

Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 16.

21. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. D. Billinger und W. W. Williams, *Quantitative Versuche in der Elementarchemie. Molekulargewichtsbestimmung des Sauerstoffs*. Vff. benutzen zur Mol.-Gew.-Best. des O_2 nicht $KClO_3$, sondern Na_2O_2 . Das Verf. eignet sich besonders für Unterrichtszwecke. (Journ. chem. Education **8**. 1862—64. Sept. 1931. Bethlehem, Pennsylvania, Lehigh Univ.) ASCHERMANN.

Heinrich Rheinboldt, *Die Demonstration verdichteter Gase*. Beschreibung eines Gasverdichtungsgefäßes für Unterrichtszwecke. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. **44**. 218—20. Sept./Okt. 1931. Bonn.) KLEVER.

Otto Gall, *Ein Ersatz für den Kippischen Apparat*. Beschreibung eines einfachen H_2 -Entw.-App. für Schülerübungen. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. **44**. 220—21. Sept./Okt. 1931. Berlin.) KLEVER.

Hattie D. F. Haub, *Ein neuer Vorlesungsversuch über Ölhärtung*. (Journ. chem. Education **8**. 1856—57. Sept. 1931. Oakland, Kalifornien, ROOSEVELT Hochsch.) ASCH.

H. G. Grimm, *Bemerkung zu der Arbeit von F. M. Schenjakin: Zur Frage der natürlichen Klassifikation chemischer Verbindungen*. Vf. weist darauf hin, daß ein wesentlicher Teil der genannten Arbeit (vgl. C. 1931. I. 2573) bereits vom Vf. mitgeteilt wurde (vgl. C. 1929. II. 1501). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **154**. 478. Mai 1931. Ludwigshafen a. Rh., I. G., Werk Oppau.) LORENZ.

Charles Kasper, *Die Ionennatur der Wasserstoffbindung*. PAULING (C. 1931. II. 185) stellt hauptsächlich aus chem. Gründen fest, daß die Wasserstoffbindung ionogen ist. Vf. zeigt, daß diese Auffassung mit den Ergebnissen des RAMAN-Effektes in Einklang ist. Wenn H^+ durch eine chem. Bindung an H_2O im Hydroxoniumion gebunden wäre, dann müßten die RAMAN-Aufnahmen aller Säuren in wss. Lsg. eine gemeinsame Linie aufweisen, was nicht der Fall ist. Ähnliches ist beim NH_4^+ -Ion zu beobachten; nicht nur das 4. H^+ ist ionogen gebunden, sondern dieses bewirkt, daß auch die anderen N-H-Bindungen ionogen werden, da NH_4^+ kein Ramanspektrum aufweist. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2424—25. Juni 1931. Washington, D. C., U. S. Bur. of Stand.) LORENZ.

P. H. E. Tattje und W. J. van Weerden, *Über das „Komplexsymbol“ von E. von Fedorow*. Vff. geben für den Körper Natriumsilicowolframatekosisilydrat in dem von v. FEDOROW angegebenen Komplexsymbol sämtliche vorkommenden Größen an. Zeichnungen sind beigefügt. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. **13**. 233—38. 1931. Groningen, Mineralog.-geolog. Inst.) ASCHERMANN.

Eduard Hertel und Kurt Schneider, *Über Komplexisomerie. Theorie der Krystallisation von komplexisomeren Modifikationen. Krystallstruktur eines Paares komplexisomerer Modifikationen*. Es wird eine Theorie für die Krystallisation von Komplexisomeren aus Lsgg. gegeben. Danach bilden Moleküle, die Restaffinitätskräfte aufeinander ausüben, in fl. Phase Assoziationen, die nur dann zur Entstehung von echten Molekülverb. führen können, wenn sie so weit gehen, daß sich Krystallkeime bilden. Ist die Möglichkeit zur Bldg. zweier verschiedener Arten keimbildungsfähiger Assoziationen vorhanden, so können unter günstigen Bedingungen komplexisomere Molekülverb. erhalten werden. Ein Beispiel hierfür bietet das System 2,6-Dinitrophenol-4-brom-1-naphthylamin, das in einer gelben u. einer roten Modifikation vorkommt. Beide Modifikationen bilden nach der röntgenograph. Strukturanalyse völlig verschiedene Krystallgitter. Bei der Umwandlung eines Einkrystalles der metastabilen Form in die stabile entsteht eine polykrystallin aggregierte Pseudomorphose der stabilen Form. — Die Strukturunters. von 4-Brom-1-naphthylamin u. 1-Brom-2-naphthylamin hat ergeben, daß beide Gitter eine auffallende Ähnlichkeit in den Elementarkörperdimensionen zeigen. In beiden Gittern sind die Moleküle senkrecht zu den Ringebenen aufgestapelt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **13**. 387—99. Aug. 1931. Bonn, Physik.-chem. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) HÜNIGER.

Ernest S. Hedges, *Periodische physikochemische Phänomene*. Übersicht, besonders über Arbeiten des Vf., mit Literaturangaben. *Period. chem. Rkk.*, period. Phänomene der Elektrolyse; period. Strukturen. (*Nature* **128**. 398—401. 5/9. 1931.)

SKALIKS.

L. Grenet, *Einige Bemerkungen über Gleichgewichtsschaubilder*. Nach einer kurzen Besprechung der Erscheinung der Rückläufigkeit von Gleichgewichtskurven werden verschiedene Gleichgewichtsverhältnisse besprochen, so an Systemen, die nur aus einer einzelnen chem. Komponente bestehen, u. bei denen Druck u. Temp. variabel sind, ferner an Systemen mit 2 Komponenten, wobei auch das Vorhandensein allotroper Umwandlungen Berücksichtigung findet. (*Aciers spéciaux, Métaux, Alliages* **6**. 2—10. Jan. 1931.)

EDENS.

Nelson W. Taylor, *Zwischenatomare Kräfte in binären flüssigen Legierungen*. *Quantitative Bestimmung aus thermodynamischen Daten*. Die zwischenatomaren Kräfte der Komponenten der Legierungen Zn-Cd, Cd-Pb, Cd-Sn, Tl-Sn, Zn-Sn werden nach den Gleichungen von LANGMUIR (*Colloid Symposion Monograph* **3** [1925]. 48) berechnet, jedesmal von beiden Komponenten ausgehend. Die Werte stimmen innerhalb 3% überein, ausgenommen für das Paar Sn-Zn, das sich auch sonst anomal verhält. (*Journ. Amer. chem. Soc.* **53**. 2421—23. Juni 1931. Minneapolis, Minnesota, Univ. School of Chem.)

LORENZ.

E. N. Bunting, *Phasengleichgewichte im System $Cr_2O_3-Al_2O_3$* . Therm. Analyse von $Cr_2O_3-Al_2O_3$ -Gemischen, die aus den aus den Alaunsgg. mit NH_3 gefällten Hydroxyden hergestellt werden. Der F. von Al_2O_3 wird zu $2045 \pm 5^\circ$, der von Cr_2O_3 zu $2275 \pm 25^\circ$ bestimmt. Die therm. Analyse sowie Röntgenaufnahmen zeigen, daß in diesem System keine Verb. existieren, sondern daß im festen Zustand vollkommene Mischbarkeit besteht. (*Bureau Standards Journ. Res.* **6**. 947—49. Juni 1931. Washington.)

LORENZ.

A. E. Korveze, *Einige Untersuchungen über das System $CuCl-Cl_2$* . Die Best. der Dissoziationsdrucke von $CuCl_2$, bzw. der Drucke im Dreiphasensystem $[CuCl_2]_{fest}, (CuCl_2 + CuCl)_{fl.}, (Cl_2)$ (vgl. EPHRAIM, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **50** [1917]. 1069) werden wiederholt u. auf tiefere Temp. ausgedehnt. Der Quadrupelpunkt liegt bei 379° ; die unter 379° gemessenen Werte entsprechen dem System $[CuCl_2]_{fest}, [CuCl_2 + CuCl (Mischkristall)]_{fest}, (Cl_2)$. Die Messungen sind nicht so genau, daß der Kurvenverlauf bestimmt werden könnte; dieser wird nach der C. 1931. I. 3209 gegebenen Beziehung berechnet. Die Umwandlungswärme $2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2$ ergibt sich zu größer als 20 kcal, sie wurde von BERTHELOT zu 32,0 kcal u. von THOMSON zu 37,5 kcal bestimmt. Aus der Neigung der Kurven beim Quadrupelpunkt läßt sich aber zeigen (vgl. SCHREINEMAKERS, *Ztschr. physikal. Chem.* **82** [1913]. 50), daß die Wärmetönung unter 27 kcal liegen muß. (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas* [4] **50**. 505—12. 15/4. 1931. Delft, Techn. Hochschule, Chem. Lab.)

LORENZ.

J. K. Dixon, *Das Gleichgewicht zwischen Chlor, Stickoxyd und Nitrosylchlorid*. Vf. untersucht das Gleichgewicht in einer Quarzapparatur mit Spiralmanometer u. BODENSTEINSchen Glasventilen zwischen 170 u. 465° . Zwei Verss. werden mit einem Überschuß an NO, ein dritter mit einem Überschuß an Cl_2 durchgeführt. Allenfalls vorhandene Verunreinigungen stören so den Rk.-Verlauf weniger, als wenn äquivalente Mengen der Gase verwendet werden. Die Temp.-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird durch die Gleichung

$$\log_{10} K_p = -3860/T + 3,348 \log T - 0,002457 T - 1,8275$$

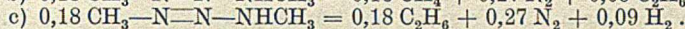
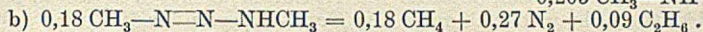
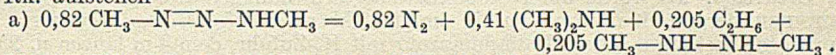
wiedergegeben. (K_p in Atmosphären). Die aus den Messungen berechneten thermodynam. Größen sind: $\Delta H_{298} = 18600 \pm 100$ cal, $\Delta F_{298}^0 = 8600 \pm 200$ cal, $\Delta S_{298}^0 = 33,6 \pm 1,0$ cal/grad. Die Resultate stimmen gut mit den Unterss. von TRAUTZ u. WACHENHEIM (C. 1916. II. 1109) überein. (*Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband* 679—86. 1931. Berlin, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

JUZA.

Louis D'Or, *Thermische Dissoziation des Pyrits*. (Vgl. C. 1930. II. 884. 1849.) Durch therm. Dissoziation des Pyrits entsteht ein System, welches aus einer komplexen Gasphase, in welcher verschiedene S-Moll. u. zwar S_2, S_4, S_6 u. S_8 enthalten sind, einer festen Phase, dem eigentlichen hemiedr. kub. Pyrit u. einer zweiten festen Phase, einer Lsg. von S in FeS von hexagonal-holoedr. Kristallform, besteht. Diese 3 Phasen befinden sich in einem monovarianten Gleichgewicht. Die Partialdrucke der verschiedenen Molekülarten können durch die Formel $p = T \cdot 10^{-A/T+B}$ berechnet werden. Der Partialdruck von S ist hierbei zu vernachlässigen. Die Werte für die Konstanten A u. B wurden erhalten bei der Unters. der Dissoziation im Spiralmanometer aus Quarz. Die Meßergebnisse wurden graph. aufgetragen im Diagramm Totaldruck-

Temp. Eine erste Meßreihe wurde an hexadiedr., eine zweite an triglyph. Pyrit aufgenommen. Die Ableitung der Gleichungen für die Partialdrucke basiert auf der Annahme, daß die einzigen Bestandteile des S-Dampfes S , S_2 , S_6 u. S_8 sind. Neuere Unterss. des Vf. zeigen indes, daß mindestens noch eine neue Molekülart des S vorhanden sein muß. Indes soll diese neue Molekülart in dem Gleichgewicht nur eine untergeordnete Rolle spielen, so daß die ermittelten Werte in erster Annäherung als richtig anzusprechen sind. Die Gleichung $P = \sum p$ gibt demnach unter Benutzung der Werte für S_2 , S_6 u. S_8 innerhalb der Versuchsfehler den gemessenen Totaldruck richtig wieder. Die Rk. $FeS + S\text{-Dampf} \rightleftharpoons FeS_2$ verläuft leicht in beiden Richtungen bei Temp. zwischen 500 u. 730°. Unterhalb von 500° vollzieht sich die Zurückbildg. von Pyrit nur sehr langsam. Der Rk.-Mechanismus ist nicht einfach; Betrachtungen über die Struktur des Pyrits zeigen, daß es wahrscheinlich ist, daß der S aus dem Pyrit direkt als S_2 entstehen kann u. daß demzufolge die beiden Möglichkeiten der Dissoziation $2 FeS_2 \rightarrow 2 FeS + S_2$, $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ vorhanden sind, wobei die erste bei steigender Temp. größer wird. (Journ. Chim. physique **28**, 377—408. 25/7. 1931.) ASCH.

H. C. Ramsperger und J. A. Leermakers, Die thermische Zersetzung von Dimethyltriazin. Eine homogene monomolekulare Reaktion. Wird Dimethyltriazin bei konstantem Vol. vollständig zers., dann steigt der Druck auf das 2,175-fache des Anfangsdruckes. Zusammen mit den Ergebnissen der Titration der bas. Bestandteile in den Rk.-Prodd. u. Kondensationsverss. läßt sich folgende stöchiometr. Gleichung der Rk. aufstellen



a) u. b) oder a) u. c) ergeben die Gesamtrk.; ob b) oder c) eintritt, läßt sich nicht entscheiden. — Die therm. Zers. von Dimethyltriazin wird manometr. zwischen 200 u. 230° bei Drucken von 0,019 cm bis 8,0 cm verfolgt. Die Rk. ist homogen u. bei hohen Drucken von erster Ordnung; bei Drucken unter 1 cm nimmt die Rk.-Geschwindigkeit ab u. beträgt bei dem niedrigsten untersuchten Druck nur $\frac{1}{3}$ des Wertes beim höchsten Druck. Die Aktivierungswärme ist 33800 cal./Mol. — Die beobachteten Werte können durch die Theorien I. u. II. von RICE u. RAMSPERGER (C. 1928. I. 2568) wiedergegeben werden. — Am Schluß folgt eine Zusammenstellung u. Diskussion der bisher bekannten monomolekularen Rkk. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2061—71. Juni 1931. Pasadena, Ca., Inst. of Techn. Gates Chem. Lab.) LORENZ.

N. I. Kobosew, Aktivierung von Molekülen als ein chemischer Prozeß. Es wird versucht, diejenigen Prozesse aufzuklären, die die Moll. in den akt. Zustand überführen u. die charakterisiert sind durch eine Erhöhung des Energieniveaus. Aus der Betrachtung der aus der Literatur bekannten monomolekularen u. bimolekularen Rkk. wird gefunden, daß bei allen Rkk. ein Stadium existiert, dessen Energie der Aktivierungswärme nahezu entspricht. In allen Fällen erscheint dieses Stadium als erstes u. gleichzeitig als das am stärksten endotherme Glied in der Kette des Gesamtgleichgewichts der nachfolgenden Rkk. Bei den monomolekularen Rkk. stellt das erste Glied gewöhnlich den einfachsten Elementarprozeß — die Lsg. einer Bindung — (ausgenommen bei der Zers. von N_2O_5) dar, so daß man bei Kenntnis der energet. Äquivalente aller Bindungen mit größter Wahrscheinlichkeit die Richtung der Rk. u. die Aktivierungswärme voraussagen kann. Bei den bimolekularen Rkk. ist das erste Glied durch mehrere, meistens durch 4 Elementarprozesse charakterisiert, so daß man nicht voraussagen kann, in welcher Richtung die Rk. verlaufen wird. Es ist nur möglich, die verschiedenen Variationsmöglichkeiten zu bestimmen. Wenn jedoch die Aktivierungswärme bekannt ist, läßt sich stets feststellen, in welche Glieder die Rk. zerfällt. Diese Vorstellungen werden weiter auf die katalyt. Prozesse übertragen, wobei der Katalysator die Richtung der Rk. angeben u. den Charakter des ersten Gliedes bestimmen kann, indem er Moll. an seine Oberfläche bindet. Bezüglich der ausführenden Diskussion dieser Vorstellungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**, 189—218. 1930. Moskau, Univ., Physikal.-Chem. Lab.) KLEVER.

Arthur F. Benton, Die Kinetik von Gasreaktionen bei konstantem Druck. Es werden Formeln für die Rk.-Geschwindigkeit bei konstantem Druck angegeben für die beiden Fälle, daß man unter Rk.-Geschwindigkeit die Molzahl- bzw. die Konz.-Änderung in der Zeiteinheit versteht. Für die homogene monomolekulare Rk. werden die Rk.-

Gleichungen in ruhendem u. strömendem System hergeleitet, bei den heterogenen Rkk. erster Ordnung werden sowohl die Rkk. der auftreffenden Moll. mit dem Katalysator, wie auch Rkk. in der adsorbierten Phase berücksichtigt, schließlich die bimolekularen Rkk. behandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2984—88. Aug. 1931. Virginia, Univ., Cobb Memorial Lab.)

FARKAS.

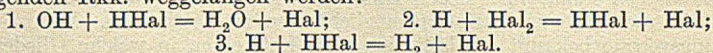
G. Kornfeld und **K. Hilferding**, *Energieaustausch in Gasgemischen*. Daß die krit. Partialdruckgrenze, unterhalb welcher eine monomolekulare Zers.-Rk. (z. B. Zers. von \dot{A}) infolge der starken Abnahme der aktivierenden Stöße in eine bimolekulare Rk. übergeht, durch Fremdgaszusatz (H_2 ausgenommen) nicht verändert wird, wurde von RICE dahin gedeutet, daß in Gasgemischen der Austausch der inneren Energie gehemmt ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Wärmeleitfähigkeit binärer Gasmischungen nach der Methode von SCHLEIERMACHER-EUCKEN gemessen u. die Resultate mit den theoret. berechneten verglichen. Bei den H_2 -haltigen Systemen zeigte sich deutlich ein Effekt in der erwarteten Richtung: bei Zusammenstoßen zwischen H_2 - CO_2 u. H_2 - O_2 wird nur die translator. Energie, bei solchen zwischen H_2 - C_2H_4 die Gesamtenergie von H_2 aber nur die translator. des C_2H_4 ausgetauscht. Die Vers. mit NH_3 - C_2H_4 u. NH_3 -Luft sprechen dafür, daß in diesen Systemen vollständiger Energieaustausch stattfindet. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 792—800. 1931. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

FARKAS.

W. Steiner und **F. W. Wicke**, *Die Kinetik der Vereinigung der Wasserstoffatome im Dreierstoß*. Es wurde die Rekombinationsgeschwindigkeit des nach WOOD-BONHOEFFER hergestellten atomaren H im Druckbereich 0,3—0,7 mm gemessen. Die Apparatur bestand aus dem Entladungsröhr mit H_2 -Zufuhr, dem 4 m langen u. 2,5 cm weiten Rekombinationsröhr u. der Pumpe. Die Konz.-Messung der H-Atome erfolgte spektroskop., indem durch Hochfrequenz mit Außenelektroden an verschiedenen Stellen des Rekombinationsrohres eine schwache Hilfsentladung erzeugt u. die Intensität der H_α -Linie auf den aufgenommenen Spektrogrammen photometriert wurde. Diese spektroskop. Methode wurde durch Best. der Abhängigkeit der Linienintensität von der mit dem WREDESchen Diffusionsspalt gemessenen H-Atomkonz. (0—80%) geeicht. Da die Rohrwand durch Beschmieren mit H_3PO_4 u. durch W.-Dampfzusatz in der gleichen Weise für die H-Rekombination vergiftet wurde, wurde angenommen, daß die Rekombination nur im Gasraum vor sich geht. Unter dieser u. anderen vereinfachenden Annahmen wurde aus der stationären H-Konz. längs des Rekombinationsrohres unter Zugrundelegung einer Rekombination im Dreierstoß die „Rekombinationskonstante“ berechnet, die nur dann konstant ist, wenn man annimmt, daß H_2 als dritter Partner beim Dreierstoß erheblich wirksamer ist als ein H-Atom. Die Druckunabhängigkeit der Rekombinationskonstante im untersuchten Bereich zeigt, daß bei Wandvergiftung tatsächlich eine homogene Rk. vorliegt. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Konstanten mit der berechneten zeigt, daß erstere 4-mal größer ist. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 817—30. 1931. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

FARKAS.

C. N. Hinshelwood und **W. L. Garstang**, *Über den Einfluß der Halogene auf die Knallgasvereinigung*. J_2 -Zusatz (als Isopropyljodid) beschleunigt die homogene Oxydation von CH_3OH u. Bzl. bei 450—550° u. 300—400 mm Druck. Andererseits hemmen J_2 , Br_2 stark, Cl_2 weniger die homogene Knallgasvereinigung u. dämpfen die Minderdruckexplosionen bei 510—550°. Deutung: Die Knallgasvereinigung ist eine Kettenrk., als Kettenglieder kommen H-Atome u. OH-Radikale in Frage, die durch die Halogene (Hal) bzw. die im Gleichgewicht vorhandenen Halogenwasserstoffe (HHal) nach folgenden Rkk. weggefangen werden:



Daß Chlor weniger wirksam ist als die anderen Halogene, kann 2 Ursachen haben: 1. Da bei den untersuchten Bedingungen nur das Chlor vorwiegend als HCl vorhanden ist, fällt die für die Hemmung vielleicht entscheidende Rk. 2 fort, oder 2. bei Cl_2 -Zusatz können sich nach dem Kettenschema der Chlorknallgasrk. immer neue H-Atome bilden, die die Explosion begünstigen. — Bei der Oxydation von Bzl. u. CH_3OH sind wahrscheinlich Peroxyde die Kettenglieder, mit denen J_2 nicht zu reagieren vermag. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 656—61. 1931. Oxford.)

FARKAS.

K. F. Bonhoeffer und **T. G. Pearson**, *Über die Existenzfähigkeit des freien Hydroxylradikals*. Es wurde der Mechanismus der elektr. Entladung durch W.-Dampf auf spektroskop. u. chem. Wege untersucht. Das Absorptionsspektrum von OH konnte

weder durch eine kurz auf den dissoziierenden Stromstoß folgende Belichtung, noch beim Durchleuchten der W.-Dampfentladung selbst mit einem intensiven C-Bogen erhalten werden, woraus sich eine Lebensdauer von $< 0,004$ Sek. u. ein OH-Partialdruck $< 0,03$ mm Hg ergibt. Die Intensität der bei der Entladung durch W.-Dampf im Emissionsspektrum auftretenden Balmerlinien des H hängt von der Stromstärke quadrat., die der OH-Banden linear ab. Demnach zerfällt das H_2O im Primärakt zu $OH' + H$ im Gegensatz zu H_2 . Die OH-Radikale verschwinden sehr schnell nach der Emission, u. bilden $H_2 + O_2$ neben sehr wenig H_2O_2 . Mit steigender Stromstärke nimmt die zers. W.-Menge zu, ihre Stromabhängigkeit jedoch ab, da bei hohen Konz. der Dissoziationsprodd. die H_2-O_2 -Vereinigung in der Entladung der W.-Zers. entgegenwirkt. Die H_2-O_2 -Vereinigung tritt bei niedrigen Drucken zurück, dies erklärt den hohen %-Satz der W.-Zers. (bei 0,5 mm 47,6%). Auf Grund energet. u. reaktionskinet. Überlegungen erfolgt die W.-Zers. in der elektr. Entladung nach folgendem Schema: $H_2O \rightarrow H + OH'$; $OH' \rightarrow OH$; $OH + OH \rightarrow H_2O + O$; $H + H \rightarrow H_2$, $O + O \rightarrow O_2$ (beide im Dreierstoß oder an der Wand). Infolge der kurzen Lebensdauer des OH erscheint seine Isolierung schwierig, die von anderer Seite dem OH zugeschriebenen Rkk. werden als Rkk. eines Gemisches aus O- u. H-Atomen gedeutet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 1—8. Sept. 1931. Frankfurt, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

FARKAS.

Robert N. Pease, *Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus Wasserstoff und Sauerstoff*. Bei der Vereinigung von $H_2 + O_2$ bei Atmosphärendruck u. 500—550° an Pyrexglas wird neben W. auch H_2O_2 nach $H_2 + O_2 = H_2O_2$ gebildet (C. 1931. I. 1713). Die Frage, ob die W.-Bldg. über H_2O_2 oder direkt aus den Elementen vor sich geht, kann nicht entschieden werden. Das Verhältnis $H_2O_2 : H_2O$ beträgt 0,12—0,27, dabei reagiert nur 0,028—0,20% des H_2 . (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3188—89. Aug. 1931. Princeton, N. J., Univ., Dep. of Chem.)

FARKAS.

Louis S. Kassel, *Die Möglichkeit bimolekularer Assoziationsreaktionen*. Die Kombination von Atomen zu zweiatomigen Moll. kann kein bimolekularer Vorgang sein; es besteht nun die Tendenz, diese Feststellung zu verallgemeinern u. die Möglichkeit einer bimolekularen Assoziation zu leugnen. Formal muß man die Möglichkeit der bimolekularen Assoziation zugestehen, da diese die Umkehrung der monomolekularen Zers. ist, die ja in wohl 15 Fällen nachgewiesen ist. Da aber die bekannten monomolekularen Rkk. nicht zu einem meßbaren Gleichgewicht führen, ist dieser Hinweis nicht zwingend. Die Polymerisation von Äthylen ist unter gewissen Bedingungen eine Rk. 2. Ordnung (vgl. PEASE, C. 1931. I. 2839). Vf. untersucht nun, ob eine solche Assoziation ein bimolekularer Vorgang sein kann. Der Grund für die Unmöglichkeit der bimolekularen Assoziation von Atomen liegt letzten Endes darin, daß ein bimolekulares Mol., sobald es die zum Zerfall nötige Energie besitzt, sofort zerfällt, daß keine Verzögerung zwischen Aktivierung u. Rk. liegt. Wie experimentell nachgewiesen, besteht für kompliziertere Moll. eine solche Verzögerung. Diese kann unabhängig von jeder Theorie der monomolekularen Rk. abgeschätzt werden, da sie im Mittel nicht sehr verschieden sein wird von der mittleren freien Lebensdauer bei den Drucken, bei denen die Rk. von dem Ablauf 1. Ordnung abzuweichen beginnt. Die Verzögerungen liegen zwischen 10^{-9} u. 10^{-7} sec. Ein kompliziertes Mol. kann innerhalb dieser Zeit durch einen Stoß stabilisiert werden; das stabilisierende Mol. hat zur Zeit der Bldg. des komplizierteren Mol. einen Abstand von etwa 0,01 cm; ein solcher Prozeß kann kaum als Dreierstoß angesehen werden. Die Einwände gegen diesen Prozeß hinsichtlich der Erhaltungsgesetze u. der Quantenbedingungen werden besprochen; die Rechnungen ergeben, daß der Prozeß durchaus möglich ist. — An den Ergebnissen von PEASE (l. c.) wird nun gezeigt, daß die Polymerisation von Äthylen ein Beispiel für einen Rk.-Verlauf der angegebenen Art ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2143—47. Juni 1931. Pittsburgh, Penn.)

LORENZ.

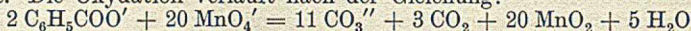
H. Dohse, *Über Zusammenhänge zwischen Aktivierungswärme und Molekelstruktur*. Vf. weist auf quantitative Zusammenhänge zwischen der Struktur einwertiger Alkohole u. der Aktivierungswärme ihrer Dehydratation an Bauxit hin. Zwischen Molgewicht, K_p - $_{760}$ u. Molkohäsion besteht eine Parallelität zu der Aktivierungsenergie für: Äthyl-, n- u. sek.-Propyl-, n-, iso-, sek. u. tert. Butyl- u. tert. Amylalkohol nicht. Hingegen setzt die Einführung einer Methylgruppe in α -Stellung die Aktivierungswärme um 5,500 cal herab, in der β -Stellung um 2,500 u. in der γ -Stellung um 500 cal. Man kann also die Aktivierungsenergien der Alkohole berechnen, ausgehend von dem hypothet. Wert 36500 cal für die Aktivierungsenergie der Dehydratation des Methyl-

alkohols. Die Substituenten scheinen einen dissoziationserleichternden Einfluß auf die OH-Gruppe auszuüben. Mit der Entfernung von der OH-Gruppe nimmt dieser Einfluß des Substituenten ab. Aus dieser Rk.-Erleichterung läßt sich, da intramolekulare Energieübertragungen mit der 3. Potenz der Entfernung abzuklingen pflegen, der relative Abstand der einzelnen Gruppen in dem Molekül ausrechnen. Diese Werte stimmen mit modellmäßig berechneten gut überein, wenn berücksichtigt wird, daß die adsorbierten Moleküle verzerrt sind. — Es wird ferner über die Messung der Aktivierungswärme der Dehydratation an Bauxit von Äthyl-, iso-Butyl-, bzw. tert. Amylalkohol berichtet. Die Aktivierungswärmen sind 31000, 26000 bzw. 17500 cal. Die ersten beiden Stoffe wurden mit der Methode der Abreaktion monomolekularer Schichten, untersucht, bei dem dritten wurde die Aktivierungswärme bei kontinuierlicher Beseitigung des W. gemessen. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 533—40. 1931. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenind.) JUZA.

G. B. Kistiakowsky und M. Nelles, *Die Kinetik einer thermischen cis-Trans-Isomerisation*. Vff. untersuchen die Kinetik der Umwandlung von Dimethylmaleinsäureester in Dimethylfumarsäureester zwischen 552 u. 661° bei Drucken von 40 bis 450 mm. Nach etwa 2—12 Stdn. wird das Erhitzen unterbrochen u. das Rk.-Prod. auf seinen Geh. an Fumarsäureester untersucht. Der Prozentgeh. der beiden Isomeren in dem Rk.-Prod. wird durch Best. der Temp., bei der der Fumarsäureester in dem Rk.-Prod. auszukristallisieren beginnt, erhalten. Die Unters. der Rk.-Prodd. führt zu dem Resultat, daß die Isomerisation unter den gegebenen Vers.-Bedingungen durch keine Nebenrkk. in störender Weise überlagert wird. Eine kleine Korrektur muß bei den höheren Temp. angebracht werden, da sich der Fumarsäureester während des Vers. etwas zers. Die Rk. ist eine reine Gask., wie Verss. mit vergrößerter Oberfläche in dem Rk.-Gefäß zeigen, die Aktivierungsenergie ist 26500 cal u. die Ordnung der Rk. ist etwas weniger als 2. Die Rk. gehört höchstwahrscheinlich dem quasi-molekularen Typus an. In dem untersuchten Druckgebiet ist die Aktivierungsgeschwindigkeit zu klein, um die unimolekulare Rk.-Geschwindigkeit zu erhalten. Die aus den Verss. errechnete Aktivierungsgeschwindigkeit ist etwa 10^{-3} mal so klein wie die unter der Annahme, daß 2 Freiheitsgrade an der Rk. beteiligt sind, berechnete; eine eindeutige Erklärung für dieses Verh. können Vff. noch nicht geben. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 369—78. 1931. Harvard Univ., Chem. Lab.) JUZA.

Samuel Lenher, *Die direkte Reaktion zwischen Sauerstoff und Äthylen*. Vff. gibt an, daß bei der Oxydation von Äthylen als bisher nicht beobachtete Prodd. Äthylenoxyd u. Dioxymethylperoxyd auftreten. Bei Temp. zwischen 300 u. 525° unter möglichst verschiedenen Bedingungen sind Äthylenoxyd u. Formaldehyd die primären Rk.-Prodd. Die übrigen Prodd. entstammen einer stufenweisen Reihe von Folgerkk. Die Bldg. von H_2O_2 konnte nachgewiesen werden. — Diskussion der bisher bekannten Tatsachen führt zu der Annahme, daß die Rk. in Ketten abläuft. Die Rk.-Ketten können durch die Gefäßwände abgebrochen u. auch fortgesetzt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2420—21. Juni 1931. Wilmington, Delaware, Du Pont de Nemours u. Co., Exp. Stat.) LORENZ.

Paul Kubelka und Eugen Sövegjártó, *Die Kinetik der Oxydation von Benzoesäure mit Permanganat*. Die Oxydation von Natriumbenzoat mit Permanganat wird bei 70° untersucht. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:



u. ist bimolekular. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Zusatz von Alkali oder von Na_2SO_4 nicht merklich beeinflusst. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 154. 379—84. Mai 1931. Aussig, Verein für chem. u. metallurg. Produktion, Anorgan.-Wiss. Zentral-lab.) LORENZ.

S. C. Lind und E. F. Ogg, *Der Temperaturkoeffizient der Bromwasserstoffsynthese durch α -Teilchen*. Es wurde die Temp.-Abhängigkeit der HBr-Bldg. durch α -Teilchen untersucht. Bei Zimmertemp. ist die therm. Bldg. gegenüber der unter dem Einfluß von α -Strahlen zu vernachlässigen, während bei 300° nur mehr die therm. Rk. maßgebend ist. Der Umsatz ist etwa der Wurzel aus der Strahlungsintensität proportional, was auf eine Rk. über Br-Atome zu deuten scheint. Es ist bemerkenswert, daß die so erzeugten Br-Atome mit H_2 reagieren, dagegen die photochem. gebildeten unwirksam sind. Als Maß für die Ausbeute der α -Strahlung dient der Bruch:

$$\frac{M}{N} = \frac{\text{Zahl der gebildeten HBr-Moll.}}{\text{Zahl der dabei gebildeten Ionenpaare}}$$

M/N steigt von 40 bis 192° von 0,54 zum Maximalwert 1,51, u. fällt bis 265° auf 0 herab, darüber scheint es negative Werte anzunehmen, d. h. es wird unter α -Strahlung weniger HBr gebildet als ohne Strahlung. Diese Temp.-Abhängigkeit beruht auf der bei höheren Temp. einsetzenden HBr-Zers. durch α -Teilchen, wobei die Ionenausbeute höher ausfällt. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband. 801—06. 1931. Minneapolis, Minnesota, Univ., School of Chem.)

FARKAS.

Ralph H. Müller und **G. Calvin Brous**, *Die Zersetzung von Natriumazid durch Elektronenbombardement*. Ein dünner Film von NaN_3 wird im Hochvakuum mit Elektronen veränderlicher Geschwindigkeit beschossen. Bei 12 ± 1 Volt tritt Zers. ein; das entwickelte Gas besteht aus N_2 . (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2428. Juni 1931. New York City, Univ., Washington Square Coll., Dept. of Chem.)

LORENZ.

C. Zenghelis, *Betrachtungen über den gasförmigen Zustand*. (Chim. et Ind. **26**. 3—8. Juli 1931.)

K. O. MÜLLER.

Eberhard Buchwald, *Zur Theorie der Röntgeninterferenzen in p-Azoxyanisol*. Es wird versucht, die wesentlichen Züge der von GLAMANN, HERRMANN u. KRUMMACHER (vgl. C. 1930. II. 1493) am p-Azoxyanisol beobachteten Röntgeninterferenzen mit einfachen Modellvorstellungen zu deuten. (Moll. mit zylinderförmigem Raumbedarf, beugende Zentren darin geradlinig aufgereiht). Die Annahme einer parallelen Aneinanderlagerung der langgestreckten Moll. zu ausgedehnten Aggregaten ist unerläßlich; die gefundenen Maxima stammen von intermolekularen Interferenzen innerhalb dieser Aggregate. — Im Magnetfeld sind alle Aggregate gerichtet; die Maxima senkrecht zur Nord-Süd-Richtung ergeben sich aus einer Summation BESSELScher Funktionen nullter Ordnung u. weisen auf einen Interferenzabstand (Zylinderdurchmesser) von 5,3 Å. Ohne Magnetfeld sind die Aggregate ungerichtet; hier folgt das Maximum nicht aus der BRAGGSchen, sondern aus einer veränderten KEESOMschen Formel $1,16 \lambda = 2a \sin \vartheta/2$ u. ergibt den Interferenzabstand 5,4 Å. Beide Abstände sprechen für KATZ (C. 1928. I. 154) u. gegen STEWART (C. 1929. II. 1258). (Ann. Physik [5] **10**. 558—78. 29/7. 1931. Danzig, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.)

SKAL.

G. von Hevesy und **W. Seith**, *Diffusion in Metallen*. Die Gitterauflockerung, durch die die Diffusion möglich wird, hängt ab von der Größe, Wertigkeit, Elektronenaffinität u. den Polarisationsseigg. der Gitterbausteine. Die Diffusion eines Metalles in einem anderen festen Metall ist in den meisten Fällen ein prakt. einseitiger Vorgang. So ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Au in Pb eine sehr rasche, dagegen die von Pb in Au eine äußerst langsame. Mit zunehmender Ähnlichkeit der zwei Legierungspartner z. B. beim Übergang Au-Pb, Ag-Pb, Bi-Pb, Th-Pb, Sn-Pb, Pb-Pb, verschwindet allmählich die Einseitigkeit des Vorganges. Hand in Hand damit geht eine Zunahme der Auflockerungswärme (Aktivierungswärme) des schneller diffundierenden Bestandteiles. Die Diffusionsgeschwindigkeiten wurden bestimmt nach einer quantitativen opt. spektroskop. Methode, die Selbstdiffusion nach der Ionisationsmethode u. bei sehr geringen Werten nach der Rückstoßmethode. Die Diffusionsmessungen ermöglichen die Best. auch sehr geringer Löslichkeiten eines Metalles in einem anderen. So ergab sich die Löslichkeit von Ag in Pb bei 285° zu 0,13 Atom-%. (Ztschr. Elektrochem. **37**. 528—31. Aug./Sept. 1931. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.)

HÜNGER.

I. N. Stranski und **R. Kaischew**, *Gleichgewichtsformen homöopolarer Krystalle*. (Vgl. C. 1931. I. 2839.) Es wird untersucht, inwieweit der Gleichgewichtszustand Einschränkungen für die Tracht homöopolarer Krystalle bedingen kann, u. es werden auf Grund der Abtrennungsarbeiten der Krystallbausteine die Flächen, welche am Gleichgewichtskörper auftreten müssen, für verschiedene Typen homöopolarer Krystalle angegeben. Es zeigt sich, daß ideale homöopolare Krystalle nicht in einfachen Formen auftreten können, sondern stets als Kombinationen vorhanden sein müssen. Die zu der vorherrschenden Form hinzukommenden Flächen sind sowohl ihrer Mindestzahl wie ihrer kristallograph. Orientierung u. ihrer Mindestgröße nach dadurch bestimmt, daß die Oberflächenbausteine wenigstens ebenso fest gebunden sein müssen wie am halben Krystall. Als Beispiele werden die NaCl- u. Diamantgitter betrachtet. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 373—85. Juli 1931. z. Z. in Berlin.)

KLEVER.

M. Volmer und **W. Schultze**, *Kondensation an Krystallen*. Wenn die Anlage neuer Netzebenen eine zweidimensionale Keimbldg. ist, so muß in Analogie zur dreidimensionalen Keimbldg. im Bereich geringer Übersättigung ein metastabiles Gebiet existieren, derart, daß mit kleiner werdender Übersättigung das Wachstum vor Er-

reichung des Gleichgewichts aufhört (vgl. C. 1930. I. 3). Zur Prüfung dieser Erwartung wurde das Kristallwachstum aus reinen Dämpfen untersucht. Die Schenkel eines U-Rohres werden auf verschiedenen Temp. gehalten, wobei ein einzelner Kristall im kälteren, eine größere Menge im warmen Teil vorhanden ist. Mikroskop. Beobachtung, Skala mit 15 Teilen pro 1 mm. Um Fehlerquellen kennen zu lernen, wurde ein Nullvers. mit fl. Hg gemacht. Hierbei konnte keine Wachstumshemmung festgestellt werden. Dagegen zeigt sich ein deutliches Latenzgebiet beim Jod. Bei Naphthalin u. weißem Phosphor kommt der Effekt nicht deutlich zum Ausdruck. Die Erklärung für diese Abweichung von der theoret. Erwartung wird in der Zuwanderung der noch nicht eingeordneten Moleküle über langsamer wachsende Nachbarflächen gesucht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 1—22. Aug. 1931. Berlin, T. H., Inst. f. physik. Chem.)

CASSEL.

G. Tammann und K. L. Dreyer, *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Krystallen*. Die zu untersuchenden Stoffe werden in einem Glasrohr zunächst geschmolzen, dann auskristallisieren gelassen u. in einer Vakuumapparatur erhitzt. Mit einem Ablesemikroskop wird festgestellt, mit welcher Geschwindigkeit sich die Oberfläche des Kristallzylinders senkt. Der in dem Rk.-Raum herrschende Druck wird zwischen 1 u. 20 mm variiert. Die Verss. werden mit *Campher*, *p-Dichlorbenzol* u. *Naphthalin* durchgeführt. Es zeigt sich, daß bei konstanter Temp. die Verdampfungsgeschwindigkeit mit der wachsenden Druckdifferenz $p - p_0$ ($p =$ in der Apparatur herrschender Druck, $p_0 =$ Sättigungsdruck der Substanz) erst rasch, dann langsam zunimmt. Bei kleinem p strebt die Verdampfungsgeschwindigkeit v_T einem Grenzwert zu, der mit zunehmender Temp. wächst. Diese Temp.-Abhängigkeit von v_T für $p = 0$ läßt sich durch die Gleichung $\log v_T = \log A - B/T$ wiedergeben. Diese Gleichung kann mit der Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdruckes p_T von der Temp. $\log p_T = \log A' - B'/T$ kombiniert u. zu der Berechnung der Temp.-Erniedrigung an der verdampfenden Oberfläche gegenüber dem Inneren des Kristallzylinders verwendet werden. In dem Gebiet von 0 bis 3 mm ändert sich die Verdampfungsgeschwindigkeit mit dem vorgelegten Druck prakt. nicht; dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die verdampfenden Krystalle bei einer bestimmten Temp. nur eine bestimmte Zahl von Molekülen aussenden können. Unter ähnlichen Vers.-Bedingungen untersuchen Vff. ferner die Verdampfungsgeschwindigkeit von geschmolzenem *Naphthalin*; sie ist viel größer als die des festen *Naphthalins* u. erreicht keinen Grenzwert, wie er bei den Krystallen beobachtet worden ist. Vff. vergleichen die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit der Krystalle von dem Druck mit der Elektronenemission eines glühenden Drahtes unter Anlegung einer Spannung. Es bestehen mehrere Parallelitäten, vor allem ist Elektronen- u. Molekülemission in der gleichen Weise von der Temp. abhängig. Die von Vff. beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeiten sind sehr viel kleiner als die bei der Verdampfung von festem Hg auftretende; dies ist darauf zurückzuführen, daß bei den vorliegenden Verss. die freie Weglänge der Moleküle sehr viel kleiner ist. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 1—18. 1931. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.)

JUZA.

M. Straumanis, *Das Wachstum von Metallkrystallen im Metaldampf*. Es werden Zn u. Cd im Vakuum verdampft u. die Keimbldg. auf Glas in Abhängigkeit von der Temp. verfolgt. Die Kondensation des Zn- u. Cd-Dampfes an den Glaswänden des evakuierten Gefäßes erfolgt auch dann, wenn die Temp. der Wände über dem F. der Metalle liegt, vorausgesetzt, daß die Strahllichte genügend groß ist u. die Verss. lange genug fortgesetzt werden. Haben sich Keime gebildet, so wachsen diejenigen am schnellsten zu großen Krystallen, die sich bei einer Temp. dicht oberhalb des F. des verdampfenden Metalles befinden. Unterhalb einer bestimmten Temp. wird das Kristallwachstum stark gehemmt u. es schlägt sich das Metall als feines Kristallpulver nieder (Zn unterhalb 375°). — Das weitere Wachstum eines Kristalles erfolgt in Richtung der digonalen Achse zweiter Stellung, so daß die Ausbildung großer sechseckiger Kristallblättchen, begrenzt durch parallele Basisflächen, bevorzugt wird. Die Anlage neuer Netzebenen erfolgt immer von der Mitte der mikroskop. Blättchen (Basisflächen); das seitliche Wachstum wird in einigen Atomabständen vom Rand der untenliegenden Fläche abgebrochen. Beides steht im Einklang mit der Theorie des homöopolaren Kristallwachstums. — Die Verdampfungs Vorgänge sind gerichtet u. denen des Wachstums umgekehrt (in die Tiefe abgestufte Verdampfungsfiguren). — Es wird versucht, die Kristallwachstumsvorgänge beim Zn u. Cd mit Hilfe der Theorie des Kristallwachstums von KOSSEL u. von STRANSKI zu deuten. (Ztschr. physikal. Chem.

Abt. B. 13. 316—37. Aug. 1931. Riga, Anorgan.-chem. Labor. der Lettland. Univ.) HÜNIGER.

W. D. Kusnetzow und W. A. Sementzow, *Mechanische Eigenschaften von Steinsalzkrystallen*. Es werden die mechan. Eigg. von 40 Steinsalzkrystallen gleicher Herkunft systemat. untersucht u. versucht, eine Aufklärung der Einw. bleibender Deformationen auf die elast. u. plast. Eigg. der Krystalle zu geben. Für verschiedene Proben ohne bemerkbare Defekte wurden Streckgrenzen von 198—3180 g/qmm, Festigkeitsgrenzen von 2160—4210 g/qmm u. Werte für den Elastizitätsmodul von 2950 bis 6390 kg/qmm gefunden, so daß man einen absol. Wert dieser Größen bei Steinsalzkrystallen nicht annehmen kann. Unter dem Einfluß des die Spannung in einer Richtung veranlassenden Fließens erhöht sich die Streckgrenze bis zu dieser Spannung u. das Fließen hört auf, ebenso erfolgt eine Erhöhung der Streckgrenze durch aufeinanderfolgende Relaxationen, so daß man dadurch die Streckgrenze bis zur Festigkeitsgrenze erhöhen kann, d. h. die Krystalle so verstärken kann, daß sie bis zu ihrer Zerstörung elast. bleiben u. keine bleibenden Deformationen erhalten. Diese Verfestigung ist jedoch einseitig u. von einer Schwächung in der umgekehrten Richtung begleitet. Bei aufeinanderfolgender Richtungsänderung der deformierenden Kraft wird der Krystall in einer Richtung period. verfestigt, wobei die Verfestigung wie auch die Schwächung nur einen temporären Charakter zeigen, u. kehrt mit der Zeit in den natürlichen Zustand zurück. Bei natürlichen Krystallen hängen die Streckgrenze u. die Zerreißfestigkeit linear vom Elastizitätsmodul ab. Während die einzelnen Werte des Elastizitätsmoduls bei der ersten Prüfung sich stark voneinander unterscheiden, erweist sich der Wert für die verfestigten Proben bis zur Proportionalitätsgrenze als konstant. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 78. 433—44. Juli 1931. Tomsk, Sibir. Physikal.-Techn. Inst., Labor. für Molekularphysik.) KLEVER.

Yosimiti Hori, *Orientierte Kupferniederschläge auf Wismut*. Cu wurde aus CuSO_4 -Lsg. mit extrem niedriger Stromdichte auf einer Spaltfläche (0001) von Bi niedergeschlagen. Die kleinen Cu-Krystalle zeigten u. Mk. bestimmte Orientierungen: Dreieckige Krystalle, mit den Kanten parallel den Spalttrissen (0221), ferner rautenförmige Krystalle, mit der längeren Achse parallel einem der 3 gleichwertigen Spalttrisse (0221). Erklärung durch die Hypothese der Epitaxie nach ROYER. (Nature 128. 412. 5/9. 1931. Sapporo [Japan], Hokkaido Imperial Univ.) SKALIKS.

E. Giltay, *Ein Fall von Krystallen, die schwächer brechen als die Mutterlage*. Krystalle von *Na-Fluosilicat* sind schwächer lichtbrechend als die Lsg. von NaCl u. NH_4 -Fluosilicat, aus der sie sich ausgeschieden haben. (Chem. Weekbl. 28. 395. 27/6. 1931. Apeldoorn.) HERTER.

Alexander Goetz und Alfred B. Focke, *Dichte und Leitfähigkeit von in Magnetfeldern gewachsenen Wismuteinkrystallen in Beziehung zu ihrer Mosaikstruktur*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. C. 1931. I. 1417) werden D. u. spezif. Widerstand verschiedener Teile eines Bi-Einkrystalls bestimmt, der zur Hälfte in einem starken Magnetfeld (21 000 Gauß), zur andern Hälfte außerhalb desselben gewachsen war. — *Dichte*. Die D. von vollkommenen, unter n. Bedingungen gewachsenen Krystallen wurde zu 9,82 u. 9,83 bestimmt, um 0,2% höher als die Werte anderer Autoren. Störungen des Gitters, wie Zwillingsbildg. usw., vermindern die D.; ferner differiert die D. der „normalen“ von derjenigen der „magnet.“ Hälfte, die Differenz ist abhängig von der Orientierung des Krystalls relativ zum Magnetfeld. Wenn die trigonale Achse senkrecht ist zur Stabachse u. zugleich senkrecht zu den Kraftlinien, zeigt die „magnet.“ Hälfte eine D.-Zunahme; das Gegenteil ist der Fall, wenn die Hauptachse parallel zur Stabachse (u. damit parallel zur Wachstumsrichtung u. zum Wärmefluß) liegt. Der D.-Unterschied beträgt etwa 0,3% u. kann durch Gitterstörungen u. Verunreinigungen des Krystalls erhöht werden. Das ideal reine Metall würde also wahrscheinlich keine D.-Änderung durch magnet. Behandlung erleiden. — *Spezif. Widerstand*. Die für einen „n.“ Krystall gemessenen Werte stimmen mit denen von BRIDGMAN u. KAPITZA annähernd überein. Die Widerstandsänderung von „n.“ zu „magnet.“ Hälfte ist gering u. hängt ebenfalls von der Orientierung zum Magnetfeld ab. Die einer D.-Abnahme entsprechende Orientierung führt zu Widerstandszunahme u. umgekehrt. — Der Einfluß des Magnetfeldes wird durch Änderung der Mosaikstruktur zu erklären versucht. (Physical Rev. [2] 37. 1044—56. 1/5. 1931. Pasadena, California Inst. of Technology.) SKALIKS.

John Charles Hessler, The first year of chemistry. Chicago: B. H. Sanborn. 1931. 129. § 1.68.

Harry N. Holmes, Introductory college chemistry. New York: Macmillan 1931. (558 S.) 8^o fab., § 3.25.

Gerfrud Woker, Die Katalyse. Die Rolle d. Katalyse in d. analyt. Chemie. 2: Spez. Tl., Abt. 2: Biolog. Katalysatoren, Hälfte 2. Stuttgart: Enke 1931. gr. 8^o. = Die chemische Analyse. Bd. 27/28.

2, 2, 2. Atmungsermente. (XIX, 592 S.). M. 76.—; Lw. M. 79.—.

A., Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. G. Donnan, *Materie und Strahlung*. (Vgl. C. 1931. II. 2115.) Als Temp. für das thermodynam. Gleichgewicht Proton + Elektron = Strahlungsenergie werden 10¹² Grade abs. überschlagen. (Nature 128. 290—92. 22/8. 1931.) SCHNURMANN.

D. S. Kothari, *Eine Note über Entartung und das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie*. (Philos. Magazine 12. 657—64. Sept. 1931. Cambridge, Belvoir Road.) DIDLAUKIS.

L. Farkas und P. Harteck, *Thermodynamische Bemerkungen zur Entstehung der Elemente*. Es wird mit Hilfe thermodynam. Beziehungen gezeigt, daß die relative Häufigkeit der leichten Elemente auf der Erde, in Meteoriten u. in der Sonnenatmosphäre im wesentlichen durch Einfrieren einer Gleichgewichtsverteilung bei Erkaltung der Sternmasse erklärt werden kann. Die zur Berechnung der Gleichgewichtsverteilung nötige Bildungsenergie der Kerne aus Protonen u. Elektronen ist durch die Massen-defekte gegeben. Die Einfrierungstemp., die der tatsächlich beobachteten Häufigkeitsverteilung am besten entspricht, ist von der Größenordnung 10⁹. (Naturwiss. 19. 705—06. 14/8. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie.) BORIS ROSEN.

Julius Podolanski, *Die Anwendung der Ritzschen Methode auf Polarisationsprobleme in der Wellenmechanik. Polarisationskräfte zwischen zwei Wasserstoffatomen*. (Ann. Physik [5] 10. 695—714. 11/8. 1931. Jena, Theoret.-physikal. Seminar d. Univ.) BORIS ROSEN.

R. D. Kleeman, *Die Temperaturfunktion in der Gasgleichung und die Eigenschaften des Elektrons*. (Vgl. C. 1931. II. 190.) Es wird die Temp.-Funktion in der Gasgleichung untersucht u. ihre Bedeutung für die Eigg. des Elektrons u. des Protons erklärt. (Ztschr. Elektrochem. 37. 371—73. Juli 1931. Schenectady, N. Y., U. S. A.) KLEVER.

W. N. Bond, *Die Elektronenladung*. Eine frühere (C. 1931. I. 2968) Berechnung der Konstanten e , h , e/m , M_p/m (M_p Protonenmasse) wird unter Zugrundelegung eines größeren experimentellen Materials wiederholt. (Philos. Magazine 12. 632—40. Sept. 1931. Univ. of Reading, Departm. of Phys.) DIDLAUKIS.

Robert B. Brode, *Der Absorptionskoeffizient für langsame Elektronen in Thalliumdampf*. Tl hat im Grundzustand einen P-Term. Dadurch unterscheidet es sich von den früher untersuchten Elementen, deren Grundzustand ein S-Term entspricht. Ein Elektronenstrahl wurde durch Tl-Dampf geschickt. Die Schwächung des Elektronenstrahls wurde gemessen. Zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten wurde angenommen, daß die gesamte Elektronenemission des benutzten W-Drahtes dem am Ende des Strahls ohne Streugas gemessenen Elektronenstrom I_0 proportional ist. Mit Streugas sollte der an derselben Stelle gemessene Elektronenstrom die Stärke $I = I_0 e^{-\alpha x \nu}$ haben. α ist der Absorptionskoeffizient, x die Länge des Elektronenstrahls, ν der Druck des Streugases. Die sich mit einem Druck von 1 mm bei 0^o ergebende Kurve entspricht dieser Beziehung nicht. Die Kurve hat ein scharfes Minimum bei 1,4 V u. ein Maximum bei 4,5 Volt. Dem ersteren entspricht $\alpha = 15$, dem letzteren $\alpha = 51$ bei Zugrundelegen der v. WARTENBERG'schen Konstanten für die Dampfdruckkurve des Tl. Auch für Tl-Dampf liegt das Maximum des Absorptionskoeffizienten ungefähr an der Stelle der Resonanzpotentiale ($R_1 = 3,3$ V, $R_2 = 4,5$ V). Die Wahrscheinlichkeit eines elast. Stoßes zwischen einem Elektron u. einem Atom wächst also, wenn sich die Elektronenenergie dem krit. Potential des Atoms nähert. Für alle bisher gemessenen Elemente (vgl. C. 1930. II. 691) wurden oberhalb der Maxima u. Minima, für 100 V-Elektronen, die Absorptionskoeffizienten verglichen. Die bisher untersuchten 13 einatomigen Elemente lassen sich mit Ausnahme von Tl in eine Reihe bringen, so daß die Absorptionskoeffizienten umgekehrt proportional dem Ionisationspotential sind. Tl sollte dagegen seinem Ionisationspotential von 6,1 V entsprechend den Absorptionskoeffizienten 100 haben, während wenig mehr als 20 gefunden wurde. In

weiteren Vers. soll festgestellt werden, ob diese Abweichung von der Ungenauigkeit in den Dampfdruckkonstanten herrührt, oder ob sie eine besondere Eig. des Tl andeutet. (Physical Rev. [2] **37**. 570—73. 1/3. 1931. Department of Physics, Univ. of California.)

SCHNURMANN.

