal. Entw. das latente Bild bis in die n. Schwärzungskurve hinein analyt. zu verfolgen. Durch Kornzählungen wurde die mittlere M. der Belichtungskeime, bzw. deren obere Grenze festgestellt. Da Vf. vor der Entw. fixiert, kann diejenige Ag-Menge einwandfrei festgestellt werden, welche kurz vor der Entw. in der Schicht vorhanden ist. Es ist hierbei ganz unwesentlich, ob sich vor dem Fixieren Ursilber oder irgendwelche Silberoxydgelatinekomplexe in der Emulsion befinden oder ob etwa durch den Fixierprozeß u. Waschprozeß freies latentes Silber aufgel. wird oder nicht. Es wird lediglich untersucht, in welcher Weise das gesamte analyt. gefundene Ag entwickelbar ist. — Aus den Ergebnissen hat sich die Silberkeimtheorie, die Entstehung u. Auswrkg. des latenten Bildes bei physikal. Entw. folgendermaßen zu deuten:

Nach dem Fixieren ist in der unbelichteten Schicht eine relativ kleine Anzahl von „Ursilberkeimen“ vorhanden. Nach WEIGERTS Ursilbertheorie müßte man sie relativ groß (größenordnungsmäßig $0,1 \cdot 10^{-15} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$), nach der „Schleppsilbertheorie“ (vgl. ARENS u. EGGERT, C. 1930. II. 2604) aber vergleichbar mit der Anzahl der Photosilberkeime (größenordnungsmäßig $< 0,01 \cdot 10^{-15} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$) annehmen. Diese Teilchen entwickeln unabhängig von ihrer Größe in gewisser Zeit einen Schleier. Durch die Belichtung erhöht sich die Gesamtzahl der Keime, indem zu den Schleierkeimen Photokeime kommen. Dabei richtet sich die Entwickelbarkeit nur nach der Anzahl der Keime, nicht aber nach deren Größe. Sobald die Zahl der Photokeime mit der Ursilberkeimzahl vergleichbar wird, ist die prakt. Schwelle erreicht. Unter weiterer Vergrößerung der Keimzahl bildet sich die Schwärzungskurve aus. In diesem Gebiete nimmt nicht nur die Zahl der Keime, sondern auch deren Größe zu. Dabei bewirkt nur das Anwachsen der Keimzahl eine Entw.-Vergrößerung. Die Koagulationstheorie der Solarisation hätte außerdem anzunehmen, daß die Zunahme der Keimsilbermasse beim Eintritt der Umkehr nicht mehr auf Kosten der Zahl der Keime, sondern auf Kosten deren M. erfolgt u. daß sogar die Keimzahl unter Zusammenwachsen einiger Keime abnimmt. Nimmt die Zahl der Keime nicht ab, so fehlt die Solarisation. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 49—64. Mai 1931. Dessau, Wiss. Zentrallab. d. Phot. Abt. d. I. G. Farbenind. [Agfa.] LESZ.

Werner Leszynski, *Der Nutzeffekt der photographischen Schicht*. Bemerkungen zu der Arbeit von HILSCH u. POHL (C. 1931. I. 3428). Es ist nicht ohne weiteres möglich, die Empfindlichkeit von Emulsionen dadurch zu erhöhen, daß der Ort der Absorption des Lichtes im einzelnen Korn vorwiegend auf die Kornoberfläche verlegt wird, da nach den Unters. des Vf. an sensibilisierten Schichten (vgl. C. 1927. I. 678) der Ort der Keimbildg. nicht mit dem Ort der Lichtabsorption zusammenfällt. (Photogr. Industrie 29. 474. 6/5. 1931.) LESZYNSKI.

H. I. Gramatzki, *Nutzeffekt der photographischen Schicht (Zum Aufsatz von W. Leszynski.) Ergebnisse einer Betrachtung auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung*. (Vgl. vorst. Ref.) Wahrscheinlichkeitsrechnungen zur Best. der Keimverteilung innerhalb eines Komplexes von AgBr-Moll. (Photogr. Industrie 29. 551—52. 27/5. 1931.) LESZYNSKI.

T. Thorne Baker, *Das Spicer-Dufay-Verfahren der Kinematographie in natürlichen Farben*. Kurze Beschreibung der Herst. der nach dem Autochromprinzip arbeitenden Filme u. des Kopierverf. (Nature 127. 821—22. 30/5. 1931.) LESZYNSKI.

Sedlaczek, *Das Kopieren von Tonfilmen*. (Photogr. Industrie 29. 567—69. 27/5. 1931.) LESZYNSKI.

W. E. Forsythe und M. A. Easley, *Die General Electric-Photo-Blitzlampe*. Die neue Lampe enthält etwa 50 mg Al-Folie mit einer Oberfläche von ungefähr 360 qcm. Zündung mit 1,5 V oder 115 V. Der Blitz leuchtet auf etwa $\frac{2}{100}$ Sek. nach dem Einschalten, das Intensitätsmaximum ist $\frac{16}{1000}$ Sek. nach Beginn des Blitzes erreicht; Gesamtdauer $\sim \frac{6}{100}$ Sek. Maximaler Lichtfluß über 1 000 000 Lumen. (Physical Rev. [2] 37. 466. 15/2. 1931. Cleveland, Nela Park Lab.) SKALIKS.

L. Lobel und M. Dubois, *Empfindlichkeitsmessungen von Emulsionen. Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate*. (Rev. Française Photographie 12 107—10. 139—42. 1/5. 1931. — C. 1931. I. 2571.) FRIESER.