H. Victor Neher, *Reflexion sehr schneller Elektronen an festen Oberflächen*. (Vgl. C. 1931. II. 9.) Im Anschluß an die BOTHESche Unters. (C. 1929. I. 3064) über die Winkelverteilung von Elektronen nach dem Durchgang durch Folien wurde die Winkelverteilung bei der Reflexion an festen Oberflächen untersucht. Benutzt wurden *Pb*, *Sn*, *Cu*, *Al*, *C* u. *Be*. Bei den schwereren Elementen u. bei Spannungen oberhalb 100 000 V wurde eine dem Kosinusetz entsprechende Intensitätsverteilung gefunden. Für die leichteren Elemente (*C*, *Be*) wurden, besonders bei Spannungen unterhalb 70 000 V, kleine Abweichungen gefunden. Mit *Be* ergab sich für 70 000 V-Elektronen eine Rückdiffusionskonstante von 0,0291, für 130 000 V-Elektronen eine von 0,0248. Für alle leichteren Elemente nimmt die reflektierte Intensität mit wachsender Spannung ab. Im Bereich von 45 000—130 000 V beträgt diese Abnahme für *Al* 7%, für *Sn* 0,6%, u. für *Pb* weniger als 0,1%. (Physical Rev. [2] **37**. 655—56. 1/3. 1931. Department of Physics, California Inst. of Technology.)

SCHNURMANN.

H. Hellmann, *Über die Krystallinterferenzen des Spinelelektrons*. Auf Grund der DIRACSchen Gleichungen wird zunächst die Polarisation bei Reflexion von Elektronen an schichtförmigen Potentialinhomogenitäten qualitativ diskutiert. In der Näherung des ersten Schrittes der BORNschen Stoßrechnung läßt sich für beliebige elektr. Inhomogenitäten die Beeinflussung des Polarisationszustandes durch die Streuung angeben. Diese Näherung liefert wohl eine Drehung des Polarisationsvektors, ist jedoch für Aussagen über Intensitätseffekte unzureichend. Diese Methode gibt aber Anhaltspunkte für die Bedingungen, die für das Zustandekommen einer Polarisierung in period. Feldern günstig sind. Für Idealkristalle werden nach der dynam. Theorie der Krystallinterferenzen Aussagen über Polarisierungseffekte gewonnen. (Ztschr. Physik **69**. 495—506. 28/5. 1931. Hannover.)

SKALIKS.

W. A. Wooster und **N. Wooster**, *Krystallstruktur von Chromtrioxyd*. Aus $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 hergestellte Nadeln von CrO_3 wurden in Glasröhrchen ionometr. u. durch Schwenkaufnahmen untersucht. $a = 8,50$, $b = 4,73$ u. $c = 5,72 \text{ \AA}$ ($\pm 1\%$). 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe $Q_h^{17} - Cc$ mm. Koordinaten von *Cr* (Symmetriezentrum als Nullpunkt) $u 0^{1/4}$, $\bar{u} 0^{1/4}$, $1/2 + u 1/2 1/4$, $1/2 - u 1/2 1/4$. u wahrscheinlich = $1/9$, schwierig zu bestimmen, weil die Intensitäten durch Zwillingsbildg. der Krystalle (nach 110) gestört sind. Die Struktur besteht wahrscheinlich aus CrO_4 -Tetraedern, welche Ketten in Richtung der *c*-Achse bilden. (Nature **127**. 782. 23/5. 1931. Cambridge, Mineralog. Lab.)

SKALIKS.

O. Hassel und **H. Kringstad**, *Bemerkungen über den Krystallbau der Tetrahalogenide leichter Elemente. Bestimmung der Struktur des Siliciumtetrajodids SiJ_4* . Es wird die Krystallstruktur von aus feinpulverisiertem, krystallisiertem *Si* u. *J*-Dampf hergestelltem SiJ_4 mittels LAUE-, Dreh- u. DEBYE-Aufnahmen bestimmt. Die Struktur ist kub. mit 8 SiJ_4 in der Elementarzelle von der Kantenlänge 11,99 Å. Die niedrige Symmetrie der LAUE-Bilder spricht für die Krystallklasse T oder T_h . Die allgemeine Übereinstimmung mit den Ergebnissen beim SnJ_4 u. GeJ_4 macht es wahrscheinlich, daß das SiJ_4 der Raumgruppe T_h^6 zuzuordnen ist. Es wird ein Vergleich der SiJ_4 -Struktur mit der von SnJ_4 u. GeJ_4 durchgeführt u. die Verteilung der Moll. im Gitter besprochen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **13**. 1—12. Juni 1931. Oslo, Univ. Mineralog. Inst.)

KLEVER.

Adolfo Ferrari und **Antonio Scherillo**, *Untersuchung über die Krystallstruktur von Manganit*. Es wurde die Elementarzelle des Manganits bestimmt, wobei sich für deren Dimensionen die Werte $a = 4,41$, $b = 5,19$ u. $c = 2,83 \text{ \AA}$ ergaben. Mit diesen Werten berechnet sich eine *D*. von 4,50. Die Intensitäten der Reflexe in den LAUE-Photogrammen nach (1 0 0), (0 1 0), (1 1 0) u. in der Drehaufnahme um die *z*-Achse lassen mit großer Gewißheit die Lage der Manganatome bestimmen. Dieselben bilden ein innenzentriertes Gitter: *Mn* in [0 0 0], $[1/2 1/2 1/2]$. Die Lage der O- u. H-Atome ließ sich zunächst nicht festlegen, soll aber womöglich durch eine Unters. des Diaspors ermittelt werden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit der Unters. von BÖHM (C. 1929. I. 498) ergab, daß Manganit mit Goethit u. Diaspor nicht streng isomorph sein kann, indem Goethit u. Diaspor gegenüber Manganit eine verdoppelte *b*-Achse besitzen. Es wurde nachträglich an Hand von Pulveraufnahmen festgestellt,

daß in der Tat zwischen den Gittern der drei Mineralien Differenzen bestehen müssen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 496—502. Juli 1931. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chem.) KLEVER.

Ivar Oftedal, *Zur Krystallstruktur von Bastnäsit, (Ce, La . . .)FCO₃*. (Vgl. C. **1931**. I. 1611.) Wesentlich auf Grundlage einiger Schaukelaufnahmen wird die früher vorgeschlagene Bastnäsitstruktur unter Verdoppelung der *c*-Achse in die folgende, fast ident., abgeändert. Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen $c = 9,718 \text{ \AA} (\pm 0,008)$, $a = 7,094 \text{ \AA} (\pm 0,007)$, $c/a = 1,370$, 6 Moll. RFCO₃ (R = Ce, La . . .) enthaltend. Raumgruppe D_{3h}^4 . Die Punktlagen werden diskutiert. Die Richtigkeit dieser Struktur konnte im einzelnen nicht einwandfrei bewiesen werden; sie kommt jedoch wahrscheinlich den wahren Verhältnissen sehr nahe. Die zu erwartende Piezoelektrizität wurde nachgewiesen. Die neue Struktur besteht wie die ältere aus regelmäßig gebauten RF-Ebenen, welche mit Schichten aus dazu senkrecht stehenden CO₃-Gruppen abwechseln. Sämtliche Ionenabstände können mittels passender Parameterwahl plausibel gemacht werden. Es ist möglich, daß die R-Lagen u. die F-Lagen zu vertauschen sind, hierdurch wird keine wesentliche Änderung der Struktur hervorgerufen, im einzelnen können jedoch die Nachbarschaftsbilder etwas verschieden ausfallen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 462—69. Juli 1931. Oslo, Min.-geol. Museum.) KLEVER.

Ivar Oftedal, *Zur Krystallstruktur von Tysonit (Ce, La . . .)F₃*. Die früher (C. **1930**. I. 1093) vorgeschlagene Tysonitstruktur wird auf Grundlage einer Reihe von Schaukelaufnahmen sorgfältig geprüft. Es ergaben sich folgende gegen früher abgeänderte Konstanten: Anzahl der Moll. in der hexagonalen Elementarzelle 6; Raumgruppe D_{6h}^3 ; Gitterkonstanten $a = 7,124 (\pm 0,007)$, $c = 7,280 (\pm 0,007) \text{ \AA}$, $c/a = 1,022$. Die Punktlagen werden diskutiert. Es besteht noch die Möglichkeit, daß diese Struktur nur angenähert richtig ist. Für die exakte Beschreibung könnten andere Raumgruppen, etwa die ursprünglich gegebene D_6^6 , in Betracht kommen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **13**. 190—200. Juli 1931. Oslo, Mineralogisch-geologisch-Museum.) KLEVER.

H. H. Mooy, *Über die Krystallstruktur von Methan*. Der aus der Krystallstruktur von festem CH₄ bei $-252,7^\circ$ von Mc LENNAN u. PLUMMER (vgl. C. **1929**. II. 968) berechnete D.-Wert 0,413 stimmt nicht überein mit dem von HEUSE (vgl. C. **1930**. II. 510) direkt gemessenen 0,522. Es war also eine neue röntgenograph. Unters. wünschenswert. — Vf. hat 6 Aufnahmen mit Cu K α -Strahlung bei 5 verschiedenen Temp. hergestellt (zwischen 14 u. 68° K). Die Diagramme stimmen alle untereinander überein, auch in den relativen Intensitäten; diese sind aber verschieden von den von Mc LENNAN u. PLUMMER (l. c.) mitgeteilten. Die Übereinstimmung der Diagramme unter- u. oberhalb $20,4^\circ$ K beweist das Fehlen der von CLUSIUS bei dieser Temp. beobachteten Umwandlung, deren Existenz schon von HEUSE (l. c.) geulegnet wurde. — Nach der graph. Methode von HULL-DAVEY wurde für CH₄ ein flächenzentriert-kub. Gitter abgeleitet mit $a = 5,89 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Für 4 Moll. im Elementarwürfel berechnet sich ein D.-Wert von $0,517 \pm 0,006$, in guter Übereinstimmung mit dem von HEUSE gefundenen Wert. Die beobachteten Intensitäten weichen etwas ab von den für dichteste Packung berechneten. Der von Mc LENNAN u. PLUMMER vorgeschlagenen Ne-ähnlichen Konst. des CH₄-Mol. kann daher Vf. nicht zustimmen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **34**. 550—53. 1931. Leiden, Physikal. Lab.) SKAL.

Morris Muskat, *Die Extrapolation von Atomstrukturfaktorkurven*. Die Extrapolationsformel von FROMAN (vgl. C. **1931**. I. 409) ist eine allgemeine Konsequenz der Definition des Atomfaktors; sie ist unabhängig von irgendwelcher wellenmechan. Interpretation der Elektronenverteilung. (Physical Rev. [2] **37**. 656. 1/3. 1931. Pittsburgh [Penns.], Gulf Res. Lab.) SKALIKS.

Fritz Ebert, *Graphische bzw. maschinelle Auswertung von Debye-Scherrerdiagrammen kubischer, tetragonaler, hexagonaler und rhombischer Symmetrie (mit Anwendungsbeispielen: WC, PdF₂ und HgCl₂)*. Es wird ein einfaches Auswertungsverf. für DEBYE-SCHERRER-Diagramme kub., tetragonaler u. rhomb. Symmetrie zunächst mathemat. abgeleitet, das im Gegensatz zu den HULL-DAVEYSCHEN Kurvenscharen durch entsprechende Zerlegung der in Frage kommenden quadrat. Formen die Anwendung gerader Linien gestattet. Eine Möglichkeit, auf maschinellm Wege die Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme durchzuführen, wird angegeben u. auf eine spätere Veröffentlichung der fertigen Maschine hingewiesen. Das Verf. nur zu graph. Auswertung von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen anzuwenden, wird an Bei-

spielen: WC , PdF_2 u. $HgCl_2$ gezeigt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 489—95. Juli 1931. Breslau, Anorgan.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) KLEVER.

T. Bjurström, *Graphische Methoden zum Aufsuchen der quadratischen Form aus röntgenographischen Pulverphotogrammen*. Ein Nachteil der Methode HULL-DAVEY ist, daß sehr oft eine große Anzahl der beobachteten Reflexionen bei richtiger Einstellung des Papierstreifens in einem Gewir von Kurven liegt oder außerhalb des Kurvenblattes fällt; man kann darum nur einen Teil des Beobachtungsmaterials benutzen. Vf. beschreibt einige graph. Methoden, bei denen sämtliche Interferenzen berücksichtigt werden können. Einige der Methoden gestatten das Aufsuchen der quadrat. Form von rhomb. Gittern. (Ztschr. Physik **69**. 346—55. 12/5. 1931. Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Univ.) SKALIKS.

G. Grime, *Ein Röntgenstrahlenapparat für Analyse von Pulvern*. Die Röntgenröhre ist fest verbunden mit der zylindr. Kamera (Film, Präparat im Zentrum), beide werden von einem Dreifuß getragen. Die Justierung ist also stets optimal: Verkürzung der Expositionszeiten. Zeichnungen. (Journ. scient. Instruments **8**. 197—99. Juni 1931. The Building Res. Station.) SKALIKS.

O. Reinkober, *Zur Frage der Beeinflussbarkeit der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit durch γ -Strahlen*. (Nach Verss. gemeinsam mit **K. Doll**.) Bei einer Nachprüfung der Verss. von POKROWSKI (C. **1930**. II. 1656) wird festgestellt, daß eine Beeinflussung des radioakt. Zerfalls durch γ -Strahlen, die größer ist als die Fehlergrenzen der Messungen (etwa $\pm 1\%$) nicht vorliegt. (Ztschr. Physik **71**. 460—64. 3/9. 1931. Greifswald, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Ekkehard Schmid, *Der Gehalt der Freiluft an Radiumemanation und deren vertikale Verteilung in der Nähe des Erdbodens*. Die Best. des RaEm-Geh. der Freiluft in der Umgebung von Graz wurde in 3 Stufen von 3, 13 u. 50 m über dem Erdboden ausgeführt u. erfolgte nach dem Cocosnußkohleverf. Die erhaltenen Mittelwerte gliedern sich den theoret. Überlegungen von W. SCHMIDT (C. **1926**. II. 533), nach denen der RaEm-Geh. mit zunehmender Höhe abnimmt, recht gut an. Die Beziehungen zu den meteorolog. Faktoren äußerten sich in einer Zunahme des RaEm-Geh. bei höherem Luftdruck, zunehmender Temp., wachsender Sonnenbestrahlung u. steigender Feuchtigkeit. Bezüglich der Konz.-Verhältnisse konnte gleichfalls eine Abhängigkeit von den meteorolog. Faktoren festgestellt werden. (Einzelheiten vgl. Original.) Es wurden ferner der RaEm-Geh. von Höhen-, Zimmer- u. Kellerluft, sowie der Bodenluft in 75 cm Tiefe untersucht, wobei ermittelt wurde, daß die Zimmerluft etwa den zehnfachen RaEm-Geh. der Freiluft aufweist. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **140**. 27—48. 1931.) KLEVER.

Frederick Soddy, *Die Erklärung der kosmischen Strahlung durch Korpuskeln*. Es gibt keine experimentelle Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Korpuskularstrahlen, welche mehr als 4 mm Al durchdringen könnten. Aus den experimentellen Erfahrungen ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß Korpuskeln hoher Energie zugleich hohe Durchdringungsfähigkeit haben; eher ist das Gegenteil zu erwarten. (Nature **128**. 408. 5/9. 1931. Oxford.) SKALIKS.

Bruno Rossi, *Absorptionsmessungen der aus geneigten Richtungen kommenden durchdringenden Korpuskularstrahlung*. (Vgl. C. **1931**. II. 382.) Die Ebene der Achsen zweier horizontal angeordneter GEIGER-MÜLLER-Zähler (5 cm Durchmesser, 15 cm lang) in 17 cm Entfernung mit 19 cm dickem Pb-Schirm dazwischen wurde mehr u. mehr vertikal gestellt (Vergrößerung der Dicke der Luftschicht in Richtung derjenigen Strahlen, welche die Koinzidenzen bestimmen). Wenn die beiden Zählrohre vertikal übereinander lagen, wurde eine Absorption von $23,2 \pm 1,6\%$ gemessen; wenn die Achsenebene um 60° gegen die Vertikale geneigt war, ergab sich $32,5 \pm 3,5\%$. Die schrägen Strahlen sind also weicher u. nicht härter als die vertikalen. Dieses Resultat kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Korpuskularstrahlen in der Atmosphäre eine weichere sekundäre Korpuskularstrahlung erzeugen, deren Menge in geneigter Richtung größer ist als in vertikaler. (Nature **128**. 408. 5/9. 1931. Florenz, Univ., Physik. Inst.) SKALIKS.

B. Rossi, *Absorption und Streuung der durchdringenden korpuskularen Strahlung im Blei und im Eisen*. Die „Übergangseffekte“ der durchdringenden Strahlung bei ihrem Übergang aus einem absorbierenden Medium in ein anderes werden untersucht. Während die Absorptionen äquivalenter Schichten verschiedener Stoffe keine Unterschiede zeigen, falls die Strahlen ausreichende Schichtdicken jedes Stoffes durch-

laufen haben, ist die Absorption beim Übergang aus einem Medium mit kleiner Atomnummer in eines mit höherer in den ersten Zentimetern größer als die n . Bei der umgekehrten Übergangsrichtung ist sie kleiner als die n . Eine Deutung hat STEINKE in dem Sinne versucht, daß die durchdringende Strahlung in dem Absorber eine Sekundärstrahlung erzeugt, wobei die Lage des Gleichgewichts zwischen den beiden Strahlungen von der Atomnummer des Absorbers abhängen soll. Die Intensität der Sekundärstrahlung sollte um so größer sein, je kleiner die Atomnummer des Absorbers ist. Vf. hält diese Erklärung mit experimentellen Ergebnissen nicht für verträglich. — Für die neuen Verss. wurde folgende Anordnung gewählt. 3 Zählrohre (5 cm lichte Weite, 15 cm lang) wurden horizontal übereinander angebracht mit 17 cm u. 16 cm Achsenabstand. Die Rohre waren durch einen 8 cm starken, oben offenen Pb-Panzer geschützt. Die dreifachen Koinzidenzen wurden mit den doppelten der beiden oberen Zählrohre verglichen. Bei Anbringen eines Absorbers zwischen den beiden oberen Zählrohren mußte das Verhältnis zwischen den doppelten u. den dreifachen Koinzidenzen ungeändert bleiben, falls der Absorber nicht streut. Streut er jedoch, so müssen die dreifachen Koinzidenzen stärker als die zweifachen herabgedrückt werden. Vergleichende Verss. ohne Absorber, mit einem Pb-Absorber u. mit einem Fe-Absorber ergaben, daß keine merkliche Streuung auftritt, daß sie höchstens einen Effekt zweiter Ordnung ergibt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 13. 600—606. 26/4. 1931. Arcetri, Physikal. Lab.)

SCHNURMANN.

Bruno Rossi, *Magnetische Versuche an den kosmischen Strahlen*. Es wurde versucht, die kosm. Strahlen in starken Magnetfeldern abzulenken. Die magnet. Induktion im Fe wurde für die starken Felder ausgenutzt. Den Kern des Magneten bildeten zwei Fe-Platten (2,8 cm · 13 cm · 38 cm) in 4 mm Abstand, die zu einem magnet. Kreis geschlossen waren. Im Fe wurden 16200 Gauss erreicht. Der Magnet wurde zwischen zwei horizontal gestellte Zählrohre gebracht, so daß die Kraftlinien parallel zu den Zählrohrachsen verliefen. Die Koinzidenzen wurden gezählt, wenn die Kraftlinien im Uhrzeigersinn verliefen u. wenn sie entgegengesetzte Richtung hatten. Da die beiden Platten in jedem Falle entgegengesetzt magnetisiert sind, werden die Teilchen in entgegengesetzten Richtungen abgelenkt. Aus der Ablenkungsrichtung u. der Kraftlinienrichtung ergibt sich der Ladungssinn der Teilchen. Zwei Verss. ergaben, daß die Korpuskularstrahlen nicht abgelenkt wurden, soweit sie 10^{10} Voltelektronen bzw. -protonen entsprachen. Ein schwacher Effekt trat auf, der sekundären positiven Teilchen geringerer Energie zugeschrieben wird, die aus dem Fe kommen. (Nature 128. 300—301. 22/8. 1931. Florenz, Univ., Arcetri, Physikal. Inst.)

SCHNURMANN.

* **Lise Meitner**, *Über die Ionisierungswahrscheinlichkeit innerer Niveaus durch schnelle Korpuskularstrahlen und eine Methode zu ihrem Nachweis*. Verschiedentlich ist versucht worden, die Anregungswahrscheinlichkeit verschiedenen Niveaus aus der Intensität der emittierten Röntgenlinien zu bestimmen. Dabei müssen aber verschiedene Korrekturen angebracht werden. Vf. zeigt einen neuen Weg für leichte Elemente im gasförmigen Zustand: Bei Ionisierung der K -Strahlen der Elemente von Li bis Ne erfolgen fast alle Übergänge in das K -Niveau strahlungslos unter Abspaltung eines zweiten äußeren Elektrons. Da primäre Doppelionisationen unwahrscheinlich sind, gibt die beim Durchlaufen einer bestimmten Wegstrecke erzeugte Zahl doppelt positiv geladener Ionen den Absolutwert der K -Ionisationen. Die Zahl der einfach geladenen Ionen ist nicht ident. mit der Zahl der Primäriionisationen der äußeren Elektronen, sondern ist erheblich größer. Denn jedes bei den strahlungslosen Übergängen ins K -Niveau aus der L -Schale emittierte Elektron besitzt genügend Energie zur Erzeugung mehrerer einfach geladener Ionen. Die Sekundäriionisation macht erfahrungsgemäß das 2—3-fache der Primäriionisation aus. Wird die beobachtete Zahl einfach geladener Ionen um diesen Faktor reduziert, so gibt das Verhältnis der Anzahl doppelt geladener zu der (korrigierten) Anzahl einfach geladener Ionen die Ionisierungswahrscheinlichkeit der inneren zur äußeren Schale an. — Die Zahl der einfach u. der doppelt geladenen Ionen kann nach der MILLIKANSchen Öltröpfchenmethode bestimmt werden. **Schmidt** hat nach diesen Methoden das Verhältnis der Primäriionisation der K - u. L -Schale in Luft zu 6 $\frac{0}{100}$ bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit Überlegungen von BETHE (C. 1930. II. 1947) steht. (Naturwiss. 19. 497—99. 5/6. 1931. Berlin-Dahlem, K. W.-I. f. Chem.)

LORENZ.

Harald Straub, *Die Breite des Dopplerstreifens im inhomogenen Kanalstrahl*. Die H_{β} -Linie wurde im Kanalstrahlleuchten mit einem 3-Prismen-Spektrographen unter einem Winkel von etwa 40° gegen die Bewegungsrichtung des Strahles aufgenommen.

Der Druck wurde von $3 \cdot 10^{-2}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ variiert. Die Breite der verschobenen Linie ist vom Druck prakt. unabhängig. Es wird gefolgert, daß bei früheren Verss. des Vf. (C. 1930. II. 1947) die große Breite der verschobenen Linie nicht durch Druckeinfluß, sondern durch die Inhomogenität des Kanalstrahles verursacht wurde. (Ann. Physik [5] 10. 670—72. 11/8. 1931. München, Physik. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

V. S. Vrkljan, *Versuch einer einfachen Theorie der Röntgenspektren auf wellenmechanischer Grundlage*. Einfache, angenäherte Theorie. Frage der magnet. Zerlegung der Röntgenlinien. (Ztschr. Physik 71. 403—11. 29/8. 1931. Zagreb.) SKALIKS.

S. Wawilow, *Über die Versuche, Zusammenstöße von Photonen nachzuweisen*. Vf. bemerkt, daß es unmöglich ist, mit Laboratoriumsmitteln die Zusammenstöße zwischen Photonen nachzuweisen, da bereits bei der viel größeren Strahlungsintensität, die in der Nähe der Sonne herrscht, keine entsprechenden Effekte nachgewiesen werden konnten. (Physical Rev. [2] 36. 1590. 15/11. 1930. The States Electrotechn. Inst. U. S. S. R. Departm. of Phys.) BORIS ROSEN.

P. Starodubrowsky, *Zur Frage nach der Austauschenergie*. Durch eine wellenmechan. Näherungsrechnung wird untersucht, welchen Anteil die Austauschenergie (infolge der Gleichheit der Teilchen) an der Gesamtbindungsenergie hat, die für H_2 nach HEITLER u. LONDON ausschlaggebend ist. Es ergibt sich, daß die Größe der Austauschresonanzenergie stark mit Zunahme des Verhältnisses k der Ordnungszahlen beider gebundenen Atome absinkt, daß ihr Maximum bei $k = 1$ (gleiche Kernladungen) liegt. Ferner wird geschlossen, daß wegen der Unsymmetrie der Ladungsverteilung in heteropolaren Molekülen die Austauschenergie nur ganz gering ist. (Ztschr. Physik 70. 812—16. 29/7. 1931. Dnepropetrowsk, Metallurg. Inst.) BEUTLER.

Philip M. Morse und **E. C. G. Stueckelberg**, *Strahlungslose Stoßprozesse bei kleinen Geschwindigkeiten*. (Vgl. C. 1931. II. 194.) Eine Methode wird ausgearbeitet, mit deren Hilfe es möglich ist, die Wirkungsquerschnitte bei den Stößen zwischen neutralen oder geladenen Teilchen für kleine relative Geschwindigkeiten der Teilchen zu berechnen. Die Methode wird angewandt auf das Problem der Wechselwirkungsenergie u. der Wirkungsquerschnitte beim Elektronenstoß, sowie bei den Stößen 2. Art zwischen 2 Moll. u. zwischen Molekülen u. Ionen. In den Fällen, wo ein Vergleich möglich ist, zeigt sich gute qualitative Übereinstimmung mit der Erfahrung, so z. B. bei der Berechnung der Anregungs- u. Ionisierungsfunktionen beim Elektronen- oder beim Ionenstoß. (Ann. Physik [5] 9. 579—606. 20/5. 1931.) BORIS ROSEN.

H. S. W. Massey und **C. B. O. Mohr**, *Die Stöße von Elektronen auf einfache Atomsysteme und der Elektronenaustausch*. (Ausführliche Arbeit von C. 1931. I. 2165.) Die dort erwähnten Ergebnisse werden gewonnen, indem nach BORN u. OPPENHEIMER die Ausbeute an Elektronenstößen (als Funktion deren Geschwindigkeit) für die Anregung verschiedener Terme berechnet wird. Für Interkombinationen ist der Elektronenaustausch ausschlaggebend, so bei der Anregung des He-Triplettsystems aus dem Singulett-He-Grundterm; der Austausch erfolgt über größeren Querschnitt, wenn beide Terme gleiche magnet. Quantenzahlen haben. Für Anregung desselben Systems kommt zu diesem Mechanismus noch die direkte Dipolanregung nach BORN hinzu. Eine so berechnete Anregungsfunktion zeigt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von HANLE u. anderen Verff. Auch die Anregung der H-Terme wird berechnet u. mit der Erfahrung verglichen, ebenso die der He^+ -Terme. Die Behandlung der Wirkungsquerschnittskurven langsamer Elektronen u. der Winkelabhängigkeit der Streuung der Elektronen ergibt in einer Näherungsrechnung nur eine ungefähre Darst. der experimentellen Befunde. Bei leichten Atomen spielt der Elektronenaustausch eine wesentliche Rolle für die Anregung durch langsame Elektronen; bei schweren Atomen soll sein Einfluß bis zu hohen Geschwindigkeiten (500 Volt bei Ne) bedeutend sein. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 132. 605—30. 1/8. 1931. Cambridge, Trinity Coll.) BEUTLER.

L. Rosenfeld, *Zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Linienbreite*. (Ztschr. Physik 71. 273—78. 15/8. 1931. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Phys.) BORIS ROSEN.

A. Jabłoński, *Über die Stoßverbreiterung der Spektrallinien und den Energieaustausch bei Zusammenstößen*. Die Absorption (bzw. Emission) eines Atoms im Stoßzustande wird als ein Übergang zwischen 2 Potentialkurven betrachtet (RICE), in denen der Abstand r des absorbierenden Atoms von dem störenden u. die Gesamtenergie (potentielle + Anregung) die Koordinaten sind. Der senkrechte Abstand beider Kurven gibt für jedes r die Absorptionsfrequenz an; deren Veränderung läßt die Linienverbreiterung bzw. -verschiebung erklären. Die Verschiedenheit der Wirkungsquer-

schnitte wird veränderten Potentialkurven für die verschiedenen störenden Atome zugeschrieben. Für die Anregung durch Elektronenstoß werden ebenfalls 2 Potentialkurven gezeichnet: Atom + Elektron u. angeregtes Atom + Elektron, die sich bei kleinem Abstand beider Teilchen schneiden. Dort trete die Umwandlung der potentiellen in Anregungsenergie auf, in der Nähe des Schnittpunktes sei schon wellenmechan. eine Umwandlung möglich. Für die sensibilisierte Fluoreszenz werden 3 Kurven gezeichnet: 1. beide Atome unangeregt, 2. u. 3. je eines der beiden angeregt. Die beiden letzteren verlaufen um so näher beieinander, je geringer die Differenz der Anregungsenergien ist, sie schneiden sich bei geringem r ; dabei ist r um so größer, je kleiner die Anregungsdifferenz ist. Die aus den Kurven qualitativ ableitbaren Resultate werden mit einigen bekannten Experimentalbeobachtungen belegt. (Ztschr. Physik **70**. 723 bis 732. 29/7. 1931. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

M. W. Zemansky, *Absorption und Stoßverbreiterung der Resonanzstrahlung*. Der in einer früheren Arbeit (C. 1931. I. 423) berechnete Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten eines Gases bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Doppler- u. der Stoßverbreiterung ist mit einem bereits früher von RETCHE (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 15/3. 1913) gewonnenen Ausdruck identisch. (Physical Rev. [2] **36**. 1591. 15/11. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie.) BORIS ROSEN.

W. Steubing, *Feldverteilung und Fehlerquellen im Starkeffekt nach der Lo Surdo-Methode*. Die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit die Unters. des Starkeffektes nach der Lo SURDO-Methode einwandfreie Resultate liefern soll, werden auf Grund experimenteller Unters. ausführlich diskutiert. (Ann. Physik [5] **10**. 296—310. 11/7. 1931. Breslau, Phys. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

W. G. Penney, *Starkeffekt in Bandenspektren*. Die Wrkg. elektr. Felder auf mehratomige Moleküle wird theoret. untersucht. Bei asymm. Molekülen mit 3 verschiedenen Trägheitsmomenten wird die Rechnung nur für die ersten Rotationsniveaus durchgeführt — es ergibt sich für diesen Fall ein in der Feldstärke E quadrat. Effekt. Sind 2 der Trägheitsmomente einander nahezu gleich, so ist die Wrkg. des Feldes zunächst quadrat., bei größeren Feldstärken aber linear. Sind beide Trägheitsmomente einander genau gleich, so bleibt nur der lineare Effekt bestehen. Bei 2-atomigen Molekülen mit einem elektr. Moment ist die Aufspaltung in den Zuständen $\Omega \neq 0$ zunächst quadrat., für größere Feldstärken aber linear (wenn die Verschiebung groß im Vergleich zu der Δ -Aufspaltung ist). (Philos. Magazine [7] **11**. 602—09. Febr. 1931. Groningen, Univ.) BORIS ROSEN.

Henry Norris Russell, *Bemerkung über Zeemantypen*. Es wird gezeigt, wie man die mittleren Verschiebungen der π - u. σ -Komponenten der unaufgelösten Zeemantypen (Pseudotypen) berechnen kann, vorausgesetzt, daß diese der LANDESCHEN Formel folgen. In den entsprechenden Ausdrücken ist der Spin nicht enthalten (mit Ausnahme der σ -Komponente im Falle $\Delta J = 0$), so daß nur in diesem Falle die Multiplizität bestimmt werden kann. Die mittleren Verschiebungen behalten auch für aufgelöste Typen ihren Sinn, als mittlere magnet. Verschiebung aller Komponenten desselben Polarisationszustandes. Diese mittleren Verschiebungen erfüllen die RUNGESCHE Regel sogar besser als die einzelnen Komponenten. (Physical Rev. [2] **36**. 1590—91. 15/11. 1930. Princeton Univ.) BORIS ROSEN.

E. Segrè und C. J. Bakker, *Zeemaneffekt von Quadrupolstrahlung*. (Vgl. C. 1931. II. 384.) In Ergänzung zu früheren Vers. (C. 1931. I. 1877) werden einige neue Beobachtungen über die ZEEMAN-Typen der $2S_{1/2}-2D_{3/2}$ -Kombinationen von Na u. K mitgeteilt. Die früheren Ergebnisse werden bestätigt. (Naturwiss. **19**. 738. 28/8. 1931. Amsterdam, Phys. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

Karl Schnetzler, *Der Zeemaneffekt der Absorptionslinien von Kaliumchromselenatkrystallen*. Der transversale Zeemaneffekt des scharfen Absorptionsdoubletts bei 6710,19 u. 6708,37 Å des regulären $KCr(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ -Krystalls wurde untersucht. Der Krystall war in fl. Luft eingetaucht. Das Magnetfeld betrug 26 000 Gauss. Zur Aufnahme diente ein Gitterspektrograph mit 4 Å/mm Dispersion in der 2. Ordnung. Die Aufnahmen wurden photometr. ausgemessen. Das Aufspaltungsbild hängt in komplizierter Weise von der Orientierung des Krystalls gegen Magnetfeld u. Lichtstrahl ab. Der Krystall wurde im Magnetfelde um verschiedene Achsen gedreht, u. die dabei eintretende Änderung des Aufspaltungsbildes, die die Symmetrieverhältnisse im Krystall im wesentlichen widerspiegelt, wird ausführlich beschrieben. Das Aufspaltungsbild der σ - u. π -Komponenten ändert sich bei Drehung zwischen einem Doublett u. einem scheinbaren Triplett, das wahrscheinlich durch eine etwa doppelnormale

Aufspaltung des feldfreien Dubletts vorgetäuscht ist. Die komplizierteren Aufspaltungsbilder werden gedeutet als Überlagerungen des schwach beeinflussbaren Dubletts u. des stark beeinflussbaren scheinbaren Triplets. Die in einigen Lagen beobachtete Neigung der Polarisationsrichtung gegen die Feldrichtung, sowohl wie der Überlagerungscharakter der Aufspaltungsbilder lassen vermuten, daß am Absorptionsort das Feld gegen das äußere Feld geneigt ist. (Ann. Physik [5] 10. 373—92. 11/7. 1931.)

BORIS ROSEN.

W. Kondratjew, *Über die Dissoziationswärme des Sauerstoffs*. Inhaltlich ident. mit der C. 1930. II. 1335 referierten Arbeit mit einem Nachtrag, in dem unter Berücksichtigung der neuesten Literaturdaten der wahrscheinliche Wert für die Dissoziationswärme des O₂ auf 126 kcal berichtigt wird. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoi Chimii] 1. 321—26. 1930. Leningrad, Physikal.-Techn. Labor.) KLEVER.

Joseph Razek, *Eine direkte Messung der Intensitätsänderungen der Heliumlinien in Abhängigkeit von der Spannung*. In einem kugelförmigen Gefäß von 20 cm Durchmesser aus Cu, das innen versilbert u. poliert ist, befindet sich eine innen heizbare Äquipotentialkathode u. ein darum spiralgewundenes Gitter. Ansätze führen zur Hochvakuumpumpe u. zu Vorratsgefäßen, ein weiterer trägt ein Glasfenster. In He von 0,25 mm Druck wird unter Veränderung der Spannung zwischen Kathode u. Gitter die Anregung durch Elektronenstoß bewirkt; das Gitter ist mit der metall. Kugel als Anode kurzgeschlossen. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die Raumladung gering bleibt; Emissionsstrom 30—50 Milliamp., Spannung 20—140 Volt. Die Messung der emittierten Linien erfolgt photoelektr. nach spektr. Zerlegung im Vergleich zur Intensität einer Normallampe. Es wird nur die Spannungsfunktion einzelner Linien aufgenommen, nicht deren Intensitätsverhältnis zueinander. — Die Linien 4026 (2³P — 5³D), 4471 (2³P — 4³D) u. 5876 (2³P — 3³D) zeigen zwischen 27—35 V konstante Intensität, darüber langsamen Anstieg. 4713 Å (2³P — 4³S) zeigt ein Maximum bei der krit. Spannung; 5016 (2¹S — 3¹P) u. 6678 Å (2¹P — 3¹D) ergeben gleichförmigen Anstieg von 23—140 Volt. Die Kurven der Intensität weichen etwa 10% voneinander ab, je nachdem die betreffende Spannung von unten oder oben eingestellt wurde. (Physical Rev. [2] 37. 1252—62. 15/5. 1931. Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Lab. of Physics.)

BEUTLER.

E. B. Ludlam, *Das Bandenspektrum der grünen Phosphorflamme*. Mit einem 2-Prismen-Glasspektrographen (Dispersion 10 Å/mm im Grün) u. mit 100 Stdn. Expositionszeit ist das Spektrum der grünen Flamme aufgenommen worden, das bei Verbrennung von H₂ mit geringem Zusatz von P-Dampf in Luft entsteht. Die meisten Banden überlagern sich u. eine volle Analyse ist noch nicht gelungen. Nur eine Bande bei 5066 Å konnte bereits analysiert werden. Das Trägheitsmoment des Trägers dieses Systems ergibt sich zu 3,95 · 10⁻⁴⁰. (Nature 128. 271. 15/8. 1931. Chemical Department, Univ. of Edinburgh.)

BORIS ROSEN.

L. Farkas, *Über das Absorptionsspektrum des Aluminiumhydrids*. In einem Kohlerohr wird ein Rohr aus Hartporzellan auf 75 cm Länge (lichte Weite 20 mm) zur Temp. 1500° geheizt; das Porzellanrohr ist insgesamt 1,40 m lang, an den Enden gekühlt u. mit Fenstern verschlossen. Es wird darin Al verdampft u. gereinigter H₂ unter Drucken von 15—760 mm durchgeleitet. Es bildet sich AlH im therm. Gleichgewicht, dessen Konz. bei 1500° für 15 mm H₂ zu 0,05 mm; 100 mm H₂: 0,13; 760 mm H₂ zu 0,35 mm AlH-Druck nach der NERNSTschen Formel berechnet wird. Zur Möglichkeit von deren Anwendung wird der Dampfdruck des Al nach der Ausströmungsmethode von EGERTON (vgl. C. 1923. III. 527) bestimmt; 0,01 mm bei 1476° abs. Die Dampfdruckformel: $\log p = -\lambda_0/4,573 + 2,5 \log T - 1/4,573 \varphi_{\text{cond}} + 1,34$ ergibt mit φ_{cond} nach einer DEBYE-Funktion u. $\Theta = 390$ die Verdampfungswärme λ_0 zu 80000 cal (1400°: $p = 0,23$; 1500°: $p = 0,89$ mm). Die Absorption des AlH wird mit W-Lampe u. 3-Prismen-Glasspektrograph von 1,50 m Brennweite untersucht, die Aufnahmen werden mikrophotometr. registriert. Beobachtet werden die Banden 4067, 4241 u. 4354 Å des ¹I — ¹Σ-Übergangs, die von BENGSTON u. RYDBERG (vgl. C. 1930. I. 2687) in Emission bei variablem H₂-Druck untersucht wurden. Es wird Verbreiterung infolge Prädissoziation bei den Linien P(11) — P(17) u. Q(10) — Q(14) der (1 ← 0), bei P(12) — P(14) der (1 ← 1) u. Q(23) — Q(25)-Linien der (0 ← 0)-Bande beobachtet. Die letzten Linien vor der sichtbaren Verbreiterung zeigen einen Intensitätsanstieg [so P(20) — P(22) u. Q(19) — Q(21) der (0 ← 0)-Bande], der nicht durch die MAXWELL-Verteilung bedingt wird. Dieser Intensitätsanstieg u. der Eintritt der Prädissoziationsverbreiterung sind unabhängig vom H₂-Druck. Die ein-

gehende Diskussion der Abhängigkeit der Linienbreite von der Spaltbreite einerseits u. andererseits von der DOPPLER-Verteilung u. Prädissoziationsverbreiterung in der vorliegenden ausgedehnten Schicht ergibt, daß der Intensitätsanstieg der Absorptionslinien durch deren Verbreiterung infolge Prädissoziation über die DOPPLER-Breite, aber innerhalb des Auflösungsvermögens des Spektrographen bedingt wird. Die letzten erkennbaren Rotationslinien ergeben eine Lebensdauer des oberen Terms von 10^{-11} sec, die „verstärkten“ eine solche von 10^{-9} sec. Der Vergleich dieser Absorptionsbeobachtungen mit den Schlüssen aus der Emission von STENVINKEL (C. 1930. II. 516) ergibt, daß die Absorption stets das therm. Gleichgewicht der Rotationsterme anzeigt, die Emission dagegen erst bei höherem Druck, da bei niederem eine selektive Anregung infolge Elektronenstoß u. Prädissoziation der angeregten Moll. die niederen Rotationssterme stärker hervortreten läßt. (Ztschr. Physik 70. 733—49. 29/7. 1931. Berlin-Dahlem, Kais. Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie.)

BEUTLER.

D. M. Bose und S. Datta, *Absorptionsspektrum des Ce^{+++} -Ion in Lösung*. Die Absorption von wss. Lsgg. von $CeCl_3$ bei verschiedenen Verdünnungen wurde untersucht. 2 schmale Absorptionsgebiete sind gefunden worden, bei 2960 Å (dessen Intensität bei $1/40$ -mol. ein Maximum erreicht) u. bei 2550 Å (mit Intensitätsmaximum bei $1/1000$ -mol.). Diese dem Ion Ce^{+++} zugeordneten Absorptionsgebiete werden in Zusammenhang gebracht, mit dem in Emission des Ce-Funks bekannten Dublett bei 2779 u. 2457 Å, das ebenfalls dem Ce^{IV} zugeordnet wird. Das Dublett wird dem Übergang $4^2F_{7/2} \rightarrow 5^2D_{5/2, 3/2}$ zugeschrieben, die Verschiebung nach Rot gegenüber der Emission wird durch Wrkg. der W.-Moll. erklärt. (Nature 128. 270—71. 15/8. 1931. Calcutta, Univ. College of Science.)

BORIS ROSEN.

S. Mrozowski, *Über die unvollständige Polarisation der Quecksilberresonanzstrahlung*. (Vgl. C. 1931. II. 1251.) Ein Resonanzgefäß mit Hg wird mit einer Komponente der Hyperfeinstruktur der Hg-Resonanzlinie bestrahlt u. es wird der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung ohne Magnetfeld untersucht. Ein Absorptionsrohr mit Hg in einem Magnetfelde bestimmter Stärke läßt nur die kurzwelligste Komponente (—25,4 mA) der Hyperfeinstruktur durch. Bei Bestrahlung mit dieser Komponente allein wird der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung derselbe, wie bei Bestrahlung mit allen 5 Komponenten der Feinstruktur. Die Drehung der Polarisations Ebene in schwachen Magnetfeldern zeigt, daß auch die mittlere Lebensdauer der erregten Atome dieselbe ist, wie wenn die Anregung mit der gesamten Intensität der Resonanzstrahlung erfolgt. (Physical Rev. [2] 36. 1591—92. 15/11. 1930. Warschau, Phys. Lab. of the Society of Science.)

BORIS ROSEN.

Rayleigh, *Fluoreszenzanregung des Quecksilbers durch die Resonanzfrequenz und durch niedrigere Frequenzen. Weitere Beobachtungen*. (Vgl. C. 1931. I. 1413. 2973. u. II. 681.) Die in diesen Mitteilungen erhaltenen Ergebnisse werden zusammenfassend dargestellt, zum Teil berichtet. Die Fluoreszenz von Hg-Dampf höheren Druckes, gesätt. oder überhitzt, wird untersucht u. mit den Spektren der Absorption u. elektr. Entladung verglichen. Es werden 2 verschiedene Fluoreszenzspektren aufgefunden: a) Absorption des Kerns der 2537 Å-Linie gibt die „Herz“-Fluoreszenz, b) die des Lichts außerhalb des Kerns die „Flügel“-Fluoreszenz. Beides sind weitausgedehnte diffuse Bandensysteme, die bei 20—40 mm Hg-Druck ein Maximum bei 4850 Å haben, das bei 8 mm schwächer wird u. an Intensität von einem zweiten Maximum bei 3300 Å erreicht wird; bei 4 mm ist letzteres überwiegend, in den „Herz“-Banden bis 2 mm sehr stark. Die Bandensysteme sind verschieden: a) hat zwischen 2782 u. 2932 Å 16 diffuse Banden, b) im gleichen Gebiet nur 13. Die Banden a) sind auch in Absorption vorhanden, die Banden b) dagegen in Emission bei elektr. Anregung. Durch Zufügen von 10^{-3} mm H_2 wird das System a) völlig ausgelöscht, b) wird von 100 mm H_2 nicht gestört. N_2 ist auf beide ohne Einfluß, O_2 löscht beide aus. Die Überhitzung des gesätt. Hg-Dampfes ist auf a) einflußlos, verstärkt b) beträchtlich. — Die a)-Banden entstehen durch Stöße angeregter Hg-Atome, die b)-Banden durch primäre Anregung von Hg_2 -Moll., die bis zu 1000 Å längerwelliges Licht als die Resonanzlinie 2537 Å zu absorbieren vermögen. Eine Reihe von Aufnahmen ist angefügt, die Wellenlängen der Banden sind in Tabellen aufgeführt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 132. 650—67. Aug. 1931. Chelmsford, Terling Place.)

BEUTLER.

R. B. Mooney und H. G. Reid, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Cyan und Cyanhalogeniden*. Das Spektrum des gasförmigen Cyans u. der Cyanhalogenide ist im Ultraviolett bis zu 1840 Å untersucht worden. $CNCl$ (bei 760 mm) u. $CNBr$ (bei 76 mm) zeigen eine kontinuierliche Absorption, die bei 2240 bzw. 2540 Å anfängt, u.

sich bis zur Grenze des beobachteten Gebiets erstreckt. CNJ absorbiert bei Zimmertemp. von 2150 Å an, bei 100—125° bereits von 3100 Å an, mit einem Maximum bei 2500 Å. Die Vff. vermuten, daß die Absorptionsprozesse nach der Formel $CN'X + h\nu \rightarrow CN' + X$ verlaufen, wobei CN' in allen Fällen 41 kcal Anregungsenergie entspricht, mit Ausnahme der kurzwelligen Absorption von CNJ, wo die Anregungsenergie 73 kcal betragen soll. Für die Dissoziationswärme der CNCl, CNBr- u. CNJ-Moll. ergibt sich 86 bzw. 71 u. 51—59 kcal. Die Absorption des (CN)₂ ist diskontinuierlich. 40 nach Rot abschattierte Banden (teilweise mit Rotationsstruktur) sind zwischen 2380 u. 1860 Å beobachtet. Die Konvergenzgrenze scheint bei 1850 Å zu liegen. (Nature 128. 271—72. 15/8. 1931. Univ. of Edinburgh, Chem. Depart.) BORIS ROSEN.

Paul Kunze, *Ein Versuch über eine mögliche partielle Absorption von Lichtquanten*. Die von RAY (vgl. C. 1931. I. 895) im Röntgengebiet beobachtete partielle Absorption von Lichtquanten wurde im sichtbaren Gebiet nachzuweisen versucht. Das Licht der Hg-Resonanzlinie 2537 Å wurde durch den Dampf von Alkalimetallen (K u. Na) hindurchgeschickt; die zu erwartenden Linien wären bequem im Glasspektrographen erhältlich. In keinem Fall konnte eine Andeutung der nach RAY zu erwartenden Linien gefunden werden. Das Intensitätsverhältnis der verwandelten zur primären Frequenz muß also im Sichtbaren um mehrere Größenordnungen kleiner sein als im Röntgengebiet. (Ann. Physik [5] 10. 529—32. 29/7. 1931. Rostock, Physikal. Inst.) SKALIKS.

G. Placzek, *Hinweis auf den Lichtquantenspin aus der Lichtstreuung*. Die von HANLE (C. 1931. II. 199) u. BÄR (C. 1931. II. 1253) beobachtete Vorzeichenumkehr zirkularpolarisierten Lichtes bei der Ramanstreuung kann auch auf rein klass. Basis verstanden werden. Im allgemeinen kann ein Molekül seinen Drehimpuls ändern ohne Änderung seiner Rotationsenergie. Das zerstreute Lichtquant wird in diesem Falle dieselbe Frequenz haben, während das Vorzeichen der Zirkularpolarisation geändert ist. (Nature 128. 410. 5/9. 1931. Leipzig, Inst. f. theoret. Phys.) DIDLAUKIS.

Elsbeth Herschkowitsch, *Systematische Untersuchungen über den Einfluß gasadsorbierter Oberflächenschichten auf die optischen Konstanten von Quecksilber*. Folgende Gase wurden untersucht: H₂, O₂, CO₂, Luft, C₂H₂, Ne u. N₂. Gemessen wurde die Änderung von Δ, der Phasenverzögerung (der zur Einfallsebene parallelen Komponente zur senkrechten), u. von ψ, dem Azimut der wiederhergestellten Polarisation. Für Ne u. N₂ konnte das Nichtvorhandensein eines Effektes mit Sicherheit festgestellt werden. — Die Adsorptionsfähigkeit verläuft parallel der chem. Rk.-Fähigkeit mit Hg. Die Resultate deuten darauf hin, daß die Adsorption im wesentlichen bedingt wird durch die Absättigung der freien Valenzen der Hg-Oberfläche. Diese Deutung hat um so mehr Gewicht, als die Effekte durchaus keinen Gang mit der Polarisierbarkeit der Gasmoll. zeigen. Ein konstantes Dipolmoment hat keines der untersuchten Gase. Die Sättigungszeiten nehmen mit wachsendem Mol.-Gew. zu; d. h. die Sättigungsgeschwindigkeit läuft der Mol.-Geschwindigkeit parallel. — Die Auswertung der DRUDEschen Theorie führt je nach den Annahmen über den Brechungsexponenten der Adsorptionsschicht zu einer Schichtdicke von 5—15 Moleküllagen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß in diesem Bereich die DRUDEsche Theorie noch anwendbar ist. (Ann. Physik [5] 10. 993—1016. 24/8. 1931. Jena, Physikal. Inst. d. Univ.) SKAL.

Wolfgang Leithe, *Das Brechungsvermögen organischer Halogenverbindungen*. Zum Teil in der Literatur noch nicht bekannte Werte für die Refraktion organ. Halogenverb. werden tabellar. angegeben u. die Ergebnisse diskutiert. Neu gemessen wurde die Refraktion der folgenden Verbind.: CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, C₂H₅Cl, n-C₃H₇Cl, CH₂Cl-CH₂Cl, CH₂Cl-CHCl-CH₂Cl, CH₃-CHCl₂, CHCl₂-CHCl₂, CHCl₂-CCl₃, CCl₃-CCl₃ (in Chlf.); — CH₂Br₂, CHBr₃, C₂H₅Br, CH₂Br-CH₂-CH₂Br, — CH₃J, CH₃J₂ rein, CH₃J₂ in C₂H₅J, CH₃J₂ in Bzl., C₂H₅J, CH₂J-CH₂J in C₂H₅J, CH₂J-CH₂J in Bzl.; — CHCl=CHCl trans, CHCl=CHCl cis, CCl₂=CHCl, CCl₂=CCl₂, CHBr=CHBr cis, CHJ=CHJ cis, CH₂=CH-CH₂Cl, CH₂=CH-CH₂Br, CH₂=CH-CH₂J. (Ztschr. Elektrochem. 37. 623 bis 625. Aug./Sept. 1931. Wien, Chem. Lab. d. Univ.) ASCHERMANN.

Josef Hoffmann, *Über die Ursachen verschiedener Bestrahlungsfärbungen bei Gläsern sowie der Quarz- und Amethystfärbung*. (Vgl. C. 1931. II. 201.) Zur Ermittlung der Ursachen der Bestrahlungsfärbungen von Gläsern u. ihrer Beziehungen zur Amethystfärbung wurden eine Reihe von Silicat- u. Quarzgläsern untersucht. Es zeigt sich, daß Mn-lose Gläser sich gelb, rötlichgelb, braun, grau u. schwärzlich färben. Nur bei manchen Bleigläsern tritt ein rötlicher Ton der Grundfarbe hinzu. Fe-haltige Silicatgläser werden durch Bestrahlung gelb- bis braungrünlich, enthalten diese Gläser jedoch Mn⁺⁺⁺-Ionen neben Mn⁺⁺-Ionen, so färben sie sich entweder blau oder die

Mn-Färbung wird durch Grau verdeckt, wobei das Grau durch Erwärmung oder durch Druck zum Verschwinden gebracht werden kann. Die braune Eigenfärbung der Flaschengläser ist mit Wahrscheinlichkeit auf die Bindung zwischen Fe u. zweiwertigem Mn zurückzuführen, die durch Strahleneinfluß ausgelöst wird. — Frittquarzgläser färben sich ausnahmslos rauchig bis schwärzlich an, was in Beziehung zur Heterogenität des Quarzglas gebracht wird, fallweise wird hierbei eine Violettfärbung verdeckt. Das bestrahlte violette Quarzglas verdankt entweder den Ferroferriionen allein oder in Ggw. von Ti bzw. Zr seine Färbung. Es besteht somit zwischen den färbenden Ursachen bestrahlter Silicat- u. Quarzgläser keine Übereinstimmung. Graufärbungen von Silicatgläsern treten bei Komponentenhäufungen sowohl der sauren als auch der bas. Bestandteile auf, außerdem, wenn die homogene Glasphase gestört erscheint, ebenso werden Anhaltspunkte dafür gefunden, die auf eine chem. u. mechan. Loslösung der Glasbausteine bzw. fallweisen Abbau von SiO₂-Moll. schließen lassen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. 11—26. 1931. Wien, Mitt. des Inst. f. Radiumforsch. Nr. 270.) KLEY.

Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Stieger, *Die photochemische Bildung von Phosgen. VI. Der Einfluß des Druckes und der Gefäßdimensionen auf die photochemische Phosgenbildung.* (V. vgl. C. 1929. II. 3215.) Es wird der Einfluß der Gefäßdimensionen u. des Totaldruckes auf die photochem. Phosgenbildung untersucht. Durch systemat. Änderung der Gefäßdimensionen u. des Gesamtdruckes konnten die Bedingungen festgelegt werden, unter denen die Cl-Atome durch bimolekulare Rk. im Gasraum oder durch Diffusion an die Wand verschwinden. Bei den üblichen Bedingungen bei Zimmertemp. gilt bis herab zu mittleren Drucken (100 mm Hg) das Gesetz: $d \text{COCl}_2/dt = k \cdot \sqrt{J_{\text{abs}} \cdot [\text{Cl}_2]} / \sqrt{\text{CO}}$, wobei die Cl-Atome durch die Rk.



verschwinden. — Bei kleinen Drucken (< 30 mm Hg) oder bei extrem großer Oberfläche erfolgt die Rk. nach: $d \text{COCl}_2/dt = k \cdot J_{\text{abs}} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}]$. In diesem Falle verschwinden die Cl-Atome vorwiegend durch Diffusion an die Wand. Das gleiche Gesetz gilt bei Temp. oberhalb 250°, wo infolge der geringen COCl₂-Konz. u. der vergrößerten Diffusionsgeschwindigkeit der Kettenabbruch durch Diffusion der Cl-Atome an die Wand vorherrscht. — Die Unters. der bei hohen Temp. auftretenden Unregelmäßigkeiten (der vermeintliche Trocknungseffekt) führte zu der Annahme, daß der Grund derselben auf eine unregelmäßige Verunreinigung zurückzuführen sei, u. zwar eine solche, die den Abbruch der Kette verstärkt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 13. 157—68. Juli 1931. Berlin, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) KLEVER.

Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Stieger, *Die photochemische Bildung von Phosgen. VII. Die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Durch weitgehende Änderung der Vers.-Bedingungen, insbesondere des Druckes u. der Gefäßdimensionen wird versucht festzustellen, inwieweit sich hierdurch die von SCHUMACHER (C. 1928. I. 2) gefundene Geschwindigkeitsgleichung für die im blauen Licht chloresensibilisierte CO₂-Bldg. aus CO, O₂ u. Cl₂ ändert. Die CO₂-Bldg. läßt sich durch die beiden Grenzgesetze

$$d \text{CO}_2/dt = K p \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{CO}]^{1/2} \quad \text{u.} \quad d \text{CO}_2/dt = K p \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{CO}]^{1/2}$$

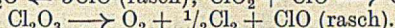
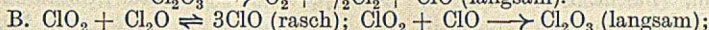
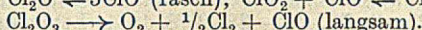
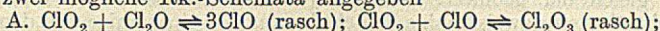
beschreiben. Durch geeignete Wahl der Rk.-Gefäße oder der Gasmischung kann man jeden Wert zwischen $[\text{Cl}_2]^{1/2}$ u. $[\text{Cl}_2]$ erhalten. Letzterer Wert wird bei hohen Drucken oder in großen Gefäßen angestrebt, ersterer bei niederen Drucken u. in Gefäßen mit großer Oberfläche. Der Rk.-Mechanismus wird diskutiert u. ein ausführliches Rk.-Schema angegeben, das die Vers. zu beschreiben gestattet. Für den Kettenabbruch an der Wand ergibt sich $[\text{Cl}_2]^{1/2}$ u. für den im Gasraum $[\text{Cl}_2]^{1/2}$. Aus den Vers. läßt sich ableiten, daß die Rk. $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ im Dreierstoß verläuft, wobei der Größenordnung nach jeder Dreierstoß zur Mol.-Bldg. führt. Die stationären Cl-Atomkonz. u. aus diesen dann die Cl-Potenzen werden berechnet u. mit den experimentell ermittelten in Übereinstimmung gefunden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 13. 169—89. Juli 1931. Berlin, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) KLEVER.

R. Luther und R. Hoffmann, *Das Verhalten von Chlordioxyd gelöst in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln und im Licht.* Die Dunkelzers. von ClO₂ in CCl₄ wird untersucht. Die Cl-ClO₂-Analysen werden mit der FeSO₄-Methode u. nachfolgender Cl₂-Best. nach VOLHARD durchgeführt. Cl₂O neben Cl wird ebenso bestimmt; Cl₂O neben ClO₂ kann aber analyt. nicht bestimmt werden. Die ClO₂-Lsg. wird in Glasrohren so eingeschmolzen, daß noch ein verhältnismäßig großer Gasraum vorhanden ist u. bei Zimmertemp. bis zu 162 Stdn. stehen gelassen u. dann analysiert. Die Ver-

teilungskoeff. des ClO₂ zwischen der Lsg. in W. bzw. CCl₄ u. der Gasphase werden in eigenen Verss. bestimmt. Lsgg. von ClO₂, das gar nicht oder nur mit W. gewaschen wurde, sind sehr unbeständig (*u*-Lsg.), wenn dagegen das ClO₂ mit AgNO₃, Na₃AsO₃ oder NaHCO₃-Lsg. gewaschen wird, ist die Lsg. in CCl₄ beständig (*b*-Lsg.). Zusätze von Cl₂ zu der *b*-Lsg. zeigen, daß die Unbeständigkeit der *u*-Lsg. nicht auf ihren Cl₂-Geh. zurückzuführen ist. Sie ist vielmehr von dem Geh. der Lsg. an Cl₂O abhängig. Die Kinetik der Dunkelzers. wird bei Zimmertemp. untersucht u. festgestellt, daß Cl₂O „katalyt.“ auf die Zers. wirkt, daß es aber auch selbst langsam bei der Rk. verbraucht wird. Für den Rk.-Verlauf gilt die Gleichung

$$-d[\text{ClO}_2]/dt = K \cdot [\text{ClO}_2]^{2,1,2} \cdot [\text{Cl}_2\text{O}]^{0,3}$$

Es werden zwei mögliche Rk.-Schemata angegeben



Der eigentliche Katalysator ist der hypothet. Zwischenstoff ClO. Die Schemata geben den Rk.-Verlauf unter Verwendung der theoret. VAN'T HOFFSchen Exponenten gut wieder. — Die Kinetik der Dunkelrk. der unbeständigen ClO₂-Lsg. führt zu der Gleichung $-d[\text{ClO}_2]/dt = k[\text{ClO}_2]^{2,1,3}$. Cl₂ ist auch hier auf die Rk. ohne großen Einfluß. Die Cl₂O-Konz. scheint bei allen Lsgg. merkwürdigerweise gleich, u. zwar 0,001 Mol/Liter zu sein. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 755—69. 1931. Dresden, Wiss. phot. Inst. d. Techn. Hochsch.) JUZA.

K. Jabczynski und H. Jabczynska, Die Zersetzung von Rhodaniden durch ultraviolette Licht. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 877—87. Juni 1931. Warschau, Inst. f. Mineralchemie. — C. 1931. I. 899.) ELSTNER.

H. v. Halban und K. Rast, Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens. II. ANDRES (Diss. Straßburg 1911) hatte für die photochem. Umwandlung des farblosen Tetrabenzoyläthylens in das gelb gefärbte eine einfache, umkehrbare Lichtrk. angenommen. HALBAN u. GEIGEL (C. 1921. I. 568) stellten dagegen fest, daß das Rk.-Schema $A \xrightarrow{\text{Licht}} B \xrightarrow{\text{Dunkel}} C$ gilt. Vorliegende Unterss. zeigen, daß je nach den angewandten Vers.-Bedingungen verschiedene Endprodd. entstehen: 1. In saurer Lsg. im Dunkeln bildet sich aus *B* ein Körper *C*, der das Monohydrat von *B* ist. 2. *B* wird aber auch durch Belichtung entfärbt. Es bildet sich dabei der swl. Stoff *D*, der bei 300° schm. u. pro Molekül 1 Atom O mehr enthält als *B*. Es wird also vermutlich ein Molekül auf Kosten eines zweiten oxydiert, das Red.-Prod. konnte aber nicht gefaßt werden. 3. In indifferenten Lösungsm. bildet sich im Dunkeln aus *B* ein Stoff *E*, der schwach gelblich gefärbt ist, bei 155° schm. u. ein Isomeres von *C* zu sein scheint. — Vff. stellen ferner fest, daß es noch eine zweite Modifikation von *A* gibt (*A'*), die in festem Zustand nicht lichtempfindlich ist. Die Lsgg. von *A'* verhalten sich dagegen wie die von *A*. Wenn man *A* in CS₂ löst, erstarrt die Lsg. nach kurzer Zeit zu einer Gallerte, die nach Absaugen u. Waschen eine watteartig verfilzte Krystallmasse von *A'* zurückläßt. *A'* ist vermutlich die bei gewöhnlicher Temp. stabile Form. Durch Erwärmen auf 140°, durch Schmelzen u. durch Umkrystallisieren in verschiedenen Lösungsm. geht *A'* in *A* über. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 303—08. 1931.) JUZA.

M. Karschulin, Über die photogalvanischen Erscheinungen an belichteten CuO-Elektroden (Becquereleffekt). (Photodynamische Studien. III.) (II. vgl. C. 1930. II. 518.) Im Anschluß an frühere Unterss. mit weißem Licht wird der BECQUEREL-Effekt, der an CuO-Platten auftritt, bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums untersucht. Bestimmt wird ferner die spektrale Empfindlichkeit von Elementen, die mit Na₂F₂-, NaJ- u. NaCN-Lsgg. gefüllt waren. Die allgemeine Lichtabsorption der CuO-Platten wird ermittelt u. die durch Belichtung der mit NaJ-Lsg. gefüllten Elemente entstandene elektr. Energie gemessen. Da bei positiven, stat. aufgeladenen Elektroden der photogalvan. Effekt nicht zum Verschwinden gebracht werden kann, ist die rein photoelektr. Deutung des BECQUEREL-Effekts abzulehnen. (Biochem. Ztschr. 236. 312—25. 6/7. 1931. Zagreb, Univ., Inst. f. allgem. u. experim. Pathol. u. Pharmakol.) SIMON.

S. Rijanoff, Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche. Es wurde die photoelektr. Empfindlichkeit des K untersucht, dessen Oberfläche während bestimmter Zeitintervalle zwischen 2 aufeinanderfolgenden Messungen (im Vakuum) der Einw. von H-Atomen unterworfen

wurde. Die H-Atome wurden nach LANGMUIR durch Dissoziation an glühendem W dargestellt. — Im Anfang wird jedes auffallende H-Atom von der reinen K-Fläche absorbiert (Geschwindigkeit der H-Atomldg. = Absorptionsgeschwindigkeit). Dann vermindert sich die Absorption allmählich u. hört schließlich auf. Die photoelektr. Empfindlichkeit steigt bei Einw. der H-Atome zunächst stark an (auf das 20- bis 40-fache des unbearbeiteten K) u. fällt dann zu einer Größe ab, die von der Zeit der Einw. der H-Atome unabhängig ist. Diese Grenzemphindlichkeit ist kleiner als die des reinen K. — Die Gesamtzahl der verschwundenen H-Atome, die dem Auftreten des minimalen Photostromes entspricht, übertrifft die Anzahl der H-Atome, die dem maximalen Photostromwert entspricht, um das Doppelte. Diese Zahl beträgt $3 \cdot 10^{16}$ Atome/qcm gleich der geometr. richtigen (ebenen) K-Oberfläche. Die Absorption geht also nicht über eine zweiatomige Schicht hinaus; die einatomige gibt den maximalen Photostrom. (Ztschr. Physik 71. 325—38. 29/8. 1931. Leningrad, „Swetlana“-Werke, Physikal. Lab.)

SKALIKS.

H. Bauer, *Verwendung des Spitzenzählers bei Messungen äußerer lichtelektrischer Wirkung*. Die benutzte Methode besteht darin, daß die an den zu untersuchenden Stoffen durch spektral zerlegtes Licht ausgelösten Elektronen nach Beschleunigung durch ein elektr. Feld im Spitzenzähler registriert werden. Durch Best. der langwelligsten, noch lichtelektr. wirksamen Linien der Hg-Lampe wird die Lage der langwelligsten Grenze eingegrenzt für die im Hochvakuum aufgedampften Metalle: Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, Al u. für die Isolatoren: Hartgummi, Bernstein, S, Paraffin. Der Hauptvorteil der benutzten Methode liegt in der Möglichkeit von Unterss. an Isolatoren. (Ztschr. Physik 71. 532—50. 3/9. 1931. Tübingen.)

LESZYNSKI.

Giacomo Lo Forte, *Il radio e la costituzione della materia*. Milano: Sonzogno 1930. (61 S.) 16°. Cent. 80.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Hans Kopfermann und **Rudolf Ladenburg**, *Statistisches Gleichgewicht in der positiven Säule von Gasentladungen*. Vff. untersuchen die opt. Erscheinungen in der positiven Säule einer Ne-Entladung bei 1—700 mAmp. Gemessen wird die anomale Dispersion u. die wahre Intensität der *s*-*p*-Linien, die annähernd der D. der Atome im *s*-Zustande bzw. der D. im *p*-Zustande proportional sind. Die Änderung der Dispersion u. der Intensität mit dem Strom liefert daher ein quantitatives Maß der Änderung der Atomdichte in den verschiedenen Zuständen mit dem Strom. Bei sehr schwachen Strömen machen sich die individuellen Eigg. der Atomzustände geltend: die metastabilen *s*₂- u. *s*₃-Atome reichern sich rasch bis zur Sättigung an, der instabile *s*₄-Zustand langsamer, während der instabile *s*₂-Singulettzustand erst bei größeren Strömen merklich wird. Bei 100 mAmp. entspricht die relative D. der drei Triplettzustände annähernd einem statist. Gleichgewicht hoher Temp. Bei weiter steigender Stromdichte kann auch die D. des *p*-Zustandes relativ zu den *s*-Zuständen annähernd bestimmt werden. Für die *s*-Zustände ergibt sich relativ zum Normalzustand eine spezif. Temp. 18000—22000° u. für die verschiedenen *p*-Atome relativ zum *s*₂-Zustand 22000—26000°. Die Differenz zwischen dem *s*₂-Zustand u. dem Normalzustand beträgt 16 Volt, die Differenz zwischen dem *p*-Zustand u. dem *s*₂-Zustand nur 2 Volt. Da trotz dieses großen Unterschiedes der Energiedifferenzen die spezif. Temp. nahezu gleich groß sind, glauben Vff., daß sich mit steigendem Strom tatsächlich eine Art von statist. Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Anregungszuständen des Ne ausbildet. Der Absolutwert dieser Temp. stimmt außerdem mit der Elektronentemp. nahezu überein. Nach der KLEIN-ROSSELANDSchen Beziehung läßt sich die Ausbildung eines statist. Gleichgewichts gemeinsamer spezif. Temp. übereinstimmend mit der Elektronentemp. erwarten. (Naturwiss. 19. 513—15. 5/6. 1931. Berlin-Dahlem, K. W.-I. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

LORENZ.

Siegfried Franck, *Über Entladungen in reinem Wasserdampf*. Es werden Anfangs- u. Glimmgrenzspannungen in reinem W.-Dampf von 100° bei Atmosphärendruck untersucht. Elektrodenformen sind Ebenen, Kugeln u. Spitzen gegen Ebene. Die Anfangsspannung liegt etwa 8% höher als in Luft. Polaritätseffekte sind gering, wie auch Stromspannungskurven ergaben, dagegen sehr groß bei Glimmgrenzspannung. (Ztschr. Physik 69. 409—17. 12/5. 1931. Freiberg [Sachsen].)

SKALIKS.

E. W. B. Gill und **R. H. Donaldson**, *Das Funkenpotential von Luft in Hochfrequenzentladungen*. Für die Wurzeln aus dem mittleren Spannungsquadrat der äußeren

Elektroden erhalten Vff. bei Wellenlängen von 20—125 m als Funktion des Druckes (0,2—11 mm Hg) eigentümliche Kurven — bei den längeren Wellen sogar mit zwei Minima —, für die Erklärungen versucht werden. (Philos. Magazine 12. 719—26. Sept. 1931. Oxford, Univ., College.) DIDLAUKIS.

L. Belladen, *Auf Elektroden durch elektrische Funken hervorgerufene Änderungen*. Während bei elektr. Entladungen in Fll. (Terpentin, Paraffinöl usw.) zwischen einer Messingspitze u. einer polierten Metallplatte auf der letzteren stets Krater unregelmäßiger Zahl u. Dimension beobachtet werden, läßt sich bei Entladungen in Luft mittels Induktionsspule u. Kondensatoren bei 15 mm Elektrodenabstand ein deutlicher Einfluß der Oberfläche u. Natur der untersuchten Metalle u. der charakterist. Eig. der Oxydhäutchen feststellen. Entweder treten ausgedehnte Schmelzstellen unter Abschleudern von Metallkügelchen auf (Cu, Zn, Messing), oder nur einer oder mehrere Schmelzkrater (Sb, Bi, Cd, Mg), oder es werden nur glänzende Flecken gebildet unter sehr geringen Schmelzerscheinungen (Pb, Tl, Al). Besonders deutlich ist am polierten Pb die Fortpflanzung des Entladungsfunkens in Ringen von der Auftreffstelle aus zu beobachten. (Gazz. chim. Ital. 61. 537—43. Juli 1931. Genua, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

S. Kalaschnikoff, *Über den Aufladungsprozeß an der Oberfläche der Dielektrika bei ihrer Bombardierung mit langsamen Elektronen und positiven Teilchen*. Plättchen aus Quarz u. Glimmer wurden im Vakuum mit langsamen Elektronen u. positiven Teilchen bombardiert, deren Anfangsenergie von 5—160 V variiert wurde. Die Abhängigkeit der auf der Oberfläche der Quarz- u. Glimmerplättchen entstehenden Potentiale von der Energie der aufrallenden Elektronen u. Ionen wurde untersucht. Für den Fall der positiven Bombardierung wurde gefunden, daß das Grenzpotential mit der Anfangsenergie der Teilchen nahezu linear wächst. Für den Fall der Elektronenbombardierung wurde eine scharfe Verminderung des Grenzpotentials gefunden, die bei einer bestimmten „krit.“ Elektronenenergie auftritt. Diese krit. Werte der Elektronenenergie wurden für Quarz $V_{kr} = 30 \pm 1,5$ Volt, u. für Glimmer $V_{kr} = 29 \pm 2$ Volt gefunden. Der scharfe Abfall des Grenzpotentials wird durch Ionisierung des auf dem Dielektrikum vorhandenen Gases gedeutet. (Ztschr. Physik 69. 380—88. 12/5. 1931. Moskau, Inst. f. theoret. Physik an d. I. Univ.) SKALIKS.

Ralph D. Bennett, *Röntgenographische Untersuchung der Molekülbewegungen in Dielektrics unter elektrischer Beanspruchung*. Zusammenfassung der Ergebnisse dreier Arbeiten, die im RYERSON-Laboratorium ausgeführt wurden: BENNETT, C. 1930. II. 1838; MAC FARLAN, C. 1931. I. 1236; EWING, C. 1930. II. 2485. Außerdem den Verss. von EWING ähnliche Experimente des Vfs. an Paraffinen. (Journ. Franklin Inst. 211. 481—87. April 1931. Chicago, Univ.) SKALIKS.

Konrad Meyer und A. Güntherschulze, *Kathodenzerstäubung in Quecksilberdampf bei sehr geringen Drucken*. Bei der früher veröffentlichten Arbeit über Kathodenzerstäubung bei geringen Drucken (vgl. C. 1930. II. 1504) war das stoßende Ion stets wesentlich leichter als das Atom der zerstäubenden Kathode. Bei den vorliegenden Verss. sollte dieses Verhältnis umgekehrt sein: stoßendes Ion Hg. Als Kathoden dienten: Be, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt. Die Vers.-Anordnung wurde gegen die erste etwas verändert, es wurde im Thermostaten gearbeitet. Spannungen bis 10 000 V. — Ergebnisse: Ist der Hg-Dampfdruck kleiner als 0,005 mm, entsprechend einer Verdampfungstemp. von 35°, so ist die zerstäubte Menge Q vom Dampfdruck bei den Abmessungen der benutzten App. unabhängig. Q steigt anfangs proportional der Spannung, später langsamer. Bei 10 000 V ist die Steigerung nur noch $\frac{1}{10}$ von der bei 0 V. — Bei 9 Metallen (Al, Si, Mn, Fe, Ni, Zr, Mo, Ta, W) ist der Quotient Q/A ($A = \text{At.-Gew.}$) bei gegebener Spannung sehr genau der gleiche. Es wird also stets die gleiche Menge Atome unabhängig vom Material der Kathode zerstäubt, u. zwar bringt bei 1000 V ein Hg-Ion etwa 1 Atom zur Verdampfung. Eine Abhängigkeit der Zerstäubung von der Verdampfungswärme besteht nicht. — Bei den übrigen 7 Metallen ergibt sich dieser Zusammenhang nicht. Als Ursache wird die Amalgamierung der Metalle vermutet. Die Q/A -Werte sind hier größer, um so mehr, je stärker die Metalle amalgamieren; im gleichen Sinne wird die Streuung der Einzelverss. größer. (Ztschr. Physik 71. 279—90. 29/8. 1931. Berlin-Reinickendorf, Röhrenlab. d. Osräm-Ges. Dresden.) SKALIKS.

P. Lukirsky, A. Sosina, S. Wekschinsky und T. Zarewa, *Versuche über die Eigenschaften der Atomschichten*. Das Kontaktpotential einer dünnen, metall. Schicht (Ba, Th), durch Verdampfung im Vakuum auf eine andere Metallunterlage (Mo, Ni,

W) aufgetragen, wurde nach 2 Methoden untersucht: 1. Gegenüber der Elektrode, auf welcher eine Schicht aufgetragen wurde, befand sich eine Elektronenquelle, u. zu der gegebenen Elektrode wurde die Potentialdifferenz zugeschaltet, welche die infolge der aufgetragenen Schicht entstehende Kontaktpotentialdifferenz kompensierte. 2. Die Elektronenemission der Kathode wurde während des Auftragens der dünnen Schicht gemessen. — **Ergebnisse:** Monoatomare Schichten haben die minimale Austrittsarbeit, die zweiatomige Schicht hat dieselbe Austrittsarbeit der Elektronen wie eine beliebig dicke Metallschicht. Das Kontaktpotential eines Metalls wird also durch eine zweiatomige Schicht vollkommen bestimmt. Erklärung durch die Natur der Austrittsarbeit. Für die Austrittsarbeit ist die Wechselwrkg. der Elektronen hauptsächlich mit der obersten Atomschicht maßgebend. Die Atome einer einatomigen Schicht sind durch diejenigen des Unterlagemetalls polarisiert; das ergibt eine Zusatzkraft, welche die Elektronen nach außen beschleunigt, u. welche einer Doppelschicht äquivalent ist. In erster Näherung also: Austrittsarbeit der einatomigen Schicht = Austrittsarbeit des kompakten Metalls minus Durchgangsarbeit der Doppelschicht. — Dem Minimum der Austrittsarbeit einer monoatomigen Schicht entspricht ein Maximum der *latenten Verdampfungswärme*. Sowohl dünnere als auch dickere als einatomige Schichten haben kleinere Verdampfungswärmen. Daher ist die monoatomige Schicht am stabilsten. (Ztschr. Physik 71. 306—24. 29/8. 1931. Leningrad, „Swetlana“-Werke, Physikal. Lab.)

SKALIKS.

T. I. Câmpan, *Der Einfluß der elektrischen Entladungen auf die Sekundäremission der Kathode.* (Vgl. C. 1931. I. 1570.) Es wurde die durch positive K-Ionen hervorgerufene Sekundäremission einer Pt-Kathode, nachdem dieselbe dem Einflusse elektr. Entladung bei n. Kathodenfall in H₂, N₂ u. O₂ ausgesetzt wurde, gemessen. Aus den Kurven, welche den Gang der Sekundäremission als Funktion der Geschwindigkeit der positiven Ionen darstellen, konnte festgestellt werden, daß durch die Entladung einerseits die an der Kathode adsorbierten Gasschichten, welche eine hohe Sekundäremission besitzen, vernichtet, andererseits jedoch spezielle für jedes Gas charakterist. Oberflächenbedingungen von kleiner Sekundäremission geschaffen werden. Diese charakterist. Sekundäremission der Kathode bis zu Ionengeschwindigkeiten von 400 V. gestattet es, einige Schlüsse auf einen Teil des Mechanismus der elektr. Entladungen zu ziehen. (Physikal. Ztschr. 32. 593—97. 1/8. 1931. Černauti [Czernowitz], Univ., Physikal. Inst.)

KLEVER.

U. Ph. Lely, *Ein einfacher Versuch zur Demonstration und Untersuchung des Peltiereffektes.* (Ztschr. Physik 70. 562—63. 14/7. 1931. Den Haag. — C. 1931. II. 388.)

KLEVER.

L. Hamburger und **W. Reinders**, *Untersuchungen betreffend den spezifischen Widerstand dünner Metallschichten, insbesondere bei Silber und Wolfram.* (Vgl. C. 1931 II. 964.) Der spezif. Widerstand von dünnen Metallschichten ist stark von äußeren Bedingungen abhängig: von der Schichtdicke, den Herst.-Bedingungen, der Temp., den Temp.-Änderungen u. der Unterlage. Vff. stellen nun dünne Metallschichten unter möglichst definierten Bedingungen her u. bestimmen den Widerstand solcher Schichten von Ag u. W in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei —185° u. gewöhnlicher Temp. Die mittlere Dicke der bei Zimmertemp. gebildeten Schicht, bei der beginnende Leitfähigkeit beobachtet werden konnte, liegt für W bei etwa 1 Atom (0,25 m μ), für Ag bei etwa 16 Atomen; bei —185° gebildet, hat diese Schicht für W u. für Ag eine Dicke von ungefähr 2 Atomen. Der spezif. Widerstand der bei —185° aus dem Dampf gebildeten Schichten ist — auch bei den größten erreichten Dicken, bzw. nach Extrapolation auf große Dicken — viel größer, als die des massiven kristallisierten Materials. Diese Abweichung ist um so größer, je höher der F. des Metalles liegt, u. bei je niedrigerer Temp. die Kondensation stattfindet. Die Änderungen im spezif. Widerstand mit zunehmender Schichtdicke werden bei den verschiedenen Metallen (W, Pt, Ag) immer ähnlicher, wenn die Bldg. u. Messung der Schichten bei genügend tiefer Temp. u. im Vakuum erfolgt. Bei W-Schichten von etwa 2 m μ Dicke oder dünner, die bei —185° gebildet wurden, variiert der spezif. Widerstand bei Änderung der Temp. zwischen —185° u. +20° völlig reversibel, der Temp.-Koeffizient ist stark negativ; seine absol. Größe nimmt bei zunehmender Schichtdicke rasch ab. Bei dickeren Schichten tritt bei Temp.-Erhöhung auch eine irreversible Verminderung des Widerstandes ein, die bei um so niedrigerer Temp. erfolgt, je größer die Schichtdicke ist. Bei Ag-Schichten nimmt der Widerstand bei Temp.-Erhöhung größtenteils irreversibel ab; bei konstanter Temp. ändert sich der Widerstand irreversibel mit der Zeit, die Änderung geht um so schneller vor sich, je

höher die Temp. ist. Meist erfolgt erst eine Verminderung des Widerstandes; dieser folgt eine Zunahme, die zu unmeßbar großen Werten führt. Bei den dünnsten, sehr labilen Ag-Schichten kann diese Zunahme unmittelbar nach der Herstellung eintreten.

Die irreversiblen Widerstandsänderungen der dünnen Metallschichten werden einer Rekristallisation aus einer anfangs ungeordneten Gruppierung der Atome oder einer Krystallisation zu größeren Krystallen zugeschrieben. Die Neigung hierzu nimmt mit steigender Temp. u. Schichtdicke zu. Diese Strukturänderungen, die sich durch Änderung der Farbe zeigen kann, entzieht sich oft vollständig der ultramkr. Beobachtung. — Ziemlich große elektr. Leitfähigkeit weisen bereits Metallschichten auf, die noch nicht metall. reflektieren. — Dünne Schichten von Ag u. W, die durch vorsichtige Sublimation im Vakuum erhalten wurden, werden bei gewöhnlicher Temp. rasch durch feuchten O₂ angegriffen; ist das Metall gröber dispergiert, oder wird O₂ vollständig getrocknet, dann ist bei Ag der Angriff sehr gering. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] 50. 441—74. 15/4. 1931. Delft, Techn. Hochschule, Physikal.-chem. Lab.) LORENZ.

W. Reinders und L. Hamburger, *Zur Struktur von dünnen Metallschichten, im besonderen von Wolfram und deren Einfluß auf die spezifische Leitfähigkeit.* Zur Erklärung der Eigg., besonders der Anomalien der elektr. Leitfähigkeit dünner Metallschichten, sind drei Theorien vorgebracht worden: Die Theorie der abnehmenden freien Weglänge der freien Elektronen (THOMSON), die Korntheorie (DRUDE, SWANN) u. die Hypothese einer nichtleitenden Oberflächenschicht in der Dicke von mehreren Atomen. Letztere ist nach den Ergebnissen der Verss. der Vff. (vgl. vorst. Ref.) überflüssig geworden, da Schichten von 1 bis 2 Atomen Dicke leitend sind. Auch die Theorie von THOMSON stimmt nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Korntheorie von SWANN nimmt Korngrößen an, die, verglichen mit der freien Weglänge der Elektronen, groß sind. Die Verss. der Vff. ergeben, daß sehr dünne W-Schichten, die ultramkr. leer sind, eine große Leitfähigkeitsanomalie aufweisen (vgl. vorst. Ref.). Vff. leiten nun mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung die Struktur solcher dünner Metallschichten ab, wobei angenommen wird, daß die Atome beim Anprallen an die Wand oder an das bereits gebildete Kondensat sofort an den Auftreffpunkten haften bleiben u. daß sie sich nur senkrecht zur Wand stapeln. Dünne Schichten von W, das bei niedriger Temp. auf Glas oder Quarz kondensiert wird, zeigen eine Struktur, die im wesentlichen der aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleiteten entspricht; sie ist vollkommen amorph u. in hohem Maße inhomogen. Auch andere Metalle haben — in sehr dünnen, bei tiefen Temp. gebildeten Schichten — diese Struktur; in dickeren Schichten u. bei Erhöhung der Temp. tritt eine Umgruppierung der Atome ein, die zu einer Anordnung ähnlich der in den Krystallen führt. Diese Umgruppierung erfolgt um so leichter, je größer die Schichtdicke u. je niedriger der F. des Metalls liegt. Der hohe spezif. Widerstand dünner Metallschichten, die bei tiefer Temp. hergestellt u. gemessen werden, muß zum großen Teil auf einen abnorm großen Atomabstand zurückgeführt werden. Der starke negative Temp.-Koeff. des Widerstandes, wie er bei dünnen Schichten von W vorkommt, wird erklärt durch den Einfluß einer Zunahme der therm. Bewegung bei Erhöhung der Temp. Bei zunehmender Schichtdicke wird infolge zunehmender Ordnung der Atome u. Verringerung der Atomabstände der Temp.-Koeff. des Widerstandes weniger negativ u. kann schließlich positiv werden. Bei niedrigschm. Metallen kann die Umgruppierung der Atome zu einer körnigen Schicht führen, in der die Kohärenz der Körner so gering ist, daß eine Leitfähigkeit erst bei bedeutend größerer Schichtdicke bemerkbar wird. Nichtmetall. Beimengungen können die Kohärenz stark beeinträchtigen u. die Leitfähigkeit herabsetzen. — Vff. weisen auf die Beziehungen zwischen anomalen Atomabständen u. anomalen Temp.-Koeff. des Widerstandes bei schwarzem P (vgl. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 56 [1921]. 128), bei Se, bei Cd u. Zn u. bei Lsgg. der Alkalimetalle in Ammoniak hin. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4]. 50. 475—90. 15/4. 1931. Delft, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Lab.) LORENZ.

W. J. de Haas und F. Jurriaanse, *Die Supraleitfähigkeit des Gold-Wismuts.* Es wird festgestellt, daß die Supraleitfähigkeit der Au-Bi-Legierungen mit der Anwesenheit von (anscheinend tetragonalen) Krystallen Au₂Bi zusammenhängt. Es wird dadurch ein weiterer Beweis für die Wichtigkeit des Gitters für die Supraleitfähigkeit geliefert. (Naturwiss. 19. 706. 14/8. 1931.) BORIS ROSEN.

Herbert Sachse, *Zur Frage der Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit.* Bei nichtmetall. ferromagnet. Stoffen lassen sich Zusammenhänge zwischen dem Ferromagnetismus u. der elektr. Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit nachweisen.

Der von GHOSH (vgl. C. 1931. I. 3542) gefundene Leitfähigkeitsunterschied zwischen dem ferro- u. paramagnet. Fe_2O_3 muß auf sekundäre Ursachen zurückgeführt werden. Das ferromagnet. Fe_2O_3 zeigt bei allen Temp. eine im Höchstfalle um eine halbe Zehnerpotenz größere Leitfähigkeit als das gewöhnliche paramagnet. Fe_2O_3 , was auf einen Unterschied in den Elektronenleitfähigkeiten, neben der ebenfalls vorhandenen elektrolyt. Leitfähigkeit, hindeutet. — Die Unters. der ferromagnet. $NiO \cdot Fe_2O_3$, $PbO \cdot Fe_2O_3$ u. Cr_2O_3 , die stabil sind u. einen richtigen CURIE-Punkt aufweisen, zeigte in der Umgebung des letzteren keine nennenswerten Abweichungen vom n. Temp.-Verlauf der Leitfähigkeit. Nur beim $NiO \cdot Fe_2O_3$ ist ein schwaches Maximum des Temp.-Koeff. beobachtet worden. (Ztschr. Physik 70. 539—47. 14/7. 1931. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) KLEVER.

George Scatchard, *Thermische Ausdehnung und die Debye-Hückelsche Verdünnungswärme*. Bei der Berechnung der Verdünnungswärme durch Differenzierung bei konstantem Vol. kann die Vernachlässigung der therm. Expansion erhebliche Fehler verursachen. Die vollständige Formel zur Berechnung bei konstantem Druck wird für den Fall eines Elektrolyten, der die DE. des Lösungsm. nicht ändert, angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2037—39. Juni 1931. Cambridge, Mass., Inst. of Techn. Res. Lab. of Physic. Chem.) LORENZ.

O. Redlich und P. Rosenfeld, *Zur Theorie des Molvolumens gelöster Elektrolyte*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1681.) Das aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der Elektrolyte abgeleitete Quadratwurzelgesetz für die Konz.-Abhängigkeit des partiellen molaren Vol. u. des scheinbaren Molvol. von gel. Elektrolyten enthält einen von der Natur des Elektrolyten (bei gegebenem Wertigkeitstypus) unabhängigen Faktor q . Durch den Verlauf des scheinbaren Molvol. bei höheren Konz. werden individuell verschiedene Faktoren q' vorgetäuscht. In Wirklichkeit sind die Molvoll. durch mehr oder minder gekrümmte Kurven mit gemeinsamer Grenzneigung gegeben. Das für die Alkalihalogenide vorliegende Zahlenmaterial wird an Hand der aufgefundenen Beziehung erörtert. Die für methylalkoh. Lsgg. vorliegenden Daten liefern eine befriedigende Bestätigung des von der Theorie vorausgesagten Einflusses des Lösungsm. auf den Faktor q . Die Unterschiede in der Konz.-Abhängigkeit der Molvoll. von Elektrolyten verschiedener Wertigkeit entsprechen ungefähr der aufgefundenen Beziehung. Die zutreffende Verb. verschiedenartiger Eigg. (Dielektrizitätskonstante, Kompressibilität des Lösungsm., Wertigkeitstypus des gel. Elektrolyten einerseits, Konz.-Abhängigkeit des scheinbaren Molvol. andererseits) stellt einen neuen Erfolg der DEBYE-HÜCKELschen Elektrolyttheorie dar. Eine prakt. Nutzenanwendung der aufgefundenen Beziehung liegt darin, daß sie die Inter- u. besonders die Extrapolation des Molvol. auf theoret. Grundlage ermöglicht. Vf. finden empir. Beziehungen zwischen der Vol.-Kontraktion von in W. gelösten Elektrolyten einerseits u. der Konz.-Abhängigkeit des Molvol. andererseits in Abhängigkeit von der Temp. u. von der Natur des gelösten Salzes. (Ztschr. Elektrochem. 37. 705—10. Aug./Sept. 1931. Wien, Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) ASCHERMANN.

P. Walden, *Über die Beweglichkeit von Elektrolytionen in Lösungsmitteln, welche ein gleiches Ion abdissoziieren können*. Vf. untersucht, ob auch in nicht wss. Lösungsm. H^+ u. OH' , bzw. die solvensverwandten Ionen eine anomal große Beweglichkeit haben u. ob die GROTHUSSche Anschauung über den Mechanismus der elektrolyt. Leitung auf alle jene Fälle, in denen Lösungsm. u. Elektrolyt ein gemeinsames Ion besitzen, auszudehnen ist. Es werden zunächst die Ionenbeweglichkeiten von H^+ in Methyl- u. Äthylalkohol u. in Nitromethan u. in Nitrobenzol untersucht (143, 63, 63, 23) u. mit Hilfe der vom Vf. früher abgeleiteten Beziehung $l_j \cdot \eta \cdot \sqrt{M_j} = \text{const.}$ (C. 1920. I. 517) der Solvationsgrad berechnet. H^+ ist in allen Lösungsm. solvatisiert, u. zwar in beinahe gleichem Grad, indem sich 0,5—1,2 Molekeln des Solvens an ein H^+ anlagern. Eine analoge Berechnung des Hydratationsgrades von H^+ in wss. Lsgg. führt zu dem Wert 0,1 H_2O auf ein H^+ , das H^+ erscheint also in wss. Lsg. nicht oder nur sehr schwach hydratisiert zu sein. In methyl- u. äthylalkoh. Lösungsm. ist die Ionenbeweglichkeit der solvensverwandten Ionen, also CH_3O' bzw. C_2H_5O' kleiner als die von Br' , NO_3' u. ClO_4' , u. auch dem OH' kommt in Alkoholen keine irgendwie ausgezeichnete Beweglichkeit zu. Die Solvationszahlen sind für CH_3O' , OH' , Br' , ClO_4' in Methylalkohol: 5, 5, 3, 0,3 Mol CH_3OH , in Äthylalkohol: 7, 6,7, 3,6, 1 Mol C_2H_5OH . Es werden ferner die Ionenbeweglichkeiten von solvensverwandten u. solvensfremden, typ. binären Elektrolyten in Äthylamin, Chloressigsäure u. Phenol untersucht. Auch hier

zeigen die beiden Gruppen von Elektrolyten in einem großen Verdünnungsgebiet das gleiche Verh. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 19—29. 1931. Rostock, Chem. Inst. d. Univ.)

JUZA.

Victor K. La Mer und **W. George Parks**, *Die Aktivitätskoeffizienten und Überführungswärmen von Cadmiumsulfat aus Messungen der elektromotorischen Kräfte bei 25 und 0°. Anwendung der erweiterten Theorie von Debye-Hückel.* Zur Prüfung der von GRONWALL, LA MER u. SANDVED (C. 1928. II. 1305) erweiterten Theorie von DEBYE-HÜCKEL wurden die EKK. der Kette $\text{Cd-Hg} | \text{CdSO}_4 | \text{PbSO}_4 | \text{PbHg}$ bei Konz. zwischen 0,000458- u. 3,698-m. bei 25 u. 0° gemessen. Die Normalpotentiale bei hypothet. 1-m. Ionenaktivitäten werden bei 25° zu 0,00142 Volt u. bei 0° zu 0,01652 Volt angegeben. Im Konz.-Bereich zwischen 0,0006 u. 0,01-m. gibt die erweiterte Theorie (l. c.) einen positiven u. plausiblen Wert für den Abstand bei nächster Annäherung (3,6 Å), während die DEBYE-HÜCKELsche Theorie negative u. inkonstante Werte ergibt. — Die partiellen freien Energien der Überführung u. die Aktivitätskoeffizienten werden bei 25 u. 0° für die Konz. 0,0005 bis zur Sättigung berechnet, sowie die Wärmetönung der Rk. $\text{Cd (gesätt. mit Hg)} + \text{PbSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Pb (gesätt. mit Hg)}$. — Für den Abstand bei größter Annäherung ergibt sich der gleiche Wert bei 0 u. bei 25°; Hydratation beeinflusst also diesen Abstand nicht. In Lsgg. unter 0,01-m. ist ein undissoziierter Anteil im klass. Sinne nicht zu entdecken. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2040—61. Juni 1931. New York, N. Y., Columbia Univ., Dept. of Chem.) LORENZ.

D. A. Mac Innes und **Theodore Shedlovsky**, *Die Dissoziationskonstante von Essigsäure.* Aus Leitfähigkeitsmessungen niedrigkonz. Lsgg. von CH_3COOH , CH_3COONa , HCl u. NaCl bei 25° unter Berücksichtigung der Aussagen der Theorie von DEBYE-HÜCKEL wird die Dissoziationskonstante von CH_3COOH zu $1,746 \cdot 10^{-5}$ für Konz. von $0,03$ — $9,8 \cdot 10^{-3}$ -n. bestimmt; mit zunehmender Konz. wird die Dissoziationskonstante deutlich kleiner. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2419—20. Juni 1931. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) LORENZ.

Juzaburo Tanida, *Die Elektrodenpotentiale der Silberhalogenidelektroden gegen eine Mischung von verschiedenen Halogenidlösungen.* Nach KATSU (C. 1928. II. 735) kann man Halogenbestst. in Lsgg. so ausführen, daß man das Potential einer Silber-Silberhalogenidelektrode gegen die betreffende Lsg. bestimmt; denn wegen des konstanten Löslichkeitsprod. des betreffenden Silberhalogenids ist die Silberionenaktivität der der Halogenionen umgekehrt proportional. Es wurde jetzt untersucht, wie sich das Potential einer Elektrode: $\text{Ag} | \text{Ag Hal.} | \text{Halogenid in Lsg.}$ bei Gemischen verschiedener Halogene verhält. Es zeigte sich, daß maßgebend für das Potential nur die Konz. an dem schwersten Halogenion ist; bei einem bestimmten Geh. an J^- ist die Ggw. von Br^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- u. SO_4^{2-} ohne nennenswerten Einfluß (das Potential wird etwas erniedrigt). Dagegen ändert sich das Potential sofort bei Änderung der $[\text{J}^-]$. Entsprechend ist bei Abwesenheit von J^- die Konz. an Br^- bestimmend usw. Es ist dabei in allen Fällen gleichgültig, ob man AgCl , AgBr , AgJ - oder blanke Ag -Elektroden benutzt. Eine Besprechung der theoret. Grundlagen zeigt, daß dieses experimentell gefundene Ergebnis mit der Theorie im Einklang ist. (Journ. Biochemistry 12. 411—18. Okt. 1930. Kyoto, Imp. Univ.) KLEMM.

Erich Müller und **Johannes Görne**, *Elektromotorisches Verhalten der Ameisensäure.* Da Ameisensäure unter geeigneten Bedingungen in CO_2 u. H_2 zerfällt, ist zu erwarten, daß das Red.-Potential der Ameisensäure an unangreifbaren Elektroden dem Potential des gasförmigen H_2 gleichkommt. Während aber das Potential des gasförmigen H_2 von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode vollkommen unabhängig ist, stellen Vf. bei dem Potential der Ameisensäure eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit fest. Vf. untersuchen zunächst das Potential von gasförmigem H_2 an platinierem u. glattem Pt. Mit der ersten Elektrode wird das konstante Potential von -296 mV gegen die Kalomelektrode gemessen; bei der glatten Pt-Elektrode wird das gleiche Potential beobachtet, es fällt aber infolge von Vergiftungserscheinungen nach kurzer Zeit ab. Diese Vergiftungserscheinungen, über die weitere Einzelheiten berichtet werden, sind auf eine geringe Verunreinigung der verwendeten H_2SO_4 durch As_2O_3 zurückzuführen. Für die Messung des Red.-Potentials der Ameisensäure werden 3 verschiedene Lsgg.: 1. 1-n. H_2SO_4 u. 1-n. HCOOH , 2. 1-n. HCOOH , 3. 1-n. HCOOH u. 1-n. HCOONa verwendet, als Elektroden: Pt, Pd, Rh, Ir, u. zwar als glattes Blech, schwach u. stark mit Mohr überzogen. Die gemessenen Potentiale streben zunächst dem H_2 -Gleichgewichtspotential zu u. sinken dann wieder nach der O_2 -Seite ab. Nur an einer Elektrode aus sehr fein verteiltem Pd wird das

H₂-Gleichgewichtspotential erreicht. Das Potential ist um so größer, je mehr die Oberfläche der Elektroden aufgeraut ist. Offenbar ist der Druck, mit dem die Ameisensäure ihren H₂ abgibt, von der Natur der Metallelektrode abhängig. Vff. führen diese Erscheinung darauf zurück, daß der H₂ nur dann an den Elektroden atomisorbiert wird, wenn die beiden H-Atome gleichzeitig auf die Elektrode auftreffen. Dies ist bei der H₂-Molekel auch an ebenen Elektroden möglich, da die beiden H-Atome nahe nebeneinander stehen, bei der Ameisensäure dagegen, in der die beiden H-Atome räumlich weit voneinander getrennt sind, nur an den mit Mohr versehenen Elektroden. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 44—54. 1931. Dresden, Inst. f. Elektrochem. u. physikal. Chem. d. sächs. Techn. Hochsch.)

JUZA.

E. A. Guggenheim und **A. Unmack**, *Untersuchungen über Zellen mit flüssig-flüssigen Berührungsflächen*. Teil IV. *Zellen ohne Brückenlösung*. (III. vgl. C. 1930. II. 2615.) Die EKK. von Ketten der Art Ag/AgCl, 0,1-n. RCl/0,1-n. R'ClAgCl/Ag (R u. R' je eins der Kationen H⁺, Li⁺ oder K⁺) werden in einer Ag/AgCl-Elektrode bestimmt, die bei geeigneter Herst. (vgl. GÜNTEMBERG, C. 1926. II. 2533) nach 24 Stdn. mindestens 1 Woche lang stabil ist. Die Verb. zwischen den beiden Einzel-elektroden wird hergestellt nach dem Typ „freie Diffusion“ (vgl. GUGGENHEIM, C. 1930. II. 522) u. nach dem Typ „kontinuierliche Mischung“. Bei letzterer Verb. wird ein 30 cm langes u. 0,5 cm weites Glasrohr mittels Pipette mehrmals mit 0,2 bis 0,4 ccm verschiedener Mischungen beider Elektrodenlsgg. so gefüllt, daß die Konz. von einer Elektrode zur anderen stetig variieren. Die Verb. ist nach etwa 1/2 Stde. stabil (auf 0,15 mV. reproduzierbare Werte) für mindestens einen Tag. — Die Messungen ergeben für beide Verb.-Typen innerhalb der Fehlergrenzen (maximal 0,19 mV.) übereinstimmende Werte. Unter der Annahme einer vollkommen kontinuierlichen Mischung werden die Diffusionspotentiale nach dem Vorgang von HENDERSON (Ztschr. physikal. Chem. 63 [1908]. 325) berechnet. Die für die Rechnung benötigten Leitfähigkeitsdaten der binären Mischungen der Salzlsgg. untereinander oder mit HCl werden bestimmt. Für die Mischung je zweier Salze übersteigen die Abweichungen der Leitfähigkeitswerte von den nach der Mischungsregel berechneten Werten nicht 0,1%; für die Mischungen eines Salzes mit HCl sind die Abweichungen größer (vgl. LONGSWORTH, C. 1930. II. 769). Zwischen den gemessenen u. berechneten Werten der Diffusionspotentiale besteht eine Diskrepanz von durchschnittlich 0,3 mV., die außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Diskrepanz dürfte von Unsicherheiten in der Leitfähigkeitskorrektur herrühren. — Schließlich werden noch die Diffusionspotentiale der Ketten der obigen Art mit R = H⁺ u. R' = Na⁺ zum Vergleich mit den Messungen von SMITH (C. 1929. II. 3110) berechnet; es ergibt sich eine Differenz von 0,5 mV. zu den gemessenen Werten. SMITH verwendete zur Messung die „strömende Verb.“, die aber wohl kaum eine kontinuierliche Mischungsschicht gibt. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat.-fisiske Medd. 10. Nr. 14. 23 Seiten. 20/4. 1931. Kopenhagen, Veterinär- u. Agrikultur-Coll., Chem. Lab.)

LORENZ.

C. Marie und **N. Thon**, *Die Messung der Spannungen elektrolytischer Metallniederschläge*. (Vgl. C. 1931. II. 1916.) Vff. beschreiben die Methode, mittels welcher sie aus den Verbiegungen der Elektroden die wirksamen elast. Spannungen bestimmen, die der Nd. auf die Unterlage ausübt. Für Verss. mit Ni-Ndd. wird das gemessene Zahlenmaterial mitgeteilt. Das Metall wird aus einer Lsg. von NiSO₄·7 aq (250 g/l; pH = 6,5) bei einer Stromdichte von 0,0052 A/qcm auf Elektroden aus Pt, Ag, Cu, Ni, Fe, Al, Ta abgeschieden. Die gemessenen elast. Spannungen liegen zwischen 1 u. 38 c. g. s. Daraus wird die Oberflächenspannung des Metallfilms größenordnungsmäßig zu 10³ c. g. s. errechnet. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 233—36. 27/7. 1931.)

EISENSCHITZ.

A. Wolff, *Über die Magnetonzahlen ferromagnetischer Stoffe*. Die Magnetonzahl der ferromagnet. Elemente, insbesondere von Ni, kann durch die Annahme einer Mischung von Zuständen verschiedener Multiplizität, die im Gitter vorkommen, erklärt werden, wobei sich, wenn die Sättigungsmagnetisierung bekannt ist, die Möglichkeit ergibt, die Magnetonzahl oberhalb des CURIE-Punktes zu berechnen. Die experimentellen Ergebnisse für Fe, Co u. Ni ergaben eine gute Übereinstimmung der beobachteten Magnetonzahl mit den berechneten. Für Ni ergibt sich die Magnetonzahl 7,6 (beobachtet 8), für Co 13,5 (15) u. für Fe 15,5 (16). Es wird ferner das Verh. der Legierungen von Fe, Co u. Ni miteinander u. von Co-Legierungen mit Pt bezüglich der Sättigungsmagnetisierung diskutiert. (Ztschr. Physik 70. 519—38. 14/7. 1931. Leipzig, Inst. f. theoret. Physik.)

KLEVER.

L. H. Adams und J. W. Green, *Der Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die kritische Magnetisierungstemperatur für Eisen und andere Stoffe*. Da der Erdkern im wesentlichen aus Fe besteht, ergibt sich die Frage, welchen Einfluß dieser Kern auf den Erdmagnetismus besitzt. Die Temp. des Erdinnern liegt sicher hoch über dem CURIE-Punkt bei n. Druck; es wäre aber möglich, daß bei Druckerhöhung der CURIE-Punkt steigt u. daß infolgedessen bei dem hohen Druck im Erdinnern trotz der hohen Temp. der Erdkern ferromagnet. ist. Vff. bestimmten daher den CURIE-Punkt von Fe, Ni, Fe₃O₄, Nickelstahl u. einem Meteoreisen bei Drucken bis 3500 Bar. Über die Konstruktion der Meßbombe für höhere Temp. u. die Durchführung der magnet. Messungen siehe das Original. Die Erhitzungs- u. Abkühlungskurven waren bei allen Materialien ident. mit Ausnahme des Meteoreisens; bei diesem erfolgte das Wiederauftreten des Ferromagnetismus beim Abkühlen etwa 150° tiefer als der Verlust beim Erhitzen. Die CURIE-Punkte erwiesen sich durchweg als prakt. u n a b h ä n g i g v o m D r u c k; sicher fand keine Erhöhung der CURIE-Temp. statt, eher eine geringe Erniedrigung. Daraus kann man — natürlich unter der Annahme, daß eine solche Extrapolation überhaupt Sinn hat — schließen, daß der Erdkern nicht ferromagnet. ist. Gleichzeitig ergibt sich nach CLAUDIUS-CLAPEYRON, daß in Anbetracht der relativ großen Wärmetönungen bei der Umwandlung am CURIE-Punkt die Vol.-Änderung äußerst klein sein muß. Die gefundenen CURIE-Punkte sind: Fe 768°, Ni 360°, Fe₃O₄ 569°, Ni-Stahl mit 35% Ni 259°, Meteoreisen (8% Ni) 754° (Erhitzen), bzw. 619° (Abkühlen). (Philos. Magazine [7]. 12. 361—80. Aug. 1931. Washington, Carnegie Inst., Geophys. Lab.) KLEMM.

Kōtarō Honda und Yosomatsu Shimizu, *Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die magnetische Suszeptibilität von Metallen*. Ausführliche Mitt. über die C. 1931. II. 824 referierte Arbeit. Außer den im zitierten Referat genannten Metallen wurde Pd untersucht. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 460—88. Sept. 1931.) SKALIKS.

J. Kikoin und Ibrahim Fakidow, *Halleffekt in flüssigen Metallen*. Eine Durchmusterung der in der Literatur angegebenen Unters. zeigt, daß die von verschiedenen Autoren ausgesprochene Vermutung, der HALL-Effekt existiere in fl. Metallen überhaupt nicht, sowohl theoret., als auch experimentell ganz unbegründet ist. Die Frage wird experimentell an Hg u. an K-Na-Legierungen geprüft, u. es zeigt sich, daß bei den K-Na-Legierungen der Effekt tatsächlich auftritt in der theoret. erwarteten Größenordnung u. mit n. Vorzeichen (—). Beim Hg ist der Effekt unmeßbar klein. — Das Verf. der Messung, App. u. Fehlerquellen sind angegeben. (Ztschr. Physik 71. 393—402. 29/8. 1931. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.) SKALIKS.

W. Kirejew, *Eine neue halbempirische Formel für die Abhängigkeit der Spannung von gesättigtem Flüssigkeitsdampf von der Temperatur*. (Vgl. C. 1930. II. 526.) Es wird eine neue Formel zur Berechnung der Abhängigkeit der Dampfspannung von Fl. von der Temp. aus der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung abgeleitet, die es gestattet, mit Hilfe von angegebenen Tabellen die Dampfspannungen zu berechnen. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] I. 241—48. 1930. Moskau, Chem. Inst. KARPOV.) KLEVER.

Kōtarō Honda und Hakar Masumoto, *Über die Natur der latenten Schmelzwärme*. Unter der Annahme, daß jedes Atom des Festkörpers aus PLANCKschen Radiatoren bestehe oder einfache harmon. Schwingungen macht, wird der „dynam. innere Druck“ (Verhältnis von innerer Arbeit zu Vol.-Ausdehnung bei 1° Temp.-Erhöhung) beim F. für 23 Elemente berechnet. Die latente Schmelzwärme ergibt sich aus diesen Werten durch Multiplikation mit dem Betrag der Änderung des spezif. Vol. beim Schmelzen. Die Ergebnisse sind numer. für folgende Elemente in einer Tabelle zusammengestellt: Cr, Fe, Ni, Cu, Au, Ag, Al, Mg, Sb, Te, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, Se, Li, Na, K, Rb, Cs, Hg. Aus thermodynam. Betrachtungen ergibt sich, daß der größere Teil der latenten Schmelzwärme durch die rotator. Energie der Atome bedingt ist. — Für Elemente mit kub. Gitter wurden folgende Beziehungen gefunden: 1. Der dynam. innere Druck (des festen Körpers) beim F. ist proportional dem Quadrat des absol. F. 2. Die Vol.-Zunahme eines Grammatoms beim F. durch Temperaturerhöhung um 1° ist umgekehrt proportional dem Quadrat des absol. F. 3. Die atomare Schmelzwärme ist proportional dem Prod. aus der Vol.-Änderung eines Grammatoms beim Schmelzen mit dem Quadrat des absol. F. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 20. 342—52. Juli 1931.) SKALIKS.

E. M. Guenault und R. V. Wheeler, *Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Fortpflanzung der Flamme*. Vff. untersuchen die Änderung der Form einer Flammenoberfläche unter Einw. eines elektr. Feldes. Mischungen von CO u. Luft oder O₂ wurden

in einem kugelförmigen Explosionsgefäß elektr. gezündet, u. die Flammenoberfläche bei gleichzeitiger Einw. eines Feldes bis zu 5000 V pro cm photograph. aufgenommen. Quer zum Feld tritt keine Änderung der Flammenoberfläche ein. Die sich in longitudinaler Richtung zum Feld mit wachsender Geschwindigkeit bewegendes Elektronen sind nicht Träger der Flammenoberfläche, sondern, wie das photograph. Bild deutlich zeigt, die positiven Ionen, die sich auf den negativen Pol zu bewegen. Vff. nehmen einen nicht auf chem., sondern auf mechan. Gründe zurückzuführenden Transport der Flammenoberfläche an. (Fuel 10. 302—07. Juli 1931. Sheffield, Univ., Department of Fuel Technology.) BENTHIN.

F. E. Hoare, A textbook of thermodynamics. New York: Longmans 1931. (283 S.) 8°. § 4.50.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

V. I. Vaidhianathan und Balwant Singh, *Magnetismus von kolloidalem Gold*. Nach der ZSIGMONDYschen Methode wurden Goldsole hergestellt (Red. von HAuCl_4 mit CH_2O). Das Sol wurde jeweils in einer H_2 -Atmosphäre gehalten u. vor der Berührung mit Luft geschützt. Nach der Koagulation, dem Waschen u. dem Trocknen im Hochvakuum wurde die Suszeptibilität des Präzipitats gemessen. Gefunden wurde $\chi = 0,0804 \cdot 10^{-6}$, während für massives Au $\chi = 0,15 \cdot 10^{-6}$ angegeben wird (Internat. Crit. Tables). Vff. vermuten, daß die Abnahme der Suszeptibilität mit dem Wachsen des Dispersitätsgrades entweder von einem kleinen Geh. an amorphen Beimengungen herrührt oder von Beimengungen, die nicht kub. kristallisiert sind. Sie erwähnen, daß DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von kolloidalem Gold u. von Au-Kristallen ähnliche Linienspektren geben, daß jedoch die Linien im ersteren Falle diffuser sind. (Nature 128. 302—03. 22/8. 1931. Lahore, Departm. of Physics, F. C. College.) SCHNURMANN.

Gilbert H. Ayres und C. Harvey Sorum, *Untersuchung über den Einfluß der Hydrolysetemperatur auf einige Eigenschaften von kolloidem Ferrioxyd*. III. *Viscosität und Hydratation*. (II. vgl. C. 1931. I. 1581.) Die Viscosität von Solen, die bei verschiedenen Temp. hergestellt waren, sinkt mit steigender Darst.-Temp. Ebenso sind bei Standardsolen, die auf verschiedene Temp. erhitzt wurden, die nachher bei Zimmertemp. gemessenen Viscositäten um so niedriger, je höher die Sole erhitzt waren. Damit parallel geht eine mit steigender Temp. beobachtete Abnahme der Flockungswerte. Bei Temp. zwischen 170—180° tritt meist völlige Flockung ohne Elektrolytzusatz ein. — In gleicher Weise können Viscosität u. Flockungswerte durch Zusatz von A. oder Aceton zum Eisenoxydol gesenkt werden. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß die Hydratation einen wesentlichen Stabilitätsfaktor der untersuchten Eisenoxydsole darstellt. Vff. deuten die Erscheinungen auf Grund der v. SMOLUCHOWSKISchen Gleichung auch noch durch die Änderungen von ζ -Potential u. DE. bei Temp.-Erhöhung. (Journ. physical Chem. 34. 2826—40. Dez. 1930.) COHN.

Gilbert H. Ayres und C. Harvey Sorum, *Untersuchung über den Einfluß der Hydrolysetemperatur auf einige Eigenschaften von kolloidem Ferrioxyd*. IV. *Änderungen der Dichte und der relativen Viscosität mit der Solkonzentration*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die D. von Fe_2O_3 -Solen ändert sich linear mit der Konz. der dispersen Phase u. ist unabhängig von der Herst.-Temp. des Sols. Der Verlauf der Viscositäts-Konz.-Kurve läßt sich nicht vorhersagen, auch nicht bei geringen Konz. der dispersen Phase; in manchen Fällen gilt eine lineare Beziehung, in anderen Fällen verläuft die Kurve mehr oder weniger konvex zur Konz.-Achse. (Journ. physical Chem. 35. 412—16. Jan. 1931. Madison, Wisconsin, Univ.) WRESCHNER.

Danella Straup, *Die Ausflockung von Gelatine im isoelektrischen Punkte*. Anschließend an die Arbeiten von SCHRYVER u. THIMANN (C. 1928. II. 1780) u. KUNITZ u. NORTHTROP (C. 1929. II. 1123) wird die l. u. unl. Fraktion, die bei der Ausflockung isoelekt. Gelatine entsteht, untersucht. Nach der BECHHOLDSchen Elektro-Ultrafiltrationsmethode (C. 1926. I. 555) wird in dest. W. gequollene Gelatine 10 Min. auf 60° erwärmt, filtriert u. bei 37° in einem 100 ccm-Dialysator unter Rühren bis zu einem konstanten p_{H} dialysiert. Die isoelekt. Rk. wird bei konstantem p_{H} angenommen, wenn je nach der Konz. bei Abkühlung unter 30—40° eine Ausflockung eintritt. Je nach der Art der Herst. u. der benutzten Rohstoffe entstehen Gelatinen von verschiedenem p_{H} bei isoelekt. Rk.: COIGNET's Gold u. Silver Label-Gelatine $p_{\text{H}} = 5,0$, Bactogelatine = 8,4, Schweinshautgelatine = 6,8 u. eine Pulvergelatine des Handels = 5,6 (vgl. C. 1929. II. 1123. 1928. I. 3140 u. 1927. II. 394). Für die Verss.

wurde die COIGNET's Gold Label-Gelatine benutzt, zur Sterilisierung 10 Min. auf 80° erwärmt u. in Pyrexgläsern versiegelt u. in einen Thermostaten von 25° gebracht. Von Zeit zu Zeit wurde die Gelatinekonz. der fl. Fraktion mit dem ZEISS'schen Immersionsrefraktometer gemessen, dessen lineare Konz.-Funktion für die ursprüngliche Gelatinelsg., den l. u. unl. Anteil festgestellt wurde. Eine 0,88%_{ig}. Gelatinelsg. erreichte die Konstanz des fl. Anteils von 80° direkt in den Thermostaten von 25° gebracht, in 18 Tagen, eine von 80 auf 15° gebrachte u. dann bei 25° weiterbehandelte bereits nach 12 Tagen. Erhitzen der Gelatinelsgg. über 80° bewirkte einen irreversiblen Abfall des unl. Anteils, der mit abnehmender Ausflockungstemp. zunimmt, während z. B. bei 7° das Maximum nach 6 Tagen erreicht wurde, trat dieses bei 28° nach 40 Tagen noch nicht ein. Die Konz. des fl. Anteils an gel. Gelatine nimmt mit der Konz. der angewandten Gelatine zu. Nach Abtrennung des fl. Anteils, Auswaschung mit dest. W., nochmaligem Schmelzen u. erneuter Ausflockung des unl. Anteils, wurden aus einer 1,33%_{ig}. Lsg. 83%_{ig} wieder ausgefällt. Der Rest besteht wahrscheinlich aus l. Gelatine, die bei der Ausflockung mitgerissen wurde. Bei Erniedrigung der Ausflockungstemp. von 25 auf 21 bzw. 15° können aus dem fl. Anteil weitere unl. Anteile ausgeflockt werden, so daß die Ausflockung eine Temp.-Konz.-Funktion ist. Durch Zugabe von konz. Ammonsulfatlsg. zum fl. Anteil findet eine Trübung bei 14%_{ig} u. völlige Ausfällung bei 15%_{ig} Ammonsulfatkonz. statt, während bei dem verflüssigten Ausflockungspräzipitat bei 5,6%_{ig} eine Trübung, bei 9%_{ig} eine geringe, sich bis zur völligen Ausflockung bei 16%_{ig} steigende Abscheidung zeigte. Die Viscosität des fl. Anteils ist geringer als die des unl. Anteils. Die Viscosität der ursprünglichen Gelatinelsg. liegt zwischen beiden. Aus den Verss. wird geschlossen, daß die Ausflockung auf Verlust an Wärmeenergie beruht u. die Gelatine in Lsg. sich in verschiedenen großen Molekelaggregaten mit einheitlicher Molekülstruktur befindet. Die Gelatinemolekel sind grundsätzlich mit den Kollagenmolekeln ident., unterscheiden sich jedoch von diesen durch den Assoziationsgrad u. die Orientierung. (Kurven im Original.) (Journ. gen. Physiol. 14. 643—60. 20/5. 1931. Stanford Univ., Food Res. Inst.) GOEBEL.

L. Halpern, *Die Verteilung von Salzsäure in Gelatinegelen*. Vf. versucht die von DONNAN (C. 1930. II. 209) abgeleitete Formel zur Best. des von BIGWOOD (C. 1930. I. 1946. 3283) beobachteten permanenten Hydroxylionengradienten anzuwenden. Die Verss. ergaben, daß die Gesetze der einfachen Diffusion nicht anwendbar sind u. das Vorhandensein eines Protein-Konz.-Gradienten nicht nachgewiesen werden konnte. 9 ccm aschefreier COIGNET Gold Label-Gelatine in 3-, 5- u. 8%_{ig}. mit gleichen Mengen von Bromphenolblau als Indicator versetzten Gelen, wurden mit 5 ccm 0,015-n. HCl überschichtet, im Eisschrank aufbewahrt u. die Indicatorveränderung in bestimmten Zeitabständen gemessen. Nach 15 Tagen werden die Messungen unscharf. Der Quotient d/\sqrt{t} , der bei direkter Diffusion konstant ist, fällt ab. Wiederholung der Verss. unter Konstanthaltung einer 0,01-n. HCl ergab eine Konstanz innerhalb der Verss.-Fehler. Die BIGWOOD'schen Verss. stellen den extremen Fall einer schwachen Diffusion dar. (Kurven im Original.) (Journ. gen. Physiol. 14. 575—81. 20/5. 1931. London, SIR RAMSAY-Lab.) GOEBEL.

Henry B. Bull und Ross Aiken Gortner, *Studien über elektrokinetische Potentiale*. VIII. *Ionenantagonismus*. (VII. vgl. C. 1931. II. 1992.) Die ζ -Potentiale zwischen Cellulose u. wss. Lsgg. von NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, NaCl + KCl, NaCl + CaCl₂, NaCl + MgCl₂, KCl + CaCl₂, KCl + MgCl₂, CaCl₂ + MgCl₂ bis zu Konz. von $0,8 \times 10^{-3}$ -Normalität der gesamten Kationen wurden gemessen. In diesem Bereich ist keine antagonist. Wrkg. nachweisbar. (Journ. physical Chem. 35. 700—21. März 1931. Minnesota, Univ.) CASSEL.

J. A. V. Butler und Charles Ockrent, *Untersuchungen über Elektrocapillarität*. Teil III. *Die Oberflächenspannungen von Lösungen, in denen 2 oberflächenaktive Stoffe gelöst sind*. (II. vgl. C. 1931. I. 36.) Vf. entwickeln auf Grund der LANGMUIR'schen Theorie für die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch gleichzeitige Adsorption von zwei nicht miteinander reagierenden oberflächenakt. Stoffen mit den Konz. c_1 u. c_2 aus der Lsg. die Gleichung: $\Delta\gamma_2 = b_2 \cdot \log(1 + c_2/[a_2(1 + c_1/a_1)])$, während die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die erste Substanz allein nach der SZYSKOWSKI'schen Gleichung $\Delta\gamma_1 = b_1 \cdot \log(1 + c_1/a_1)$ ist. *Oberflächenspannungsmessungen in der Grenzfläche: Luft/Lsg. mit wss. Lsgg. von 1. A. u. Propylalkohol, 2. Propylalkohol u. Phenol* zeigen gute Übereinstimmung mit diesen Formeln. — Vf. bestimmen für ein weites Konz.-Bereich die Elektrocapillarkurven der Lsgg. von

Coffein + Phenol. Gleichzeitige Bestst. der Erniedrigung der Oberflächenspannung geben mit einer für hochzeit. Stoffe modifizierten SZYSZKOWSKISCHEN Gleichung gute Übereinstimmung. — Es werden ferner Elektrocapillarkurven von gemischten Lsgg. der Na-Salze der *Zimt-* u. *o-Toluylsäure* aufgenommen. Der Einfluß des Zusatzes von $\frac{1}{20}$ -m. *o-toluylsaurem Na* beginnt erst bei einer Konz. des *zimsauren Salzes* $\frac{1}{60}$ -m. u. steigt mit weiter sinkender Konz. des letzteren. Allgemein ist der Einfluß des *o-toluylsauren Na* auf die Oberflächenspannungen von Lsgg. des *zimsauren Na* geringer, als der SZYSZKOWSKISCHEN Gleichung entspricht. Die Abweichungen werden auf den hindernden Einfluß der Ladung der adsorbierten Zimtsäureionen auf die weitere Adsorption von Ionen gleicher Ladung zurückgeführt. (Journ. physical Chem. 34. 2841 bis 2859. Dez. 1930.) COHN.

R. S. Bradley, *Die Molekulartheorie der Oberflächenenergie; die Oberflächenenergie verflüssigter Edelgase.* (Vgl. C. 1931. I. 2445.) Unter der Annahme, daß die Wechselwrg. zwischen gleichartigen Molekülen durch eine Anziehung umgekehrt proportional r^m u. eine Abstoßung umgekehrt proportional r^n wiedergegeben wird, läßt sich die Oberflächenspannung von Argon mit den Exponenten $m = 6$, $n = 9$ u. von Helium mit $m = 6$ u. $n = 11$ in befriedigender Annäherung ausrechnen. (Philos. Magazine [7] 11. 846—49. April 1931. Leeds, Univ.) CASSEL.

Motoo Itoi, *Die Wirkung der Gegenwart verschiedener Salze auf die Oberflächenspannung von Na-Taurocholatlösung.* Der Salzeinfluß auf die Oberflächenspannung (σ) von gallensaurem Salz ist gering bei sehr kleinen u. sehr großen Konz. des letzteren, maximal für $0,2-1,10^{-4}$ Mol./Liter. Bei reinem Na-Taurocholat sinkt σ mit sinkendem p_H (Bldg. der capillarakkt. freien Säure, Unterdrückung der Dissoziation des Salzes). Unters. der Salzwrgk. bei $p_H = 6,8$ u. 3 (J.E.P. der Gallensäure: 3,5). Bei $p_H = 6,8$ wird σ durch 1-wertige Kationen schwach, durch 2-wertige stärker, am stärksten durch Al^{+++} u. La^{+++} erniedrigt. Für $p_H = 3$ bestehen zwischen den Kationen kaum Unterschiede. Die Anionen sind bei $p_H = 6,8$ in kleinen Konz. nahezu gleich wirksam, bei höheren Konz. steigt die Erniedrigung des σ mit der Wertigkeit, außerdem gilt $Cl > Br > NO_3 > J > CNS$. In reinen Na-Taurocholatlsgg. fällt σ bis $0,02$ Mol./Liter, steigt dann wieder an u. wird oberhalb $0,04$ mol/Liter konstant. Das Minimum beruht auf der Bldg. der freien Säure infolge Hydrolyse. Für die freie Säure fällt σ bis $0,01$ Mol/Liter um dann konstant zu werden, σ bleibt kleiner als in Lsgg. des Salzes. Der Abfall beruht auf der Bldg. undissoziierter Säuremoll. Aus dem gleichen Grunde sinkt σ bei Zusatz von HCl zur freien Säure. NaOH erhöht σ von Na-Taurocholatlsgg. bis zu einem Maximum (Verschwinden der durch Hydrolyse entstandenen freien Säure), dann fällt die Oberflächenspannung infolge Zurückdrängung der Dissoziation des Na-Salzes. Die Messungen werden nach der Methode von LECOMTE DU NOUY vorgenommen. (Journ. Biochemistry 12. 83—105. 1930.) LINDAU.

P. Lukirski und **A. Jetscheistowa**, *Versuche mit molekularen Fettsäureschichten.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoj Chimii] 1. 353—60. 1930. Leningrad. — C. 1931. I. 1422.) KLEVER.

William C. Eichelberger, *Der osmotische Druck verdünnter Benzollösungen nach der „poröse Scheibe“-Methode.* Das Osmometer von TOWNEND wird verbessert (vgl. MARTIN u. SCHULTZ, C. 1931. I. 2445); die Genauigkeit der Messungen hängt besonders von der Temp.-Konstanz des Thermostaten ab. Es wird daher unter Verwendung eines Widerstandsthermometers u. einer Photozelle ein Thermoregulator gebaut, der eine Temp.-Konstanz von unter $\pm 0,0005^\circ$ garantiert. — Bestimmt wird der osmot. Druck von Tetraphenyläthylenslgg. in Bzl. Für Lsgg. unter $0,001$ -mol. ist eine noch bessere Temp.-Konstanz erforderlich. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2025—36. Juni 1931. Baltimore, Ma., Johns Hopkins Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

Georg-Maria Schwab und **Walter Brennecke**, *Zur Frage der anomalen ersten Adsorptionswärmen.* Vorläufige Mitt. Es wird gezeigt, daß Maxima der Adsorptionswärmen bei gewissen (kleinen) Belegungsichten durch 2 Einflüsse vorgetauscht werden können, die auf der schlechten Wärmeleitfähigkeit der bei diesen Messungen verwendeten Metallpulver beruhen: 1. Bei kleinen Drucken können insbesondere Widerstandsthermometer durch Überhitzen zu hohe Temp. angeben; 2. die bei der Adsorption der ersten geringen Gasmengen auftretende Wärme ist oft zu klein, um mit einer genügenden Geschwindigkeit ans Thermometer zu gelangen. Bei Berücksichtigung dieser Fehlerquellen verschwindet fast vollständig das bei der Adsorption von H_2 an Cu vorgetauschte Maximum der Adsorptionswärme. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 907—11. 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) FARK.

B. Iljin und J. Simanow, *Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme.* II. (I. vgl. C. 1931. I. 1422.) In Ergänzung zu I. wird durch weitere röntgenograph. Unters. der hydrophoben u. hydrophilen Kohle mit Graphitbeimengungen von 1 bzw. 3 Gew.-% nachgewiesen, daß die beobachtete Adsorptions- u. Benetzungsinversion nicht durch eine Graphitierung der Kohle gedeutet werden kann. (Ztschr. Physik 70. 559—61. 14/7. 1931. Moskau, Staatl. Forsch.-Inst. f. Baumaterialien, Labor. f. Physik u. physikal. Chem.) KLEVER.

Hugh S. Taylor und Arthur Tandy Williamson, *Molekulare und aktivierte Adsorption von Wasserstoff an Manganooxydoberflächen.* Zur Prüfung der C. 1931. I. 2851 vorgebrachten Theorie untersucht Vf. die Adsorption u. die Adsorptionsgeschwindigkeit von H₂ an MnO u. an MnO mit Cr₂O₃ als Promotor zwischen —78,5° u. 444°. Die Verss. zeigen, daß die Adsorption von H₂ an diesen Oberflächen in zwei sich scharf unterscheidenden Arten erfolgt. Bei niedrigen Temp. am Mn-Cr-Oxyd wird H₂ rasch adsorbiert mit ganz geringer Aktivierungswärme u. mit etwa 1900 cal/Mol.-Adsorptionswärme; adsorbierter H₂ dieser Art ist leicht desorbierbar. Diese Art Adsorption wird „molekulare Adsorption“ genannt. Die zweite Adsorptionsart herrscht bei höherer Temp. vor. Am Mn-Cr-Oxyd macht sie sich bei 0° in einem langsamen Absinken des Druckes nach der raschen Adsorption bemerkbar. Die Adsorption geschieht mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die durch die Höhe der Temp. u. der Aktivierungswärme gegeben ist; die Aktivierungswärme ist eine Funktion der bereits bedeckten Oberfläche. Beim Mn-Cr-Oxyd beträgt sie anfänglich 6000 cal u. steigt mit zunehmender Adsorption auf 10400 cal. Über einen Bereich von mehreren Hundert Grad wächst die aktivierte Adsorption mit der Temp., was auf den Einfluß der Aktivierungsenergie auf die Adsorptionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist (TAYLOR, l. c.). Oberhalb 300° beginnt die Adsorptionsisobare n. mit der Temp. zu fallen. In diesem Temp.-Bereich beträgt die Adsorptionswärme rund 20000 cal. Die Desorption des aktivierten Adsorbats erfolgt daher erst nach mehrstündigem Evakuieren bei 450°. — Mit reinem MnO sind die Ergebnisse ähnlich, doch in der Größenordnung verschieden. Bei —78,5° gibt es keine meßbare Adsorption der molekularen Art; aktivierte Adsorption macht sich bei 100° bemerkbar. Die Geschwindigkeit der Adsorption in den ersten Stadien ist 750-mal kleiner bei 450° absol. als am Mischoxyd, da sie am MnO mit einer Aktivierungswärme von 12000 cal, mit fortschreitender Adsorption mit einer solchen von 20000 cal erfolgt. Die von MnO aufgenommenen Mengen sind bei gleicher Temp. viel geringer als die vom Mischoxyd aufgenommenen Mengen. — Zum mindesten qualitativ ähnliche Ergebnisse werden bei der Unters. der Adsorption von CO erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2168—80. Juni 1931. Princeton, New Jersey, Univ. Fireck Chem. Labor.) LORENZ.

P. Koets, *Wasseradsorption an Silicagel.* Die Rk.-Geschwindigkeit in einem wss. System, das ein hydrophiles Sol enthält, dürfte hauptsächlich durch die Adsorption von W. u. die Ausbildung einer W.-Schicht beeinflußt werden. Die Zugabe eines hydrophilen Sols zu einem reagierenden wss. System wird also in einer Beschleunigung der Rk. bestehen, bewirkt durch die Zunahme der Konz. aller Komponenten (vgl. KRUYT u. WINKLER, C. 1930. I. 2753). Die bevorzugte Adsorption von W. in einem solchen System muß sich analyt. nachweisen lassen. Vf. stellt zu diesem Zweck Adsorptionsverss. in wss. Lsgg. von Zucker, KCl, KCNS, LiCl u. A. an Silicagel an. Die Verss. mit Zuckerlsgg. ergeben, daß 1 g Gel 0,3 g W. adsorbiert, bis zu den höchsten Konz. unabhängig von der Konz. der Zuckerlsg. Aus KCl-Lsg. wird an je 1 g Gel nur 0,14 g W., aus KCNS 0,21 g W. u. aus LiCl 0,18 g W. adsorbiert. Aus A.-W.-Gemischen wird bei niedriger A.-Konz. bevorzugt A. adsorbiert, von 10% A. ab überwiegt die W.-Adsorption, die bei 90% A. maximal ist. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 34. 420—26. 1931. Valenciennes.) LORENZ.

G. E. Muchin, N. G. Gurschi und T. M. Polonski, *Adsorption aus Gemischen von Lösungsmitteln. I. Adsorption der Benzoesäure.* Nach einer Diskussion von Arbeiten anderer Autoren, die sich mit der Adsorption von Stoffen aus verschiedenen Lösungsm. u. deren Gemischen befassen, teilen Vf. in Kurven u. Tabellen die Ergebnisse ihrer eigenen Messungen an Aktivkohle mit, ausgeführt mit Benzoesäurelsgg. in A., Bzl. u. Chlf. — Es zeigt sich, daß die Größen der Adsorptionskoeff. von Stoffen aus Lösungsm.-Gemischen sich entweder aus den Adsorptionskoeff. bei Anwendung der reinen Komponenten additiv ergeben (Adsorption von Jod aus Heptan-Dipropyläthergemischen nach Verss. von HERZ u. LORENZ, C. 1929. I. 2960) oder Abwei-

chungen von der Additivität zeigen (geringe Erniedrigung bei der Adsorption von Jod aus CCl_4 -Bzl.-Gemischen nach HERZ u. LORENZ, Erniedrigung bis zu 60—70% bei der von Vf. untersuchten Adsorption von Benzoesäure aus A.-Bzl.- u. A.-Chlf.-Gemischen). (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 6, 135—45. 1931. Charkov, Wissenschaft. Unters.-Inst. f. Chemie.) GURIAN.

G. Barger, *Die Adsorption von aromatischen Säuren an Kohle. I. Einfluß der Löslichkeit, der Assoziation und der Orientierung in der Grenzschicht, Adsorptionsaffinität und spezifische Adsorption.* Untersucht wird die Adsorption an Kohle aus acetone- oder benzol. Lsgg. u. die Löslichkeit in Aceton oder Bzl. folgender Verbb.: Benzoesäure; *o*-, *m*- u. *p*-Toluylsäure; *symm.*, *asymm.* u. *vic.* Dimethylbenzoesäure; *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoesäure; *o*-, *m*- u. *p*-Chlorbenzoesäure; *o*-, *m*- u. *p*-Brombenzoesäure; *vic.* Dibrombenzoesäure. Da die Konstanten der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme nicht als adäquates Maß der Adsorbierbarkeit eines Stoffes gelten können u. da auch die Beziehung von LUNDELUS (Kolloid-Ztschr. 26 [1920]. 145) zwischen Adsorption u. Löslichkeit nicht allgemein brauchbar ist (wie die Verss. des Vf. ergeben), sucht Vf. mittels der POLANYischen Theorie die Adsorptionsaffinität als Maß für die „spezif. Adsorption“, d. i. der von den Eiggg. des Lösungsm. unabhängigen Anziehung zwischen Adsorptiv u. Adsorbens, zu verwenden. Dabei ist die Adsorptionsaffinität $A = a + V + S$, worin $a = RT \ln C/C_s$ (C Gleichgewichtskonz., C_s Löslichkeit), V die Verdrängungsarbeit bei der Verdrängung des Lösungsm. von der Kohleoberfläche u. S die Schmelzarbeit sind. Wenn die Theorie richtig ist, muß A für eine Substanz in verschiedenen Lösungsm. den gleichen Wert besitzen. — Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Die Affinitätskurven der acetone. Lsgg. sind einander parallel, fallen auch oft zusammen; die der benzol. Lsgg. laufen weder untereinander noch denen der acetone. Lsgg. parallel. Aus diesem Ergebnis, daß die Adsorptionsaffinität in den beiden Lösungsm. nicht die gleiche ist, folgt, daß in der POLANYischen Theorie noch nicht allen Faktoren Rechnung getragen ist. Die Berücksichtigung der Assoziation in Bzl. (die Assoziation in Aceton ist nach Verss. des Vf. gering) beseitigt noch nicht, vergrößert eher die Divergenz. Bei der Adsorption von Verbb. komplizierteren Baues muß nun beachtet werden, daß die adsorbierten Moll. in der Adsorptionsschicht orientiert sind. Der Einfluß der Orientierung auf die Adsorption wird sich im Falle der Lsgg. in zweifacher Weise bemerkbar machen. Einmal wird die Adsorptionsaffinität a einen orientierungsbedingten Anteil a_{or} enthalten, der für ein Adsorptiv u. Adsorbens in jedem Lösungsm. verschieden ist (da die Art der Orientierung von dem Charakter beider Grenzphasen abhängt); daher wird A in verschiedenen Lösungsm. verschieden groß sein. Weiter ist bei Orientierung der Zustand der adsorbierten Moll. in der Grenzschicht quasikristallin, d. h. die Schmelzarbeit S_{or} wird sich von der Schmelzarbeit S um einen orientierungsbedingten, vom Lösungsm. abhängigen Teil der zwischenmolekularen Kräfte O unterscheiden. Beide Effekte lassen sich nicht berechnen. Aber es läßt sich abschätzen, daß O bei C-Verbb. klein gegenüber a_{or} ist. Es ist also hauptsächlich a_{or} zu berücksichtigen, d. h. die Differenzen durch direkte Orientierung. Die dadurch bedingten Effekte lassen sich abschätzen: Nach dem HARKINSSchen Prinzip ist anzunehmen, daß in benzol. Lsgg. der Bzl.-Ring des adsorbierten Mol. stets der Lsg., je nach den Substituenten in verschiedenem Winkel, zugekehrt ist, die Substituenten aber an der Kohleoberfläche (deren Polarität größer als die des Bzl., aber kleiner als die des Acetons angenommen wird) haften. In acetone. Lsg. dagegen wird der Bzl.-Ring stets flach auf der Kohleoberfläche liegen, die Substituenten in das Lösungsm. hineinragen. Während also bei Adsorption aus acetone. Lsg. die Substituenten an dem Adsorptionsvorgang keinen Anteil haben (in Übereinstimmung damit verlaufen die Affinitätskurven parallel oder fallen zusammen), bestimmen in benzol. Lsg. die Substituenten die Adsorption; so ist es verständlich, daß bereits bei Stellungsisomerie durch verschiedene Orientierung die Adsorption mit verschiedener Affinität erfolgt. — Wenn die Abweichungen der Affinitätskurven in verschiedenen Lösungsm. hauptsächlich auf den Orientierungseffekten beruhen, dann ist zu erwarten, daß die Abweichungen geringer werden bei möglichst gleicher Polarität der Lösungsm., besonders bei *symm.* Bau des adsorbierten Mol. u. auch bei höherer Temp. Beide Angaben sind durch Verss. bestätigt. — Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß es keine spezif., vom Lösungsm. unabhängige Adsorptionsaffinität geben kann, wenn der Orientierungseffekt tatsächlich besteht (nach POLANYI trägt die Orientierung nur wenig bei); denn die bisher berücksichtigten Effekte des Lösungsm. (Löslichkeit, Verdrängung u. auch Assoziation) beeinträchtigen

den Adsorptionsmechanismus nur indirekt. Die Orientierung greift aber unmittelbar in den Adsorptionsvorgang ein. Wenn aber der Orientierungseffekt berücksichtigt wird, dann ist die vom Lösungsm. unabhängige Adsorptionsaffinität eine wenig charakterist. Größe, die kaum als „spezif.“ bezeichnet werden kann. Die Adsorption als Grenzflächenvorgang ist eben prinzipiell durch die Eigg. beider Grenzphasen bedingt, es kann daher keine vom Lösungsm. unabhängige Adsorptionsaffinität geben. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] 50. 377—406. 15/4. 1931. Wageningen, Chem. Lab. der Landbouwhoogeschool.)

LORENZ.

D. L. Talmud und **N. M. Lubman**, *Flotation und Ladung von Pulvern.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 411—12. 1930. Moskau. — C. 1930. I. 2150.)

KLEVER.

B. Anorganische Chemie.

A. Šimek und **J. Šmida**, *Bemerkung über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in geschmolzenem Tellur.* CO_2 löst sich in geschmolzenem Te; aus der F.-Erniedrigung läßt sich berechnen, daß Te etwa $\frac{1}{3}$ seines Vol. CO_2 aufnimmt (C. 1931. I. 1073). Nun wird versucht, die Löslichkeit direkt zu bestimmen, in ähnlicher Weise wie SIEVERTS u. HAGENACKER (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 68 [1909]. 115) die Löslichkeit von H_2 u. O_2 in geschmolzenem Ag bestimmten. Unter vereinfachten Annahmen ergibt sich, daß 1 ccm fl. Te 0,16 ccm CO_2 löst. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 3. 93—95. Jan.-Febr. 1931. Brünn, MASARYK Univ., Physikal. chem. Inst.) LORENZ.

O. Hönigschmid, *Das Atomgewicht von Chlor. Die Löslichkeit von Chlorsilber.* (Vgl. C. 1927. II. 1425.) Durch Berücksichtigung der Löslichkeit des AgCl (vgl. SCOTT u. JOHNSON, C. 1930. II. 2879) wird das At.-Gew. von Cl zu $35,456_3$ korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3012—13. Aug. 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.)

FARKAS.

C. Smeets, *Beitrag zur Kenntnis der Perchlorate.* I. Beim Zusatz von HClO_4 zu einer Lsg. von Perchloraten fallen Kryställchen aus. Vf. stellt sich die Aufgabe, festzustellen, ob dieser Nd. eine Verb. des Salzes mit HClO_4 ist u. zwar wird in vorliegender Arbeit das Salz untersucht, welches beim Versetzen einer Lsg. von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{aq}$ mit 70% ig. HClO_4 entsteht. Zur Unters. wird die WEYTZSCHE Methode benutzt. Hierbei stellt Vf. fest, daß das Salz $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{aq}$ u. nicht $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{HClO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ist. Beim Zufügen von HClO_4 zu der $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsg. entsteht ein Nd., weil die Ionisation von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ hierdurch zurückgedrängt wird u. zwar in derselben Weise wie beim Zusatz von HNO_3 zu Nitratslsgg. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 13. 247—53. 1931. Gent, Chem. Lab. d. Univ.)

ASCHERMANN.

Pedro G. Paternosto, *Beitrag zur Kenntnis der Darstellung des Arsen trijodids auf nassem Wege.* Vf. gibt folgende Darst. für AsJ_3 an: 2 g As_2O_3 in 30 ccm HCl (D. 1,19) lösen. Lsg. von 10 g KJ in 10 ccm W . unter Umschütteln zugeben. Nach 4—5 Min. absaugen. Durch Lösen in CS_2 von KJ befreien (bei dieser Operation Luft möglichst ausschließen). Ausbeute etwa 94%. (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 7. 43—46. 1930. La Plata, Fak. f. Chemie u. Pharmazie, Lab. f. allem. Chemie.) WILLSTAEDT.

Hans Bode, *Zur Kenntnis des Lithiumhydrids.* Es werden die bisher bekannten Werte für die D. des LiH zusammengestellt, mit den theoret. Werten verglichen u. pyknometr. zu $0,70_5 \pm 0,02$ neu bestimmt. Hieraus wird das Mol.-Vol. zu $11,3 \pm 0,3$ u. eine Gitterkonstante von 4,21 Å berechnet. Der Brechungsindex wurde durch Beobachtung der BECKESCHEN Linie zu $n_D = 1,615$ bestimmt. Unter Benutzung des Wertes für das Mol.-Vol. ergibt sich die Mol.-Refr. zu 3,94. Als Radius des H^- -Ions in den Alkalihydriden wird der von PROSKURNIN u. KASARNOVSKY (C. 1928. I. 2586) angegebene zu $r_H = 1,47$ als richtig erkannt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 13. 99—104. Juni 1931. Kiel, Univ. Chem. Inst.)

KLEVER.

S. Takvorian, *Nachforschung nach dem Element 61 mittels der optischen Spektrographie.* In Ergänzung zur Röntgenunters. (C. 1931. II. 694) der Nd- u. Sm-Fractionen aus Monazitsand zum Nachweis des Elements 61 wurden Bogenspektren der Fractionen untersucht, doch konnten keine Beweise für die Anwesenheit des Elements 61 gefunden werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1372—73. 1/6. 1931.)

KLEVER.

Ralph C. Young, *Die wasserfreien niederen Bromide von Zirkon.* In ähnlicher Weise wie bei Ti (C. 1931. I. 916) beschrieben werden ZrBr_3 u. ZrBr_2 dargestellt. ZrBr_3 wird aus ZrBr_4 durch Red. mit Al in H_2 -Atmosphäre im heiß-kalten Rohr dargestellt.

ZrBr₃ wird dabei als blau-schwarzes Pulver erhalten, das sich unter H₂-Entw. u. vorübergehender Orangefärbung der Lsg. in W. löst. Zr³⁺ reduziert Cr⁶⁺ zu Cr³⁺, Fe³⁺ zu Fe²⁺, Bi³⁺ zu Bi, Cu²⁺ zu Cu⁺, Ti⁴⁺ zu Ti²⁺ u. 2 H⁺ zu H₂, aber nicht Sn²⁺. — ZrBr₂ wird durch therm. Zers. von ZrBr₃ nach $2\text{ZrBr}_3 = \text{ZrBr}_4 + \text{ZrBr}_2$ bei 350° dargestellt. ZrBr₂ ist ein glänzend schwarzes Pulver, das an der Luft Feuer fängt u. mit W. sehr heftig reagiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2148—53. Juni 1931. Cambridge, Mass., Inst. of Techn. Res. Lab. of Inorgan. Chem.) LORENZ.

W. Hieber und **H. Vetter**, *Zur Kenntnis der Reaktionen des Eisentetracarbonyls*. (IX. Mitt. über Metallcarbonyle.) (VIII. vgl. C. 1930. II. 892.) In früheren Unters. wurde gefunden, daß die Umsetzungen mit Methanol u. Pyridin unter verschiedenartigen Disproportionierungen in Eisenpenta- u. Eisentricarbonyl erfolgen, wobei letzteres unter Bldg. von Anlagerungsprodd. stabilisiert wird. Es zeigt sich, daß die entstehenden Tricarbonylverb. nicht immer dieselbe Zus. aus gleichen Moll. der Komponenten besitzen. Mit A. führt die Rk. nur zu einer tiefroten feinkristallinen Verb., $2\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot 1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, die in W., Bzl., A. u. anderen organ. Lösungsm. mit intensiv roter Farbe l. ist. Während bei den Mol.-Gew.-Best. die Methanolverb. sich als monomer erwies, zeigte sich auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsgg. bei der A.-Verb. eine Dissoziation in $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ kann dabei hydratisiert oder aber als frei existierendes Fe-Carbonyl vorliegen. Die Konst. der Dieisencarbonylverb. kann molekular oder dimer, als Dieisenhexacarbonyl, aufgefaßt werden, wobei die Mol.-Gew.-Best. in W. eher für erstere Ansicht spricht. — Höhere Alkohole, Glykol u. andere O-haltige Stoffe, bilden gleichfalls tiefrote Tricarbonylderivv., jedoch gelingt die Isolierung derselben infolge der Zersetzlichkeit der Carbonyle nicht. Bei der Rk. des Tetracarbonyls mit W.-Dampf bildet sich bei der Kondensation des letzteren eine klare rote Lsg., welche auf eine wahrscheinliche Bldg. eines Tricarbonylhydrats hindeutet, das sich analog den anderen Tricarbonylverb. verhält. — Bei der Rk. des Tetracarbonyls mit Acetonitril ergab sich eine tiefrote Verb. der Zus. $2\text{Fe}(\text{CO})_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Bei der Umsetzung entsteht in geringer Menge eine nicht näher definierte braune CO-haltige Substanz. Die Affinitätsabsättigung zwischen Fe u. Acetonitril erfolgt am N des Nitrils: $(\text{OC})_3\text{Fe} \dots \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$, wie es sich aus dem Verh. analog den Eisencarbonylderivv. mit N-haltigen Molekülkomponenten (Aminen) ergibt. — Es wird weiter die charakterist. Säurezers. der substituierten Fe-Carbonyle untersucht, wobei es sich zeigt, daß die Rkk. stark von den äußeren Bedingungen (Temp., Konz. u. Art der Säure) abhängig sind, wobei außer den früher erwähnten Komplikationen auch die Bldg. des Eisencarbonylwasserstoffs (vgl. C. 1931. II. 694) zu berücksichtigen ist. Die therm. Zers. bringt nur geringe Komplikationen mit sich, indem hierbei auch stets etwa Fe_3C u. FeO gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2340—46. 16/9. 1931. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

Emma Fabris, *Untersuchungen über einen eventuellen Umwandlungspunkt des Kaliumferrocyanids*. (Vgl. C. 1922. III. 39.) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verliert beim Erhitzen im trockenen, CO₂-freien Luftstrom bei 30° 1 Moll., bei 40° 2 Moll. W. in 6—7 Stdn., bei höheren Temp. (50—90°) schreitet die Entwässerung rascher vorwärts bis zum Verlust aller 3 Moll. Da die Gewichtsabnahme bei Temp. oberhalb 80° hierüber hinausgeht, unter gleichzeitigem Verlust an $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, hat Vf. weitere Unters. durch Aufnahme von Erhitzungs- u. Abkühlungskurven von gesätt. wss. Lsgg. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in ständiger Ggw. von Bodenkörper vorgenommen. Danach ist bei 87,3° ein Umwandlungspunkt für $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen. Auch die Löslichkeitskurve zeigt bei dieser Temp. einen Knick. (Gazz. chim. Ital. 61. 527—37. Juli 1931. Pisa, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

L. Cambi und **A. Cagnasso**, *Dithiocarbamate und Nitrosodithiocarbamate des Eisens*. (Vgl. C. 1931. II. 1126.) Die Fe-Dithiocarbamate $[(\text{R}'\text{R}'')\text{N} \cdot \text{CS}_2]_3\text{Fe}$ einerseits u. Fe-Nitrosodithiocarbamate $[(\text{R}'\text{R}'')\text{N} \cdot \text{CS}_2]_3\text{Fe} \cdot \text{NO}$ andererseits (R' bzw. R'' = Methyl, Äthyl, Isobutyl, Piperidyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl) zeigen in Lsg. ähnliche Farben, die magnet. Suszeptibilität der ersteren ändert sich jedoch mit den Radikalen der Gruppe R'R''N—; dieser Einfluß macht sich noch mehr bemerkbar bei den Derivv. der primären Amine. Die Fe-Salze sind autoxydabel. Die Nitrososchwefelsalze sind sehr stabil. — *Eisen-N-monoäthylidithiocarbamat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{HN} \cdot \text{CS}_2)_3\text{Fe}$, schieferschwarze fettige Krystalle, aus NH₄-Dithiocarbamat oder Äthylamindithiocarbamat + Fe-NH₄-Alaunlsg., unl. in Chf., Bzl. u. CS₂, ll. in Aceton, Pyridin u. Acetonitril mit intensiv violetter grünstichiger Farbe, absorbiert in wss. Suspension NO u. geht über in *Eisen-nitroso-N-monoäthylidithiocarbamat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{HN} \cdot \text{CS}_2)_3\text{Fe} \cdot \text{NO}$, rötlichbraune Schuppen, ll.

in Chlf., CS_2 u. Bzl. mit orangeroter Farbe, langsamer autoxydierend als das vorige Salz. *Eisen-N-monobenzyl-dithiocarbamat*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{HN}\cdot\text{CS}_2)_3\text{Fe}$, schwarze Krystalle, Löslichkeit wie bei der Äthylverb., reagiert nicht mit NO. *Eisennitroso-N-monobenzyl-dithiocarbamat*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{HN}\cdot\text{CS}_2)_3\text{Fe}\cdot\text{NO}$, nach der früher beschriebenen Methode dargestellt, rötlichbraune Schuppen, 1. wie die Äthylverb. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 13. 809—13. 5/6. 1931. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜ.

Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. II. Die Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 . (I. vgl. C. 1931. I. 1085.) Zweck der Arbeit war zu untersuchen: 1. ob beim Fällen in Ggw. von Cl- oder Br-Ionen der PbSO_4 -Nd. Br-haltig ist, 2. ob die Cl- oder Br-Menge davon abhängt, daß der Nd. PbSO_4 oder PbCrO_4 ist, u. 3. welche Ursachen die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Verss. hat. Es wurde H_2SO_4 unter streng bestimmten Bedingungen mit PbBr_2 ausgefällt. Nach bestimmter Zeit wurde der Nd. filtriert u. mit h. W. bis zum Verschwinden der Br-Rk. gewaschen, der Nd. samt Filter mit einem Überschuß von $10^0/0$ ig. Na_2CO_3 -Lsg. aufgeschlossen, wieder filtriert u. mit Na_2CO_3 -haltigem W. gewaschen u. schließlich das Filtrat mit HNO_3 angesäuert u. das Br gravimetr. als AgBr bestimmt. Bei der Fällung von H_2SO_4 mit PbBr_2 in der Hitze wurde die Fällungslsg. zum Kochen erhitzt u. unter Umrühren mit dem h. Fällungsmittel gefällt, das Gemisch bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen u. nach 16 Stdn. weiterverarbeitet. Das Fällungsmittel wurde stets mit HBr oder HNO_3 angesäuert, da PbBr_2 sonst hydrolyt. gespalten wird. Dabei ergab sich, daß der Nd. um so mehr Br enthält, je schneller die Fällung ausgeführt wird, u. um so weniger, je verdünnter die Fällungslsg. ist. Die absol. Br-Menge ist in den größeren Ndd. größer, die relative Br-Menge ist höher in den Ndd. von geringerer M. Der Br-Geh. der Ndd. nimmt zu, wenn die H_2SO_4 mit größerer Menge PbBr_2 gefällt wird. Bei rascher Fällung von H_2SO_4 mit PbBr_2 in der Kälte ist die Br-Menge im Nd. um so größer, je mehr HBr zugegen ist. Das bei gewöhnlicher Temp. gefällte PbSO_4 enthält mehr Br, als das h. gefällte; der Temp.-Koeff. des Vorgangs ist nicht groß. Bei der Fällung von PbBr_2 mit H_2SO_4 nimmt die Br-Menge zu, wenn in Ggw. von größeren Mengen HBr gefällt wird. Ist das Fällungsmittel H_2SO_4 u. ist diese im Überschuß zugegen, so enthält der Nd. bedeutend weniger Br, als andernfalls. Sobald PbBr_2 im Überschuß ist, wird der Br-Geh. des Nd. größer, einerlei, ob H_2SO_4 mit PbBr_2 oder umgekehrt gefällt wird. — Vergleichende Unterss. über in Ggw. von Br- oder Cl-Ionen entstandene Ndd. von PbSO_4 u. PbCrO_4 zeigten, daß die Cl- u. Br-Mengen in den Ndd. von PbSO_4 bzw. PbCrO_4 jeweils ungefähr äquivalent sind. Bei Ggw. von wenig Halogenwasserstoff enthält PbSO_4 mehr Cl oder Br als PbCrO_4 ; ist bei der Fällung eine größere Menge HBr oder HCl zugegen, so enthält PbCrO_4 mehr Halogen als PbSO_4 . Vff. bringen diese Erscheinung mit dem Dissoziationsgrad der Pb-Halogenide einerseits u. dem Löslichkeitsprod. von PbSO_4 u. PbCrO_4 andererseits in Zusammenhang. — Der Br-Geh. des Nd. ist am größten, wenn gleich nach der Fällung filtriert wird u. nimmt um so mehr ab, je länger der Nd. nach der Fällung mit der Fl. in Berührung bleibt, aus der er entstanden ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 105—12. 7/1. 1931.)

HARTNER.

Z. Karaoglanov, Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. III. Weitere Untersuchungen der Reaktion zwischen H_2SO_4 und PbBr_2 . (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die früher von ihnen gefundenen Schwankungen des Bromgeh. von Ndd., die durch Einw. von H_2SO_4 auf PbBr_2 entstehen, quantitativ. Die Messungen ergaben: 1. Je länger der Nd. vor dem Filtrieren gestanden hat, um so geringer ist sein Bromgeh. 2. Wird die Fällung in Ggw. von 20 cem 0,1-n. HBr ausgeführt, so sind die Brommengen etwas größer. 3. Wird die Fällung in Ggw. eines großen HBr-Zusatzes ausgeführt, so ist auch der Bromgeh. größer; doch erreicht das zeitliche Absinken der Brommenge selbst nach 7 Tagen noch nicht den Wert Null. 4. Wendet man zur Fällung eine konzentriertere Bleibromidslg. an, so ist auch die Brommenge des Nd. größer u. nimmt wie oben mit der Zeit ab. 5. Wird die Fällung in Ggw. von NaBr ausgeführt, so enthält der Nd. mehr Brom, als wenn die Fällung in Ggw. der entsprechenden Menge HBr ausgeführt wird. Die Brommenge hängt also auch von den Wasserstoffionen ab. 6. Rühren des Nd. verursacht eine viel schnellere Abnahme der Brommenge. 7. Werden die Fällungen nicht wie in 1—6 momentan ausgeführt, sondern langsam innerhalb 10 Min., so wird die Brommenge viel geringer u. nimmt nicht mehr mit der Zeit ab. 8. Überwiegt im System $\text{PbBr}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ das PbBr_2 , so enthält der Nd. mehr Brom, als wenn H_2SO_4 im Überschuß vorhanden ist.

z Vff. folgern aus diesen Ergebnissen, daß der Nd. ein metastabiles bromhaltiges Prod.

enthält — $(\text{PbBr})_2\text{SO}_4$ —, welches bei denselben Bedingungen, bei denen es entsteht, in ein stabileres, bromärmeres Prod. umgewandelt wird. Wenn das Zwischenprod. beim Stehen in PbBr_2 u. PbSO_4 zerfällt, so wird das PbBr_2 allmählich aus dem unl. PbSO_4 gel. u. bewirkt die beobachtete zeitliche Bromabnahme. Die Umwandlung des metastabilen Prod. ist ein heterogener Vorgang, dessen Geschwindigkeit durch die Diffusion des Bleibromids aus der festen in die fl. Phase bestimmt wird. Der Vorgang gehorcht der NERNST'schen Formel, doch treten für große Rk.-Zeiten Abweichungen auf, die wahrscheinlich durch die Schichtdicke des bei der Umwandlung entstehenden PbSO_4 bedingt werden. Das Löslichkeitsprod. des $(\text{PbBr})_2\text{SO}_4$ nehmen Vff. zu 10^{-4} bis 10^{-5} an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 113—20. 7/1. 1931.) BRISKE.

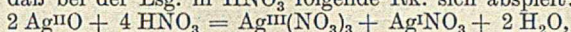
Z. Karaoglanov, *Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen.* Versuche zusammen mit **D. Tschawdarov**. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen Bleisalzen u. Chlorionen untersucht Vf. mit der gleichen Methode, wie früher diejenige zwischen Bleisalzen u. Bromionen (C. 1930. I. 2530). Die Messungen stehen im guten Einklang mit den Untersuchungsergebnissen, die Vf. für Bromionen erhalten hat. Abweichend hiervon verläuft die Hydrolyse in Ggw. von Cl⁻-Ionen in geringerem Maße als in Ggw. von Br⁻-Ionen. Die Bedingungen zur Entstehung des $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ sind in schwach sauren Lsgg. günstig. Durch Einw. von PbCl_2 auf Kaliumacetat entsteht ebenfalls die Verb.: $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$. Auch die Verb. „ $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ “ (C. 1923. I. 407) entspricht nach Verss. des Vf. der Zus.: $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$. Das $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ hydrolysiert sich sehr wenig. Seine Löslichkeit in W. hängt vom CO_2 -Geh. des W. ab. Im Gegensatz zum $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ ist es lichtunempfindlich. Während aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ u. CH_3COOH die Verb.: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ erhalten wird, entsteht aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ u. CH_3COOH die Verb.: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Fällt man Bleichloridlsgg. mit KBr, so entstehen gemischte Bleihalogenide, deren Chlor- u. Bleimengen mit der Zunahme der Konz. des Fällungsmittels (KBr) abnehmen. Bei der gegenseitigen Einw. von PbCl_2 u. PbBr_2 entstehen trotz verschiedener Bedingungen ziemlich einheitliche Prodd., so daß ihre Entstehung wohl mehr durch chem., als durch physikal. Ursachen bedingt wird. Bei der Rk. zwischen PbCl_2 u. KJ ändert sich die Zus. der Rk.-Prodd. je nach der Konz. des Fällungsmittels (KJ) vom PbJCl —> PbJ_2 . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 384—94. 14/3. 1931. Sofia, Univ.) BRISKE.

Z. Karaoglanov und **B. Sagortschev**, *Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. V. Einige Typen von Fällungsreaktionen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Rkk. zwischen $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbCl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{PbCl}_2$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{PbBr}_2$. Die Verss. ergaben 3 verschiedene Fällungstypen: 1. solche ohne sekundäre Fällungsprodd. (Verss. mit CaCl_2), 2. solche mit beständigen Sekundärprodd. (BaCl_2), 3. solche mit zersetzlichen Sekundärprodd. (PbCl_2 , PbBr_2). Die Fällungen mit PbCl_2 unterscheiden sich von denen mit PbBr_2 dadurch, daß bei letzteren mehr Halogen eingeschlossen wird u. dieses auch langsamer aus dem Nd. entfernt wird als beim PbCl_2 . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198. 352—62. 1/7. 1931. Sofia, Chem. Inst. d. Univ.) BRISKE.

Z. Karaoglanov und **B. Sagortschev**, *Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. VI. Die Reaktion zwischen Natriumoxalat und Bleihalogeniden.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. zwischen Lsgg. von Bleihalogeniden u. Oxalaten ist von DEMASSIEUX u. MATHIEU (C. 1929. II. 1132) nach der Leitfähigkeitsmethode u. röntgenoskop. untersucht worden. Vff. untersuchen die gleiche Rk. nach dem von ihnen schon früher (vgl. I. c.) angewandten Verf. Im Gegensatz zu den früheren Verss. nimmt bei der Rk. zwischen PbBr_2 u. Na-Oxalat der Br-Geh. des Nd. mit der Zeit zu u. zwar beim Stehen des Nd. in der Entstehungsl. Wahrscheinlich bildet sich zunächst PbC_2O_4 , das in Ggw. von PbBr_2 allmählich in $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot \text{PbBr}_2$ übergeht. Verss. mit reinem PbC_2O_4 ergaben, daß auch dieses mit PbBr_2 eine Verb. eingeht. Es gelang auch die analysenreine Darst. der Komplexverb., doch konnte noch nicht entschieden werden, ob es sich um einen echten Komplex oder ein gewöhnliches Doppelsalz handelt. Der Komplex wird durch W. in die Ausgangskomponenten dissoziiert u. die Dissoziation durch Erwärmen sowie Rühren beschleunigt. Für die Rk. zwischen PbCl_2 u. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ fanden Vff. vollkommen analoge Verhältnisse. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 7—17. 8/7. 1931. Sofia, Chem. Inst. d. Univ.) BRISKE.

G. A. Barbieri, *Über die Verbindungen des zweiwertigen und des dreiwertigen Silbers.* Das Monopyridylsalz, das dem von MORGAN u. BURSTALL (C. 1931. I. 1616) neu dargestellten $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-}\alpha\text{-Dipyridylpersulfat}$ entspricht, bildet, wie Vf. früher (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] 21. [1912]. 560) zeigte, Mischkrystalle mit dem

entsprechenden Cu^{++} -Salz. Vf. stellt fest, daß auch mit Cd^{++} isomorphe Mischkristalle erhalten werden. — Das durch Elektrolyse von konz. AgNO_3 -Lsg. erhaltene „Ag-Peroxydnitrat“ der Zus. $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ liefert bei Lsg. in 10 n. HNO_3 u. Verd. mit der 20-fachen Menge W. durch Hydrolyse einen schwarzen Nd., der pro Atom Ag 1,5 bis 1,6 Äquivalente akt. O_2 enthält u. gegen H_2 -Pt in n. NaOH eine EK. von 1,57 V zeigt. Vf. nimmt an, daß bei der Lsg. in HNO_3 folgende Rk. sich abspielt:



u. daß infolgedessen der Nd. ein Oxyd Ag_2O_3 enthält. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 13. 882—87. 5/6. 1931. Bologna, Landw. Hochsch., Chem. Lab.) R. K. MÜ.

Otto Heinrich Wagner, *Über die wasserfreien Kupferhalogen-carbonyle*. Es wurden die Umsetzungen von festen Cuprohalogensalzen mit CO unter hohem Druck untersucht. Beim Behandeln von Cu_2Cl_2 in einem Stahllautoklaven unter einem Druck von 100 at u. nachfolgendem dauerndem Schütteln im Verlauf von 5 Tagen konnte eine Bldg. von $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO}$ nachgewiesen werden. Nach schnellem Ablassen des CO-Überdruckes konnte das Carbonylsalz bei 60° vollständig zers. werden. Die Wiederaufnahme des CO erfolgt nun wesentlich schneller u. verlief bei Druckerhöhung in einem Tage bis zum Endpunkt. Das Rk.-Prod. ist ein weißes voluminöses Pulver, das bei Berührung mit Luft schnell CO abgibt. Analog bildet sich $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{CO}$ aus Cu_2Br_2 . — Die Herst. des analogen *Kupfercarbonyljodids* wurde durch monatelange Behandlung von Cu_2J_2 unter CO-Druck versucht, jedoch ist die Rk. so träge, daß die Aufnahme von CO weit unter dem Verhältnis 1 Cu^+ : 1 CO blieb. — Der Einfluß geringer Mengen von W. auf den Ablauf der Rk. wurde untersucht u. festgestellt, daß auch bei völliger Abwesenheit von W. die CO-Aufnahme stattfindet. Ebenso konnte eine katalyt. Beeinflussung der Rk.-Geschwindigkeit nicht beobachtet werden. Eine CO-Aufnahme an festem Cu_2O , CuCN u. Gemischen von feinverteiltem Cu mit CuSO_4 konnte nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 364—73. 1931. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) KLEVER.

H. Ter Meulen, *Über die Verteilung des Molybdäns in der Natur*. Vf. findet kleine Mo-Mengen in Kohle (0,21 mg/kg). Zur Prüfung der Frage, ob Mo bereits in dem Holz, aus dem die Kohle entstanden ist, vorhanden war (vgl. DEMARCAÿ, Compt. rend. Acad. Sciences 130 [1900]. 91) oder ob es aus dem Boden in die Kohle hineingewandert ist, untersucht Vf. eine Anzahl von Pflanzen u. Bodenarten u. schließlich auch anderer Materialien. Bestimmt wird Mo colorimetr. (vgl. C. 1925. I. 1771) u. meist auch Cu. In Mo-reichen Böden sind auch die Pflanzen Mo-reich, besonders Körner u. Zwiebeln, mit abnehmendem Mo-Geh. im Boden sinkt der Mo-Geh. der Pflanzen; bei fehlendem Mo-Geh. des Bodens fehlt auch Vegetation. Weiter werden untersucht: W. u. Mineralwässer, Fleisch u. Erdöle; in fast allen untersuchten Materialien werden Mengen von 1—0,01 mg Mo/kg gefunden. Mo reichert sich im Körper in der Leber an; besonders Mo-reich ist die Ratte. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] 50. 491—504. 15/4. 1931. Delft, Techn. Hochsch., Analyt.-chem. Lab.) LORENZ.

Ch. R. Zinzadzé, *Molybdänblau*. Als beste Darst.-Methode für reines Molybdänblau wird empfohlen, MoO_3 in schwefelsaurer Lsg. mit Mo-Pulver zu reduzieren. Sie führt zu einem Prod. der Zus. $\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Die blaue Farbe der Lsg. ist abhängig von der Säurekonz.; beim Verdünnen mit H_2O geht sie reversibel in Gelb über. $\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ist l. in Butylalkohol, während MoO_2 u. MoO_3 darin unl. sind. Verss., bei denen wss. u. schwefelsaure Lsgg. mit Butylalkohol geschüttelt wurden, zeigten, daß beim Verdünnen mit H_2O die Dissoziation von Molybdänblau in MoO_2 u. MoO_3 steigt. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 872—77. Juni 1931.) ELSTNER.

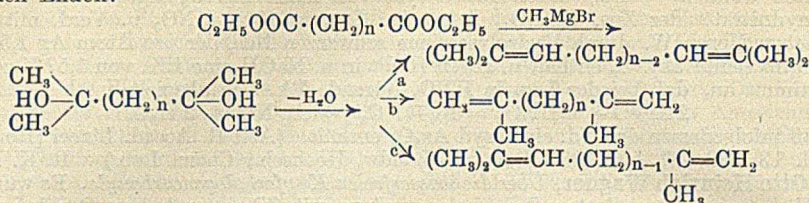
D. Organische Chemie.

E. J. Crane, *Die Vereinheitlichung der chemischen Nomenklatur*. Nomenklaturreformvorschläge. (Journ. chem. Education 8. 1335—40. Juli 1931. Columbus, Ohio, Univ.) BERGMANN.

G. Vavon, *Sterische Hinderung. Anwendung auf das Studium der cis-trans-Isomerie bei den cyclischen Verbindungen*. Zusammenfassender Vortrag über das Gesamtgebiet der ster. Hinderung u. über die Unters. des Vfs. in den letzten Jahren (C. 1931. II. 554 u. früher). Lückenloser Literaturnachweis. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 937—1015. Juli 1931. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

S. Landa und A. Kejvan, *Synthese des 2,11-Dimethyldodecans und 2,19-Dimethylicosans*. (Vgl. C. 1931. I. 2454.) Die Einw. von $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$ auf die Ester zweibas.

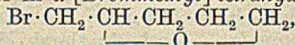
Säuren führte nach folgendem Rk.-Schema zu Olefinen mit verzweigter Kette an beiden Enden:



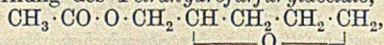
Versuche. *2,11-Dimethyldodecandiol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Aus Sebacinsäurediäthylester (aus Ricinusöl in 20%ig. Ausbeute) mit CH_3MgBr in absol. Ä. bei 170—173° (10 mm). — *2,11-Dimethyldodecadien*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$. Durch Dest. des Diols bei Kp.₇₆₀ 239 bis 241°. Liefert bei der Chromsäureoxydation neben Aceton eine ungesätt. Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ [2-Methylundecensäure-1 (?)], die bei weiterer Oxydation in Sebacinsäure (F. 133°) übergeht. Ebenso liefert die Permanganatoxydation in der Hauptsache Sebacinsäure, so daß bei der Dehydratisierung des Diols wahrscheinlich zum größten Teil 2,11-Dimethyldodecadien-1,11 entsteht, während die anderen möglichen Isomeren nur in Spuren gebildet werden. *Tetrabromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Br}_4$. — *2,11-Dimethyldodecan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$. Durch Hydrierung mit Pt-Schwarz. Kp.₁₃ 117°. $n_D^{13,85} = 1,43\ 023$. — *2,19-Dimethyleikosandiol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Aus n-Hexadecan-1,16-dicarbonsäurediäthylester u. CH_3MgBr . — *2,19-Dimethyleikosadiene*, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}$. Aus vorigem als Gemisch von mindestens 2 Isomeren. Kp.₂₁ 239,5—240,5°. Liefern mit Chromsäure eine zweibasische Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ [Octadecandisäure (?)] vom F. 115—118°. — *2,19-Dimethyleikosan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$. Durch Hydrieren des Diengemisches u. Trennen von nicht angegriffenen Olefinen durch Krystallisation aus Ä.-A. Aus Bzl. F. 41°. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 3. 367—76. Juli 1931. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) POETSCH.

Enrique V. Zappi, Über die Bindung von Halogen durch Allylalkohol. (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 7. 93—96. 1930. — C. 1930. II. 3734.) WILLSTAEDT.

Raymond Paul, Über einige Derivate des Pentantriols (1,4,5). Diese Verb. hat Vf. dargestellt, um an ihr die Frage zu prüfen, ob sich der Tetrahydrofuranring oder der Tetrahydropyranring leichter bildet. — Allylessigsäureäthylester liefert, mit Na u. absol. A. reduziert, 55% *Penten-(1)-ol-(5)*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$, $D_4^{15} 0,848$; $n_D^{15} = 1,4305$; $M_D = 26,34$ (ber. 26,21). *Phenylcarbamat*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, dicke Fl., Kp.₁₆ 184 bis 185°; $D_4^{15} 1,068$; $n_D^{15} = 1,534$; $M_D = 59,69$ (ber. 59,72). *Allophanat*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, seidige Blättchen, F. 147—148° (Zers.). — *1,2-Dibrompentanol-(5)*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$. Aus vorigem mit Br in Ä. bei 0°. Öl, Kp.₁₆ 132—133°. Spaltet beim Rektifizieren HBr ab u. geht über in α -[Brommethyl]-tetrahydrofuran,



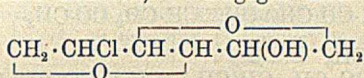
bewegliche Fl., Kp.₂₀ 66—67°; $D_4^{13} 1,483$; $n_D^{13} = 1,4895$; $M_D = 32,14$ (ber. 32,49). Der HBr wird teilweise vom unveränderten Dibrompentanol aufgenommen unter Bldg. von *1,2,5-Tribrompentan*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$, Kp.₁₉ 141—142°; $D_4^{16} 2,034$; $n_D^{16} = 1,554$; $M_D = 48,70$ (ber. 48,58) (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918]. 95). — Mit K-Acetat u. Acetanhydrid liefert das rohe Dibrompentanol das entsprechende *Triacetin*, $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OCOCH}_3$, Kp.₁₆ 170°; $D_4^{16} 1,123$; $n_D^{16} = 1,4402$; $M_D = 57,74$ (ber. 57,96). — Daneben eine Fraktion von Kp.₁₆ 90—105°, deren Menge u. Zus. mit der Rk.-Temp. wechseln. Liefert nach Behandlung mit Acetanhydrid u. ZnCl_2 bei 150° u. Entfernung des *Tetrahydrofurfurylacetats*,



Kp. 195°, reichlich *2-Brompenten-(1)-ol-(5)-acetat*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OCOCH}_3$, Kp.₁₈ 103 bis 105°; $D_4^{20} 1,312$; $n_D^{20} = 1,4658$; $M_D = 43,66$ (ber. 43,47). Das K-Acetat hat also dem zuerst gebildeten Dibrompentanolacetat HBr entzogen. — *Pentantriol-(1,2,5)*, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$. Aus obigem Triacetin mit Baryt bei 105°. Sehr viscose, brennend u. schwach süß schmeckende Fl., Kp.₁₃ 190—191°; $D_4^{20} 1,136$; $n_D^{20} = 1,473$; $M_D = 29,67$ (ber. 29,86). *Triphenylcarbamate*, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$, mkr. Krystalle aus Bzl., F. 92°. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1574—76. 15/6. 1931.) LINDENBAUM.

P. Carré und P. Mauclère, Überführung der mehrwertigen Alkohole in die entsprechenden Mono- und Polychlorhydrine mittels Thionylchlorids. Nach DARZENS

(Compt. rend. Acad. Sciences **152** [1911]. 1314) kann ein sek. Alkohol mit je 1 Mol. SOCl_2 u. eines tert. Amins glatt in das entsprechende Chlorid übergeführt werden. Vff. zeigen, daß das Verf. auf mehrwertige Alkohole übertragbar ist, wenn diese nicht durch SOCl_2 dehydratisiert werden. — Mischt man unter Kühlung je 1 Mol. *Glycerin*, SOCl_2 u. Pyridin u. erhitzt auf 110° bis zur beendeten SO_2 -Entw., so entsteht hauptsächlich α -Chlorhydrin (Bisphenylcarbamate, F. 126°). Aus diesem ebenso hauptsächlich *symm. Dichlorhydrin* (Phenylcarbamate, F. 73—74°) u. aus diesem schließlich *Trichlorhydrin*. Di- u. Trichlorhydrin sind auch direkt aus Glycerin mit je 2 bzw. 3 Moll. SOCl_2 u. Pyridin erhältlich. Ausbeute an Trichlorhydrin ca. 80%. — *Mannit* wird dehydratisiert (komplexes Gemisch). — Dagegen liefert *Mannid* zuerst das *Monochlorhydrin* (nebenst.),

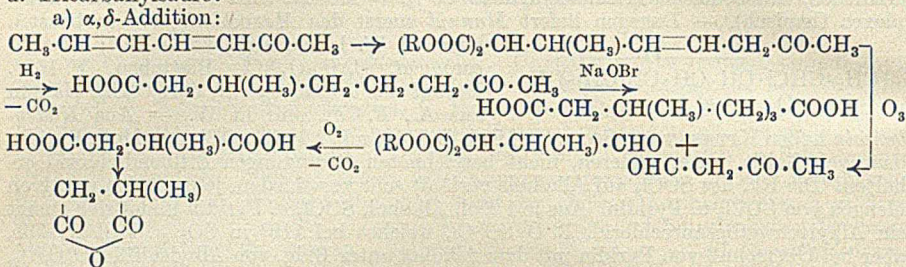


ölige, in W. l. Fl., Kp.₁₇ 128—130°; *Phenylcarbamate*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$, Blättchen, F. 163°. Darauf das *Dichlorhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$, Nadeln aus A., F. 67°, unl. in W. — Aus *Hydrobenzoin* haben KITASATO u. SONE (C. **1931**. I. 3448) mit 2 Moll. SOCl_2 u. 4 Moll. Pyridin das cycl. Sulfit, unter anderen, nicht bezeichneten Bedingungen Stilbendichlorid erhalten. Die Rk. des SOCl_2 auf Alkohole verläuft sehr verschieden, je nach den relativen Mengen von SOCl_2 u. Pyridin. Aus je 1 Mol. Alkohol, SOCl_2 u. Pyridin bildet sich zuerst ein Alkylschwefligsäurechlorid, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl}$, welches bei 110° in SO_2 u. RCl zerfällt, aber bei Überschuß von Pyridin mit dem Alkohol unter Bldg. von Alkylsulfit, $\text{SO}(\text{OR})_2$, reagieren kann. Es ist Vff. nicht gelungen, reines Hydrobenzoinmonochlorhydrin zu erhalten. Bei Anwendung molekularer Mengen entstand hauptsächlich ein Cl-ärmeres Öl, Kp.₁ 144—145°, daneben eine Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$, Prismen aus A., F. 130°. Mit je 2 Moll. SOCl_2 u. Pyridin bildet sich glatt *Stilbendichlorid*, F. 190°. — In *Cellulose* (Watte) konnte nicht mehr als 1 Cl eingeführt werden. Das Prod. ist tief gefärbt u. fast pulverig. Aus Kupferoxydammoniaklg. regenerierte Cellulose (?) gibt fast schwarze, viel Cl-ärmere Prodd. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1567—69. 15/6. 1931.) LINDENBAUM.

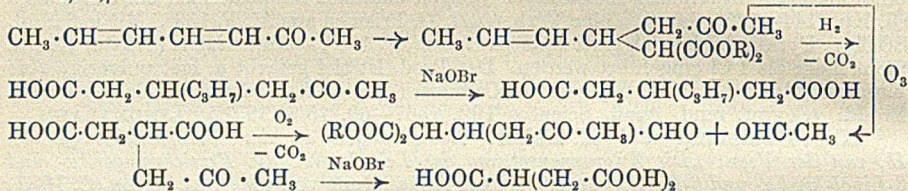
H. P. Kaufmann und M. Keller, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von H. van der Veen: „Die Zusammensetzung des Leinöls und die Bezeichnungen α - und β -Linol- und α - und β -Linolensäure.“* Zu der Abhandlung von VAN DER VEEN (C. **1931**. II. 219) bemerken Vff., daß keine Veranlassung besteht, die Bezeichnungen α - u. β -Linol- u. α - u. β -Linolensäure aufzugeben. Unter den α -Säuren versteht man denjenigen Teil der Stammsäuren, der unter den vorgeschriebenen Bedingungen in Form von festem Tetra- bzw. Hexabromid gefaßt wird. Der Rest der Säuren führt die Bezeichnung β . — Weitere Erörterungen beziehen sich auf die Rhodanometrie des Leinöls (vgl. C. **1929**. I. 1166). (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**. 203—05. 16/7. 1931. Jena, Univ.) LINDENBAUM.

Ernest Harold Farmer und Thakorbhai Naranji Metha, *Die Eigenschaften konjugierter Systeme*. 12. Mitt. Über die Addition von Estern an Butadienester und -ketone. Der Einfluß der Konstitution auf das Verhältnis zwischen α,β - und α,δ -Addition. (11. vgl. C. **1931**. I. 2456.) Die MICHAELSche Rk. (Addition von Malonester u. ähnlichen Verbb. an α,β -ungesätt. Carbonylverbb.) erweist sich als geeignet, um das Substitutionsverhalten von Butadienderivv. nach 3 Richtungen zu prüfen: 1. Einfluß der Substituenten in der als Ester oder Keton vorliegenden Butadienkette, 2. Einfluß des Wechsels der polaren Gruppen in α -Stellung des Butadiens, 3. Einfluß von Veränderungen am Addenden. In welchem Verhältnis jedesmal α,β - u. α,δ -Addition an die Butadienverb. stattfindet, kann kaum durch Trennung der entsprechenden Isomeren festgestellt werden. In Frage kommen zwei Methoden: Hydrierung u. Feststellung, in welchen Mengen Säuren der Pimelin- u. Glutarsäure entstehen (vgl. die vorige Mitt.), oder Ozonabbau u. Trennung der so erhaltenen Prodd. Da die früher angewandte erste Methode auf das Prod. aus γ -Äthylsorbinsäureäthylester u. Cyanessigester nicht übertragbar ist — es läßt sich nicht katalyt. hydrieren — mußte die Ozonmethode besser ausgearbeitet werden; hier macht die Isolierung der zu erwartenden Tricarbaldehydsäuren Schwierigkeiten. Bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterial konnte die Ausbeute an isolierten Abbauprodd. auf 63% gesteigert werden. Daß sich der Verlust in gleicher Weise auf die durch α,δ - u. die durch α,β -Addition gebildete Verb. verteilt, zeigen vergleichende Verss. nach beiden Methoden. Bei der Umsetzung zwischen Sorbinsäuremethylester u. Malonsäuremethylester entstehen 7—10% α,β -Additionsprod., bei der zwischen β -Methylsorbinsäureäthylester u. Malonsäureäthylester < 7%, bei der zwischen γ -Methylsorbinsäureäthylester u. Cyanessigester (im Mittel) 72%, bei der zwischen Crotylidenaceton u. Malonsäuremethylester 28%. Überraschend ist, daß zwischen

Crotylidenaceton u. Sorbinsäuremethylester ein so großer Unterschied besteht. Ob der Rk.-Verlauf unabhängig davon ist, ob Cyanessigester oder Malonester addiert werden, soll noch festgestellt werden. In allen Fällen wurde die Addition durch kleine (nicht molare) Mengen Na-Alkoholat eingeleitet. — Die Aufarbeitung der Prodd. aus Sorbinsäureester u. γ -Methylsorbinsäureester ist schon beschrieben worden. Die Unters. des Prod. aus Crotylidenaceton geschah nach folgendem Schema durch Wägung der aus einer bestimmten Menge des hydrierten Rohprod. erhaltlichen β -Propylglutarsäure u. durch Best. der beim Ozonabbau erhaltenen Mengen Methylbernsteinsäureanhydrid u. Tricarballysäure:



b) α, β -Addition:



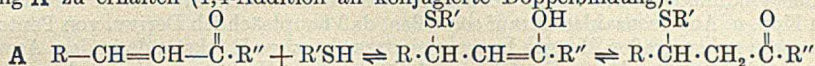
Aus β -Methylsorbinsäureester sollten analog Methylbernsteinsäure u. β -Methyltricarballysäure erhalten werden. Letztere wurde nicht aufgefunden; sie dürfte zu weniger als 7% entstehen.

Versuche. Aus dem Additionsprod. aus Sorbinsäure- u. Malonsäuremethylester wurde durch Ozonisation, Verkochung mit W., Nachoxydation mit H_2O_2 , Verseifen u. Decarboxylieren Methylbernsteinsäure, Tricarballysäure u. Acetaldehyd isoliert. Die Säuren konnten in Form ihrer mittels Acetylchlorid erhaltlichen Anhydride durch Vakuumdest. getrennt werden (Kp., 112—115 bzw. 220—225°). — Das Additionsprod. aus Malonsäuremethylester u. Crotylidenaceton (66% Ausbeute) zeigte Kp.₁₈ 170—175° u. bestand aus einem Gemisch von 6-Methyl-4-hepten-2-on-7,7-dicarbonssäureester u. 4-Acetonyl-2-penten-5,5-dicarbonssäureester. Das mittels kolloidem Pd erhaltene Hydriergemisch zeigte Kp.₁₂ 158—163°. Decarboxylierung mit h. HCl u. Behandlung mit Hypobromit lieferte β -Propylglutarsäureanhydrid (Kp.₁₀ 163—165°; in reinem Zustand Kp.₂₀ 181—183°) — die Säure schmolz bei 52°, die Anilsäure bei 128° — u. β -Methylpimelinsäure (Kp.₁₀ 195—200°, F. 47°), die durch Verwandlung ihres Ca-Salzes in 3-Methylcyclohexanon (Kp. 160—165°, Semicarbazon F. 191°) identifiziert wurde. Ozonisation des Additionsprod. (wie oben) ergab Acetaldehyd, Methylbernsteinsäureanhydrid u. Acetonylbernsteinsäureanhydrid, Kp.₁₀ 200—210°, das durch Weiteroxydation zu Tricarballysäure identifiziert wurde. — β -Methylsorbinsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus Äthylidenaceton u. Bromessigester; W.-Abspaltung mittels Thionylchlorid in Py. Kp.₃₆ 115—116°. — Das Additionsprod. aus Malonsäureäthylester u. β -Methylsorbinsäureäthylester bestand aus einem Gemisch von 2,4-Dimethyl-2-penten-1,5,5-tricarbonssäureester u. 4-Methyl-4-carbäthoxymethyl-2-penten-5,5-dicarbonssäureester. Ozonisation (wie oben) lieferte Acetaldehyd u. das Anhydrid der Methylbernsteinsäure. — Das Additionsprod. aus γ -Methylsorbinsäureester u. Cyanessigester (vgl. die frühere Mitt.) wurde identifiziert durch direkte Ozonisation (wie oben) zu α -Cyan- β -acetylglutarsäureester u. α -Cyan- β -methylävlinsäureester, die durch Fraktionieren getrennt werden konnten, oder durch Hydrolyse (Stehenlassen mit konz. H_2SO_4 , Verdünnen, Kochen) zu 2,3-Dimethyl-3-penten-1,5-dicarbonssäure u. 2-Isobutenylglutarsäure u. anschließendes Ozonisieren des Gemisches in der angegebenen Weise. Es entstand β -Methylävlinsäure, Kp.₂₀ 140—150°, u. das Dilacton der β -Acetylglutarsäure, Kp.₂₀ 200—210°. (Journ.

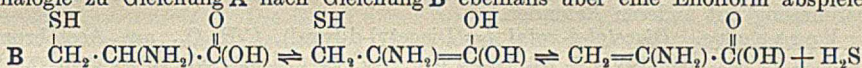
chem. Soc., London 1931. 1904—13. Aug. London, Imperial College of Science and Technology.)

BERGMANN.

Ben H. Nicolet, *Der Mechanismus der Labilität des Schwefels in Cystein und seinen Derivaten*. I. Die leichte Spaltbarkeit einiger Thioäther durch Alkali. Vf. versucht, einen Zusammenhang zwischen dem Verh. gewisser Ketonderivv. von Thioäthern u. dem Problem des „labilen Schwefels“ („labile sulfur“) in Verbb. von biolog. Interesse zu finden. Die einfache Bindung zwischen C u. zweiwertigem S scheint in Verbb. mit der CO-Gruppe besonders aufgelockert zu sein, wie es sich in der leichten Angreifbarkeit durch hydrolysierende Agenzien äußert. Es wurde zu diesem Zweck die Einw. von Alkali auf Thioäther der allgemeinen Formel $R \cdot CH(SR') \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R''$ studiert. Diese Verbb. sind durch Anlagerung von Mercaptanen an α, β -ungesätt. Ketone nach Gleichung **A** zu erhalten (1,4-Addition an konjugierte Doppelbindung):



(vgl. RUHEMANN, Journ. chem. Soc., London 87 [1905]. 461; POSNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 809). In Ggw. von Alkali ist Rk. **A** umkehrbar. Die Rückbildg. der Ausgangsmaterialien dürfte über eine Enolform erfolgen, aus welcher die Abspaltung des Mercaptans aus 1,4-Stellung eintritt. So wird der aus Benzalacetophenon u. Thioglykolsäure erhaltene Thioäther, $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (I), bereits bei Zimmertemp. in 0,1-n. Na_2CO_3 -Lsg. völlig zu den Ausgangssubstanzen zurückgespalten. Ein ähnliches Verh. zeigt β -p-Tolylmercaptobenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (II). Hier wird das in alkal. Lsg. abgespaltene p-Tolylmercaptan als Bleisalz isoliert. — Mechanismus der Rk. von Cystein mit Alkali. In Cystein befindet sich in ähnlicher Weise wie bei obigen Thioäthern (I, II) die SH-Gruppe in β -Stellung zur CO-Gruppe, die bei ihm jedoch einer COOH-Gruppe angehört. Vf. sieht hierin den Grund für die leichte Abspaltbarkeit von S aus dem Cysteinmolekül als H_2S (oder H_2S_2) durch Alkalien. Dieser Vorgang soll sich in Analogie zu Gleichung **A** nach Gleichung **B** ebenfalls über eine Enolform abspielen:



Vf. sucht den vermuteten Verlauf durch Angaben der Literatur zu stützen, wobei die Möglichkeit der Enolisierung der COOH-Gruppe eine besondere Erklärung verlangt.

Versuche. Benzylacetophenon- β -thioglykolsäure, $C_{17}H_{16}O_3S$ (I). Aus Thioglykolsäure + Benzalacetophenon in absol. A. bei Ggw. von Na-Äthylat. Krystalle aus A., F. 129°, Ausbeute 40%. — Hydrolyse von I. Benzalacetophenon, F. 55,5°, konnte in guter Ausbeute schon nach 15 Min. aus einer Lsg. von 0,5 g I in 25 cm c-n-NaOH isoliert werden. Selbst in 0,1-n. Na_2CO_3 war keine ganz klare Lsg. der Säure I zu erzielen, da die Spaltung auch bei Zimmertemp. sofort beginnt. — Benzylacetophenon- β -thioglykolsäure. Darst. analog I. — Benzylacetophenon-p-Tolylsulfid, $C_{22}H_{20}OS$ (II). Aus Benzalacetophenon u. p-Tolylmercaptan in Bzl. (+ Na-Äthylat). Rohausbeute 86%. Krystalle aus Chlf. + A., F. 113°. Erwärmt man II in Essigsäurelsg. auf dem Dampfbad mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, so erfolgt Abspaltung von p-Tolylmercaptan u. Bldg. von 1,3,5-Triphenylpyrazolin. — Benzylacetophenon- β -p-Tolylsulfid $C_{17}H_{16}OS$ (III). Darst. analog II. Krystalle aus A., F. 64°. — Hydrolyse von II u. III durch Alkalien. Infolge der Unlöslichkeit der Verbb. in H_2O u. Alkalien mußten alkoh. Lsgg. verwendet werden. Da die Rk. mit Alkali umkehrbar ist, mußte ein Rk.-Prod. aus der Lsg. entfernt werden. Dies gelang bei dem abgespaltene p-Tolylmercaptan mit Hilfe des Bleisalzes, das in guter Ausbeute zu isolieren war. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3066—72. 5/8. 1931. Research Lab. of the Bureau of Dairy Industry, United States Department of Agriculture.)

SCHÖBERL.

K. Andress und L. Reinhardt, *Über die Gitterstruktur einiger einfacher Zucker*. Als Unters.-Methode für die Best. der Struktur einiger Pentosen wurde das mit dem gewöhnlichen Drehkrystallverf. kombinierte Röntgengoniometerverf. nach WEISZENBERG benutzt. Aus wss. Lsgg. auskristallisierte l-Arabinose ergab die Gitterdimensionen: $a = 6,48$, $b = 19,30$, $c = 4,81$ Å, das Mol.-Vol. 150,1 Å³; l-Xylose: $a = 9,21$, $b = 12,48$, $c = 5,56$ Å, Mol.-Vol. 163,3 Å³. Die Zahl der Moll. in der Elementarzelle beträgt für beide Pentosen 4, als Raumgruppe konnte V^4 festgestellt werden. Für l-Rhamnose-Monohydrat betragen die Dimensionen $a = 7,84$, $b = 7,84$, $c = 6,61$ Å, Mol.-Vol. 204 Å³ u. die Zahl der Moll. 2. Für die Raumgruppe ergab sich C_2 . — Beim Vergleich der drei Pentosen fällt besonders die große Länge der b-Richtung auf,

was auf eine verschiedenartige Gestalt der Gitterbausteine hindeutet. Die Arabinose besitzt im kristallisierten Zustand ein langes u. schmales, die Xylose dagegen ein kurzes u. breites Mol. Es ist daher anzunehmen, daß im ersten Falle eine offene Kohlenstoffkette mit etwa 7,5 Å Länge, im zweiten Falle ein durch den Aldehydsauerstoff lactonartig geschlossener Kohlenstoff-Fünfring von etwa 6 Å Durchmesser als Kristallmol. vorliegt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristalchem. 78. 477—83. Juli 1931. Darmstadt, Techn. Hochschule, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst.)

P. Karrer und E. v. Krauss, *Zur Kenntnis der Formose*. Vff. haben versucht, die nach der Vorschrift von LOEW (Journ. prakt. Chem. [2] 33 [1886]. 329) aus Formalddehyd mit Kalkwasser entstehende Formose über die Acetonverb. zu trennen. Die bei der Vakuumdest. des Acetonkörpergemisches anfallenden Fraktionen lassen nach ihren Kpp. u. Analysenzahlen darauf schließen, daß hauptsächlich Derivv. von Pentosen u. Hexosen neben großen Mengen hochmolekularer harziger Rückstände in dem Acetonkörpergemisch vorhanden sind. Die aus den einzelnen Fraktionen durch Abspaltung des Acetons gewonnenen Zuckergemische zeigten ein auffallend niedriges Red.-Vermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg., dabei aber ein relativ hohes Red.-Vermögen nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL. Danach würden ca. $\frac{2}{3}$ des Zuckers als Aldosen vorliegen. Die Ausbeute an Phenylsazonen ist relativ gering. Definierte Prodd. wurden in keinem Falle erhalten. Ebenso wenig konnten für die angesichts des geringeren Red.-Vermögens naheliegende Vermutung, daß in der Formose auch höhere Alkohole enthalten sind, irgendwelche positiven Befunde erhoben werden. (Helv. chim. Acta 14. 820—31. 1/7. 1931. Zürich, Univ.)

Max Gehrke und Franz Obst, *Die Identität der Saccharale epimerer Zucker*. Daß die in bezug auf das C-Atom 2 epimeren Zucker ident. Saccharale liefern, beweisen Vff. an den epimeren Paaren *Xylose-Lyxose* u. *Glucose-Mannose*. Aus der Identität von *Triacetylglucal*, für das von BERGMANN die pyroide Struktur bewiesen worden ist, mit *Triacetylmannal* folgt auch für Acetobrommannose pyroide Struktur, in Übereinstimmung mit anderen Befunden.

Versuche. *Diacetyl-d-xytal* (= *Diacetyl-d-lyxal*), $C_9H_{12}O_5$, aus Acetobromxylose in 50%ig. Essigsäure u. Zn-Staub bei -10° oder ebenso aus Acetobromlyxose. Aus Essigester Krystalle vom F. 39—40°, Kp._{0,2-0,3} 79—82°, $[\alpha]_D = -314,2^\circ$ (Chlf.; c = 7,25). — *d-Xytal*, $C_5H_8O_3$, aus vorst. Verb. mit Baryt in Methanol bei Zimmertemp. 24 Stdn. Aus Essigester oder Chloressigester derbe Nadeln vom F. 49—50°, $[\alpha]_D = -254,0^\circ$ (W.; c = 5,0). — *Diacetyldihydro-d-xytal*, $C_9H_{14}O_5$, aus *Diacetylxytal* durch Hydrierung in Methanol mit Pd-Asbest. Sirup vom Kp._{0,2-0,3} 82—83°, $[\alpha]_D = -38,3^\circ$ (A.; c = 5,9). — *Dihydro-d-xytal*, $C_5H_{10}O_3$, aus Chloressigester, F. 67—68°, Kp._{0,2-0,3} 97—99°, $[\alpha]_D = -44,9^\circ$ (W.; c = 7,3). — *d-Lyxose*, aus *d-Xytal* mit Benzoesäure in Essigester bei 0°, abgeschieden u. identifiziert als *Benzylphenylhydrazon*, oder aus Pentaacetylglaktonsäurenitril, nach WOHL-ZEMPLÉN. — Ferner wird die Darst. von *Triacetylglucal* aus *Acetobrommannose* u. die Umwandlungen dieses Präparats in *d-Glucal*, *Triacetyldihydroglucal* u. *Dihydroglucal* beschrieben. Die Konstanten stimmen überein mit bekannten Präparaten aus Acetobromglucose. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1724—29. 8/7. 1931. SCHERING-KAHLBAUM A.-G.)

E. Darnois und J. Martin, *Wirkung von Alkalimolybdaten auf Glucose*. Ausführliche Mitt. zu C. 1930. I. 2725. — Zu ergänzen ist: Der Verb. wird die Formel (2 $C_6H_{12}O_6$, MoO_3)Na gegeben; die Rk., die zur Bldg. dieser Verb. führt, ist monomolekular in bezug auf die Glucose. — Molybdänsäure katalysiert die Mutarotation der Glucose, in gleicher Weise durch H-Ionen wie durch die Anionen. — Aus den Messungen der Mutarotation ergibt sich nach der Theorie von RIBBER u. MANSAAAS (C. 1927. I. 63), daß eine labile, intermediär auftretende Form zu einigen % in der Gleichgewichtsmischung von α - u. β -Glucose zugegen sein kann. Es ist möglich, daß diese labile Form rasch mit den Molybdaten reagiert. (Journ. Chim. physique 28. 149—62. 25/3. 1931.)

Burckhardt Helferich und Herbert Appel, *Über Verbindungen von Kohlehydraten mit Acetaldehyd: Äthylidenglucose*. Glucose reagiert mit *Paraldehyd* in Ggw. von wenig H_2SO_4 als Katalysator bei Zimmertemp. unter Bldg. einer α -Äthylidenglucose, welcher auf Grund ihres Red.-Vermögens u. der folgenden Umwandlung Konst. I zugeschrieben werden muß. Sie gibt mit Phenylhydrazin ein *Äthylidenglucosazon*, mit Dimethylsulfat u. Alkali ein *Äthylidenmethylglucosid*, welches ident. ist mit einem aus β -Methylglucosid u. *Paraldehyd* nach demselben Verf. dargestellten Präparat. Der daraus er-

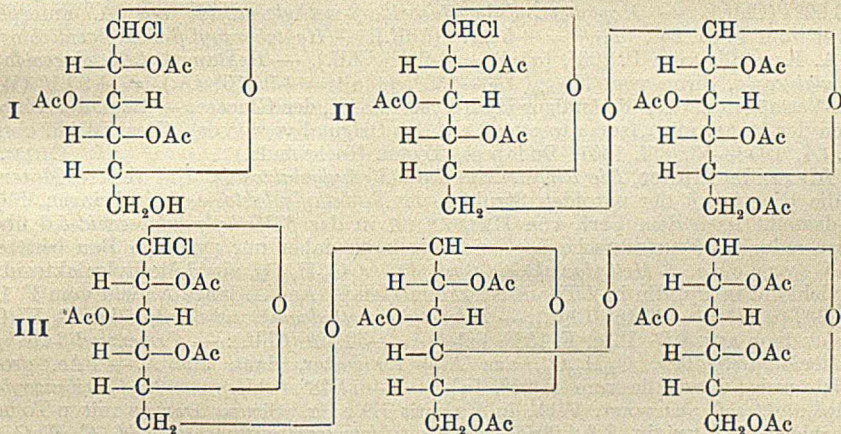
hältliche *Dimethyläther* läßt sich auch ausgehend vom *3-Methyläther* der *Glucose* darstellen u. beim Schütteln mit Benzaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$ in den bekannten *4,6-Benzyliden- β -methylglucosid-2,3-dimethyläther* überführen.

Versuche. *4,6-Äthyliden- α -D-glucose*, $C_8H_{14}O_6$, aus Dioxan mit Lg., dann aus Aceton + 5% W. Krystalle vom F. 179—182°, zeigt in W. Mutarotation. Anfangswert: $[\alpha]_D^{18} = +66,4^{\circ}$, Endwert nach 3—4 Stdn.: $[\alpha]_D^{22} = -2,36^{\circ}$. Gibt keinen Trityläther. *Osazon*, $C_{20}H_{24}O_4N_4$, aus Aceton mit W. gelbe Nadeln vom F. 185—186°, $[\alpha]_D^{22} = -79,57^{\circ}$ (Chlf.).

Äthyliden- β -methyl-D-glucosid, $C_9H_{16}O_6$, aus Aceton Krystalle vom F. 189—190°, $[\alpha]_D^{22} = -79,1^{\circ}$ (W.). — *Diacetyläthyliden- β -methyl-D-glucosid*, $C_{13}H_{20}O_8$, aus Lg. Krystalle vom F. 180,5 bis 182°, $[\alpha]_D^{18,5} = -65,9^{\circ}$ (Chlf.). — Regeneriert bei der katalyt. Verseifung mit $NaOCH_3$ das Ausgangsmaterial. — *Äthyliden- β -methyl-D-glucosid-2,3-dimethyläther*, $C_{11}H_{20}O_6$, aus Lg. Krystalle vom F. 109,5—111°, $[\alpha]_D^{21,5} = -47,8^{\circ}$ (Chlf.). — *Benzyliden- β -methylglucosid-2,3-dimethyläther*, aus vorst.

Verb. mit der 5-fachen Menge Benzaldehyd u. der gleichen Menge $ZnCl_2$, 12 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, F. 133,5—134°, $[\alpha]_D^{17} = -60,0^{\circ}$ (A.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1841—47. 8/7. 1931. Leipzig, Univ.) OHLE.

Géza Zemlén und Arpád Gerecs, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker. VI. Mitt. *Synthese von Gentiobiose- und Cellobiosido-6-glykosederivaten.* (V. vgl. C. 1931. I. 3107.) Die aus Triacetylävoglucosan mit $TiCl_4$ leicht gewinnbare *1- α -Chlor-2,3,4-triacetyl-D-glucose* (I) liefert bei der Kondensation $\frac{2}{3}$ mit Acetobromglucose oder Acetobromcellobiose in Ggw. von Hg-Acetat leicht u. in guter Ausbeute *Acetochlorgentiobiose* (II) bzw. das *Acetochlorderiv. der β -6-Cellobiosidoglucose* (III). In analoger Weise kann man die aus I leicht entstehende *1,2,3,4-Tetraacetylglucose* mit denselben Acetohalogenosen zu den entsprechenden *Acetaten der Gentiobiose* u. *β -6-Cellobiosidoglucose* umsetzen. Die Darst. dieser Acetate kann sogar von I aus in einer Operation geschehen. Das Trisaccharid III ist ident. mit der *6- β -Cellobiosidoglucose* von HELFERICH u. SCHÄFER.



Versuche. Vff. geben eine modifizierte Vorschrift für die Darst. großer Mengen *Triacetylävoglucosan* u. *α -1-Chlor-2,3,4-triacetyl-D-glucose* an (vgl. Original). — *α -1-Brom-2,3,4-triacetylglucose*, $C_{13}H_{17}O_8Br$, aus Triacetylävoglucosan mit $TiBr_4$ in sd. Chlf. $\frac{1}{2}$ Stde. Anfangs Abscheidung eines blutroten Additionsprod., welches beim Kochen unter HBr-Entw. in Lsg. geht. Aus Chlf. mit Bzn. derbe Nadeln vom F. 126—127°, $[\alpha]_D^{19} = +217,4^{\circ}$ (Chlf.; c = 2,714). Gibt mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 2,3,4-Triacetyl- β -methyl-D-glucosid. — *Acetochlorgentiobiose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$ (II), aus 1 Mol Acetobromglucose, 1 Mol + 10% I u. $\frac{1}{2}$ Mol + 3% Hg-Acetat in 5000 ccm absol. Bzl. 20 Min. bei 50—53°, dann 4 Tage bei Zimmertemp. Aus Ä. Krystalle vom F. 136,5—137°, $[\alpha]_D^{18} = +82,83^{\circ}$ (Chlf.; c = 2,958). — *Dekaacetyl-1-chlor-6- β -cellobiosidoglucose*, $C_{38}H_{51}O_{25}Cl$, aus 1 Mol Acetobromcellobiose, 1,5 Mol I u. 0,5 Mol + 3% Hg-Acetat

in sd. absol. Bzl. 15 Min. Aus Chlf. mit A. Nadelchen vom F. 223—224° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = +48,37^\circ$ (Chlf.; $c = 2,998$). Bei geringerer Kochdauer werden halogenärmere Prodd. gewonnen. Vf. nehmen daher an, daß die Acetobromcellobiose vor der Kupplung mit I eine Umwandlung in ein bromfreies Prod. erleidet. Das gleiche Acetochlortrisaccharid entsteht aus Hendekaacetyl-6- β -cellobiosidoglucose u. $TiCl_4$. — *Dekaacetyl- α -1-brom-6- β -cellobiosidoglucose*, $C_{38}H_{51}O_{25}Br$, aus dem Hendekaacetat des Disaccharids in Chlf. mit HBr-Eg. Aus Chlf. mit Ä., F. 205° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +69,01^\circ$ (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1545—54. 8/7. 1931.) OHLE.

Geza Zemplén und Zoltán Bruckner, *Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker*. VII. Mitt. *Synthese der 1- β -Methylgentiobiose und der 1- β -Methyl-6- α -glykosidoglykose*. Beitrag zur Isomaltosefrage. (VI. vgl. vorst. Ref.) Auch bei der Kondensation von Acetobromglucose u. 2,3,4-Triacetyl- β -d-methylglucosid (I) mit Hg-Acetat spielt der Überschuß von I eine wichtige Rolle. Allerdings genügt hier bereits ein Überschuß von 100%, um fast ausschließlich β -Methylgentiobiosidheptacetat entstehen zu lassen. Geht man dagegen mit der Menge des Hg-Acetats herunter, so erhält man in überwiegender Menge das acetylierte Methylglykosid der 6- α -Glucosidoglucose. Aus dem durch Verseifung gewonnenen 6- α -Glucosido- β -methylglucosid wurde zur weiteren Identifizierung das Heptabenzoat u. der Heptamethyläther dargestellt u. mit den entsprechenden Derivv. der Gentiobiose verglichen. — Da eine Identität der 6- α -Glucosidoglucose mit der Isomaltose von FISCHER vermutet wurde, haben Vf. ihre Darst. nach den Angaben von PICTET u. GEORG (vgl. C. 1926. II. 1131; sowie Compt. rend. Acad. Sciences 181. 1035; C. 1926. I. 2193) wiederholt u. die acetylierte Isomaltosefraktion nach der Verseifung vollständig methyliert. Das Methylierungsprod. konnte durch Hochvakuumdest. in verschiedene Fraktionen zerlegt werden, von denen die niedrigsd. eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Heptamethyläther des 6- α -Glucosido- β -methylglucosids zeigten. Jedenfalls ist die Isomaltosefraktion nicht einheitlich u. enthält größere Mengen höhermolekularer Fremdkörper, was auch durch das Red.-Vermögen der versetzten Octacetylisomaltose bestätigt wird.

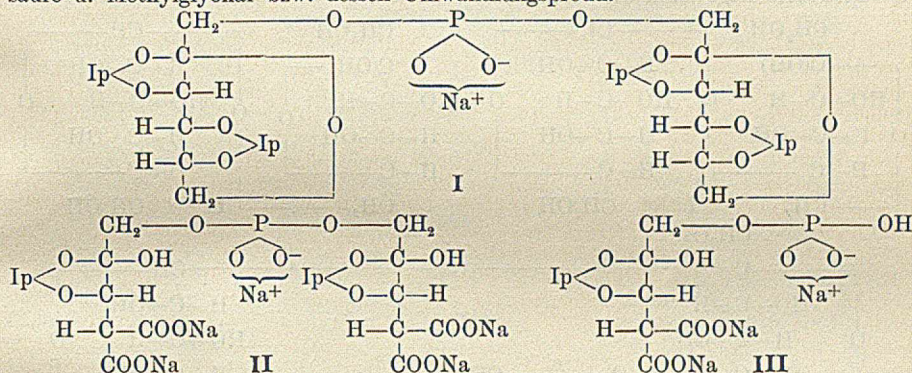
Versuche. Heptaacetyl-6- α -glucosido- β -methylglucosid, aus 4,1 g Acetobromglucose, 3,52 g I u. 1,2 g Hg-Acetat in 50 ccm absol. Bzl. in 2 Stdn. Sirup, $[\alpha]_D^{18} = +72,6^\circ$ (Chlf.). — Heptaacetyl- β -methylgentiobiosid, aus CH_3OH , F. 82°, $[\alpha]_D^{20} = -16,99^\circ$ (Chlf.). — Heptabenzoyl-6- α -glucosido- β -methylglucosid, aus A. amorphes Pulver vom F. ca. 85°, $[\alpha]_D^{18} = +54,67^\circ$ (Chlf.). — Heptabenzoyl- β -methylgentiobiosid, aus A. Krystalle vom F. 203°, $[\alpha]_D^{19} = +2,0^\circ$ (Chlf.). — Heptamethyl-6- α -glucosido- β -methylglucosid, Sirup vom Kp._{0,05} 130—135°, $[\alpha]_D^{18} = +95,13^\circ$ (A.), $= +93,1^\circ$ (W.). Red.-Vermögen nach vollständiger Hydrolyse 12,32% der Glucose. — Bzgl. der Einzelheiten der Verss. mit „Isomaltose“ sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1852—58. 8/7. 1931. Budapest, Techn. Hochschule.) OHLE.

Alexander Müller, *Die Ringstruktur des β -Methylgalaktosids*. Um weiteres Material für die Richtigkeit der pyroiden Struktur des β -Methylgalaktosids beizubringen, führt Vf. dasselbe nach dem Verf. von HELFERICH in das β -Methylgalaktoseenid-5,6 über. Dieses reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht u. kann daher nur pyroiden Bau besitzen.

Versuche. β -Methylgalaktosid-6-trityläther, $C_{26}H_{28}O_6$, aus β -Methylgalaktosid u. Tritylchlorid in Pyridin in 2 Tagen bei Zimmertemp. Aus A. lange Nadeln vom F. 167 bis 169°, $[\alpha]_D^{20} = -39,48^\circ$ (Chlf.). — Triacetyl- β -methylgalaktosid-6-trityläther, $C_{32}H_{34}O_9$, aus A., dann aus Ä. + PAe. F. 138°, $[\alpha]_D^{20} = -50,29^\circ$ (Chlf.). — Tribenzoyl- β -methylgalaktosid-6-trityläther, $C_{47}H_{34}O_9$, aus A. + Essigester, dann aus Ä. + PAe. große würfelförmige Krystalle vom F. 95°, $[\alpha]_D^{20} = +77,73^\circ$ (Chlf.). — 2,3,4-Tribenzoyl- β -methylgalaktosid, aus vorst. Verb. in Eg. mit HBr-Eg. Sirup. Daraus mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin 2,3,4-Tribenzoyl-6-p-toluolsulfo- β -methylgalaktosid, $C_{35}H_{32}O_{10}S$, aus Essigester + A. (1:1) Nadeln vom F. 194°, $[\alpha]_D^{20} = +148,4^\circ$ (Chlf.). — 2,3,4-Tribenzoyl- β -methylgalaktosid-6-jodhydrin, $C_{26}H_{25}O_6J$, aus vorst. Verb. mit NaJ in Aceton 40 Stdn. bei 100°; aus Aceton mit 50%ig. Ä. Krystalle mit 1 Mol Aceton, dann aus A. in acetonfreien Krystallen vom F. 145°, $[\alpha]_D^{20} = +169,2^\circ$ (Chlf.). — 2,3,4-Tribenzoyl- β -methylgalaktoseenid-5,6, $C_{26}H_{24}O_8$, aus vorst. Verb. in Pyridin mit AgF, aus Methanol Sirup, der bei -15° fest wird u. dann beim Verreiben mit W. in ein amorphes, hygroskop. Pulver zerfällt. $[\alpha]_D^{20} = +101^\circ$ (Chlf.). Das daraus durch Verseifung nach ZEMPLEN darstellbare β -Methylgalaktoseenid wurde nicht isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1820—26. 8/7. 1931. Tihany, Ungar. Biol. Forschungs-Inst.) OHLE.

Heinz Ohle und Francisco Garcia y Gonzalez, *Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung*. IV. Mitt. *Darstellung und Oxydation der Bis- $[\beta$ -diacetonfructose-]*

phosphorsäure. (III. vgl. C. 1930. II. 3745.) Nachdem die Ursachen für den eigenartigen Verlauf der Oxydation der α - u. β -Diacetonfructoseschwefelsäure erkannt waren, blieb in erster Linie die Frage zu beantworten, ob auch die Phosphorsäureester dieser Zuckerverb. in gleicher Weise reagieren. Als geeignetes Ausgangsmaterial erwies sich die *Bis*-(β -diacetonfructose-1)-phosphorsäure, deren Na-Salz (I) gut kristallisiert u. durch partielle Hydrolyse des *Tri*-(β -diacetonfructose-1)-phosphorsäureesters mit NaOH leicht zugänglich ist. Dieser Triester entsteht unter geeigneten Bedingungen bei der Einw. eines Gemisches von PCl_5 u. PCl_3 auf β -Diacetonfructose in absol. Ä. — I liefert nun bei der Oxydation mit NaMnO_4 (entsprechend 6 Atomen O pro Fructosekomplex) das *Trinatriumsalz der β -Monoaceton-1-furtondisäure-1-phosphorsäure* (III), wobei der eine Fructosekomplex, der offenbar zunächst auftretenden *Bis*-(β -monoaceton-1-furtondisäure-1)-phosphorsäure (II) aboxydiert wird. Der Oxydationsverlauf entspricht also im Prinzip durchaus demjenigen der früher untersuchten Schwefelsäureester, nur reicht hier die Schutzwirkg. des Phosphorsäureions auf die glykosid. OH-Gruppen der Monoacetonfurtondisäure nicht aus, um die beiden Reste dieser Säure vor weiteren Veränderungen zu bewahren. III zerfällt ebenso wie die Schwefelsäureester bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren quantitativ in Aceton, Phosphorsäure, CO_2 , Glykolsäure u. Methylglyoxal bzw. dessen Umwandlungsprodd.



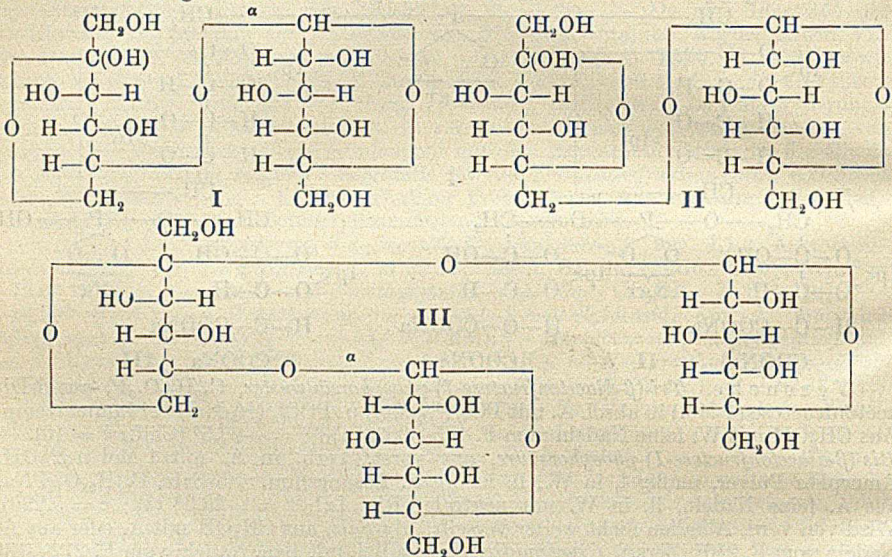
Versuche. *Tri*-(β -diacetonfructose-1)-phosphorsäureester, $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{O}_{19}\text{P}$, aus β -Diacetonfructose (1 Mol) in absol. Ä. mit PCl_5 ($1/3$ Mol) u. POCl_3 ($1/3$ Mol) bei Zimmertemp. Aus CH_3OH mit W. feine Nadeln vom F. $135-36^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29,5^\circ$ (Chf.; $c = 10$). — *Bis*-(β -diacetonfructose-1)-phosphorsäure, aus vorst. Verb. in A. mit 1 Mol n-NaOH. Amorphes Pulver, mäßig l. in W., ll. in organ. Lösungsm. Na-Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{PNa}$, aus A. feine Nadeln, ll. in W. mit neutraler Rk. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,5^\circ$ (W; $c = 5,236$). Wird von verd. Alkalien nicht weiter verseift. *Ag-Salz*, aus CH_3OH mit Ä. oder aus A. Nadeln vom F. 210° (Zers.). *Cinchonidinsalz*, aus Bzl. mit Bzn. Nadeln vom F. $212-13^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -66,06^\circ$ (CH_3OH ; $c = 3,088$). *Methylester*, $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_{14}\text{P}$, aus CH_3OH mit W. Nadeln vom F. $108-109^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35,69^\circ$ (CH_3OH , $c = 5,52$). *Äthylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_{14}\text{P}$, aus CH_3OH mit W. Nadeln vom F. $113-14^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34,77^\circ$ (CH_3OH ; $c = 4,976$). Bei der alkal. Verseifung spalten diese Ester nicht nur CH_3OH bzw. A., sondern auch β -Diacetonfructose ab. — β -Monoaceton-1-furtondisäure-1-phosphorsäure, *Na-Salz*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{PNa}_3$, aus konz. wss. Lsg. mit Methanol amorphes, sehr hygroskop. Pulver, in der Wärme schwerer l. als in der Kälte, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,84^\circ$ (W; $c = 0,1401$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1759-65. 8/7. 1931. Berlin, Univ.) OHLE.

Yasuhiko Asahina und Heihatiro Takimoto, *Zur Chemie des Styrcis*. II. Mitt. (I. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2363; vgl. auch ZERVAS, C. 1930. II. 1515.) Vff. beschreiben einige Derivv. des *Styrcis*. Auffallend ist, daß bei der Oxydation seines *Tetramethyläthers* mit HNO_3 nur *Dimethoxybernsteinsäure* festgestellt werden konnte, obgleich man auf Grund seiner von ZERVAS festgestellten Konst. als 1,5-Anhydrosorbit die Bldg. von *Xylo-trimethoxyglutarsäure* erwarten sollte. Mit Benzaldehyd kondensiert sich *Styrcit* nur beim Kochen mit dem Aldehyd allein, nicht aber bei Anwendung von 50% ig. H_2SO_4 als Kondensationsmittel.

Versuche. Vff. beschreiben eine verbesserte Darst. des *Styrcis* aus den Fruchtschalen von *Styrax obassia*. *Dibenzalstyrcit*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5$, aus *Styrcit* mit der 10-fachen Menge sd. Benzaldehyd in 3-4 Stdn. Tritt in 2 Modifikationen auf, die

durch Fraktionierung aus Methanol getrennt werden. Die leichter l. Substanz bildet kurze Prismen vom F. 163—65°, $[\alpha]_D^{25} = -148,73^\circ$ (Chlf.; $c = 0,572$), der schwerer l. Bestandteil lange Prismen oder Nadeln vom F. 192—93°, $[\alpha]_D^{25} = -80,47^\circ$ (Chlf.; $c = 0,684$). — *Diaceonstyracit*, $C_{12}H_{20}O_5$, aus Styrcit mit der 200-fachen Menge sd. Aceton, welches 1% HCl enthält, in 4 Stdn. Aus Lg. Nadeln vom F. 96—97°, $[\alpha]_D^{17} = -115,24^\circ$ (absol. A., $c = 1,644$). — *Styracittetramethyläther*, $C_{10}H_{20}O_5$, aus Styrcit durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. KOH, dann mit CH_3J u. Ag_2O , Sirup vom Kp.₂₄ 149—51°, Kp.₁₆ 143—44°, D.₄¹⁸ 1,1092, $n_D^{14} = 1,45162$, $[\alpha]_D^{14} = -35,63^\circ$ (ohne Lösungsm.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1803—05. 8/7. 1931. Tokyo, Univ.) OHLE.

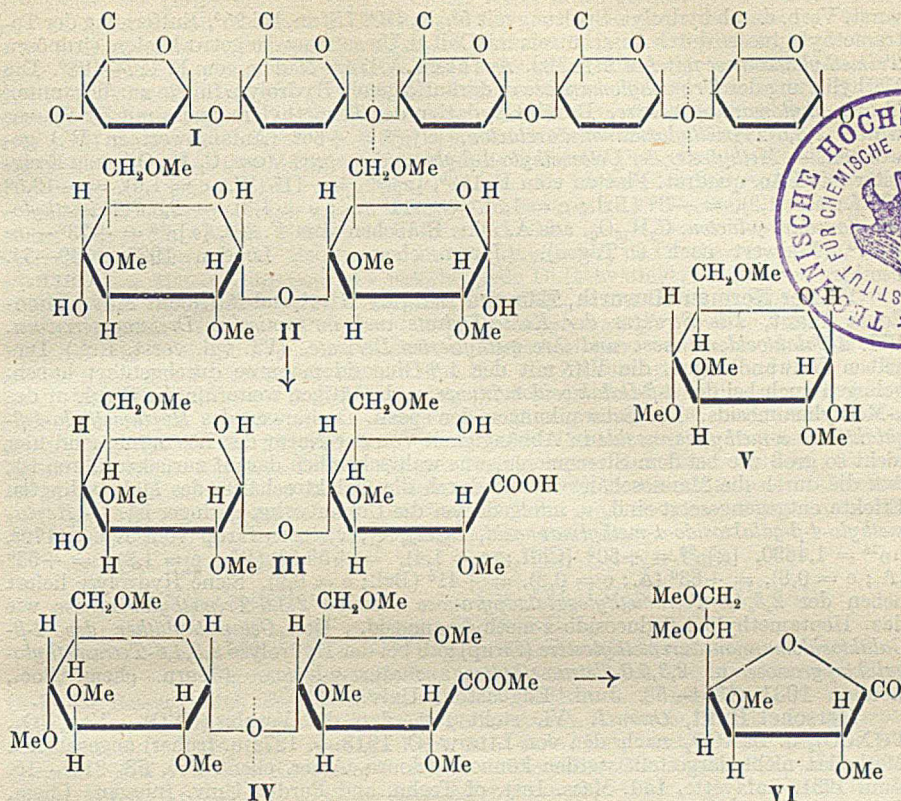
Eugene Pacsu, *Die Konstitution der Melzitose und Turanose*. (Vgl. HUDSON u. PACSU, C. 1930. II. 2371.) Für die Konst. der *Turanose* stehen die Formeln I u. II zur Wahl. Um eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten zu treffen, studiert Vf. die Einw. von Tritylchlorid auf Turanose. Dabei wird eine *Tritylturanose* gebildet. Da nach HELFERICH nur primäre Carbinolgruppen mit Tritylchlorid reagieren, ist Formel II für Turanose auszuschließen u. die Bldg. eines Tritylkörpers aus I durch eine Sprengung des pyriden Lactolrings der Fructose unter Freilegung ihrer Carbinolgruppe 6 u. evtl. Bldg. eines 2,4-Lactols zu erklären. Für die *Melzitose* folgt dann die Konst. III.



Versuche. *Tritylturanose*, $C_{69}H_{64}O_{11}$, weißes Pulver vom F. 105—115°, zeigt in Chlf. keine Mutarotation. $[\alpha]_D^{20} = +30,87^\circ$ (Chlf.; $c = 2,8184$). — *Pentaacetyltritylturanose*, $C_{79}H_{74}O_{16}$, weißes Pulver vom F. 95—105°, $[\alpha]_D^{20} = +75,85^\circ$ (Chlf.; $c = 2,8436$). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3099—3104. Aug. 1931. Princeton, Univ.) OHLE.

St. v. Náray-Szabó, *Über Stärkearten und die Konstitution der Stärke*. Die vom Vf. röntgenograph. ermittelten Stärkearten (Kartoffel- u. Reisgruppe, C. 1928. II. 1858) werden auch von KATZ u. Mitarbeitern (C. 1930. II. 3095. 3096. 3870. 3871) gefunden. Aus der von KATZ mitgeteilten Umwandlung verkleisterter Stärke in die A-Form beim Stehen schließt Vf., daß die beiden Gruppen sich nur bzgl. ihres W.-Geh. unterscheiden. Die von KATZ ermittelte 3. (C-)Gruppe nimmt eine Mittelstellung zwischen A. u. B-Gruppe ein. Eine scharfe Trennung der 3 Gruppen ist nicht möglich. Amylopektin u. Amylose unterscheiden sich nur bzgl. ihrer Teilchengröße u. Fremdstoffen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 151. 420—24. Dez. 1930.) LINDAU.

Walter Norman Haworth und **Edmund George Vincent Percival**, *Poly-saccharide. VIII. Beweis für den Aufbau der Stärke und des Glykogens aus kontinuierlichen Ketten von α -Glucopyranoseeinheiten*. (VII. vgl. C. 1931. II. 550.) Die Acetolyse von *Trimethylamylose* in Chlf. mit Acetylbromid bei 15—16° in 4 Stdn. lieferte die Derivv. eines Monosaccharids, Disaccharids u. Trisaccharids neben geringen Mengen



unverändertem Ausgangsmaterial. Das Disaccharidderiv. erwies sich als ein *Hexamethyläther eines Monoacetylmaltosylbromids*, dessen Br-Atom durch Schütteln mit feuchtem Silbercarbonat in Ä. gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht wurde. Die methylierte Biose (II) wurde mit Br-Wasser zu dem entsprechenden *Hexamethyläther der Maltobionsäure* (III) oxydiert u. alsdann vollständig methyliert. Der resultierende *Methylester der Octamethylomaltobionsäure* (IV) gab bei der Hydrolyse kristallisierte *Tetramethylglucopyranose* (V) u. *2,3,5,6-Tetramethyl-γ-gluconsäurelacton* (VI) in fast theoret. Ausbeute. Ebenso verhält sich *Trimethylglykogen*. Vff. schließen daraus, daß *Stärke* u. *Glykogen* wenigstens zum größten Teil aus Ketten von α-Glucopyranose-einheiten, entsprechend I, aufgebaut sind. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1342—49. Juni. Edgebaston, Univ.)

OHLE.
Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Harvey Richard Lyle Streight, Die Struktur der Kohlenhydrate und ihr optisches Drehungsvermögen. VI. 4-Glucosidomannose und ihre methylierten Derivate. (V. vgl. C. 1931. I. 1593.) Um weitere experimentelle Stützen für die Ringstruktur des α-Methylmannosids zu erbringen, bauen Vff. die *4-Glucosidomannose* nach 2 Methoden ab: 1. durch Methylierung u. Hydrolyse des *Heptamethylo-4-glycosido-α-methylmannosids* zu *2,3,4,6-Tetramethylglucopyranose* u. *2,3,6-Trimethylomannose*, 2. durch Oxydation zur *4-Glucosidomannonsäure*, komplette Methylierung derselben u. Hydrolyse des *Methylesters der Octamethylo-4-glycosidomannonsäure* zu *2,3,4,6-Tetramethylglucopyranose* u. *2,3,5,6-Tetramethyl-γ-mannonsäurelacton*. Diese Ergebnisse bestätigen vollauf die früher angenommene Konst. des α-Methylmannopyranosids. — Die spezif. Drehung des *Heptamethylo-4-glycosido-α-methylmannosids* ist in hohem Maße abhängig von der Natur des Lösungsm.

Versuche. *Heptamethylo-4-β-glycosido-α-methylmannosid*, C₂₀H₃₈O₁₁, Sirup vom Kp._{0,01} 177—180° (Badtemp.), n_D²¹ = 1,4627, [α]_D²¹ = +28° (W.; c = 1,67), = +46° (Chlf.; c = 1,37), = +50,5° (Bzl.; c = 1,45); = +52° (A.; c = 1,78), = +74° (Ä.; c = 1,87°), = +60° (Aceton; c = 1,0). — *2,3,6-Trimethylomannoseanilid*, C₁₅H₂₃O₅N, aus

vorst. Verb. durch hydrolyt. Spaltung mit 5%ig. HCl 7 Stdn. bei 95°, Entfernung der Tetramethylglucose durch Ausschütteln mit Chlf. u. Umsetzung der getrockneten, sirupösen *Trimethylomannose* mit Anilin in Bzl. aus absol. Ä. lange Nadeln vom F. 127—128°. Die Methylierung der *Trimethylomannose* u. darauffolgende Hydrolyse führte zur bekannten *Tetramethylomannopyranose*. Durch Oxydation der *Trimethylomannose* mit Br-Wasser wurde *2,3,6-Trimethylomannonsäurelacton*, $[\alpha]_{D^{20}} = +66^{\circ}$ (Anfangswert in W.) gewonnen. — *Methylester der Octamethyl-4- β -glucosidomannonsäure*, $C_{21}H_{40}O_{12}$, aus Essigester mit PAe. quadrat. Platten vom F. 118°, $[\alpha]_{D^{21}} = -11^{\circ}$ (W.; c = 1,6), = $-19,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 1,2), = -3° (Bzl.; c = 1,3), = -11° (Ä.; c = 1,3). — *2,3,6-Trimethylomannonsäure- γ -lacton*, $C_9H_{16}O_6$, aus Ä. mkr. Stäbchen vom F. 89°, $[\alpha]_{D^{20}} = +73^{\circ} \rightarrow +67^{\circ}$ (Endwert nach 6 Tagen). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1349—54. Juni.)

OHLE.

Walter Norman Haworth, Edmund Langley Hirst und Millicent Mary Theodosia Plant, *Die Struktur der Kohlenhydrate und ihr optisches Drehungsvermögen*. VII. *4-Galaktosidomannose und ihre methylierten Derivate*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Dieselben Umwandlungen, die Vff. mit der 4- β -Glucosidomannose durchgeführt haben, gelangen auch bei der 4- β -Galaktosidomannose, u. bestätigen weiterhin die Struktur des α -Methylmannosids. Die Schwankungen der spezif. Drehungen des *Heptamethyl-4- β -galaktosido- α -methylmannosids* in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsm. sind hier nicht so groß wie bei dem Stereomeren, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die durch die Mannosehälfte u. die durch die Galaktosehälfte des Mol. bedingten Effekte entgegengesetzt sind, u. infolgedessen die Gesamtwirkg. geringer ist. — *Heptamethyl-4- β -galaktosido- α -methylmannosid*, $C_{20}H_{38}O_{11}$, viscoser Sirup vom Kp._{0,02} 170°, $n_D^{16} = 1,4690$, $[\alpha]_{D^{20}} = +50^{\circ}$ (Chlf.; c = 1,4), = $+50,5^{\circ}$ (W.; c = 1,3), = $+53^{\circ}$ (Ä.; c = 0,8), = $+63^{\circ}$ (Ä.; c = 0,8), = $+41^{\circ}$ (Bzl.; c = 0,9). Seine Hydrolyse liefert neben der *2,3,4,6-Tetramethylgalaktopyranose* dieselbe *2,3,6-Trimethylomannose* wie das *Heptamethyl-4- β -glucosido- α -methylmannosid*. Der *Octamethyläther des 4- β -Galaktosidomannonsäuremethylesters* (Sirup) gab bei der Hydrolyse *2,3,4,6-Tetramethylgalaktopyranose* u. *2,3,5,6-Tetramethylomannonsäure- γ -lacton*. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1354—58. Juni. Edgbaston, Univ.)

OHLE.

Herschel Hunt, *Oxan I*. Vf. stellt fest, daß die Verbb. $(CNO)_x$, Na_2CNO_2 , $Fe(NCO)_3$ u. $BaNCO_2$ nach den von LIDOW (C. 1913. I. 1272 u. früher) angegebenen Methoden nicht dargestellt werden können. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2111—15. Juni 1931. Lafayette, Ind. Mass. Inst. of Techn. and Purdue Univ. Inorgan. Chem. Labor.)

LORENZ.

Ludwig Reichel und Otmar Strasser, *Zur Isomerie der Blausäure*. Vff. haben die Ultraviolettabsorption der Heptanlsgg. von *Isoamylisocyantril* (I) (0,4706-molar) u. *Isoamylnitril* (II) (0,5521-molar) neben der der *Blausäure* (III) (0,045-molar) gemessen, in der Annahme, daß durch verzweigte KW-stoffketten die Absorption weit genug ins Gebiet größerer Wellenlängen verschoben sein würde (vgl. K. L. WOLF, C. 1929. II. 11; W. HEROLD u. K. L. WOLF, C. 1931. I. 2837). Tatsächlich beginnt die Absorption von I für $\log k = 0$ bei 2725 Å, die von II bei 2329 Å, während für III bei $\log k = 0-2,2$ keine Absorption bis 1935 Å gefunden wurde. Nimmt man an, daß in Analogie zu der Ähnlichkeit der Absorptionskurven der CO-Gruppen in Aldehyden u. Ketonen, der Ersatz von H in III durch KW-stoffreste die Form der Absorptionskurve nicht stark beeinflusst, so muß, da die Absorptionskurve von III sehr weit im Ultravioletten liegt, letztere eine durch H-Substitution verschobene Nitrilkurve sein. Für die Konst. von III ergibt sich daraus, daß in der Blausäure — in Übereinstimmung mit den Befunden am Ramanspektrum (vgl. DADIEU, C. 1931. I. 23) — vorwiegend die Nitrilform vorliegen dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1997—99. 16/9. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

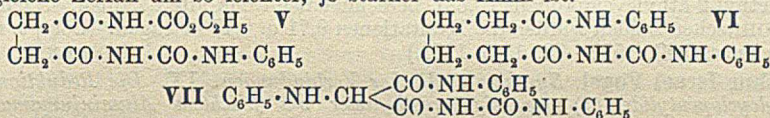
BERSIN.

Enriqu  V. Zappi, *Über die Konstitution der Cyanhalogenide*. I. Mitt. *Einige Reaktionen des Chlor- und Jodcyans*. II. Mitt. *Refraktometrische Untersuchung des Chlor- und Jodcyans*. (Rev. Fac. Ciencias quim., La Plata 7. 23—28. 47—62. 1930. — C. 1930. II. 718. 2120.)

WILLSTAEDT.

Steward Basterfield, C. Vernon Wilson und Margaret E. Greig, *Studien über Urethane*. V. *Neue Acyldiurethane und ihre Reaktionen mit Ammoniak und Aminen*. (IV. vgl. C. 1928. I. 335.) Um die früheren Unterr. (IV. Mitt.) auf eine breitere Basis zu stellen u. auch die Wrkg. von Substituenten kennen zu lernen, wurden *Succinyl-* (I), *Glutaryl-* (II), *Adipyl-* (III), *Brommalonyl-* (IV), *Phenylmalonyl-* u. *3-Nitrophthalyl-diurethan* dargestellt u. bisher die Zers. von I—IV durch NH_3 u. Amine untersucht.

Die Darst. der Verb. erfolgte nach BACKES, WEST u. WHITELEY (C. 1921. III. 303) aus den Säuren mit Urethan u. POCl_3 , welches Verf. allerdings in anderen Fällen, z. B. Dibrommalon- u. Dibrombernsteinsäure, versagte. Manchmal entsteht als Nebenprod. Allophansäureester. Dieser bildet sich in nur geringer Menge, wenn man Urethan mit POCl_3 3—4 Tage auf 60—70° erwärmt, dagegen viel reichlicher, wenn man z. B. Diäthylmalonsäure zugibt. Diäthylmalonyldiurethan konnte nicht isoliert werden. — I, II u. III werden durch konz. wss. NH_4OH bei Raumtemp. (mehrere Tage) in die Amide übergeführt, u. zwar anscheinend durch Hydrolyse der $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen, weil in den Rk.-Gemischen kein Urethan aufgefunden wurde. Es ist bemerkenswert, daß die Diurethane der stärkeren Oxal- u. Malonsäure Ammonolyse unter Urethanabspaltung erleiden (IV. Mitt.). Alkoh. NH_3 greift I, II u. III nicht an. — Durch wss. oder alkoh. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ werden I, II u. III glatt in die Di-[äthylamide] u. Urethan gespalten, also wie Oxalyl- u. Malonyldiurethan. IV lieferte wenig Di-[äthylamid] u. viel rotes gummiartiges Prod., welches, mit Alkali erwärmt, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ entwickelte. — Beim Erhitzen mit Anilin liefern I, II u. III zunächst Acyldi-[phenylharnstoffe], welche bei weiterem Erhitzen mit Anilin zu den Säureaniliden u. Carbanilid zers. werden, u. zwar der Diharnstoff aus I viel schneller als die aus II u. III. Als Zwischenprodd. wurden V (aus I) u. VI (aus III) gefaßt. — Aus den Verss. folgt, daß in der Oxalsäurereihe von der Bernsteinsäure ab die Acyldi-[phenylharnstoffe] beständig sind. Dies hängt mit einem erheblichen Wechsel der Säurestärke (K) zusammen: Oxalsäure 10^{-2} , Malonsäure 10^{-3} , Bernsteinsäure u. folgende 10^{-5} . Folgende Regeln lassen sich ferner ableiten: Durch ein gegebenes Amin wird ein Acyldiurethan um so leichter in das Säureamid u. Urethan zers., je stärker die entsprechende Säure ist; bei einem gegebenen Acyldiurethan erfolgt der gleiche Zerfall um so leichter, je stärker das Amin ist.

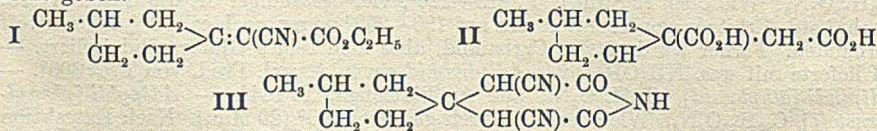


Versuche. Succinyldiurethan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ (I). 1. Aus Succinylchlorid u. Urethan. 2. Besser 1 Mol. Bernsteinsäure, 2 Moll. Urethan u. 1 Mol. POCl_3 10 Wochen stehen gelassen, mit W. versetzt. Ausbeute 38%. Aus A. Krystalle, F. 155°. — Glutaryldiurethan, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ (II). Analog. Nach 3—4 Stdn. fest, jetzt 3 Stdn. auf 60—70° erwärmt. Aus A. seidige Krystalle, F. 192°. — Adipyldiurethan, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ (III). Wie vorst. Aus A. Krystalle, F. 174°. — Brommalonyldiurethan (IV). Vgl. I. c. Auch leicht durch Bromieren von Malonyldiurethan in Chlf. — Phenylmalonyldiurethan, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Bei 65—70° (12 Stdn.). Aus A., F. 154°. — 3-Nitrophthaloyldiurethan, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$. 1. Wie vorst. (2 Tage). Aus A. zuerst Allophansäureester. Filtrat mit W. gefällt, Nd. aus A.-Ä. umkrystallisiert. 2. Aus Phthalylechlorid, Urethan u. Pyridin (1:2:2 Moll.) in sd. Bzl. (2 Tage). F. 115—122°. Wird durch h. A. zu 3-Nitrophthalimid (F. 215°), durch h. Bzl. vermutlich zu dessen N-Carbäthoxyderiv. (F. 95°) zers. — Succindii-[äthylamid], $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. I mit 17%_{ig} wss. oder 14%_{ig} alkoh. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 2 Tage stehen gelassen, verdampft, Urethan mit Ä. entfernt. F. 200°. — Succinyldi-[phenylharnstoff], $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. I mit 6 Moll. Anilin 1 Stde. auf 150° erhitzt, Prod. mit h. A. behandelt. Ungel. Teil lieferte aus viel A. (swl.) sandige Krystalle, F. 236°. — Der in A. I. Teil lieferte aus A. unverändertes I u. Succinylurethan-[phenylharnstoff], $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ (V), F. 163°. Liefert mit Anilin bei 150° ($\frac{3}{4}$ Stdn.) glatt voriges. — I liefert mit Anilin bei 150° (2 Stdn.) hauptsächlich, bei 190° quantitativ Succinanilid u. Carbanilid. — Glutardi-[äthylamid], $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Wie oben. F. 144°. — Glutaryldi-[phenylharnstoff], $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Wie oben (2 Stdn.). F. 219—220°, viel beständiger als die Succinylverb. Nach 3-std. Erhitzen von II mit Anilin auf 190—200° waren noch ca. 50% Diharnstoff vorhanden. Ferner wurde etwas Carbanilid, aber kein reines Glutaranilid isoliert. — III lieferte mit wss. NH_4OH außer Adipinamid ein in A. unl. Prod. von F. >300°. — Adipindi-[äthylamid], $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A. Blättchen, F. 164°. — Adipyldi-[phenylharnstoff], $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$. Wie oben oder auch glatt bei 190° (20 Min.). Nach Extraktion mit sd. A. (darin prakt. unl.) F. 225°. — Als 2 Stdn. auf 190° erhitzt wurde, war der Diharnstoff auch noch das Hauptprod. Der äth. Extrakt lieferte ein wenig Adipylanilin-[phenylharnstoff], $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$ (VI), F. 172°. — Als der Diharnstoff mit Anilin 20 Stdn. auf 210—220° erhitzt wurde, erhielt man aus A. Carbanilid u. ein Prod. von konstantem F. 208°, welches sich durch Ä. in Carbanilid u. Adipinanilid (F. 238°) zerlegen ließ. — Brommalondi-[äthylamid]. Aus IV wie üblich. F. 160°. Daneben etwas Allophansäure-

ester, ein Zeichen, daß Urethan abgespalten worden ist. — Aus IV u. Anilin bei 150 oder 190° (2 Stdn.) Carbanilid u. ein Br-freies Prod. von F. > 300°, wahrscheinlich VII. (Canadian Journ. Res. 4. 361—71. April 1931. Saskatoon [Canada], Univ.) LB.

Lespiau und Reginald L. Wakeman, *Darstellung von Trimethylenkohlenwasserstoffen: 1-Methyl-2-propylcyclopropan*. (Vgl. C. 1931. II. 842.) Der l. c. beschriebene KW-Stoff wurde vom Aldol aus erhalten. Da aber ein Aldol schwerer zugänglich ist als der entsprechende α, β -ungesätt. Aldehyd, geht man besser von diesem aus. Es sind 2 Wege denkbar: Kondensation des Aldehyds mit einem RMgX , Überführung des entstandenen Alkohols in sein Bromhydrin, Addition von HBr, Dehydrierung des gebildeten β -Dibromids; oder Addition von HBr an den Aldehyd, Kondensation mit RMgX usw. Der 1. Weg hatte früher (C. 1930. II. 2883) unreine, d. h. die isomeren Äthylen enthaltende Trimethylene ergeben, weil sich neben dem β -Dibromid auch das α -Dibromid gebildet hatte. Vff. haben daher auf dem 2. Wege ein Trimethylenderiv. dargestellt, u. dieses erwies sich nach dem RAMAN-Spektrum als frei vom Äthylenisomeren. Dieses Verf. ist daher den beiden bisherigen vorzuziehen. — β -Brombutyr-aldehyd, $\text{C}_4\text{H}_7\text{OBr}$. Aus Crotonaldehyd in Ä. mit äth. HBr bei tiefer Temp. Kp.₁₂ 42 bis 44°. Polymerisiert sich ungemein schnell. Daher wurde auf die Isolierung verzichtet u. die ursprüngliche äth. Lsg. benutzt. — 2-Bromheptanol-(4), $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OBr}$. Aus vorigem u. $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$. Kp.₁₀ 99—101°; $D_{23,5}^{23,5}$ 1,2373; $n_D^{23,5}$ 1,4696; M_D = 43,95. — 2,4-Dibromheptan, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$. Aus vorigem mit PBr_3 , erst in der Kälte, dann bis auf 150° erhitzt. Kp._{12,5} 99—100°; D_4^{24} 1,4959; n_D^{24} = 1,4941; M_D = 50,22. — 1-Methyl-2-propylcyclopropan, C_7H_{14} . Aus vorigem mit Zn-Staub in Ä. Kp.₇₄₇ 92—93°; D_4^{18} 0,7206; n_D^{18} = 1,4003; M_D = 33,03; E_{M_D} = +0,81. Die Exaltation ist analog der des 1-Methyl-2-äthylcyclopropan (0,85), berechnet nach den alten Zahlen. Nach den EISENLOHRschen Zahlen würden die Exaltationen 0,71 u. 0,77 betragen. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1572—73. 15/6. 1931.)
LINDENBAUM.

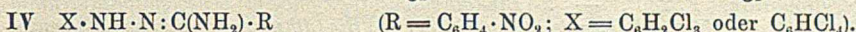
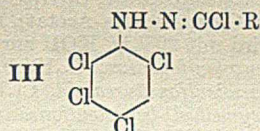
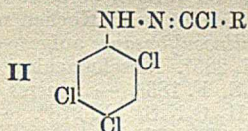
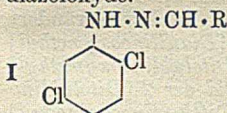
Arthur Israel Vogel, *Synthese cyclischer Verbindungen*. IX. *Die Reduktion von 3-Methylcyclopentyliden-(I)-cyanessigsäureäthylester mit feuchtem Aluminiumamalgam und ihre Beziehung zur Konfiguration des 3-Methylcyclopentanrings*. (VIII. vgl. C. 1931. I. 3673.) 3-Methylcyclopentanon kondensiert sich mit Cyanessigester in Ggw. von Piperidin leicht; das Rk.-Prod. (I) besteht aus etwa gleichen Mengen einer festen (α -) u. einer fl. (β -) Form. Beide Formen liefern mit KMnO_4 3-Methylcyclopentanon u. kondensieren sich mit KCN in Ä. zum Nitril von II, mit Cyanessigester u. NH_3 zu III. Sie unterscheiden sich durch die Löslichkeit in Ä. (α ist schwerer l. als β) u. durch die Geschwindigkeit der Red. mit Al-Amalgam (vgl. C. 1928. II. 1874). Die α -Form wird erst in 20 Stdn., die β -Form schon in 6—7 Stdn. vollständig reduziert. Hierbei liefert die α -Form 16%₀, die β -Form 13%₀ des bimolekularen Reduktionsprod.; als monomolekulares Red.-Prod. entsteht in beiden Fällen 3-Methylcyclopentylcyanessigester. Die Ausbeute an bimolekularem Prod. ist fast ident. mit der bei den Derivv. des Cyclopentanons u. Cycloheptanons erhaltenen. Es läßt sich daraus schließen, daß der Ring im 3-Methylcyclopentanon wie im Cyclopentanon u. Cycloheptanon spannungsfrei ist. Derselbe Schluß ergibt sich aus Parachorbestst. — Das unterschiedliche Verh. von Cycloalkylidencyanessigestern mit spannungsfreien u. gespannten Ringsystemen wird durch eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse illustriert. Die Ringe des Cycloheptanons, Cyclopentanons, 3-Methylcyclopentanons u. trans-Hexahydro- β -hydrindons sind spannungsfrei, die des Cyclohexanons, 3- u. 4-Methylcyclohexanons u. trans- β -Dekalons sind gespannt. RAO (C. 1930. I. 1137. II. 1935) kommt beim β -Dekalon zum entgegengesetzten Resultat; eine Erklärung hierfür läßt sich noch nicht geben.



Versuche. 3-Methylcyclopentyliden-(I)-cyanessigester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (I), aus inakt. 3-Methylcyclopentanon, Cyanessigester u. etwas Piperidin. α -Form, Tafeln aus 80%ig. Ä., F. 70°. β -Form, Kp.₁₂ 155—156°, D_4^{19} 1,039, n_D^{19} = 1,484. Erstarbt bei Abkühlung mit Eis. Beide Formen geben mit KMnO_4 in W. bei 0° 3-Methylcyclopentanon; aus der β -Form wird etwas mehr Semicarbazon gewonnen als aus der α -Form. — 3-Methylcyclopentylcyanessigester, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, neben einem Gemisch von isomeren

bimolekularen Estern (F. 69—76°) aus der α - oder β -Form von I u. Al-Amalgam in feuchtem Ä. Kp.₁₄ 140°, D.₄¹⁷ 1,0067, $n_D^{17} = 1,448$ oder Kp.₁₁ 135—136°, D.₄²⁰ 1,0006, $n_D^{20} = 1,448$. — 3-Methylcyclopentylmalonsäure, C₉H₁₄O₄, aus 3-Methylcyclopentylcyanessigester mit alkoh. KOH. Tafeln aus Bzl., F. 153—154° (Zers.). Ag₂C₉H₁₂O₄. ω -Imid der 3-Methylcyclopentan-1,1-dicyanessigsäure (III), aus der α - oder β -Form von I mit Cyanessigester u. alkoh. NH₃. F. 193—194° (aus verd. A.). Die α -Form liefert geringere Ausbeute. — 3-Methylcyclopentan-1-carbonsäure-1-essigsäure, C₉H₁₄O₄ (II), aus der α - oder β -Form von I durch Umsetzung mit KCN in wss. A. u. nachfolgendes Kochen mit konz. HCl. Prismen aus konz. HCl, F. 117—118°. Ag₂C₉H₁₂O₄. Anhydrid, C₉H₁₀O₃, durch Kochen mit Acetylchlorid. Kp.₁₁ 156—158°. — 3-Methylcyclopentanon, aus β -Methyladipinsäure vom F. 96—97°, hat nach Reinigung über die Bisulfitverb. Kp.₇₅₀ 143,5—144°, D.₄^{17,5} 0,9155, D.₄^{61,6} 0,8775, D.₄^{86,6} 0,8550, $\gamma_{20} = 30,23$, $\gamma_{60,6} = 26,41$, $\gamma_{81,8} = 24,17$ dyn/cm. P = 252,7. — Der 1. Absatz der C. 1931. I. 3673 referierten Arbeit enthält Irrtümer u. ist zu streichen. Die theoret. Folgerungen werden dadurch nicht berührt. — DESAI (C. 1931. II. 703) ist zu ähnlichen Befunden gekommen, wie der Vf., hat aber die fl. Form von I übersehen. Den F. von II gibt DESAI mit 125° an, was darauf hinweist, daß die Absonderung der isom. Säure unvollständig war. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1795—99. Juli. Southampton, Univ. Coll.) Og.

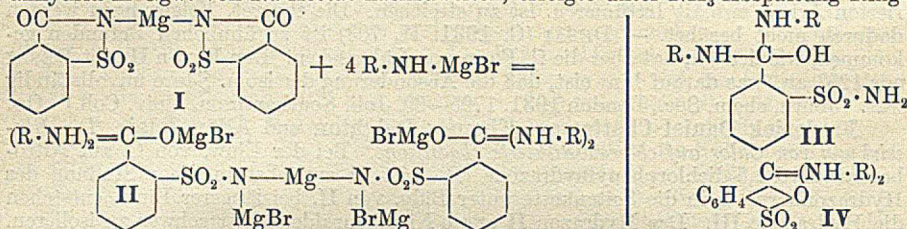
Frederick Daniel Chattaway, Thomas Deighton und Allan Adair, Die Einwirkung von Chlor auf chloresubstituierte Hydrazone. Bei der Einw. von Cl auf Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydrazon (I) tritt Cl zunächst in die p-Stellung des Hydrazonkerns u. in die Seitenkette unter Bldg. von II, bei längerer Einw. entstehen die Hydrazone III. Das Hydrazon II aus o-Nitrobenzaldehyd ist schwer zu isolieren. Die Hydrazone II u. III geben bei energ. Red. 2,4,5-Trichlor- u. 2,3,4,6-Trichloranilin. Ihre Konst. ergibt sich weiter aus der Bldg. bei der Chlorierung von Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlor- u. 2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazonen. Mit NH₃ geben die m- u. p-Nitroverb. II u. III Hydrazine IV, die o-Nitroverb. II u. III geben explosive Iso-diazoloxide.



Versuche. 2,4,5-Trichloranilin. Durch Chlorierung von 2,5-Dichloracetanilid in Eg. u. Kochen der entstandenen Acetylverb. (F. 184°) mit konz. HCl in A. Nadeln aus verd. A., F. 96°. — 2,3,4,6-Tetrachloranilin, aus 2,5-Dichloranilin u. Cl in trockenem Chlf. ohne Kühlung. Nadeln aus PAe., F. 88°. — 2,3,4,6-Tetrachlorphenylhydrazin, C₆H₄N₂Cl₄, durch Red. von diazotiertem 2,3,4,6-Tetrachloranilin mit SnCl₂ u. konz. HCl. Prismen aus A., F. 162°. — 2,4,5-Trichlorphenylhydrazin, C₆H₅N₂Cl₃, Prismen aus A., F. 132°. — o-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydrazon, C₁₃H₉O₂N₃Cl₂ (I), ist dimorph. Die labile Form, orange Nadeln aus Eg., geht allmählich in die stabile (orange Prismen) über. Beide Formen haben F. 156°. o-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon, orange Nadeln aus Eg., F. 230°. o-Nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon, C₁₃H₇O₂N₃Cl₄, gelbe Prismen aus Eg., F. 184°. — m-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydrazon (I), gelbe Tafeln aus Toluol, F. 172°. m-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon, C₁₃H₇O₂N₃Cl₃, orange Prismen aus Nitrobenzol, F. 234°. m-Nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon, gelbe Tafeln aus Nitrobenzol, F. 211°. — p-Nitrobenzaldehyd-2,5-dichlorphenylhydrazon (I), orange Prismen aus Eg., F. 221°. p-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon, orange Prismen aus Nitrobenzol, F. 268°. p-Nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon, gelbe Nadeln aus Eg., F. 219°. — Die Hydrazone I liefern mit Cl in Eg. unterhalb 20° die Hydrazone II, in h. Eg. die Hydrazone III. Diese wurden sämtlich aus Eg. umkrystallisiert. ω -Chlor-o-nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon, C₁₃H₆O₂N₃Cl₅ (III), gelbe Prismen, F. 129°. ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon, C₁₃H₇O₂N₃Cl₄ (II), gelbliche Nadeln, F. 195°. ω -Chlor-m-nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon (III), farblose Krystalle, F. 174°. ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazon (II), gelbe Prismen, F. 252°. ω -Chlor-p-nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazon (III), gelbliche Nadeln, F. 165°. — Hydrazine IV, aus den Hydrazonen II u. III mit sd. alkoh. NH₃. m-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazin,

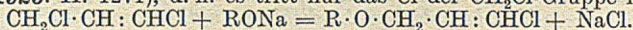
$C_{13}H_9O_2N_4Cl_3$, rote Nadeln aus Xylol, F. 210° (Zers.). *m*-Nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazidin, $C_{13}H_8O_2N_4Cl_4$, gelbliche Prismen aus A., F. 175° (Zers.). *p*-Nitrobenzaldehyd-2,4,5-trichlorphenylhydrazidin, rote Prismen aus Nitrobenzol, F. 250° (Zers.). *p*-Nitrobenzaldehyd-2,3,4,6-tetrachlorphenylhydrazidin, dunkelbraune Nadeln aus Xylol, F. 230° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1925—28. Aug. Oxford, Queens College.) OSTERTAG.

B. Oddo und Q. Mingoa, Veränderungen der Süßkraft des Saccharins und über einige seiner Derivate. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 1252.) Vff. lassen auf *Mg*-Saccharinat (I) folgende stickstoffhaltige *Mg*-Verbb. einwirken: $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgX$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgX$, $C_2H_5 \cdot NH \cdot MgX$ u. $NH_2 \cdot MgX$. Aus den zuerst entstehenden Verbb. II werden durch Einw. von W. die Verbb. III erhalten, die geschmacklos sind. Bei den Verss., die tertiäre OH-Gruppe u. die NH_2 -Gruppen durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat nachzuweisen, erfolgte unter NH_3 -Abspaltung Ring-



schluß zu IV; ebenfalls geschmacklos. — 2-[Dianilinoxymethyl]-benzolsulfonsäureamid, $C_{19}H_{19}O_3N_3S$; zu einer äth. Lsg. von *Mg* u. Äthylbromid wird Anilin gefügt u. nach beendeter Athanentw. auf dem W.-Bade erwärmt u. Saccharin zugesetzt. Nach 15-std. Erhitzen wird auf Eis gegossen; F. 195°. Inneres Anhydrid der 2-[Dianilinoxymethyl]-benzolsulfonsäure, $C_{19}H_{16}O_3N_2S$, aus der vorigen Verb. durch Erhitzen mit Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat; F. 315°. Bleibt beim Kochen mit verd. Alkali unverändert, wird mit 20%ig. KOH zur Oxyanilinosulfonsäure aufgespalten, 2-[Dianilinoxymethyl]-benzolsulfonsäure, $C_{19}H_{15}O_4N_2S$, F. 285°. Geschmacklos. — 2-[Ditoluidinoxymethyl]-benzolsulfonsäureamid, $C_{21}H_{23}O_3N_3S$, F. 183°. — Inneres Anhydrid der 2-[Ditoluidinoxymethyl]-benzolsulfonsäure, $C_{21}H_{20}O_3N_2S$, F. 278°. — 2-[Ditoluidinoxymethyl]-benzolsulfonsäure, F. 280°. — 2-[Bis-(äthylamino)-oxymethyl]-benzolsulfonsäureamid, $C_{11}H_{19}O_3N_3S$, F. 159°. — Inneres Anhydrid der 2-[Bis-(äthylamino)-oxymethyl]-benzolsulfonsäure, $C_{11}H_{16}O_3N_2S$, F. 276°. — 2-[Bis-(äthylamino)-oxymethyl]-benzolsulfonsäure, F. 186—188°. *Pb-Salz*, $PbC_{22}H_{34}O_8N_4S_2$. Verss., Saccharin mit $NH_3 \cdot MgX$ umzusetzen, blieben erfolglos. (Gazz. chim. Ital. 61. 435—46. Juni 1931. Pavia, Univ.) FIEDLER.

L. Bert, Über die Einwirkung des 1,3-Dichlorpropens auf die Natriumphenolate. Diese Rk. verläuft ganz analog der Kondensation des 1,3-Dichlorpropens mit $RMgX$ -Verbb. (C. 1925. II. 1271), d. h. es tritt nur das Cl der CH_2Cl -Gruppe in Aktion:



Man löst 1 Atom Na in 10 Gewichtsteilen absol. A., gibt allmählich 1 Mol. des Phenols zu, tropft 1 Mol. Dichlorpropen ein, kocht $\frac{1}{2}$ Stde., bläst den A. mit W.-Dampf ab, gibt W. bis zur Lsg. des NaCl zu, nimmt mit A. auf, wäscht mit verd. NaOH u. W. usw. Folgende Aryl- $[\gamma$ -chlorallyl]-äther wurden dargestellt: C_9H_9OCl . Mit Phenol. Kp_{20} 120—121° (korr.); D_{15}^4 1,146; n_D^{15} = 1,5447; M_D = 46,47 (ber. 46,20). — $C_{10}H_{11}OCl$. Mit o-, m-, u. p-Kresol. Kp_{20} 132—133, 137—138, 137—138° (korr.); D_{15}^4 1,118, 1,113, 1,1125; n_D^{15} = 1,540, 1,539, 1,5388; M_D = 51,23, 51,38, 51,40 (ber. 50,82). — $C_{12}H_{15}OCl$. Mit p-Isopropylphenol. Kp_{20} 156° (korr.); D_{15}^4 1,0685; n_D^{15} = 1,529; M_D = 60,78 (ber. 60,05). — $C_{13}H_{17}OCl$. Mit Carvacrol u. Thymol. Kp_{20} 156 bis 157 u. 157,5° (korr.); D_{15}^4 1,049 u. 1,052; n_D^{15} = 1,5267 u. 1,5275; M_D = 65,79 u. 65,68 (ber. 64,67). — $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Mit Guajacol. Kp_{20} 153—154° (korr.); D_{15}^4 1,193; n_D^{15} = 1,552; M_D = 53,17 (ber. 52,46). — $C_{13}H_{15}O_2Cl$. Mit Eugenol u. Isoeugenol. Kp_{20} 185 u. 189° (korr.); D_{15}^4 1,1285 u. 1,1355; n_D^{15} = 1,5502 u. 1,579; M_D = 67,36 u. 69,82 (ber. 65,85). — $C_{10}H_9O_2Cl$. Mit Salicylaldehyd. Kp_{20} 179° (korr.); D_{15}^4 1,2326; n_D^{15} = 1,572; M_D = 52,46 (ber. 50,83). — $C_{11}H_{11}O_3Cl$. Mit Salicylsäuremethylester. Kp_{20} 188° (korr.); D_{15}^4 1,202; n_D^{15} = 1,541; M_D = 59,22 (ber. 57,09). — $C_{13}H_{11}OCl$. Mit β -Naphthol. Kp_{20} 195° (korr.); F. 60°; $D_{15}^{23,5}$ 1,182 (überschm.); $n_D^{23,5}$ = 1,634; M_D = 66,1 (ber. 61,54). — $C_{12}H_{12}O_2Cl_2$. Mit Hydrochinon. Kp_{20} 213—214° (korr.); Krystalle, F. 69°. — Auch mit α -Naphthol, Brenzcatechin u. Resorcin scheint die

Rk. n. zu verlaufen, aber die Prodd. zers. sich unter 20 mm. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1565—67. 15/6. 1931.)

LINDENBAUM.

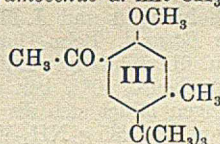
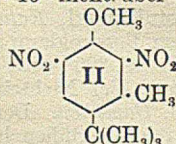
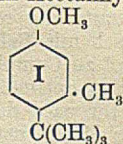
Herbert Henry Hodgson, *Die Nitrosierung der Phenole*. XI. *Die Konstitution des 3-Chlor-4-nitrosophenols*. (X. vgl. C. 1930. II. 3020.) Die 4-Nitrosostruktur des gelbrünen Deriv. der Nitrosierung des m-Chlorphenols konnte durch Red. zum 3-Chlor-4-aminophenol bewiesen werden. Alle Vers., das phenol. Wasserstoffatom anzugreifen, führten zur Bldg. entweder des tautomeren 3-Chlorbenzochinon-4-oxims, oder seiner Umwandlungsprodd. Beide Substanzen liefern dasselbe *Silbersalz*, dieses mit CH_3J 3-Chlorbenzochinon-4-oximmethyläther, welcher auch aus dem Nitrosophenol mit Dimethylsulfat oder Diazomethan entsteht. Beide geben dasselbe *p-Nitrophenylhydrazon*. Salzsäure lagert das Nitrosophenol augenblicklich in das Chinonoxim um. In sd. A. liefert das Nitrosophenol mit Hydroxylamin bei Ggw. von β -Naphthylamin *3-Chlor-1-oxybenzol-4-azo- β -naphthylamin* (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 1218), während das Chinonoxim keinen Azofarbstoff bildet, desgleichen bei Einw. von Hydroxylamin bei Ggw. von β -Naphthol. Für die Nitrosostruktur spricht schließlich noch die Bldg. eines *Pikrats*, während das Chinonoxim nicht mit Pikrinsäure reagiert.

Versuche. *3-Chlorbenzochinon-4-oxim-1-p-nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$, aus Eg. rotgelbe Mikroplatten, kein F. (Zers. bei ca. 200°). — *3-Chlor-1-oxybenzol-4-azo- β -naphthylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Cl}$, rotbraune Nadeln vom F. 210—212°. — *3-Chlor-4-nitrosophenolpikrat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, hexagonale Platten, F. 151° (Zers.). — *3-Chlor-4-nitrosoanisolpikrat*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus 50%_{ig.} A., F. 174,5° (Journ. chem. Soc., London 1931. 1494—99. Juni. Huddersfield, Techn. Coll.) TAUBE.

G. Darzens und André Lévy, *Über die Bromierung des m-Kresols*. Vff. haben gefunden, daß durch vorsichtige Bromierung des *m-Kresols* ohne Katalysator nur *4-Brom-m-kresol* (OH in 1) entsteht, welches schon v. WALTHER u. ZIPPER (Journ. prakt. Chem. [2] 91 [1915]. 376) dargestellt, aber noch nicht konstitutiv gesichert haben. Auch durch Bromierung von Acetyl-m-kresol erhält man das p- u. nicht das m-Bromderiv., wie CLAUS u. HIRSCH (Journ. prakt. Chem. [2] 39 [1889]. 62) behauptet haben. Die Bldg. des p-Deriv. entspricht auch der Regel, daß OH u. CH_3 nach o u. p dirigieren. Ein o-Bromderiv. konnte aber nicht aufgefunden werden. — In Lsg. von 108 g m-Kresol in 540 g Eg. bei ca. 5° Lsg. von 160 g Br in 160 g Eg. langsam fließen lassen, in viel W. gießen, Öl abheben, wss. Lsg. ausäthern, mit Soda waschen usw. Kp.₁₈ 135—137°, Nadeln aus Paë. oder Bzl. + Paë., F. 63°, ziemlich unangenehm, jodoförmlich riechend. *Acetylderiv.*, F. 10,5°, Kp.₁₇ 135—136°. *Benzoylderiv.*, F. 83°. *Methyläther*, F. 9,5°, Kp.₁₄ 112°. — Zur Konst.-Ermittelung wurde der Methyläther in das Organo-Mg-Deriv. übergeführt u. dieses mit CO_2 behandelt. Es wurde die bekannte *2-Methyl-4-methoxybenzoesäure*, aus A. oder Eg., F. 176°, erhalten. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 292—94. 3/8. 1931.)

LINDENBAUM.

G. Darzens und André Lévy, *Konstitution des Butyl-m-kresolmethyläthers und seines Dinitroderivates, des Ambramoschus*. Vff. beweisen, daß diese beiden Verbb. weder die von BARBIER (C. 1928. I. 1397) angenommenen, noch die von KERKHOF (C. 1929. I. 1684) vorgeschlagenen Formeln, sondern die Formeln I u. II besitzen. *Butyl-m-kresolmethyläther* wird in den klass. Werken als Fl. von Kp.₇₆₀ 223° beschrieben, erhalten durch Einw. von i- oder tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ auf m-Kresolmethyläther. Er soll mit HNO_3 in Acetanhydrid bei -15° nicht über 50% *Ambramoschus* u. mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ u.



AlCl_3 nach BARBIER (l. c.) ein Acetoderiv. von F. 91° liefern. — Vff. haben nun gefunden, daß man bei Verwendung von reinem tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ u. wenig AlCl_3 bei tiefer Temp. einen krystallisierenden *tert.-Butyl-m-kresolmethyläther* von F. 23,4° erhält, welcher, bei -15° nitriert, hohe Ausbeute an Ambramoschus u. mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ quantitativ das BARBIERSche Acetoderiv. liefert. Die Stellung des tert.- C_4H_9 entsprechend Formel I wurde durch folgende Synthese sichergestellt: Der im vorst. Ref. beschriebene 4-Brom-m-kresolmethyläther (OCH_3 in 1) wurde in das Organo-Mg-Deriv. übergeführt u. dieses mit tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ umgesetzt. Das erhaltene Prod. zeigte F. 23,4°, lieferte durch Nitrierung Ambramoschus (F. 85°) u. mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ das BARBIERSche Acetoderiv.,

welchem Vff. Formel III zuschreiben. — Formel II harmoniert mit allen Eigg. des Ambramoschus: Geruch, bedingt durch die o-Stellung beider NO_2 zum OCH_3 ; Notwendigkeit der Anwendung von Acetanhydrid bei der Nitrierung, da dasselbe nach o dirigiert; leichter Ersatz des tert.- C_4H_9 während der Nitrierung durch NO_2 . (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 321—24. 10/8. 1931.)
LINDENBAUM.

T. S. Carswell, *Explosionen während der katalytischen Reduktion von Nitroanisol in flüssiger Phase*. Vff. berichtet über eine Explosion, die bei der Red. von 400 g unverdünnten p-Nitroanisols nach der Methode von BROWN, ETZEL u. HENKE (C. 1928. I. 2691) auftrat, während die Red. in Bzl.-Lsg. ohne Schwierigkeiten vorgenommen werden konnte. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2417—18. Juni 1931. St. Louis, Miss., Monsanto Chem. Works.)
LORENZ.

M. Henze und **R. Müller**, *Die Umwandlung der Acetessigsäure durch Phenylglyoxal*. Das Ketol, $\text{CH}_3\text{COCH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, das aus Methylglyoxal u. Acetessigsäure hervorgeht (vgl. C. 1931. I. 924) liefert bei der Oxydation 2 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Gelinde Oxydationsmittel verwandeln das Ketol in das Triketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, das bei der weiteren Oxydation als 1,3-Diketon in der Enolform reagiert u. sich zwischen dem 3- u. 4-C-Atom spaltet. Auch Acetylacetone reagiert in der Enolform $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ u. liefert neben Essigsäure Brenztraubensäure. Phenylketol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus Phenylglyoxal (vgl. C. 1931. II. 844) u. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COONa}$ oxydieren sich mit alkal. KMnO_4 zu $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Im Harn von Kaninchen ließ sich nach Verfütterung des Phenylketols keine Phenylglyoxyl-, Mandel- oder Phenacetursäure nachweisen, auch keine Zunahme der Glucuronsäureausscheidung, jedoch eine Steigerung der Hippursäure. — Phenylketol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Nadelchen aus h. W., F. 59—60°. Mit konz. H_2SO_4 tiefrot, mit FeCl_3 in A. beim Stehen keine Rotfärbung, jedoch beim Erwärmen. — Phenylglyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, hellgelbe Nadelchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 158°. — Phenyltriketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, entsteht aus dem Ketol mit $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in alkoh. wss. Lsg. Das Cu - S a l z, $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$, kristallisiert aus A., F. 206°. Das freie Triketon geht aus der Lsg. des Cu-Salzes in 30%ig. H_2SO_4 in Ä. u. hinterbleibt als Öl. Mit FeCl_3 rotviolett, mit o-Phenylendiamin Bldg. eines Chinoxalins. Rk. stark sauer. — Methyltriketon aus dem Ketol mit $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Das Cu - S a l z sublimiert. F. 190°, Zers. 223°. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 101—07. 5/8. 1931. Innsbruck, Med.-chem. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

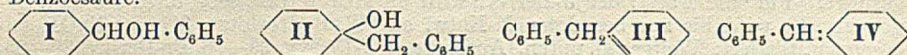
J. Böeseken und **A. Kremer**, *Über Isophenylvinylacetat, das Produkt der Oxydation von Benzalacetone mit Persäuren*. Im Gegensatz zu α , β -ungesätt. Säuren reagiert Benzalacetone mit einer 10%ig. Lsg. von Peressigsäure in Eg. sehr heftig. Enthält das Reagens von der Darst. her etwas Schwefelsäure, so erhält man kein definiertes Prod., sondern ein Gemisch, das Phenylacetaldehyd enthält. Bei Abwesenheit von H_2SO_4 entsteht mit Peressigsäure u. ebenso mit Perbenzoesäure Styrylacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp. 68°, Kp. 15 128 bis 129°, $d^{20} = 1,073$, $n_D^{20} = 1,5553$, das jedoch verschieden ist von dem von SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 589) erhaltenen Prod., das bei 0 mm unter 68° sd., aber $n_D^{20} = 1,5508$ zeigt u. zu langen Nadeln vom F. ca. 20° erstarrt. Da die neue Verb. wie die von SEMMLER bei der Hydrolyse Phenylacetaldehyd liefert, liegt die cis-trans-isomere Form der SEMMLERschen Substanz vor. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 827—32. 15/7. 1931. Delft, École Technique Supérieure.)
BERGMANN.

P. Schorygin und **J. Makarow-Semljanski**, *Katalytische Darstellung von Campher aus Borneol*. Beim Durchleiten von Borneoldampf im Gemisch mit Bzl. u. W.-Dampf u. überschüssiger Luft über V_2O_5 bei 300° wird das Borneol zu Campher oxydiert. Ausbeute 40% ber. auf Borneol. Bei Nichteinhaltung der optimalen Rk.-Bedingungen bildet sich als Nebenprod. Camphen. Der Katalysator wird durch Erhitzen von aus 235 g NH_4 -Vanadat durch Ausglühen hergestellter Metavanadinsäure mit 335 g geschmolzener NaOH u. 80 g NaNO_3 , Auslaugen mit W., Verd. zu 6 Liter u. Zusatz von 680 ccm HCl (1,19), Auswaschen des Vanadinsäure-Nd. u. Behandeln mit rauchender HNO_3 auf dem W.-Bade hergestellt. Der Katalysator wird in W. suspendiert u. mit Bimsstein verrieben. Leitet man Borneoldampf (im Gemisch mit Bzl.-Dampf) über feinverteiltes Cu (oder Bronze) bei 235°, so bildet sich unter Abspaltung von H_2 Campher mit 86—80% Ausbeute. Die Trennung des Borneols vom Campher erfolgt über das Tribornylborat (vgl. C. 1931. I. 3005). (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ. Chimischeskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 1. (4) 69—75. 1931. Moskau, Mendelejew-Inst.)
SCHÖNFELD.

J. W. Winogradowa, *Isomerisation des Linalools zu Campher bei der Einwirkung von Aluminium*. (Vorläufige Mitteilung.) Beim Erhitzen von *Linalool* (I) mit durch HgCl_2 u. J aktiviertem Al-Pulver erhielt die Vf. neben 8,5% W., 30% *Dipenten*, Spuren von *Myrcen* oder *Linaloolen*, ca. 2% *Campher*, 0,8% *Borneol*, 22% *Dimyrcen* u. 15% Harz. Die erhaltenen Derivv. waren entweder inakt., oder sie hatten einen der Drehung von I entgegengesetzten Drehungssinn. Zwischenprodd. konnten (auch bei einem Vers. mit AlCl_3) nicht gefaßt werden. *Geraniol* lieferte unter obigen Bedingungen *Dipenten* u. *Camphoren*, aber weder *Campher*, noch *Borneol*. Der Übergang von I zu *Borneol* u. *Campher* ist schwer zu erklären.

Versuche. 100 g linksdrehendes *Linalool* ($\alpha_D = -12,3^\circ$) mit 10 g Al-Pulver u. einem Körnchen HgCl_2 , 35 Stdn. auf 160–200° erhitzt, gaben 2 g *Campher* ($\alpha_D = +46,48^\circ$), F. 174–175°, *Semicarbazon* F. 236–238°. — 750 g rechtsdrehendes I (aus reinem Linalylacetat, campher- u. borneolfrei, $\alpha_D = +10,10^\circ$) mit 100 g Al-Pulver in Ggw. von HgCl_2 u. J 40 Stdn. von 160 auf 205° erwärmt, gaben neben 64 g W.: Spuren *Myrcen* oder *Linaloolen*, *Dipenten* (*Tetrabromid*, F. 122–124°), *Campher* ($[\alpha] = -44,77^\circ$ in A. bei $c = 10,72\%$; F. 175–176°; *Oxim* F. 117–118°), *Borneol* (Isoborneolhaltig, $[\alpha] = -6^\circ$ in A. bei $c = 6,72\%$; F. 205–207° aus PAe.; *Phenylurethan* F. 137–138°). *Dimyrcen* (= *Camphoren*; *Tetrahydrochlorid* F. 132–133° aus Essigester). — Aus dem durch Erhitzen von 50 g *Geraniol* ($n_D^{20} = 1,4750$) mit 5 g Al-Pulver in Ggw. von HgCl_2 u. J innerhalb von 8 Stdn. auf 180–210° erhaltenen Prod. konnten neben 3,1 g W. nur *Dipenten* u. *Dimyrcen* isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1991–97. 16/9. 1931. Moskau, Chem.-pharm. wiss. Forsch.-Inst.) **BERSIN.**

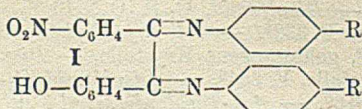
D. Kurssanow, *Über die Kohlenwasserstoffe Benzylidencyclohexan und 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1)*. Für die Konst. des durch W.-Abspaltung sowohl aus I, als auch aus II entstehenden KW-stoffs $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ ist von v. AUWERS u. TREPPMANN (C. 1915. II. 464) die Formel eines 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1) (III) u. nicht IV wahrscheinlich gemacht worden. Der vom Vf. durch Kondensation von Benzylalkohol mit Cyclohexen in Ggw. von P_2O_5 dargestellte KW-stoff (vgl. KURSSANOW, C. 1931. I. 3112) war ident. mit III. Das isomere *Benzylidencyclohexan* (IV) wurde nach der Xanthogenatmethode von TSCHUGAJEW — die die Darst. von KW-stoffen mit semicycl. Doppelbindung gestattet — erhalten, u. erwies sich in seinen physikal. Eigg. als verschieden von III. Für seine Konst. spricht auch der oxydative Abbau zu Cyclohexanon u. Benzoesäure.



Versuche. 1-Benzyl- Δ^1 -cyclohexen-(1), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (III). Darst. vgl. l. c. — *Phenylcyclohexylcarbinol* (I) wurde aus Bromcyclohexan u. Benzaldehyd nach GRIGNARD dargestellt. Ausbeute 34,1%. Daneben entsteht Benzylalkohol (20 g aus 110 g Aldehyd) u. Cyclohexen. *Cyclohexylbenzylxanthogensaures Kalium*. 65 g I in 65 g absol. Toluol wurden mit 13,4 g K bis zur Lsg. 20 Stdn. gekocht, nach dem Abkühlen mit 40 g CS_2 versetzt u. das ausgefallene gelbe Prod. abgetrennt. Ll. in W. (Lsg. unbeständig), zl. in Toluol. Bildet ein charakterist. fleischfarbenes Pb-Salz, unl. in W., beständig. *Cyclohexylbenzylxanthogensäuremethylester*. Aus dem vorigen u. CH_3J . Ausbeute 70,1%. Gelbes Pulver, F. 54–55° aus A. *Benzylidencyclohexan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (IV). Durch Erhitzen von 50 g des vorigen bei 20 mm u. 160–175°. Ausbeute 19,5% neben S-haltigen Prodd. Kp_{10} 117–118,5°, D_4^{20} 0,9579, $n_D^{20} = 1,5437$, Mol.-Refr. 56,70 (ber. 56,46). Bei der Behandlung mit 1%ig. alkal. KMnO_4 -Lsg. entsteht Cyclohexanon (*Semicarbazon*, F. 166,7–167,2°) u. Benzoesäure, hingegen keine Adipinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2297–2301. 16/9. 1931. Moskau, Staatl. Technol. Inst.) **BERSIN.**

Everett S. Wallis, *Derivate von optisch-aktiven Triarylcarbinolen und ihre halochromen Salze*. Ausführlichere Mitt. zu C. 1931. I. 3682. Nachzutragen ist, daß auch die halochrome ZnCl₂-Verb. beim Eintragen in Eiswasser die opt.-akt. Form zurückbildet. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2253–60. Juni 1931. Princeton, New Jersey, Univ. Frick Chem. Lab.) **LORENZ.**

G. Gallas, V. Martin Vivaldi und P. Moreno, *Über die Oxydation der Nitrobenzylamine*. Vff. beabsichtigen, durch Oxydation von Nitrobenzylaminen mit H_2O_2 zu Nitrobenzylidenaminen u. weiter zu Nitrobenzaldehyden zu gelangen, doch zeigen die Ergebnisse, daß die Rk. komplizierter verläuft. Aus p-Nitrobenzylanilin wurde eine aus A. in orangefarbenen Nadeln kristalli-



sierende Substanz vom F. 225° erhalten, die wahrscheinlich *p,p'*-Oxynitrodibenzylidenanilin (I, R = H) darstellt. Beim Kochen mit HCl entsteht daraus eine in gelben Nadeln krystallisierende Verb. vom F. 172°, die Vff. als *p,p'*-Oxynitrobenzil ansprechen, da sie mit *o*-Phenylendiamin u. mit Phenylhydrazin daraus krystallisierte Derivv. erhielten (F. 250 bzw. 198°). — Aus *p*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin wurde *p,p'*-Oxynitrodibenzylidentoluidin (I, R = CH₃), F. 232°, u. daraus beim Kochen mit HCl *p,p'*-Oxynitrobenzil, C₁₄H₉O₅N, erhalten. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 458—63. Juli/Aug. 1931. Granada, Univ., Lab. f. organ. Chem.) WILLSTAEDT.

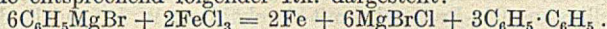
G. Gallas und G. Bermúdez, Kondensation des β -Naphthylamins mit Oxalsäurederivaten. Beim Erhitzen von β -Naphthylamin, Diäthylloxalat u. Na-Äthylat auf 150 bis 200° erhält man eine Verb., die nach dem Umkrystallisieren aus Eg. oberhalb 250° unter Zers. schm. Durch Einw. von h. verd. HCl erhält man daraus neben etwas β -Naphthylaminchlorhydrat Naphthylloxaminsäureester (F. 121°) u. Naphthylloxaminsäure (aus Eg. Nadeln, F. 280°). — Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf β -Naphthylamin in CS₂-Lsg. erhielten Vff. eine Verb., die in ihren Rkk. dem Chlorid der Oxaminsäure entspricht, aber einen weit höheren F. zeigt, als hierfür in der Literatur angegeben. — Aus Acetyl- β -naphthylamin u. Oxalylchlorid (+ AlCl₃) isolierten Vff. bei der Aufarbeitung drei Substanzen, eine gelbe vom F. 180—181°, eine hellgelbe vom F. 232° u. eine farblose vom F. 196°. Die letztere sprechen Vff. als 2-Aminoacenaphthenchinon, C₁₂H₇O₂N, an. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Base mit *o*-Phenylendiamin entsteht ein aus Bzl. gut krystallisierender gelber Körper vom F. 250°. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 464—69. Juli/Aug. 1931. Granada, Univ., Lab. f. organ. Chem.) WILLSTAEDT.

Ch. Courtot und Chang Chao Lin, Beitrag zur Kenntnis der Diphenylreihe. Derivv. des Diphenyls, welche zugleich Halogene u. SO₂H-Gruppen enthalten, sind noch nicht bekannt. Vff. haben diese Lücke ausgefüllt. Als Ausgangsmaterialien dienten: 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure, welche durch Red. von *o*-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zn-Staub in alkal. Lsg. u. Umlagerung der Hydrazoverb. dargestellt wurde. 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfonsäure u. -3-sulfonsäure, welche gleichzeitig durch Sulfonierung des Benzidins erhalten werden. — Zum Ersatz der NH₂ durch Cl bzw. Br werden die Säuren in Soda gel., durch HCl bzw. HBr wieder gefällt, bei 0° tetrazotiert u. in Lsg. von CuCl bzw. CuBr in HCl bzw. HBr eingeleitet. Für die Darst. der J-Derivv. wird in HCl tetrazotiert u. in KJ-Lsg. gegossen. Es wird bis zur beendeten N-Entw. auf W.-Bad erhitzt, 30%ig. NaOH zugesetzt u. filtriert. Weiter vgl. unten. Ausbeute an J-Derivv. 95—98, Br-Derivv. 80—85, Cl-Derivv. 65—70%. — Darst. der Sulfochloride aus den Na-Salzen mit überschüssigem PCl₅ bei 140° (4 Stdn.), dann auf Eis. Daraus die Sulfamide mit NH₄OH im Rohr (140—150°, 4 Stdn.).

4,4'-Dichlordiphenyl-2,2'-disulfonsäure. Lsg. des Na-Salzes verdampfen, Salzgemisch mit sd. A. ausziehen, Extrakt verdampfen, Harz mit A. verflüssigen, unter starker Kühlung rühren, bis das Prod. krystallin wird. Das Na-Salz, C₁₂H₆O₆Cl₂S₂Na₂ + 2C₂H₆O, bildet aus A. derbe, rechteckige Tafeln. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂S₂, aus Bzl. gelbliche Krystalle, F. 148°. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂Cl₂S₂, aus W. mikrokrystallin, cremefarben, F. 308°. — 4,4'-Dibromdiphenyl-2,2'-disulfonsäure. Na-Salz, C₁₂H₆O₆Br₂S₂Na₂ + C₂H₆O, aus A. schwach gelbliche Krystalle. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂Br₂S₂, aus Bzl. cremefarbene Körnchen, F. 190°. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂Br₂S₂, aus W. cremefarbene Krystalle, F. 296°. — 4,4'-Dijoddiphenyl-2,2'-disulfonsäure. Na-Salz ist meist unl., zl. in W., wl. in A. Fiel beim Einengen der Lsgg. immer harzig aus u. ist schwer vom NaJ zu trennen. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂J₂S₂, aus k. Aceton durch Verdunsten im Vakuum grauer Nd., F. 232°, sehr zersetzlich. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂J₂S₂, aus W. + HCl Kryställchen, F. > 400°, unl. außer in W. — 4,4'-Dichlordiphenyl-3,3'-disulfonsäure. Na-Salz, C₁₂H₆O₆Cl₂S₂Na₂, aus W. sternförmige, silberglänzende Krystalle. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂S₂, aus Bzl. derbe Tafeln, F. 172°. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂Cl₂S₂, aus der Lsg. des Na-Deriv. mit HCl pulveriger Nd., F. 286—287°. — 4,4'-Dibromdiphenyl-3,3'-disulfonsäure. Na-Salz, C₁₂H₆O₆Br₂S₂Na₂, aus W. goldorangene Krystalle. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂Br₂S₂, aus Bzl. schwach gelbliche Krystalle, F. 210°. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂Br₂S₂, aus der NaOH-Lsg. mit HCl cremefarbenes Pulver, F. 332°. — 4,4'-Dijoddiphenyl-3,3'-disulfonsäure. Na-Salz, C₁₂H₆O₆J₂S₂Na₂, aus W. goldorangene Krystalle. — Disulfochlorid, C₁₂H₆O₄Cl₂J₂S₂, aus Bzl. (darin wl.) Krystalle, F. 254°. — Disulfamid, C₁₂H₁₀O₄N₂J₂S₂, schlecht ausgebildete Krystalle, F. 316°. — 4,4'-Dichlordiphenyl-3-sulfo-

säure. *Na-Salz*, $C_{12}H_7O_3Cl_2SNa$, aus W. Nadeln. — *Sulfochlorid*, $C_{12}H_7O_2Cl_2S$, aus Bzl. schwach gelbliche Krystalle, F. 104°. — *Sulfamid*, $C_{12}H_9O_2NCl_2S$, aus der NaOH-Lsg. mit HCl braunes Pulver, F. 189°, fast unl. *Na-Deriv.*, Blättchen. — *4,4'-Dibromdiphenyl-3-sulfonsäure*. *Na-Salz*, $C_{12}H_7O_3Br_2SNa$, aus W. orangene Krystalle. — *Sulfochlorid*, $C_{12}H_7O_2ClBr_2S$, aus Bzl. derbe Schuppen, F. 131°. — *Sulfamid*, $C_{12}H_9O_2NBr_2S$, derbe Tafeln, F. 200°, zll. in W.-A. (1.1), ll. in A. — *4,4'-Dijoddiphenyl-3-sulfonsäure*. *Na-Salz*, $C_{12}H_7O_3J_2SNa$, aus viel W., feucht goldglänzend, nach Trocknen etwas schwarz. — *Sulfochlorid*, $C_{12}H_7O_2ClJ_2S$, gelbes, schwach grünliches Pulver, F. 157°, wl. in Nitrobenzol. — *Sulfamid*, $C_{12}H_9O_2NJ_2S$, braunes Pulver, F. 192°, meist unl. — Hervorzuheben ist noch, daß die SANDMEYERSCHE Rk. bei den Benzidinsulfonsäuren viel leichter verläuft als bei den NH_2 -Derivv. des Fluorens (C. 1930. II. 3284) u. bei diesen wieder leichter als bei den NH_2 -Derivv. des Diphenylsulfids (C. 1928. II. 649).

Vff. haben sodann die Sulfonierung des 4,4'-Dibromdiphenyls systemat. untersucht. *Diphenyl* wurde entsprechend folgender Rk. dargestellt:



In äth. C_6H_5MgBr -Lsg. äth. Lsg. von $FeCl_3$ tropfen (heftige Rk., Bldg. von äußerst akt. Fe), Rk. auf W.-Bad beenden, auf Eis gießen, mit verd. H_2SO_4 ansäuern, äth. Lsg. mit $NaHCO_3$ waschen usw. Ausbeute 75%. — *4,4'-Dibromdiphenyl (I)*. Suspension von 12 g Diphenyl in 50 ccm W. unter Kühlen u. Rühren mit 50 g Br versetzen, nach Stehen über Nacht wss. Lsg. abgießen, Prod. mit W., dann NaOH waschen. Nadeln aus Eg., F. 164°. Ausbeute 95%. — Sulfonierungen: 1. In Lsg. von 20 g I in 50 ccm Chlf. bei 40° 20 g $Cl \cdot SO_3H$ eingerührt, nach 3-std. Rühren hydrolysiert. Ungel. Teil (6 g) war *Dibromdiphenylensulfon* (dieses vgl. unten). Wss. u. Chlf.-Schicht mit Soda neutralisiert. Aus der wss. Lsg. 8 g *Na-Sulfonat*, $C_{12}H_7O_3Br_2SNa$, Kryställchen. *Ca-Sulfonat*, $(C_{12}H_7O_3Br_2S)_2Ca$, Nadeln aus W. Aus der Chlf.-Lsg. 5 g I. Mit 40 g $Cl \cdot SO_3H$: 8 g Sulfon, 11 g *Na-Sulfonat*, 2,5 g I. — 2. 20 g I (Pulver) bei 60° in 40 g $Cl \cdot SO_3H$ eingetragen, bis zur beendeten HCl-Entw. erwärmt, auf Eis gegossen. Nd. lieferte aus Eg. zunächst 10 g *Dibromdiphenylensulfon*, $C_{12}H_7O_3Br_2S$, Nadeln, F. 315°, meist wl. oder unl., auch unl. in Laugen. Aus der Eg.-Mutterlauge 4 g *4,4'-Dibromdiphenyl-3,3'-disulfochlorid*, $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2S_2$, Blättchen, nach mehrfacher Umkrystallisieren F. 210° (vgl. oben). Aus der wss. Lsg. mit Kalk u. Soda 13 g *Na-Disulfonat*, $C_{12}H_6O_6Br_2S_2Na_2$. — 3. 6 g I mit 60 g Monohydrat bei ca. 80° 4 Stdn. gerührt, dann hydrolysiert. Erhalten 3 g I u. 2 g *Na-Disulfonat*. — 4. 20 g I u. 200 g 16%ig. Oleum wie vorst. In W. unl. Teil lieferte aus Eg. 5 g *Dibromdiphenylensulfon* u. 7,5 g eines weißen Pulvers, Erweichen gegen 450°, kein scharfer F., neutral, nach den Analysen wahrscheinlich ein *Disulfon*. Aus der wss. Lsg. 15 g *Na-Disulfonat*. — 5. 30 g I u. 200 g 30%ig. Oleum wie vorst. Aus der wss. Lsg. 36 g *Na-Disulfonat*. Der Rückstand war kein Sulfon, sondern löste sich in h. W. zu einer gelatinösen Fl., welche nach Alkalisieren einen weißen Nd. abschied. Krystalle aus W., F. > 400°, nach den Analysen ein *Na-Dibromdiphenylensulfondisulfonat*, $C_{12}H_4O_8Br_2S_3Na_2$. Ausbeute 13,5%.

Konst.-Beweise: Die bei der 1. Sulfonierung erhaltene Sulfonsäure ist ident. mit obiger *4,4'-Dibromdiphenyl-3-sulfonsäure*, wie die Darst. des Sulfochlorids u. Sulfamids u. deren Misch-FF. ergaben. — Auf dieselbe Weise wurde festgestellt, daß die bei den verschiedenen Sulfonierungen erhaltene Disulfonsäure ident. mit obiger *4,4'-Dibromdiphenyl-3,3'-disulfonsäure* ist. — Das *Dibromdiphenylensulfon* wurde in das bekannte u. konstitutionell gesicherte Diphenylensulfon übergeführt. Folglich befindet sich das SO_2 in o,o' zur Diphenylbindung, u. es liegt *2,7-Dibromdiphenylensulfon* vor. — *Diaminodiphenylensulfon* (*Benzidinsulfon*), $C_{12}H_{10}O_2N_2S$. Dibromsulfon mit 22%ig. NH_4OH im Rohr 10 Stdn. auf 250° erhitzen, gebildete Krystalle mit konz. NH_4OH Cu-frei waschen, in h. 10%ig. HCl lösen, mit 50%ig. NaOH fällen. Aus A. (Kohle) gelbe Nadelchen, F. 327—328°. *Diacetylderiv.*, aus Eg. grünlichgelbe Kryställchen, F. 406—407° (korr.). Mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. K_2CO_3 in Toluol (W.-Bad) das *Dibenzoylderiv.*, $C_{26}H_{18}O_4N_2S$, gelbliche Kryställchen aus Nitrobenzol, F. 413—414° (korr.). Über Benzidinsulfon u. Derivv. vgl. COURTOT u. EVAIN (C. 1931. II. 557); die hier angegebenen FF. sind nicht korr. — *Diphenylensulfon*, $C_{12}H_8O_2S$. Benzidinsulfon in H_2SO_4 (3 Voll. konz. u. 1 Vol. W.) bei 0° diazotieren, bis ein Tropfen in W. klar 1. ist, in 98%ig. A. gießen, 1/2 Stde. erhitzen, Filtrat mit W. fällen. Aus Bzl. Nadelchen, F. 232—232,5°. — In der *2,7-Dibromdiphenylensulfondisulfonsäure* befinden sich die SO_3H -Gruppen sehr wahrscheinlich in 3 u. 6. Die Konst. des nicht

ganz rein erhaltenen *Disulfons* ist noch zweifelhaft. — 4,4'-Dinitrodiphenyl ist nicht sulfonierbar. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1047—65. Juli 1931.) LINDENBAUM.

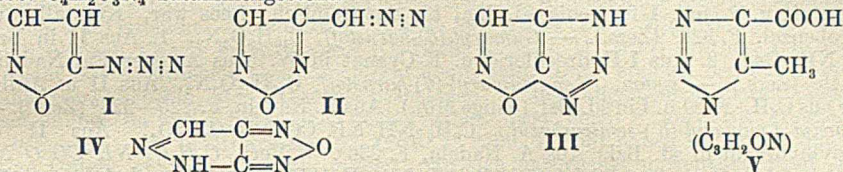
Henry Gilman, R. E. Brown, G. F. Wright und A. P. Hewlett, *Die Darstellung von Furylacrylsäure*. Die Synthese der Furylacrylsäure, die im Orient zur Konservierung von Nahrungsmitteln („Shoyu“) ein begehrtes Handelsprod. ist, aus Furfurol u. Essigsäureanhydrid nach PERKIN wurde untersucht. Unter Änderung der von verschiedenen Autoren gegebenen Vorschriften gelang es, aus techn. Furfurol bei Verwendung von mehrfach geschmolzenem, dadurch katalyt. wirksamerem Natriumacetat u. Hydrolysieren des Rk.-Prod. mit W. ohne HCl-Zusatz in 73—84%ig. Ausbeute eine ziemlich reine Säure zu erhalten; aus W.-A. Krystalle, F. 141°. (Iowa State College Journ. Science 4. 355—58. April 1930. Iowa State Coll., Chem. Lab.) SCHWALB.

B. Oddo und F. Ingrassia, *Untersuchungen in der Imidazolreihe*. IV. Mitt. *Über die Acetylierung des Imidazols*. (III. vgl. C. 1929. I. 72.) Es ist Vff. gelungen, Imidazolyl-MgX mit Acetylchlorid in Rk. zu bringen. Im geschlossenen Rohr wird 1 Mol. Imidazolyl-MgX mit 2 Moll. Acetylchlorid 2 Std. auf 55—60° erhitzt. Das teils hellgraue, teils hellbraune Rk.-Prod. wird mit eisgekühltem W. behandelt, die erhaltene Fl. mit NaHCO₃ alk. gemacht u. mit Chlf. extrahiert. Das orangegelbe Prod., das bei der Dest. fast ganz um 180° als bewegliche Fl. übergeht, erstarrt zu einer krystallin. M. Aus Bzl. F. 80°. Das Rk.-Prod. erweist sich als *Methylimidazolyl-(2)-keton*, C₅H₆ON₂. Bleibt beim Kochen mit 2-n. NaOH unverändert. *Pikrat*, C₁₁H₉O₈N₅, rötlichbernstein-gelb, F. 204°. (Gazz. chim. Ital. 61. 446—49. Juni 1931. Pavia, Univ.) FIEDLER.

Q. Mingoa, *Untersuchungen über das freie Pyrazol und seine Magnesiumverbindung*. Pyrazol reagiert analog dem Imidazol mit C₂H₅MgBr; unter Äthanentw. bildet sich eine graue, ölige Pyrazolyl-Mg-Verb., die bei Zusatz von W. in das bas. Mg-Salz u. Pyrazol zerfällt. Ebenso wie auf Imidazol wirkt auf Pyrazol Acetylchlorid unter den üblichen Bedingungen nicht ein; erst im geschlossenen Rohr wird nach mehrstd. Erhitzen *N-Acetylpyrazol* erhalten. Die Acetylgruppe wandert also nicht wie beim Imidazol (vgl. vorst. Ref.) an das C-Atom. Acetylpyrazol zers. sich bei Einw. von Alkalien, während Acetylimidazol unverändert bleibt. — *N-Acetylpyrazol*, C₅H₆ON₂, aus Pyrazolyl-MgX u. Acetylchlorid durch 4-std. Erhitzen auf 60° im geschlossenen Rohr. Bei Dest. des Rk.-Prod. bei 52 mm Druck werden zwei Fraktionen erhalten: 138—140 u. 160—162°, welch letztere unverändertes Pyrazol ist. *Pikrat des N-Acetylpyrazols*, C₁₁H₉O₈N₅, gelbe Prismen, F. 170—171°. *N-Benzoylpyrazol*, C₁₀H₈ON₂, aus Pyrazolyl-MgX u. Benzoylchlorid durch 10-std. Erhitzen auf dem W.-Bade in äth. Lsg. Unangenehm riechendes Öl, Kp.₆₀ 220—225°. Zers. beim Kochen mit verd. Alkalien. *N,N'-Dipyrazolylketon*, aus Pyrazolyl-MgX u. Phosgen; dunkelgelbes Öl. *Pikrat*, C₁₃H₉O₈N₇, F. 166°. *N-Pyrazolcarbonsäureäthylester*, C₆H₈O₂N₂, aus Pyrazolyl-MgX u. Chlorameisensäureäthylester in äth. Lsg. durch 10-std. Erhitzen auf dem W.-Bade. Gelbes, unangenehm riechendes Öl, Kp.₄₂ 120—123°. *N-Pyrazolcarbonsäure*, durch mehrstd. energ. Schütteln des Esters im Scheidetrichter mit 2,5%ig. KOH u. folgendes Ansäuern mit verd. H₂SO₄. Aus Ä. F. 102—103° (Zers.). (Gazz. chim. Ital. 61. 449—58. Juni 1931. Pavia, Univ.) FIEDLER.

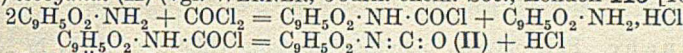
A. Quilico und M. Freri, *Über die Struktur der Reaktionsprodukte von salpetriger Säure auf Acetylen*. V. Mitt. *über Acetylen*. (IV. vgl. C. 1931. II. 1287.) Neuere Unters. haben ergeben, daß die in der III. Mitt. (vgl. C. 1931. I. 756) den Derivv. der Verb. C₄H₂O₃N₄ bzw. der daraus erhaltenen Verb. C₃H₅ON₃·HCl vorläufig beigelegten Formeln mit dem Furazanring nicht den Tatsachen entsprechen u. zum mindesten verfrüht sind. Vff. untersuchen weiter die Verb. C₃H₅ON₃·HCl (aus C₄H₂O₃N₄ durch Red. mit SnCl₂). Die Leichtigkeit ihrer Kondensation mit Aldehyden wies auf eine NH₂-Gruppe hin. Bei der Einw. von NaNO₂ werden jetzt andere Resultate erhalten; es entsteht eine Verb. C₃H₂ON₄, anscheinend nach der Gleichung: C₃H₅ON₃·HCl + NaNO₂ → C₃H₂ON₄ + NaCl + 2 H₂O. Dieselbe Verb. kann auch erhalten werden aus C₄H₂O₃N₄ mit konz. H₂SO₄ durch Erhitzen auf 100—120°, oder aus C₄H₂O₃N₄ mit konz. HCl, Ätzalkalien u. ähnlichen verseifenden Mitteln. Die Verb. ist ein farbloses Öl, das beim plötzlichen Erhitzen heftig explodiert, bei vorsichtigem Destillieren aber bei 147° ohne Zers. übergeht. Energ. Red. führt zur Verb. C₃H₄ON₃, als *Benzoyl-deriv.* isoliert. Für Verb. C₃H₂ON₄ diskutiert Vf. die Formeln I, II, III u. IV, von denen I oder eins der Isomeren β u. γ am wahrscheinlichsten ist. Die Verb. kondensiert sich sehr leicht mit Acetessigester nach DIMROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1931). Die neue Verb. C₇H₆O₃N₄, eine *Triazolcarbonsäure* (V), gibt beim Erhitzen über ihren F. CO₂ ab. Bei der Oxydation mit KMnO₄ in alkal. Lsg. entsteht 5-Methyl-1,2,3-tri-

azolcarbonsäure-(4). Danach kann man der explosiven Verb. die Formel $(C_3H_2ON) \cdot N : N : N$ zuschreiben, wobei noch die Natur des Restes (C_3H_2ON) festzustellen bleibt. Für die Verb. $C_3H_5ON_3 \cdot HCl$ käme die Struktur $(C_3H_2ON) \cdot NH \cdot NH_2$ in Betracht. Die Leichtigkeit der Kondensation mit Benzaldehyd ist durch diese Formel erklärt, da das Prod. alle Eigg. eines Hydrazons zeigt. Das Red.-Prod. des explosiven Öles könnte das Amin $(C_3H_2ON) \cdot NH_2$ sein. Bei dem Rest C_3H_2ON handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen in α , β oder γ substituierten Isoxazolrest, der sich bei allen Rk.-Prodd. zwischen Acetylen u. HNO_2 findet, deren Struktur Vff. bisher festgestellt haben (vgl. C. 1930. I. 2415. 3424. II. 1287). In einer Tabelle sind alle Derivv. der Verb. $C_4H_2O_3N_4$ zusammengestellt.

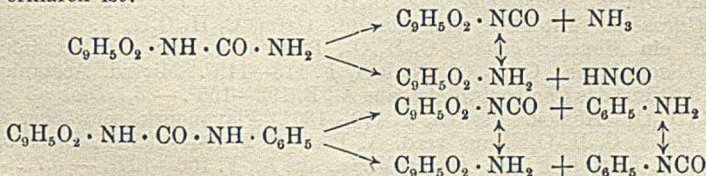


Versuche. *Diazoimid* $C_3H_2ON_4 = (C_3H_2ON) \cdot N_3$, aus Verb. $C_4H_2O_3N_4$ nach obigen Verff. Explosiv; bei vorsichtigem Erhitzen Kp.₇₅₂ 146,5°. — Verb. $C_3H_4ON_2$, durch Red. der vorigen Verb. mit $SnCl_2$. *Benzoylderiv.*, $C_{10}H_8O_2N_2$, Nadeln, F. 149°. — *1-(C₃H₂ON)-5-methyl-1,2,3-triazolcarbonsäure-(4)*, $C_7H_6O_3N_4$ (V), aus dem Diazoimid $(C_3H_2ON) \cdot N_3$ mit Acetessigester. Enthält 1 Krystallwasser. Wasserfrei F. gegen 155° unter CO_2 -Entw. Bei der pyrogenen Zers. wird *1-(C₃H₂ON)-5-methyl-1,2,3-triazol*, $C_6H_6ON_4$, gebildet. F. 110°. — *5-Methyl-1,2,3-triazolcarbonsäure-(4)*, $C_4H_5O_2N_3$, durch Oxydation der Säure V mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Enthält ein Mol. W. Wasserfrei F. 234—235° (vgl. WOLFF, LIEBIGS Ann. 325 [1902], 129). Die Säure wird auch durch Einw. von Alkali auf V erhalten. Für die Verb. $C_4H_2O_3N_4$ stellt Vff. die Formel $(C_3H_2ON) \cdot N(NO) \cdot N : CO$ auf, die das Verh. der Verb. erklärt. Sie gibt mit Piperidin die Verb. $C_9H_{12}O_2N_4$, F. 185°. Mit Anilin reagiert sie unter Bldg. von *Carbanilid*, F. 235—238°. Auch mit *Phenylhydrazin* findet Rk. statt. (Gazz. chim. Ital. 61. 484—500. Juni 1931. Mailand, Techn. Hochsch.) FIEDLER.

Biman Bihari Dey und Tiruvankata Rajendra Seshadri, *Cumaryl-(6)-isocyanat und seine Reaktionen*. 6-Aminocumarin (I) liefert mit überschüssigem $COCl_2$ *Cumaryl-(6)-isocyanat* (II) (vgl. WERNER, Journ. chem. Soc., London 113 [1918], 694):



Ist dagegen I im Überschuß, so bildet sich glatt *symm. Dicumaryl-(6)-harnstoff* (III) (diesen vgl. SONN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914], 2440). II gleicht in den bekannten Rkk. dem $C_6H_5 \cdot NCO$, ist aber beständiger u. weniger reaktionsfähig als dieses. — *Cumaryl-(6)-harnstoff* u. *symm. Phenylcumaryl-(6)-harnstoff* zers. sich beim Schmelzen, indem ersterer reinen III, letzterer III u. *symm. Diphenylharnstoff* liefert, was wie folgt zu erklären ist:



Die Spaltstücke verbinden sich zu den *symm. Harnstoffen*; NH_3 u. $HNCO$ entweichen. — *Cumaryl-(6)-carbaminsäureäthylester* (IV) ist sehr beständig. Er wird durch sd. W. u. selbst sd. konz. HCl nicht angegriffen u. erst durch W. bei 180—200° oder konz. HCl bei 120° verseift unter Bldg. von I. Mit Anilin reagiert IV bis 150° nicht. Bei 200° u. mit 1 Mol. Anilin bildet sich ein Gemisch von III u. *Diphenylharnstoff*, dagegen mit 4 Moll. Anilin bei 180—190° ein Gemisch von *Diphenylharnstoff* u. I. Offenbar entsteht zuerst *symm. Phenylcumaryl-(6)-harnstoff*, welcher sich nach obigem Schema zers. Sodann verdrängt das überschüssige Anilin I aus seiner Verb.

Versuche. *Cumaryl-(6)-isocyanat*, $C_{10}H_8O_2N_2$ (II). Suspension von I in Bzl. in eisgekühlte 20%ig. $COCl_2$ -Toluollsg. eingetragen, nach Stehen über Nacht filtriert u. eingengt. Nadeln, F. 163°, an trockener Luft haltbar, an feuchter langsame Bldg.

von III, rascher durch w. W. unter CO_2 -Entw. — *Cumaryl-(6)-carbamidsäureäthylester* oder *Cumaryl-(6)-urethan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (IV). 1. I mit absol. A. gekocht, Filtrat (von etwas III) eingengt. 2. I mit n. Sodalsg. auf 60° erwärmt, langsam $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zugegeben. Aus verd. A. Platten, F. 156° . Liefert, 1 Stde. für sich auf 200 — 250° oder mit 1 Mol. I auf 200 — 220° erhitzt, III. — Analog dargestellt: *Cumaryl-(6)-carbamidsäuremethylester*, F. 200 — 201° . *Propylester*, F. 129 — 130° . *Isobutylester*, F. 155 — 156° . — *Phenylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Aus II u. Phenol in sd. Bzl. Platten aus A., F. 186 — 187° . — *symm. Dicumaryl-(6)-harnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ (III). 1. Je 1 Mol. I u. II in Bzl. einige Min. gekocht, Nd. mit verd. HCl u. A. gewaschen. 2. Aus 1 Mol. COCl_2 u. 4 Moll. I in Bzl. (1 Stde. Raumtemp., $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht), Nd. mit sd. W. gewaschen. 3. Aus 1 Mol. Harnstoff u. 2 Moll. I in wenig sd. Eg., bis das Gemisch viscos war. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 326° (Zers.). — *Cumaryl-(6)-harnstoff*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. 1. Aus II in Bzl. mit NH_3 -Gas. 2. Aus I-Hydrochlorid u. K-Cyanat in W. Aus A. oder Eg. Nadeln, F. 245° (Zers.). — *symm. Phenylcumaryl-(6)-harnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus II u. Anilin oder aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NCO}$ u. I in sd. Bzl. (einige Min.). Aus A. Nadeln, F. 225 — 226° (Zers.). — *1-Phenyl-4-cumaryl-(6)-semicarbazid*, $\text{C}_9\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_9\text{H}_5$. Aus II u. Phenylhydrazin in sd. Bzl. Aus A. Nadeln, F. 236° . — Verb. $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Aus II u. Acetoxim in sd. Bzl. Tafeln, F. 187° . — *4,7-Dimethylcumaryl-(6)-isocyanat*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Analog II. Aus Bzl. derbe Nadeln, F. 215° . — *4,7-Dimethylcumaryl-(6)-carbamidsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Analog IV nach beiden Verff. Aus A. Nadeln, F. 196° . — *4,7-Dimethylcumaryl-(6)-harnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus vorvorigem in Bzl. mit NH_3 . Aus Eg. Prismen, F. 250° (Zers.) unter Übergang in die zweitnächst. Verb. — *symm. Phenyl-[4,7-dimethylcumaryl-(6)-harnstoff]*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Wie oben nach beiden Verff. Aus Bzl. Nadeln, F. 265 — 266° (Zers.). — *symm. Di-[4,7-dimethylcumaryl-(6)-harnstoff]*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$. Analog III nach den 3 Verff. Aus Nitrobenzol Prismen, F. 328 — 330° . (Journ. Indian chem. Soc. 8. 293—300. Juni 1931. Madras, Presid. Coll.)

LINDENBAUM.

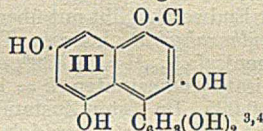
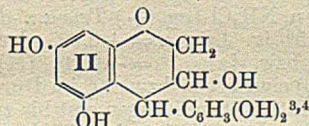
J. Shinoda und **S. Sato**, *Neue Synthesen von Polyoxchalkonen, hydrochalkonen und -flavanonen*. IX. *Synthese des Citronetins und einiger Flavanone*. (VIII. vgl. C. 1931. II. 446.) *Citronetin* ist das Aglykon des von YAMAMOTO u. OSHIMA (Journ. of Agric. chem. Soc. of Japan 1931. 312) entdeckten Glykosids Citronin u. von genannten Autoren als *5,7-Dioxy-2'-methoxyflavanon* erkannt worden. Vff. haben dasselbe nach ihrem neuen Verf. synthetisiert u. den F. erheblich höher gefunden als den des natürlichen Prod., welches wohl noch unrein gewesen ist. Auch *5,7-Dioxy-3'-methoxyflavanon* u. die Entmethylierungsprodd. beider Isomeren wurden synthetisiert.

Versuche. Phloroglucin, o-Methoxyzimtsäurechlorid u. AlCl_3 in Nitrobenzol über Nacht stehen gelassen, Nitrobenzol abgelassen, Harz mit $10\frac{10}{10}$ ig. alkoh. KOH behandelt. Unl. Teil zeigte F. 229° (aus Nitrobenzol), von unbekannter Natur. Lsg. mit viel W. verd., CO_2 eingeleitet, zuerst ausfallendes Harz entfernt. Darauf kristallisierte das *Dichalkon* $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$ aus, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 214° (analogen Fall vgl. V. Mitt., C. 1929. I. 1942). Aus der Mutterlauge mit viel W. *5,7-Dioxy-2'-methoxyflavanon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus verd. Eg. Platten, F. 224 — 225° , ident. mit *Citronetin*. Mit FeCl_3 violettbraun. *Oxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, F. 234 — 235° . Mit CH_3N_2 in Ä. ein *Monomethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, Platten, F. 92° . Mit Acetanhydrid + H_2SO_4 das *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$, Nadeln, F. 118 — 119° . Mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat (5 Stdn.) das *Chalkontriacetat*, aus A., F. 192 — 195° . — *5,7-Dioxy-3'-methoxyflavanon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Analog. Platten, F. 179 — 180° . Flavanonrk. schwächer als beim *Citronetin*. *Oxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, aus verd. A. Platten, F. 194 — 195° . *Monomethyläther*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, aus A. Platten, F. 96° . *Diacetylderiv.*, aus A., F. 106 — 107° . — *5,7,2'-Trioxyflavanon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Aus Phloroglucin u. Carboäthoxy-o-cumarsäurechlorid (vgl. II. Mitt., C. 1929. I. 244). Aus verd. Eg. Nadeln, F. 185 — 187° . Mit FeCl_3 weinrot; mit $\text{Mg} + \text{HCl}$ rot. Daneben ein Prod. von F. 251 — 252° (aus Eg.), pomeranzengelb (Dichalkon?). *Monomethyläther*, aus A., F. 192° ; mit FeCl_3 rotbraun. — *5,7,3'-Trioxyflavanon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Mit Carboäthoxy-m-cumarsäurechlorid. Aus Eg. Platten, F. 240 — 241° . Mit FeCl_3 violettbraun; mit $\text{Mg} + \text{HCl}$ rot. Mit 1 Mol. CH_3N_2 ein *Monomethyläther*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus A. Nadeln, F. 182° . Mit mehr CH_3N_2 ein *Dimethyläther*, F. 96° , ident. mit obigem *5,7-Dioxy-3'-methoxyflavanon* monomethyläther. Nach obigen Verff. ein *Acetylderiv.* von F. 43 — 45° (aus Bzl. + PAe.) u. ein solches von F. 177° (aus A.) (Chalkonderiv.). — *Carboäthoxy-o-cumarsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Aus o-Cumarsäure in NaOH mit $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, mit HCl gefällt. Aus A., F. 163° . — *Carboäthoxy-m-oxybenzaldehyd*.

Aus m-Oxybenzaldehyd wie vorst., ausgeäthert. Kp.₂₃ 173—174°. — *Carboäthoxy-cumarsäure*, C₁₂H₁₂O₅. Aus vorigem in Pyridin mit Malonsäure u. etwas Piperidin. Aus verd. A., F. 136°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 78—82. Juli 1931. Tokushima [Japan], Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

M. Nierenstein, *Über die Konstitution des Cyanidinchlorids*. Die Auffassung von WILLSTÄTTER u. MALLISON (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1914. 769), daß *Cyanidinchlorid* das 3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavyliumchlorid (I) sei, basiert hauptsächlich darauf, daß Quercetin in saurer Lsg. angeblich zu Cyanidinchlorid reduziert werden soll. Nun haben aber MALKIN u. NIERENSTEIN (C. 1930. II. 2652) bewiesen, daß dies nicht zutrifft, sondern daß bei dieser Red. das dimolekulare Quercetylchlorid (Formel I. c.) entsteht. Andererseits soll nach WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 92) u. nach PRATT u. ROBINSON (C. 1925. I. 2310. II. 1677) synthet. I in jeder Hinsicht mit natürlichem Cyanidinchlorid ident. sein. Der Vergleich beruht auf einer Reihe von Farbrkk., den Absorptionsspektren u. der allgemeinen kristallograph. Erscheinung, da weder natürliches noch synthet. Prod. einen F. aufweist. Hierzu ist zu bemerken: Vf. u. Mitarbeiter (C. 1928. I. 2399. II. 58) haben durch die quantitative Unters. gewisser Farbrkk. gezeigt, daß sich natürliches u. synthet. Prod. auffallend unterscheiden. Nach SCHOU (C. 1928. I. 1144) geben 2 so verschiedene Anthocyanidine wie Päonidin- u. Malvidinchlorid das gleiche Absorptionsspektrum. KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. 1929. I. 1008) haben gefunden, daß natürliches Cyanidinchlorid u. synthet. I unter ident. Bedingungen in durchaus verschiedenen Formen krystallisieren. — Weit überzeugender ist die Tatsache, daß natürliches Cyanidinchlorid ein wohldefiniertes Oxydationsprod. liefert (vgl. WILLSTÄTTER u. EVEREST, LIEBIGS Ann. 401 [1913]. 231), synthet. I dagegen nicht (vgl. PRATT u. ROBINSON, l. c.). MALKIN u. NIERENSTEIN (C. 1928. I. 2399) haben dies bestätigt u. ferner gezeigt,



daß jenes Oxydationsprod. nicht Quercetin ist, wie COMBES (Compt. rend. Acad. Sciences 157 [1913]. 1002. 1454) angenommen hat. — Aus sämtlichen Tatsachen folgt, daß Cyanidinchlorid nicht I ist. Auch die X-Strahlenanalysen beider Substanzen sind verschieden. FREUDENBERG u. Mitarbeiter (C. 1925. II. 1873) haben Cyanidinchlorid zu Epicatechin reduziert. Da letzterem nach den Unters. des Vf. Formel II zukommt, könnte Cyanidinchlorid vielleicht (?) Formel III besitzen. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 329—35. Juni 1931. Bristol, Univ.)

LINDENBAUM.

Robert Hugh Wilson, *2-o-Aminobenzylpyridin*. o-Aminodiphenylmethan läßt sich leicht in tricycl. Verb. überführen; zur Gewinnung analoger Verb. stellt Vf. das 2-o-Aminobenzylpyridin dar. Da die Nitrierung von 2-Benzylpyridin eine m- u. p-Nitroverb. liefert (BRYANS u. PYMAN, C. 1929. I. 2990), wurde zunächst die Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Pyridin versucht. Es gelang dann, das 2-[2,4-Dinitrobenzyl]-pyridin von TSCHITSCHIBABIN u. Mitarbeiter (C. 1925. II. 2319) durch partielle Red. u. Eliminierung von NH₂ in die gesuchte Verb. überzuführen. — 2-[2-Nitro-4-aminobenzyl]-pyridin, C₁₂H₁₁O₂N₃, aus 2-[2,4-Dinitrobenzyl]-pyridin durch Einleiten von H₂S in die Lsg. in konz. NH₃, erst bei 0°, dann bei 80°. Rötlichbraune Prismen aus A., F. 118,5°. Daraus durch Diazotieren u. Behandeln mit unterphosphoriger Säure 2-o-Nitrobenzylpyridin, F. 29,5°. C₁₂H₁₀O₂N₂ + HCl, gelbliche Tafeln aus A., F. 204°. — 2-o-Nitrobenzylpyridin, C₁₂H₉O₃N₂, aus 2-o-Nitrobenzylpyridin u. KMnO₄ in W. bei 80°. Nadeln aus W., F. 118°. Gibt mit KMnO₄ bei 90° etwas o-Nitrobenzoesäure. — 2-o-Aminobenzylpyridin, C₁₂H₁₂N₂, aus 2-[2-Nitro-4-aminobenzyl]-pyridin durch Diazotieren, Behandeln mit unterphosphoriger Säure u. nachfolgendes Kochen mit SnCl₂ u. konz. HCl. F. 69—70°. C₁₂H₁₂N₂ + 2 HCl, Nadeln aus W., Zers. bei 280°. — 2-[2,4-Diaminobenzyl]-pyridin, C₁₂H₁₃N₃, durch Red. von 2-[2,4-Dinitrobenzyl]-pyridin mit SnCl₂. Prismen aus A., F. 161°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1936—37. Aug. Cambridge, Univ.)

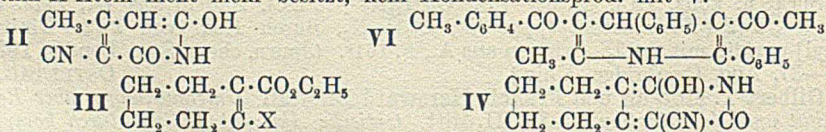
OSTERTAG.

Gilbert T. Morgan und **Francis Hereward Burstall**, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. XXXIII. Mitt. *Optische Aktivität, bedingt durch komplex gebundenes Nickel*. (XXXII. vgl. C. 1931. I. 1616.) Vff. haben Tris- α,α' -dipyridylnickelchlorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -carbonat u. -tartrat als Hexahydrate, das

Rhodianid als Trihydrat dargestellt (das Bromid wurde mit 6,5 H₂O von BLAU, Monatsh. Chem. **19** [1898]. 647, beschrieben). Wie das entsprechende Ferrobromid u. -jodid von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 433), wurde die NiCl₂-Verb. in opt. Antipoden zerlegt, u. zwar wurde das rechtsdrehende Chlorid über das Salz der d-Weinsäure, das linksdrehende über das der l-Weinsäure erhalten. In Lsg. racemisieren sich die akt. Chloride in 1½ Stde., in festem Zustand sind sie beständig. Vers., opt. akt. Ni-Verb. zu isolieren, waren bisher gescheitert an Tris(aminotriäthylamin)bisnickeloverbb. (MANN u. POPE, C. **1926**. II. 12), an Trisäthylendiaminonickelochlorid (BUCKNALL u. WARDLAW, C. **1929**. I. 219), während nach WAHL (Soc. Sci. Fennica Comm. Phys. Math. [14] **4** [1927]. 1) Trisaquobisäthylendiaminonickeloverbb. opt. akt. darstellbar sein sollen.

Versuche. *Tris- α, α' -dipyridylnickelochloridhexahydrat*, C₃₀H₂₄N₆Cl₂Ni · 6 H₂O. Aus wss. NiCl₂ mit α, α' -Dipyridyl, das sich beim Erwärmen tiefrot löst. Aus W. tiefrote Prismen. Verd. HCl zerlegt in die Komponenten; 50%ig. KOH gibt die mkr., zersetzliche komplexe Base. Bei 110° werden 3 Moll. H₂O abgegeben. — *Bromidhexahydrat*, C₃₀H₂₄N₆Br₂Ni · 6 H₂O, roter krystallin. Nd. aus dem Chlorid mit NaBr. *Jodidhexahydrat*, C₃₀H₂₄N₆J₂Ni · 6 H₂O, aus dem Chlorid mit NaJ, aus viel W. blaßrote Tafeln. *Nitrathexahydrat*, C₃₀H₂₄O₆N₈Ni · 6 H₂O, aus dem Chlorid mit Ammonnitrat oder aus Ni-Nitrat u. α, α' -Dipyridyl. 5 Moll. H₂O werden leicht abgegeben. *Rhodianidtrihydrat*, C₃₂H₂₄N₈S₂Ni · 3 H₂O, aus dem Chlorid mit K-Rhodianid, rote Blättchen aus W. *Tartrathexahydrat*, C₃₄H₂₈O₆N₆Ni · 6 H₂O, aus der Base (mit Ag₂O dargestellt) mit Weinsäure. Lachsrote Nadeln, in W. u. A. ll. *Carbonathexahydrat*, C₃₁H₂₄O₃N₆Ni · 6 H₂O, aus der Base mit CO₂. Aus W. rote Nadelchen. — (+)-*Tris- α, α' -dipyridylnickelochlorid-tartrat*, aus dem Chloridhexahydrat mit Ammonium-d-tartrat. Hellrote Nadeln, in 0,5%ig. Lsg. $\alpha = 5,90^\circ$ ($[\alpha]_{5461}^{18,5} = +590^\circ$, [M] = +4621⁰), nach 1 Stde. $\alpha = +0,14^\circ$ (konstanter Endwert). Gibt mit überschüssiger 2-n. NH₄Cl-Lsg. (+)-*Tris- α, α' -dipyridylnickelochloridhexahydrat*, hellrosa Tafeln, in 0,5%ig. Lsg. $\alpha = +5,29$ oder +5,50⁰ (2 Messungen), $[\alpha]_{5461}^{17} = +529^\circ$, [M] = 3735 bzw. $[\alpha]_{5791}^{20} = +550^\circ$, [M] = 3883. Die Racemisationskonstanten ($k = 1/t \log_{10} \theta_0/\theta_t$) sind bei 17 bzw. 20° im Durchschnitt 0,020 bzw. 0,035. Im festen Zustand nahm die Aktivität in 5 Tagen erst bis zur Hälfte ab. — Das (−)-*Tris- α, α' -dipyridylnickelochloridhexahydrat* zeigte in 0,5%ig. Lsg. $\alpha = -5,01^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{18} = -501^\circ$, [M] = -3536⁰. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2213 bis 2218. Aug. Teddington, Middlesex, Chemical Research Lab.) BERGMANN.

Umabparasanna Basu, β -Diketone bei Ringbildungen. IV. (III. vgl. C. **1931**. II. 1003.) Um den Einfluß einer negativen Gruppe am Methylen-C-Atom eines β -Diketons auf dessen Rk. mit Cyanacetamid (I) kennen zu lernen, hat Vf. *Diacetyllessigester* mit I in Ggw. von Piperidin kondensiert u. das bekannte II erhalten, welches ausgesprochen sauer ist. Eines der beiden Acetyle wird als Essigester abgespalten. Mit Cyanacetmethylamid entsteht das N-Methylderiv. von II. — Es erhob sich nun die Frage, ob derartige β -Ketonsäureester in der Ketoform mit der CO-Gruppe oder in der Enolform mit der Doppelbindung reagieren. Vf. hat folgendes festgestellt: β -Äthoxy- u. β -Aminocrotonsäureester kondensieren sich mit I zu II. *Cyclohexanon-2-carbonsäureester* u. *Tetrahydroanthranilsäureester* (III, X = OH bzw. NH₂) kondensieren sich mit I zu IV. III (X = NH₂) reagiert nicht mit Benzalbenzoylacetone, C₆H₅ · CH : C(CO · CH₃) · CO · C₆H₅ (V), im Gegensatz zum β -Aminocrotonsäureester (vgl. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 2188). Das in letzterem Ester, CH₃ · C(NH₂) : CH · CO₂C₆H₅, vorhandene labile H-Atom ist also wesentlich für diese Rk. Vf. schließt hieraus, daß sich I an die Doppelbindung der enolisierten β -Ketonsäureester addiert. — *Benzoylacetamid*, CH₃ · C(NH₂) : CH · CO · C₆H₅, reagiert mit I analog dem *p*-Toluylylacetamid (III. Mitt.). Daß es sich auch mit V kondensiert, hat schon KNOEVENAGEL (l. c.) gezeigt. Die gleiche Rk. hat Vf. mit *p*-Toluylylacetamid ausgeführt (Bldg. von VI). Dagegen liefert *Methylacetylacetamid*, CH₃ · C(NH₂) : C(CH₃) · CO · CH₃, welches das Methin-H-Atom nicht mehr besitzt, kein Kondensationsprod. mit V.



Versuche. *3-Cyan-4-methyl-6-oxy-2-pyridon*, C₇H₆O₂N₂ (II). 1. Wss. Lsg. von 4,2 g I mit 8,6 g Diacetyllessigester u. A. bis zur Lsg. versetzt, auf ca. 50° erwärmt,

2 ccm u. nach einigen Stdn. noch 1 ccm Piperidin zugeben, nach Stehen über Nacht mit HCl angesäuert. 2. Ebenso aus Acetessigester u. I. 3. Aus β -Äthoxycrotonsäureester u. dem Na-Salz von I wie früher; nach 3 Tagen mit W. verd., ausgeäthert, wss. Lsg. angesäuert. 4. Je 1 Mol. β -Aminocrotonsäureester u. I ca. 15 Min. auf 130° erhitzt, gebildetes NH_4 -Salz mit verd. HCl zerlegt. Aus W., F. 304° (Zers.), l. in Laugen u. Alkalicarbonaten. Mit alkoh. FeCl_3 tief blauviolett, mit NaNO_2 blaugrün. — *4-Methyl-2,6-dioxypyridin*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. II mit konz. HCl im Rohr 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt, mit NH_4OH alkalisiert, mit Essigsäure neutralisiert. Krystalle aus verd. A., F. 194°, l. in Soda. Mit alkoh. FeCl_3 rotviolett, mit NaNO_2 blau. — *3-Cyan-1,4-dimethyl-6-oxy-2-pyridon*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Diacetylessigester u. Cyanacetmethylamid wie oben (2 Tage). Aus W. Nadelbüschel, F. 274°, l. in Soda. Mit FeCl_3 blauviolett, mit NaNO_2 grün. — *3-Oxo-4-cyan-1-oxy-2,3,5,6,7,8-hexahydroisochinolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV). 1. Aus III (X = OH) u. I mit Piperidin oder mit dem Na-Salz von I in A. (24 Stdn.). 2. III (X = NH_2) mit I 25 Min. auf 120° erhitzt, gebildetes NH_4 -Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, aus verd. A. + Spur NH_4OH Nadelbüschel, F. 320° (Zers.), mit verd. HCl zerlegt. Aus W. oder Eg., F. 278° (Zers.), l. in Laugen u. Carbonaten. Mit konz. KOH das K-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, Nadelchen aus W. Mit alkoh. FeCl_3 tief blauviolett, mit NaNO_2 keine Färbung. — *1,3-Dioxy-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. IV mit konz. HCl 5 Stdn. auf 180° erhitzt, mit Soda teilweise neutralisiert. Aus A., F. 205°, l. in Soda. Mit FeCl_3 vorübergehend rot, mit NaNO_2 blaugrün. Reduziert sd. ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. — *3-Oxo-4-cyan-1-oxy-2-methyl-2,3,5,6,7,8-hexahydroisochinolin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus III (X = OH) u. Na-Cyanacetmethylamid (3 Tage). Aus W. Nadelchen mit H_2O , F. 199°, bei 110° wasserfrei, dann F. 202—203°, l. in Soda. Mit FeCl_3 vorübergehend grün. Reduziert h. ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. — *3-Oxo-4-cyan-6-methyl-1-oxy-2,3,5,6,7,8-hexahydroisochinolin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 5-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (dieser aus m-Methylcyclohexanon; Kp.₂₅ 137—140°) u. dem Na-Salz von I. Aus verd. A. Prismen, F. 271—272° (Zers.), sonst wie IV. — *6-Methyl-1,3-dioxy-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Aus vorigem mit HCl wie oben. Aus verd. A., F. 200°, l. in Carbonaten. Mit FeCl_3 rötlich, mit NaNO_2 keine deutliche Färbung. — *3-Cyan-4-methyl-6-phenyl-2-pyridon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Aus je 1 Mol. Benzoylacetamid u. I bei 150° ($\frac{1}{2}$ Stde.). Aus Eg. Platten mit schwach violettem Reflex, F. 310° (vgl. I. Mitt., C. 1930. II. 3028). — *3-Cyan-1,4-dimethyl-6-phenyl-2-pyridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus dem Na-Salz des vorigen mit CH_3J in CH_3OH . Aus A. Nadeln mit violettem Reflex, F. 265°, unl. in Lauge (vgl. BARDHAN, C. 1930. I. 229). — *1,4-Dimethyl-6-phenyl-2-pyridonhydrochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Aus vorigem mit konz. HCl wie üblich; neutralisiert, ausgeäthert, in die äth. Lsg. HCl geleitet. Krystalle aus verd. HCl, F. 163° unter HCl-Entw. — *Methylacetylacetamid*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$. Durch Schütteln von Methylacetylacetan mit fl. NH_3 . Aus Chlf.-PAe., F. 112°. — *3-Cyan-4,5,6-trimethyl-2-pyridon*. Aus vorigem u. I. Aus A., F. 306° (vgl. I. Mitt.). — *2-Methyl-3-p-toluyyl-4,6-diphenyl-5-acetyl-1,4-dihydropyridin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ (VI). Aus p-Toluylacetamid u. V bei 120° (5 Stdn.). Aus A., F. 183°. H_2SO_4 -Lsg. tief rot, daraus durch W. unverändert gefällt. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 319—28. Juni 1931. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

Upendra Nath Brahmachari, Juanendra Mohan Das-Gupta und Tarapada Bhattacharjee, Untersuchungen über Chinolinverbindungen. IV. (III. vgl. C. 1931. II. 242.) Es werden einige neue Chinolinverbindungen beschrieben, welche vom theoret. Standpunkt therapeut. Interesse besitzen. — *Na-8-Aminochinolin-N-methylsulfonat*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. Lsg. von 2 g 8-Aminochinolinhydrochlorid in 5 ccm W. u. 2 ccm A. mit 1,2 ccm 30%₁₀ig. Formalin, dann Lsg. von 2 g NaHSO_3 in 5 ccm W. versetzen, ca. 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, Filtrat einengen, mit absol. A. fällen. Gelbe Nadeln, kein F., ll. in W. (neutral). — *6-Methoxyderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{SNa}$. Aus 6-Methoxy-8-aminochinolinhydrochlorid. Rötlichgelbe Nadeln. — *Na-6-Aminochinolin-N-methylsulfonat*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SNa}$, rötlichbraune Nadeln. — *Na-8-Aminochinolin-N-methylsulfinat*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$. 8-Aminochinolinhydrochlorid mit überschüssigem Na-Formaldehydsulfoxylat in wenig W. ca. 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, Filtrat mit Aceton oder A. fällen. Gelbe Nadeln, ll. in W. — *6-Methoxyderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{SNa}$. Ebenso unter Zusatz von A. Krystallin. — *Na-6-Aminochinolin-N-methylsulfinat*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SNa}$, rötlichgelb. — *8-Ureidochinolin oder Chinolyl-(8)-harnstoff*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 1. Je 1 Mol. 8-Aminochinolin u. Harnstoff ca. 1 Stde. auf 170° erhitzen, mit W. behandeln. 2. Aus 8-Aminochinolinhydrochlorid u. K-Cyanat wie üblich. Aus absol. A. bräunlichweiße, mkr. Nadeln, F. 206° (Zers.), unl. in W., Ä.,

Aceton, ll. in verd. Säuren. — *6-Methoxyderiv.*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, F. 218°. — *6-Ureido-chinolin*, $C_{10}H_9ON_3$, F. 208°. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 315—17. Juni 1931. Calcutta, BRAHMACHARI Res. Inst.)

LINDENBAUM.

T. Ukai, *Untersuchung der Quecksilberderivate des Chinolins, der Methylchinoline und des Isochinolins*. VII. (Vgl. C. 1929. I. 1108.) Die aus Chinolin u. Hg^{II} -Acetat früher (C. 1928. I. 353) erhaltene Verb. von F. 212° (l. c. 222°) liefert mit Br *3-Brom-chinolin* u. ist daher *3-[Acetoxymercuri]-chinolin*. — Die durch Mercurierung des *8-Methylchinolins* erhaltene Verb. von F. 212—214° (C. 1928. II. 1885) liefert mit Br das früher (C. 1928. II. 53) synthetisierte *8-Methyl-5-bromchinolin* (F. 37°) u. ist daher *8-Methyl-5-[chlormercuri]-chinolin*. — Das aus *7-Methylchinolin* erhaltene $CH_3 \cdot C_9H_5N \cdot HgCl$ von F. 190—192° (l. c.) konnte durch Bzl. in 2 Isomere von F. 197—198° (I) u. 250° (II) zerlegt werden. Aus diesen mit Br die entsprechenden *7-Methylbromchinoline* (III u. IV), ersteres F. 24—26°, letzteres Öl (Hydrochlorid, F. 212—216°). Zur Konst.-Best. wurden folgende Synthesen durchgeführt: 1. *2-Brom-3-nitrotoluol* \rightarrow *2-Brom-3-aminotoluol* (Acetylderiv., F. 111°) \rightarrow *7-Methyl-8-bromchinolin* (F. 97—97,5°). 2. *3-Brom-5-aminotoluol* \rightarrow *5-Methyl-7-bromchinolin* (F. 65—67°) u. *7-Methyl-5-bromchinolin* (Öl; Hydrochlorid, F. 212—216°). Dieses Hydrochlorid gab mit dem von IV keine F.-Depression. II ist folglich *7-Methyl-5-[chlormercuri]-chinolin*. — Das aus *6-Methylchinolin* erhaltene $CH_3 \cdot C_9H_5N \cdot HgCl$ von F. 210—213° (l. c.) wurde ebenfalls in 2 Isomere von F. 180° (V) u. 240—241° (VI) zerlegt. Die entsprechenden *6-Methylbromchinoline* zeigten F. 51° (VII) u. 53° (VIII). Folgende Synthesen wurden durchgeführt: 1. *3-Brom-4-aminotoluol* \rightarrow *6-Methyl-8-bromchinolin* (F. 53°). 2. *2-Brom-4-nitrotoluol* \rightarrow *2-Brom-4-aminotoluol* (Acetylderiv., F. 111°) \rightarrow *6-Methyl-7-bromchinolin* u. *6-Methyl-5-bromchinolin*. *6-Methyl-8-bromchinolin* gab mit VIII keine F.-Depression. VI ist folglich *6-Methyl-8-[chlormercuri]-chinolin*. V ist wahrscheinlich *6-Methyl-3-[chlormercuri]-chinolin*. — Erhitzt man das Additionsprod. aus Chinaldin u. Hg^{II} -Acetat in CH_3OH oder A., so bildet sich eine Verb. $C_{10}H_8N \cdot Hg \cdot OCOCH_3$, F. 164°. Daraus mit $NaCl$ -Lsg. Verb. $C_{10}H_8N \cdot HgCl$, F. 166°. Beide sind empfindlich gegen $(NH_4)_2S$, aber beständig gegen $NaOH$. Sie liefern mit Br Verb. $C_{10}H_8NBr$, F. 55—56°, welche durch HNO_3 zu Chinaldinsäure oxydiert wird. Folglich wird Chinaldin in der Seitenkette mercuriert. α -Picolin liefert analog eine gegen $(NH_4)_2S$ empfindliche Verb. $C_8H_6N \cdot HgCl$, F. 164—165°. — Das früher (C. 1928. II. 53) dargestellte [*Chlormercuri*]-*isochinolin* (IX) lieferte mit Br das von EDINGER u. BOSSING (1891) beschriebene *Py-Bromisochinolin* (X) von F. 40°. Oxydation von X mit $KMnO_4$ ergab eine *Brompyridincarbonsäure* (F. 237°). Weiterer Abbau: *Brompyridincarbonsäure* (F. 183°) \rightarrow *Äthylester* (F. 42°) \rightarrow *Amid* (F. 217°) \rightarrow *Aminobrompyridin* (F. 64°) \rightarrow *Äthoxybrompyridin* (Öl). Brompyridin selbst wurde nicht erhalten. Die *Brompyridincarbonsäure* lieferte mit Br bei 130° β, β' -*Dibrompyridin* (F. 110°). Zum Vergleich wurde noch *Isocarbostryl* mit PBr_3 in *1-Bromisochinolin* (F. 41°) übergeführt, verschieden von X; mit PBr_5 entsteht ein *Dibromisochinolin* (F. 96°). Aus den Resultaten folgt, daß *Brompyridincarbonsäure*, *Amino-* u. *Äthoxybrompyridin* β, β' -*Deriv.* sind. In X nimmt das Br u. in IX das $HgCl$ Stellung 4 ein. — Die Chinolinbasen bilden mit Hg^{II} -Acetat Additionsprod. 2 Moll. Chinolin + 1 Mol. Acetat: F. 133—136°. 1 Mol. Chinolin + 1 Mol. Acetat: F. 155°. 1 Mol. *7-Methylchinolin* + 1 Mol. Acetat: F. 166—171°. 1 Mol. *6-Methylchinolin* + 1 Mol. Acetat: F. 162°. 2 Moll. Chinaldin + 1 Mol. Acetat: F. 93°. 2 Moll. Isochinolin + 1 Mol. Acetat: F. 131—133°. — Die Bldg. der Additions- u. Substitutionsprodd. wird auf Grund der THELESCHEN Theorie erklärt. (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 73—78. Juli 1931.)

LINDENBAUM.

H. Gordon Rule, John B. Miles, Gordon Smith und Mary M. Barnett, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. XVIII. *l-Menthyl- und d- β -Octylester der Picolin-, Chinaldin-, Nicotin- und Cinchoninsäuren*. (XVII. vgl. C. 1931. II. 711.) Die relativ geringe Drehung von bas. substituierten Essigsäure- u. Benzoesäureestern u. das Ansteigen der Drehung bei Überführen der Verbb. in die Hydrochloride wurde in früheren Arbeiten durch Wechselwrkg. des bas. Substituenten u. der Estergruppe erklärt. Da aus ster. Gründen eine derartige Beeinflussung bei den Estern der Pyridin- u. Chinolincarbonsäuren unwahrscheinlich ist, wurden die *l-Menthylester* der *Picolin-* u. *Chinaldinsäure* u. die *d- β -Octylester* der *Picolin-, Chinaldin-, Nicotin-* u. *Cinchoninsäuren* hergestellt u. untersucht. Die Werte für die Drehung dieser Ester sind gering im Vergleich zu den entsprechenden Benzoaten u. Naphthoaten. Oxylnicotinat u. Cinchonat, bei denen sich der Stickstoff in 3- bzw. 4-Stellung befindet, zeigen beim

Übergang ins Hydrochlorid ein Ansteigen der Drehung. Die übrigen Zahlen lassen eine weitergehende Gesetzmäßigkeit nicht erkennen.

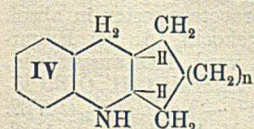
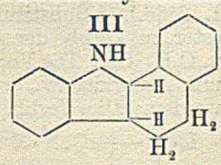
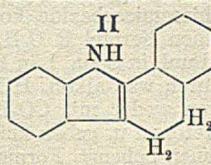
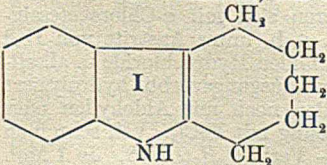
Versuche. *Chinaldinsäure-l-menthylester*, $C_{30}H_{25}O_2N$, aus PAe., F. 141—142°; *Chinaldinsäure-d- β -octylester*, $C_{18}H_{23}O_2N$, Kp._{0,6} 168°, $\alpha_{5461} = -1,32^\circ$; *Picolinsäure-l-menthylester*, $C_{16}H_{23}O_2N$, Kp.₁ 170°; *Picolinsäure-d- β -octylester*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Kp._{1,2} 170 bis 173°; *Nicotinsäure-d- β -octylester*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Kp._{0,02} 142—145°, u. *Cinchoninsäure-d- β -octylester*, $C_{18}H_{23}O_2N$, Kp._{0,3} 154—156°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1478 bis 1482. Juni.)

TAUBE.

H. Gordon Rule und Gordon Smith, *Optische Aktivität und Polarität substituierter Gruppen*. XIX. *l-Menthylester von Benzolsulfonsäuren und Benzoesäuren mit schwefelhaltigen o-Substituenten*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Zwecks weiterer Unters. des anomalen Verh. von o-Substituenten wurden eine Reihe von l-Menthylestern von methyl- u. nitrosubstituierten Sulfonsäuren, sowie von Benzoesäuren mit o-ständiger SH-, SCH₃-, SO₂CH₃-, SO₂OH- u. SO₂OCH₃-Gruppe hergestellt u. untersucht. Mit Ausnahme des o-Nitroderiv. ähneln die Toluol- u. Nitrobenzolsulfonester den entsprechenden Benzoaten, u. unterscheiden sich wenig vom unsubstituierten Ester. l-Menthyl-o-nitrobenzolsulfonat zeigt jedoch niedrige Drehung u. stark anomale Dispersion. Die o-Substituenten der Benzoesäureester zeigen folgende Wrkg.: SCH₃ > SH > H > SO₂CH₃ > SO₂OCH₃ > SO₂OH; die o-Sulfonmethoxyverb. zeigt stark komplexe Dispersion. Die Mercapto- u. Sulfonsäurederiv. besitzen als K-Salze erheblich geringere Drehung. In Übereinstimmung mit früheren Verss. ist der charakterist. Effekt der o-Substituenten in allen Fällen deutlicher in benzol. Lsg. als in A.

Versuche. *Toluol-p-sulfonsäure-l-menthylester*, $C_{17}H_{26}O_3S$, F. 91—92°; *Toluol-o-sulfonsäure-l-menthylester*, F. 78°; *o-Nitrobenzolsulfonsäure-l-menthylester*, $C_{16}H_{23}O_5NS$, F. 66°; *m-Nitrobenzolsulfonsäure-l-menthylester*, F. 80°; *p-Nitrobenzolsulfonsäure-l-menthylester*, F. 70,5°; *o-Mercaptobenzoessäure-l-menthylester*, $C_{17}H_{24}O_3S$, Kp._{0,2} 202—205°; *o-Methylmercaptobenzoessäure-l-menthylester*, $C_{18}H_{26}O_3S$, Kp._{0,3} 210°, F. 48,5°. Aus der o-Methylmercaptobenzoessäure mit H₂O₂ in Eg. *o-Carboxyphenylmethylsulfonmonohydrat*, F. 73°, *Anhydroform*, $C_8H_8O_4S$, F. 137°; *o-Carboxyphenylmethylsulfon-l-menthylester*, $C_{18}H_{26}O_4S$, Kp._{0,2} 190—193°; *o-Sulfobenzoessäure-l-menthylesterkaliumsalz*, $C_{17}H_{23}O_5SK$; *o-Carbo-l-menthoxybenzolsulfonsäuremethylester*, $C_{18}H_{26}O_5S$, nicht destillierbarer Sirup. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1482—90. Juni. Edinburg, Univ.) TAU.

Margery Mary Cartwright und Sydney Preston Glenn Plant, *Stereoisomeriefälle in polycyclischen Systemen*. 8. Mitt. (7. vgl. C. 1930. II. 2781.) Bei der H₂-Anlagerung in 11,12-Stellung war früher (C. 1929. I. 75) aus 2,3,4,5-Tetrahydroheptindol (I) nur ein in Prod. erhalten worden, obwohl der Hexahydrokörper infolge der Trans- u. Cis-Verknüpfung des Fünf- mit dem hydrierten Sechsring in zwei Isomeren auftreten kann. Bei Verwendung größerer Mengen konnte jetzt auch eine Spur des Isomeren erhalten werden. Da die trans-Konfiguration die spannungsreichere ist, wird sie der neuen Base zugeschrieben. Ebenso entsteht bei der Red. von 5,6-Dihydro- α,β -naphthacarbazol (II) mit Zinn u. alkoh. HCl die sehr spannungsreiche trans-Form des 5,6,12,13-Tetrahydro- α,β -naphthocarbazols (III) nur in Spuren; die Trennung erfolgt über die Acetylderiv. — Hier wie im Falle des Tetrahydrocarbazols war die Konfigurationsbest. der hydrierten Prodd. einfach auf Grund der Mengenverhältnisse vorgenommen worden. Vff. weisen darauf hin, daß alle einfachen Deriv. der präsumptiven trans-Formen wie die Muttersubstanzen selbst höher schmelzen als die entsprechenden cis-Verbb. — Vff. vermuten, daß auch in der Reihe der früher dargestellten dihydrierten



Chinolinderivv. vom Typus IV die mit A bezeichneten Formen, die ebenso wie ihre Derivv. höher schmelzen, trans-Formen sind; eine Entscheidung auf Grund der Ausbeuten ist deshalb nicht möglich, weil infolge der geringen Spannungsunterschiede cis- u. trans-Form nicht in wesentlich verschiedenen Mengen entstehen. Auch beim α -Dekalin, β -Dekalin, Hexahydrohomophthalsäureanhydrid u. Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-

anhydrid schmilzt die trans-Form höher als das cis-Isomere; u. selbst im Fall des Hexahydro- β -hydrindons, wo die Regel eine Ausnahme hat, trifft sie noch auf die beiden Oxime u. Semicarbazone zu.

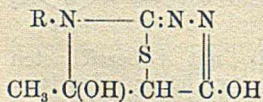
Versuche. *trans-2,3,4,5,11,12-Hexahydroheptindol*, $C_{13}H_{17}N$. [Aus I mit Zinn u. alkoh. HCl; in den Mutterlaugen neben cis-Form. Trennung über die Benzoylderivv. Aus PAE. seidige Nadeln, F. 92°]. *Pikrat*, aus A. gelbe Tafeln, F. 190—191° (Zers.). — *cis-5,6,12,13-Tetrahydro- α,β -naphthacarbazol*, $C_{16}H_{15}N$ (III). Aus 5,6-Dihydro- α,β -naphthacarbazol (II; Darst. nach BRYANT u. PLANT, C. 1931. I. 2477) mit Zinn u. HCl in A. Das Rohprod. (Kp.₁₅ 215—220°) wurde über die Acetylverb. zerlegt, diese mit wss.-alkoh. Alkali gespalten. Aus PAE. Prismen, F. 47—48°. *Pikrat*, aus Toluol rote Prismen, F. 158° (Zers.). *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{17}ON$, mit Acetanhydrid erhalten, aus Methylalkohol Nadeln, F. 118°. *Benzoylderiv.*, $C_{23}H_{19}ON$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, aus Methylalkohol Prismen, F. 142° (schon bei 135° trübe); *Nitrosoderiv.*, $C_{16}H_{14}ON_2$, mit Na-Nitrit in k. verd. H_2SO_4 dargestellt, aus A. gelbe Nadeln, F. 83°. — *trans-5,6,12,13-Tetrahydro- α,β -naphthacarbazol*, $C_{16}H_{15}N$. Neben dem vorigen. Aus Methylalkohol Nadeln, F. 102°. *Acetylderiv.*, $C_{18}H_{17}ON$, aus den Mutterlaugen der cis-Verb. erhalten, aus A. oder Eg. Prismen, F. 140°. *Benzoylderiv.*, $C_{23}H_{19}ON$, aus A. Nadeln, F. 150—151°. *Nitrosoderiv.*, $C_{16}H_{14}ON_2$, aus A. gelbe Prismen, F. 87°. — *10-Nitroso-trans-octahydroacridin*, $C_{13}H_{16}ON_2$. Aus trans-Octahydroacridin in wss.-alkoh. HCl mit Na-Nitrit. Aus A. gelbe Nadeln, F. 125°. — *10-Nitroso-cis-octahydroacridin*, $C_{13}H_{16}ON_2$. Darst. analog. Aus A. hellgelbe Tafeln, F. 95°. — *10-Benzoyl-trans-octahydroacridin*, $C_{20}H_{21}ON$. Darst. in Bzl. nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus A. Tafeln, F. 185°. — *10-Benzoyl-cis-octahydroacridin*, $C_{20}H_{21}ON$. Darst. analog. Aus PAE. Prismen, F. 86°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1898—1904. Aug. Oxford, The Dyson Perrins Labor.)

BERGMANN.

A. Jung und Walter Zörkendörfer, *Über den Einfluß von Kaffein und Theophyllin auf die Löslichkeit von Harnsäure und harnsaurem Natrium*. (Vgl. C. 1927. II. 714.) Kaffein (2%) erhöht die Harnsäurelöslichkeit gegenüber W. auf das 7-fache, wobei die Erhöhung der [H] mitspricht. Na-Urat bzw. Harnsäure zeigen jedoch in einem Puffergemisch (K- u. Na-Phosphat) nach Kaffeinzusatz bessere Löslichkeit, die bei $pH = 5,6$ um ca. 150%, bei $pH = 6,5$ um ca. 121%, bei $pH = 7,4$ um 58,5%, für Harnsäure verbessert wird. Uratlöslichkeit nahm linear ab entsprechend der Zunahme der Na-Ionenkonz. im sek. Na-Phosphat. Das Gemisch von Harnsäure u. Urat folgt bzgl. Löslichkeit u. deren Erhöhung dem besser l. Anteil, in den sauren Lsgg. dem Urat, von $pH = 6,5$ ab der Harnsäure. Bei der starken Erhöhung der Harnsäurelöslichkeit durch Kaffein — u. die fast lineare Zunahme mit steigender Kaffein-konz. bei konst. pH wird gezeigt — vermuten die Vff., daß gleichsam ein z. T. organ. Lösungsm. geschaffen worden ist, u. daß die erhöhte Löslichkeit in Ggw. organ. Lösungsgenossen auf Polymerisation u. Mizellenbildg. beruht. *Theophyllin* hat geringeren, aber gleichartigen Einfluß. Auch Verss., durch Kaffein die Harnsäurelöslichkeit im Harn zu beeinflussen, fielen — wenn infolge der weniger übersichtlichen Verhältnisse auch weniger deutlich — in gleichem Sinne aus. Die Löslichkeitserhöhung durch Kaffein therapeut. auszunutzen, scheint fraglich, aber die Purinbasen sind bei gichtiger Diathese oder Uratsteinen jedenfalls nicht kontraindiziert. (Schweiz. medicin. Wechschr. 60. 503. 1930. Sep.)

OPPENHEIMER.

Prafulla Kumar Bose und Birendra Kumar Nandi, *Thiodiazine*. VIII. *Einwirkung von α -Chloracetessigsäureäthylester auf Thiosemicarbazide*. (VII. vgl. C. 1931. I. 3466.) 4-Substituierte Thiosemicarbazide kondensieren sich mit α -Chloracetessigester zu Verb. der allgemeinen Formel $R \cdot C_5H_6O_2N_3S$, d. h. unter Austritt von HCl u. $C_2H_5 \cdot OH$. Die Verb. sind unl. in Soda, l. in Laugen, bilden Hydrochloride u. alkalil. Acetylderivv., welche durch wss.-alkoh. HCl zu den Ausgangsverb. hydrolysiert werden. Die Verb. reagieren weder mit CO-Reagenzien noch mit Aldehyden oder Ketonen u. geben keine Färbung mit $FeCl_3$. Vff. schreiben ihnen nebenst. Formel zu. — Verb. $C_6H_9O_2N_3S$. Je 1 Mol. 4-Methylthiosemicarbazid u. α -Chloracetessigester in absol. A. $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, 20 Min. gekocht, A. bei Raumtemp. verdunstet, Krystalle mit h. verd. HCl ausbezogen, mit sehr verd. Soda gefällt. Aus A. Nadeln, F. 156°. *Hydrochlorid*, $C_6H_{10}O_2N_3ClS$, aus A. Nadeln, F. 197°. *Acetylderiv.*, $C_8H_{11}O_3N_3S$, Nadeln, F. 65°. — Verb. $C_7H_{15}O_2N_3S$. Mit 4-Isobutylthiosemicarbazid. Aus A. Nadeln, F. 145°. *Hydrochlorid*, F. 158°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{17}O_3N_3S$, aus CH_3OH Nadeln, F. 240°. — Verb. $C_{11}H_{17}O_2N_3S$. Mit



4-Phenylthiosemicarbazid. Aus A. Nadeln, F. 166°. *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{12}O_2N_3ClS$, aus A., F. 149°. *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, Nadeln, F. 118°. — Verb. $C_{12}H_{13}O_2N_3S$. Mit 4-o-Tolylthiosemicarbazid. Aus A. Nadeln, F. 165°. *Hydrochlorid*, aus A. seidige Nadeln, F. 147°. *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, aus A. Platten, F. 175°. — Verb. $C_{12}H_{13}O_2N_3S$. Mit 4-p-Tolylthiosemicarbazid. Aus A. Nadeln, F. 181°. *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, aus A. Nadeln, F. 124°. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 311—13. Juni 1931. Calcutta, Univ.)

LINDENBAUM.

H. Kondo und K. Tsuda, *Zinkstaubdestillation des β -Matrinidins*. XIV. Mitt. über die Konstitution des *Matrins*. (XIII. vgl. C. 1931. I. 2483.) Vff. haben die Zn-Staubdest. des β -*Matrinidins* (I) (dieses vgl. VII. Mitt., C. 1927. I. 1481) durchgeführt u. das Ergebnis mit dem beim α -*Matrinidin* erhaltenen (X. Mitt., C. 1929. I. 757) in Beziehung gebracht. — 210 g I wurden mit 20 Tln. Zn-Staub in zahlreichen Portionen dest. u. das Destillat in einen in KH_2PO_4 l. (A) u. einen darin unl. Teil (B) zerlegt. A lieferte unter 11 mm die Fraktionen 45—130° (5 g), 140—180° (20 g), 180—194° (25 g), 194—198° (20 g) u. 198 bis 205° (10 g). — Die 1. Fraktion lieferte die auch aus α -*Matrinidin* erhaltene Base $C_{10}H_{19}N$, charakterist. riechendes Öl, Kp.₁₁ 70°. *Chloromercurat*, F. 207°. *Chloroaurat*, F. 140°. *Pikrat*, F. 168—170°. — Die 2. Fraktion lieferte nach Reinigung über das Hydrochlorid *Dihydro- α -matrinidin*, $C_{12}H_{22}N_2$, Kp.₄ 118°. *Hydrochlorid*, Zers. > 340°. *Chloroplatinat*, Zers. 280°. *Jodmethylat*, Zers. 246°. — Die 3. Fraktion lieferte nach Entfernung beigemengter Pyrrole eine Base von Kp.₉ 184—185°, welche nach den Analysen u. den Konstanten der Salze entweder unverändertes I oder die aus α -*Matrinidin* erhaltene Base $C_{12}H_{16}N_2$ (X. Mitt.) sein konnte. Nach früheren Unters. (V. Mitt., C. 1926. I. 410) soll I kein kristallisiertes Hydrochlorid bilden u. durch HJ u. P zum *Dihydro- α -matrinidin* reduziert werden; $C_{12}H_{16}N_2$ soll sich umgekehrt verhalten. Obige Base lieferte nun in Aceton mit HCl-Gas ein kristallisiertes *Hydrochlorid*, Zers. 278—282°, u. mit HJ (D. 2,0) u. rotem P bei 250° *Dihydro- α -matrinidin*. Sie reagierte auch, wie I u. $C_{12}H_{16}N_2$, mit BrCN oder J-Lsg. unter Bldg. eines Ammoniumsalses. Als Vff. nun I mittels HCl reinigten, lieferte dasselbe ebenfalls obiges Hydrochlorid, Zers. 278—282°. Das *Chloroplatinat* zeigte Zers. 254—257° u. das *Chloroaurat* F. 138—140° (aus CH_3OH). Analysen u. Mischproben ergaben, daß I, Base $C_{12}H_{16}N_2$ u. Base Kp.₉ 184—185° dieselbe Verb. von der Zus. $C_{12}H_{16}N_2$ sind. Die frühere Formel $C_{13}H_{20}N_2$ ist zu streichen. I wurde auch durch Dehydrierung des α -*Matrinidins* mittels Hg^{II} -Acetats erhalten, während die Hydrierung von I zur α -Verb. nicht gelungen ist. — Teil B wurde ebenfalls fraktioniert, aber noch nicht untersucht. — Bei der Zn-Staubdest. liefert α -*Matrinidin* wenig $C_{10}H_{19}N$, reichlich *Dihydro- α -matrinidin* u. reichlich I, letzteres dagegen wenig $C_{10}H_{19}N$, wenig *Dihydro- α -matrinidin* u. reichlich I zurück, weil dieses eben das Dehydrierungsprod. des α -*Matrinidins* ist. — Im Anhang wird mitgeteilt, daß Base $C_{10}H_{19}N$ mit β -*Lupinan* ident. ist (vgl. SCHÖFF, C. 1928. II. 1571; WINTERFELD u. HOLSCHNEIDER, C. 1931. I. 1290). (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 70—73. Juli 1931.)

LINDENBAUM.

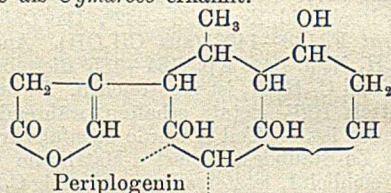
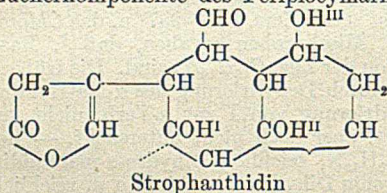
Walter A. Jacobs, Robert C. Elderfield, Thomas B. Grave und Ernest W. Wignall, *Strophanthin*. XX. Die Umwandlung von *Isostrophanthidinsäure* in das *Desoxo-derivat*. (XIX. vgl. C. 1931. I. 2483.) Um die Beziehungen des *Strophanthidins*, $C_{23}H_{32}O_6$, zu den anderen sauerstoffärmeren Herzgiften der Formel $C_{22}H_{34}O_5$, festzulegen, versuchten Vff., die im *Strophanthidin* enthaltene Aldehydgruppe zur CH_2 -Gruppe zu reduzieren. Da infolge seiner leichten Veränderlichkeit das *Strophanthidin* nicht für solche Verss. geeignet war, wurde als Ausgangsmaterial *Isostrophanthidinsäure* gewählt. Die Red. gelang nach der Methode von WOLFF durch Behandlung des *Semicarbazops* der Säure mit Na-Äthylat. Der Methyl ester des Red.-Prod. erwies sich als *Isopropilogensäuremethyl ester* (vgl. nachst. Ref.). Bei der Red. nach CLEMENSEN in CH_3OH wurde die Aldehydgruppe der *Isostrophanthidinsäure* nur bis zur *Carbinolgruppe* reduziert. Bei tiefer Temp. erhält man so den α -*Isostrophanthidolsäuremethyl ester*, bei höherer Temp. unter gleichzeitiger Umlagerung den γ -*Isostrophanthidolsäuremethyl ester*. α -*Isostrophanthidinsäure* selbst wird unter diesen Bedingungen nicht in die γ -Reihe umgelagert. Verss., die primäre Hydroxylgruppe durch Halogen zu ersetzen, scheiterten. Dies gelang ebensowenig beim *Acetyl- α -isostrophanthidolsäuremethyl ester*, welcher durch katalyt. Red. der Aldehydgruppe aus dem *Acetyl- α -isostrophanthidolsäuremethyl ester* gewonnen wurde. Die Acetylgruppe steht in beiden Verbb. am O-Atom der sekundären OH-Gruppe III (vgl. nachst. Ref.). Bei Behandlung mit $SOCl_2$ wird die Acetylgruppe abgespalten u. es resultiert ein cycl. Sulfit. An der Ringbildg. ist die primäre u. sekundäre OH-Gruppe beteiligt. Auch *Isostrophanthidin*-

säuremethylester gibt ein cycl. Sulfit, jedoch unter Beteiligung der tertiären Hydroxylgruppe II u. der sekundären Hydroxylgruppe III.

Versuche. *Semicarbazon der α -Isostrophanthidinsäure*, $C_{24}H_{35}O_7N_3$, aus verd. A., F. 305°. — *Desoxo- α -isostrophanthidinsäure = Isoperiplogensäure*, $C_{23}H_{34}O_6$, aus vorst. Verb. in absol. A. mit Na-Äthylat 16 Stdn. bei 180°. Aus CH_3OH mit W. Krystalle vom F. 215—17° (Zers.) mit 1 Mol Krystallwasser. $[\alpha]_D^{24} = -23,3^{\circ}$ (A.; $c = 1,056$). — *α -Isostrophanthidolsäuremethylester*, $C_{24}H_{36}O_7$, aus α -Isostrophanthidinsäure in CH_3OH mit amalgamiertem Zn + HCl (D. 1,19) unterhalb 30° in 1,5 Stdn. Aus CH_3OH Blättchen vom F. 223°, $[\alpha]_D^{24} = -18,5^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1,24$). — *α -Isostrophanthidinsäure*, $[\alpha]_D^{20} = -14^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1,03$). — *γ -Isostrophanthidolsäuremethylester*, $C_{24}H_{36}O_7$, aus α -Isostrophanthidinsäure unter denselben Bedingungen wie das α -Isomere, aber bei Siedetemp. der Lsg. Aus CH_3OH , Nadeln vom F. 229—31°, $[\alpha]_D^{22} = +98^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1,0$). — *Acetylisostrophanthidinsäuremethylester*, $C_{26}H_{36}O_8$, aus A. Prismen vom F. 156—57° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -16^{\circ}$ (Pyridin; $c = 0,907$). — *Acetyl- α -isostrophanthidolsäuremethylester*, $C_{26}H_{38}O_8$, aus CH_3OH mit W. Würfel vom F. 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -25^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1,22$). — *Sulfit des Isostrophanthidolsäuremethylesters*, $C_{24}H_{39}O_8S$, aus CH_3OH Krystalle vom F. 220°. — *Sulfit des α -Isostrophanthidinsäuremethylesters*, $C_{24}H_{32}O_8S$, aus CH_3OH , Nadeln vom F. 228°, $[\alpha]_D^{24} = -40^{\circ}$ (Pyridin; $c = 0,56$). (Journ. biol. Chemistry 91. 617—23. Mai 1931.)

OHLE.

Walter A. Jacobs und Robert C. Elderfield, *Strophanthin*. XXI. Die Beziehung zwischen Strophanthin und Periplogenin. (XX. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1929. I. 79.) Vff. führen hier den Identitätsnachweis von *Desoxo- α -isostrophanthidinsäure* mit der *Isoperiplogensäure* durch. Die aus beiden Präparaten gewonnenen Ester sowie ihre Oxydationsprodd., *Desoxo- α -isostrophanthidinsäuremethylester* u. *α -Isoperiplogensäureester* erwiesen sich als ident. *Periplogenin* ist daher *Desoxostrophanthin*, in welchem die Aldehydgruppe des Strophanthidins durch eine Methylgruppe ersetzt ist. — Die Zuckerkomponente des Periplocyminarins wurde als *Cymarose* erkannt.



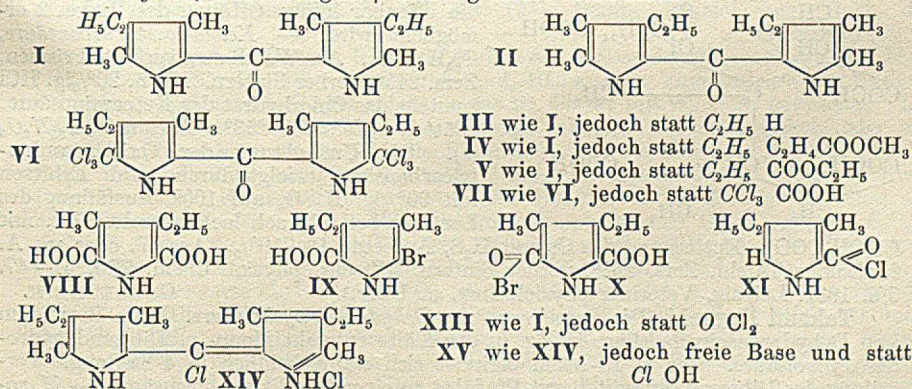
Versuche. *α -Isoperiplogensäure*, $C_{23}H_{34}O_6$, sechseckige Plättchen vom F. 215 bis 217° (Zers.), mit $0,5H_2O$, welches erst bei 110° u. 20 mm entweicht. *Methylester*, $C_{24}H_{36}O_6$, aus Aceton lange Prismen vom F. 222° (früher irrthümlich 252° angegeben), $[\alpha]_D^{23} = -30,2^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1,11$). — *α -Isoperiplogensäuremethylester*, $C_{24}H_{36}O_6$, aus vorst. Verb. in Eg. mit CrO_3 . Aus CH_3OH Nadeln vom F. 230°, $[\alpha]_D^{24} = -23^{\circ}$ (Pyridin; $c = 0,825$). — *Cymarose*, $C_7H_{14}O_4$, aus Periplocyminar mit verd. HCl 3 Stdn. bei 20°. Aus PAe., F. 100—102°. Beim Aufbewahren an der Luft sinkt der F. infolge Aufnahme von Krystallwasser. $[\alpha]_D^{20} = +52^{\circ}$ (W; $c = 1$).

In einem Nachtrag weisen Vff. kurz darauf hin, daß der Isoperiplogensäuremethylester leicht die Hydroxylgruppe II verliert u. dabei einen *Anhydroisoperiplogensäuremethylester* liefert. Bei der Hydrierung desselben entsteht ein Gemisch von Isomeren, von denen das eine mit *Isodigitoxigensäuremethylester* ident. ist. *Digitoxigenin* ist daher *Desoxyperiplogenin* u. *Desozodesoxystrophanthin*. (Journ. biol. Chemistry 91. 625—28. Mai 1931. New York, ROCKEFELLER-Inst. for Med. Res.)

OHLE.

Hans Fischer und Hans Orth, *Über Pyrroketone aus Blutfarbstoffspaltprodukten und ihre Überführung in Chlorpyromethene*. TSCHELINZEW u. SKWORZOW (C. 1916. I. 789) hatten Dipyrrolketon aus Pyrrol-MgBr u. Pyrrol- α -carbonsäurechlorid gewonnen, K. HESS u. ANSELM (C. 1921. III. 1469) erhielten es aus Pyrrol-MgBr mit Phosgen. Vff. stellen nun *substituierte Dipyrrolketone*, für die der Name *Pyrroketon* eingeführt wird, dar, u. erhalten nach K. HESS aus Krypto-, Hämo- u. 2,4-Dimethylpyrrol die Ketone I, II, III. Die Übertragung der Rk. auf Kryptopyrrolcarbonsäure bzw. ihren Ester mißlingt wegen der unl. GRIGNARD-Verbb.; mit Phosgen in Ä. wird daher zuerst das nicht rein zu isolierende *Kryptopyrrolcarbonsäure-5-carbonsäurechlorid* erhalten, das mit CH_3OH den entsprechenden Diester, mit 2,4-Dimethylpyrrol-3-propionmethylester nach FRIEDEL-CRAFTS das gelbe *Pyrroketon* IV gibt. — 2,4-Dimethyl-

3-carbäthoxypyrrrol liefert mit Phosgen in der Kälte quantitativ das 5-Carbon-säurechlorid, in der Siedehitze mit 5%ig. Phosgenlsg. *Pyrraketone* V. — Die GMELIN-Rk. ist bei den Pyrraketonen negativ. Alle Pyrraketone sind farblos außer IV, dessen Farbe beim Übergang in die freie Säure abgeschwächt wird. Die Verseifung von V erfolgt erst mit 50%ig. KOH im Gegensatz zu der leichten Verseifung des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrols. Die *Pyrraketone* geben *Hydrazone* u. *Thiocarbohydrazide* (vgl. CURTIUS u. KOF, Journ. prakt. Chem. **86** [1912]. 115), gelbe Körper des Typs $[(C_4H_5N)_2 \cdot C \equiv N \cdot NH]_2 \cdot CS$. Bldg. von *Ketazinen* mit färber. Eigg. gelang nach CURTIUS u. RAUTERBERG (Journ. prakt. Chem. **44** [1891]. 192); das von III abgeleitete Ketazin ist gelb, die I u. II entsprechenden sind orange gefärbt. Die Ketazine von I—III zeigen das Farbenspiel der GMELIN-Rk. ohne die blaue Phase. Pyrromethene, Tripyrrane, ebenso das von FISCHER u. SCHEYER beschriebene [Bispyrröathan]-methen (C. **1924**. II. 1794) geben keine GMELIN-Rk., die offenbar *vier relativ stabil zu einem in verschiedenen Oxydationsstufen dehydrierbaren System vereinigte Pyrrolkerne* zur Voraussetzung hat. Das in der Endstufe der GMELIN-Rk. auftretende „Urobilin“ ist danach als *Tetrapyrratrien* aufzufassen, das dann zu Maleinimidderivv. oxydiert wird. — Bei der Einw. von Eg.-Zn auf das Ketazin von I wird Hydrazin abgespalten unter Rückbildg. des Ketons; mit rauchender HCl-Zn gelingt diese Spaltung nicht, es entsteht nur das Chlorhydrat; bei der Red. nach STAUDINGER, auch bei der Red. des *Hydrazons* von I nach HESS, entsteht nicht das erwartete Pyrrmethan, sondern Kryptopyrrmethen. Red. von I nach CLEMMENSEN-KROLLPFEIFFER führt auch sofort zum Pyrrmethen. — Bei der Bromierung von I entsteht das leicht in Ätioporphyrin übergehende gebromte Kryptopyrrmethan. Bei V wird ein labiles Bromhydrat beobachtet, mit mehr Br entsteht [3,4'-Dicarbäthoxy-4,3',5'-trimethyl-5-brom]-pyrrmethenbromhydrat (C. **1929**. I. 1464). III läßt sich nicht bromieren. Bei Einw. von SO_2Cl_2 auf I entsteht der *Hexachlorkörper* VI, aus dem beim Verkochen mit W. *Dicarbonsäure* VII entsteht, die gegen sd. HCOOH resistent ist, aber mit HJ (vgl. C. **1930**. I. 2896) 2 Moll. CO_2 abspaltet; das gebildete Opsopyrrketon ist nicht isolierbar, sondern zerfällt zu Opsopyrrrol, das durch Ätioporphyrinbldg. in absol. *alkoh.* Lsg. nachgewiesen wird (vgl. FISCHER u. ADLER, C. **1931**. II. 580). Einw. von Brom auf VII führt wahrscheinlich intermediär zu IX u. X; letzteres wird verseift zu der isolierbaren Opsopyrroldicarbonsäure (VIII). Die Bromierung von I verläuft analog; die IX u. X entsprechenden Körper gehen in das Pyrrmethen über (s. o.). Einw. von Phosgen auf Opsopyrrrol führt nicht zum Keton, nur zu XI; dabei tritt ein blauvioletter Farbstoff auf; ähnliche Farbstoffe wurden auch aus VII u. 5,5'-methylbromierten Pyrrmethenen erhalten. — Einw. von Phosgen auf I führt nicht zu XIII, sondern zu XIV, das mit Chlf.-Soda die freie Base, mit h. W. wieder I gibt; als labiles Zwischenprod. muß dabei XV angenommen werden. II u. IV verhalten sich wie I. III reagiert mit Phosgen erst bei 100° im Bombenrohr zum *Chlormethenchlorhydrat*; Chlorierung in β -Stellung findet nicht statt.

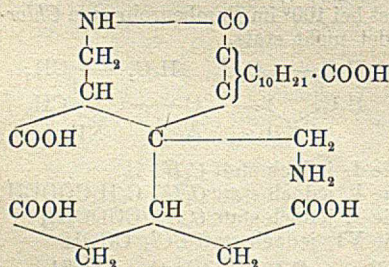


Versuche. [3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthyl]-pyrrketon, $C_{17}H_{24}ON_2$ (I), farblose Nadeln, F. 207°, l. in A., Eg., Chlf., Pyridin, unl. in Ä.; *Hydrazon*, $C_{17}H_{26}N_4$, aus A.-W. prismat. Tafeln, F. 126° (*Acetylderiv.*, $C_{19}H_{28}ON_4$, F. 200°); *Thiocarbohydrazid*, $C_{35}H_{50}N_8S$, Darst. aus dem Hydrazon mit CS_2 in Bzl., aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 239°; *Ketazin*, $C_{34}H_{48}N_6$, aus A. Rhomben, F. 209°, mit ammoniakal. Cu-Acetatlg. in CH_3OH

rote, rautenförmige Tafeln aus $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Chlf.}$, F. 240—242°. — [3,3'-Diäthyl-4,4',5,5'-tetramethyl]-pyrroketon, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (II), farblose Nadeln, F. 179°, l. in Ä.; Hydrazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4$, F. 104°; Ketazin, $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_6$, aus A., F. 226°. — [3,3',5,5'-Tetramethyl]-pyrroketon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (III), aus Aceton Nadeln, F. 238°; Hydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4$, F. 118° (Acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_4$, F. 196—197°); Thiocarbohydrazid, $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{S}$, F. 242°; Ketazin, $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_6$, F. 234°. — [3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxy]-pyrroketon, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (V), Nadeln, F. 221°; Hydrazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$, hellgelbe Prismen, F. 197°; freie Säure von V, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, Darst. mit 50%ig. KOH, F. 254° (Zers.). — [2,4-Dimethyl-3-propionmethylester-5-carbomethoxy]-pyrrol, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, prismat. Stäbchen, F. 108°. — [3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionmethylester]-pyrroketon, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$ (IV), aus $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{W.}$ goldgelbe Nadeln oder Schuppen, F. 137°, unl. in Ä. Freie Säure, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$, aus A.-W. sechsseitige Tafeln, F. 217—218°. — Das Anilid des [2-Carboxy-3-methyl-4-äthyl]-pyrrols, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, wird erhalten aus dem nicht isolierten Säurechlorid XI u. Anilin, aus A. farblose seidengänzende Nadeln, F. 177°. — [2-Carbäthoxy-3-methyl-4-äthyl]-pyrrol, Darst. aus XI mit A., Kp.₁₂ 130°. — [3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dicarboxy]-pyrroketon, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (VII), Zers. 246°; Methylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$, Darst. mit Dimethylsulfat oder Diazomethan, aus CH_3OH Prismen, F. 192°. Opso-pyrroldicarbonensäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (VIII), wird bei der Bromierung von VII mit einem Zers.-Punkt 230° erhalten, aus Eg. prismat. Blättchen. — [3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthyl]-pyrrochlormethenchlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (XIV), aus Aceton rote Prismen oder Nadeln, F. 157—158°; freie Base, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$, aus Aceton gelbe Prismen, kein F., ab 240° Sinterung. — [3,3'-Diäthyl-4,4',5,5'-tetramethyl]-pyrrochlormethenchlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$, Darst. aus II mit COCl_2 , lachsfarbene Nadeln, ab 180° Sinterung, kein F.; freie Base, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$, gelbe Prismen aus Aceton ohne scharfen F. — [3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionmethylester]-pyrrochlormethenchlorhydrat, $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, Darst. aus IV mit COCl_2 , aus Aceton rote Prismen, F. 139° (Zers.). — [3,3',5,5'-Tetramethyl]-pyrrochlormethenchlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$, Darst. aus III, aus Chlf. rote Nadeln, F. 171°; freie Base, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$, gelbe Prismen ohne scharfen F. (LIEBIGS Ann. 489. 62—86. 25/8. 1931. München, Techn. Hochsch.)

NEUMANN.

Martin Schenck, Zur Kenntnis der Gallensäuren. 31. Mitt. (30. vgl. C. 1931. II. 577.) Während bei der Oxydation der früher (l. c.) beschriebenen Oximinoamino-tetracarbonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$, mit alkoh. KMnO_4 kein N abgespalten wird, entsteht aus dem Isobiliansäureoximlactam, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8$, wie aus dem entsprechenden Deriv. der Bilansäure unter Abspaltung der =NOH-Gruppe u. Oxydation eine Ketolactamtricarbonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_8$. Die Oximinoamino-tetracarbonsäure lagert sich mit 90%/ig. H_2SO_4 in eine isomere Verb. um, in welcher die Oximinogruppe nicht mehr nachweisbar ist. Wahrscheinlich handelt es sich um die Bldg. des Lactams, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$ (I), wodurch



zum 1. Mal die Umlagerung der in 12-Stellung stehenden Oximgruppe verwirklicht erscheint, die offenbar infolge Öffnung des Ringes 2 ermöglicht wird. — Ketolactamtricarbonsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_8$. Aus W., dünne, verfilzte Prismen, Zers. 245°, vorher Sintern. Mit h. 20%/ig. HCl entsteht das Chlorhydrat der Ketoaminosäure, Blättchen, Zers. 252—253°. — Lactam $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$ (I). Die Umlagerung der Oximinoamino-tricarbonsäure erfolgt durch 1-std. Erhitzen mit 90%/ig. H_2SO_4 auf 100°, Ausfällung des Lactams bei schwach lackmussaurer Rk. mit

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Entfernung des Cu mit H_2S , Ausbeute 18—19%. Aus W. oder aus A. fünfeckige Tafeln, Zers. 258°, vorher Sintern. (Ztschr. physiol. chem. 200. 41—47. 5/8. 1931. Leipzig, Veterinär-physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Takami Noguchi, Die Bromierung von Dehydrodesoxycholsäure. Beim Bromieren von Dehydrodesoxycholsäure in Eg. in der Kälte entsteht Mono- u. Dibromdehydrodesoxycholsäure. Das 1. Br-Atom befindet sich wahrscheinlich in 4-Stellung. Verseifung des Dibromderiv. mit Baryt-W. führt zu einer Oxydiketocholensäure. — Monobromdehydrodesoxycholsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{Br}$. Aus Essigester Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. F. 172°, bei 100—105° Aufschäumen. — Dibromdehydrodesoxycholsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Br}_2$. Aus Essigester Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. F. 160—165° (bei 146—147° Aufschäumen) unter Zers. u. Schwarzfärbung. — Oxydiketocholensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$, aus 60%/ig. Essigsäure, rhomboedr. Blättchen. F. 248°, Zers. (Ztschr. phy-

siol. Chem. **200**. 48—50. 5/8. 1931. München, Chem. Labor. d. Bayr. Akad. der Wissensch.)

GUGGENHEIM.

J. Gróh und **M. Weltner**, *Einwirkung von Laugen auf das Absorptionsspektrum der Eiweißkörper. Eine Bemerkung zur Dakinschen Theorie der Racemisation und Enolisierung der Eiweißkörper.* (Vgl. C. **1930**. II. 2786.) 1%_{ig}. Lsgg. von Serumglobulin, Serumalbumin, Gliadin, Ovalbumin u. Casein zeigen beim Aufbewahren in 0,1, 0,2, 1,0 oder 2,5 n. NaOH bei 25 u. 100° eine verschiedene Veränderung des Absorptionsspektrums. Bei Ovalbumin u. Casein bleibt das Spektrum bei 25° in 0,2 u. 1,0 n-NaOH unverändert. Besonders empfindlich erwies sich das Serumglobulin. Die Erhöhung des Absorptionsspektrums blieb auch nach Neutralisation der Lsgg. mit HCl erhalten. Bei 100° erleiden die Absorptionsspektren sämtlicher untersuchten Eiweißkörper eine starke Veränderung. Hydrolyse der Eiweißkörper mit 2,5 n. HCl bei 100° verursacht keine Verschiebung des Absorptionsmaximums. Die Erhöhung der Absorptionsmaxima unter dem Einfluß von Lauge wird durch eine Enolisierung der Peptidbindungen erklärt. Zur Deutung der von LEVENE u. BASS (C. **1929**. II. 755) an Ovalbumin u. Casein, von KOBER u. EBERLEIN, (C. **1916**. I. 15) an opt.-akt. Peptiden festgestellte Racemisation ohne Veränderung des Absorptionsspektrums wird angenommen, daß sich hier die Einw. des Alkalis auf Peptidbindungen erstreckte, die nur vorübergehend die Enolform anzunehmen imstande sind. Die Veränderung des Absorptionsspektrums würde sich dagegen bei solchen Peptidbindungen kundgeben, bei welchen die Enolstufe eine stabilere Zwischenstufe darstellt. Verss., diese Enolbindungen durch katalyt. Hydrierung bei Ggw. von Pd zu fixieren, führten zu keinem positiven Ergebnis. (Ztschr. physiol. Chem. **193**. 267—75. 16/6. 1931. Budapest, Ungar. Tierärztl. Hochsch.) GU.

H. Stuedel und **R. Wohinz**, *Über die Struktur einfacher Nucleinsäuren. II. Die h- und die t-Adenylsäure.* (I. vgl. C. **1930**. II. 2787.) Wenn der Unterschied von pflanzlicher (h) u. tier. (t) Adenylsäure an der Bindungsart zwischen H_3PO_4 u. Pentose liegt, so müßten nach HOFFMANN (C. **1927**. II. 612) die beiden Säuren eine verschiedene Ausbeute an Furfurrol liefern. Der schweren Zugänglichkeit der t-Adenylsäure wegen wurde zum Vergleich ihr aus Fleischextrakt erhaltliches Desaminierungsprod., die Inosinsäure, gewählt. Aus den h-Nucleinsäuren — Hefenuclein-, h-Adenyl-, h-Inosinsäure — läßt sich 60—75% des theoret. berechneten Furfurrols gewinnen, aus t-Inosinsäure dagegen nur 8—11%. Nach Abspaltung der H_3PO_4 aus der t-Inosinsäure liefert das resultierende t-Inosin wieder eine Ausbeute von 63—70%. Die gleiche Ausbeute liefert auch das Triacetyl-t-inosin. Der Unterschied der t- u. h-Adenylsäure u. der entsprechenden Inosinsäuren liegt also in der verschiedenen Stellung der H_3PO_4 begründet. Beim Triacetylinosin ist die bei der t-Inosinsäure durch H_3PO_4 eingenommene Stelle unbesetzt. Thymonucleinsäure liefert nach der Methode von HOFFMANN kein Furfurrol, was sich durch die Unfähigkeit der 1,2-Ribodesose zur Furfurrolbildung erklärt. h-Guanosin liefert die gleiche Ausbeute an Furfurrol wie h-Guanylensäure. (Ztschr. physiol. Chem. **200**. 82—86. 5/8. 1931. Berlin, Physiol.-chem. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

K. Felix und **H. Rauch**, *Über den Aufbau des Histons der Thymsdrüse.* IV. Mitt. (III. vgl. C. **1927**. II. 113.) Histon, mit verd. HCl aus der Thymsdrüse von Kalbern extrahiert, wird mit Na-Pikrat gefällt u. das wl. Pikrat mit W. u. A. gewaschen. Die Zerlegung des gut getrockneten Pikrats erfolgt entweder mit methylalkoh. oder mit äth. HCl. In ersterem Falle geht die Pikrinsäure mit eiweißartigen Begleitstoffen in Lsg., während *Histonmethylesterhydrochlorid* ungelöst zurückbleibt. Weißes Pulver, $[\alpha]_D = -95,5^\circ$. Elementaranalyse: Arginin-, Histidin- u. Methoxylgeh. deuten auf ein Mindest-Mol.-Gew. von 14 329 mit einer Summenformel $C_{536}H_{1056}N_{160}Cl_{32}S_8O_{200}$. Auf 100 Atome N entfallen 15 NCH_3 , 12,5 NH_2 vor, u. 86,75 NH_2 nach der Hydrolyse, 7,5 OCH_3 , 25,0 Arginin-N, 5,62 Histidin-N, N-Methylzahl 32,4. Ein Mindestmol. enthält 12 veresterte Carboxyle, 8 CH_3 , 20 freie NH_2 , 10 Mol. Arginin, 3 Mol. Histidin u. 32 Mol. HCl. Eine 4-std. Nachbehandlung mit $(CH_3)_2SO_4$ bedingt keine Erhöhung des CH_3O -Geh., es sind also alle Carboxyle verestert. Bei der Zerlegung des Histonpikrats mit äth. HCl erhält man freies *Histonhydrochlorid*. Pulver aus W. + Aceton, $[\alpha]_D = -99,5^\circ$. Mit $CH_3OH + HCl$ entsteht der Methylester, ebenso durch Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ während 30 Min. Von 100 Atomen N sind 5 CH_3N vorgebildet, nach kurzer Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ 26, nach 4-std. 37. In letzterem Falle wird die Diazok. negativ, während sie bei kurzer Einw. positiv ist, was auf eine unvollständige Methylierung der Imidazolreste deutet. Die vorgebildeten CH_3 -N-Gruppen finden sich auch, wenn das Histon aus der wss. salzsauren Lsg. ohne vorherige Darst. des Pikrats mit

Aceton gefällt wird. In diesem nativen Histonhydrochlorid ist die Rk. auf SH mit Nitroprussid-Na positiv zum Unterschied von den über das Pikrat dargestellten Präparaten. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 27—40. 5/8. 1931, München, Labor. d. II. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

G. Ettisch, H. Sachsse und W. Beck, *Charakterisierung der Proteine durch Affinitätsbestimmungen.* Verss. zur Charakterisierung von Serumweißstoffen durch elektrometr. Best. der Affinität alkal. Eiweißlsgg. zu CuSO_4 . Das Serum wird durch Elektrodialyse gereinigt, die dabei ausfallende Globulinfraktion (Globulin) u. der gel. Rest (Albumin) werden vergleichend untersucht. In alkal. Lsgg. findet eine Cu-Bindung an das Eiweiß statt (Biuretrk.). Die reagierenden Stellen im Molekül sind die w. u. wiedergegebenen Gruppen. Charakterist. u. verschieden für verschiedene Eiweißstoffe ist die Zahl der reagierenden Stellen u. die Bindungsfestigkeit für Cu. Es wird die EK. der Kette

Cu $\left| \begin{array}{l} \text{Protein} + \text{NaOH} \\ + \text{CuSO}_4 \end{array} \right| \text{KCl} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ mit variierten Konz. der Rk.-Teilnehmer

gemessen. Beschreibung der Apparatur. Die Wrkg. der NaOH auf die Eiweißstoffe besteht je nach den Bedingungen in einer Teilchenverkleinerung, Quellung oder Aggregation, Vorgänge, die in ca. 24 Stdn. abgeschlossen sind (vgl. die folgenden Ref.). Die EK. zeigt ebenfalls einen zeitlichen Gang, der nach 24 Stdn. verschwindet. Bei kleinen Alkalikonz. unterscheiden sich Albumin u. Globulin nicht, erst bei Alkaliüberschuß treten tiefergehende Änderungen im Moll.

auf, die zu charakterist. Verschiedenheiten der EK. führen. Die EK. ist innerhalb der Fehlergrenze temperaturunabhängig, die Potentiale rühren demnach nicht von osmot. Arbeit her, sondern stellen Wärmetönungen dar, die ein Maß der Affinität sind. Mit steigenden Eiweißkonz. (NaOH, CuSO_4 konstant) wachsen die gemessenen Potentiale, auch die Unterschiede für Albumin u. Globulin steigen. Mit steigender Cu^{++} -Konz. sinkt die EK., für Albumin stärker als für Globulin, in einem Bereich kleiner Cu-Konz. wird sie konstant. Bei steigendem NaOH-Geh. steigt sie für Albumin viel stärker als für Globulin, hier sind die Unterschiede besonders charakterist. Als geeignete Meßbereiche erweisen sich hohe Eiweißkonz. (6—8%), hohe Alkalikonz. (0,2—0,5%) u. kleine CuSO_4 -Konz. (0,01—0,05-n.). Aus den Verss. folgern Vff., daß Albumin eine geringere Zahl Cu-bindender Stellen hat als Globulin, seine Affinität zu Cu aber eine größere ist als bei Globulin. (Biochem. Ztschr. 230. 68—92. 9/1. 1931. Dahlem, K. W. Inst. f. phys. u. Elektrochemie.)

LINDAU.

G. Ettisch, H. Sachsse und B. Lange, *Depolarisation und Lichtabsorption alkalischer Eiweißlösungen.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1930. II. 2002.) Es wird die Einw. von Alkali aus Serumalbumin u. -globulin (zur Bezeichnung siehe vorst. Ref.) depolarimetr. u. spektrophotometr. verfolgt. Die Depolarisation zeigt starke zeitliche Änderungen, die nach 24—40 Stdn. abgeschlossen sind. Aus der Diskussion der Ergebnisse folgt, daß für die Basenwrkg. auf Albumin Quellung u. Teilchenverkleinerung charakterist. sind. Bei Überschuß von NaOH tritt zunächst Quellung ein, auf die eine Teilchenverkleinerung folgt, die zu Bruchstücken mit u. auch ohne Quellungsfähigkeit führt. Es scheinen dabei Teilchengrößen von einer für jedes Alkalieiß charakterist. Verteilung aufzutreten. Unterhalb einer gewissen NaOH-Konz. verschwinden die zeitlichen Änderungen, hier wird das Eiweißmol. offenbar nicht chem. verändert, sondern es werden nur vorhandene saure Valenzen abgesätt. Das Verh. von Globulin ist ähnlich, quantitative Unterschiede rühren von einer leichteren Aufspaltbarkeit der Globulinmol. her. Es wird ferner die Farbe der Cu-Eiweißkomplexe spektrophotometr. untersucht. Die Lichtabsorption nimmt mit der Zeit zu, bei hohen Alkalikonz. stärker als bei niedrigen, wobei sich das Maximum nach kleineren Wellenlängen verschiebt. Auch hier verschwindet der Zeiteinfluß unterhalb einer gewissen NaOH-Konz. Albumin u. Globulin verhalten sich qualitativ gleichwertig mit charakterist. quantitativen Unterschieden. Die Resultate wurden diskutiert, das Ergebnis stimmt mit den elektrometr. Messungen überein. Die Alkaliwrkg. führt bei beiden Eiweißstoffen zu verschiedenen Zerteilungsgraden, die Spaltstücke sind unter sich u. auch gegen das Ursprungsteilchen chem. verschieden. (Biochem. Ztschr. 230. 93—114. 9/1. 1931. Dahlem, K. W.-Inst. f. phys. u. Elektrochemie.)

LINDAU.

G. Ettisch und H. Sachsse, *Über die Viscosität von Alkali-Eiweißlösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Alkali-Eiweißlsgg. zeigen keine Fließbelastizität. CuSO_4 -Zusatz zu konz. alkal. Eiweißlsgg. erhöht die Viscosität außerordentlich, teilweise tritt Gelierung

auf. Solche Gemische zeigen elast. Eigg., jedoch ist der Elastizitätsmodul sehr klein. Die Viscosität alkal. Albumin- u. Globulinlsgg. ist bei kleiner Alkalikonz. zeitunabhängig, bei höheren nicht, die „Sättigungskonz.“ an Alkali liegt für Globulin niedriger als für Albumin. Allgemein steigt die Viscosität mit steigender NaOH-Konz. stark an. Bei Albumin erreicht sie zeitlich zunächst ein Maximum u. fällt dann wieder ab, bei 0,5% NaOH steigt sie auf einen konstanten Endwert an (nach ca. 9 Stdn.), oberhalb 0,5% NaOH sinkt die Viscosität, die Lsgg. werden instabil. Globulin: Bei mittleren NaOH-Konz. beobachtet man nur einen zeitlichen Viscositätsabfall (ein anfänglich vorhandenes Maximum ist nicht faßbar). Bei 0,5% NaOH ist ein Maximum mit nachfolgendem steilen Viscositätsabfall zu beobachten. Ein Endwert ist nach 18 Stdn. erreicht. Aus der Diskussion der Ergebnisse folgt: Die Aufspaltung verläuft bei Globulin rascher als bei Albumin. Das Viscositätsmaximum beruht auf der Bldg. gequollener Spaltstücke, daneben entstehen in steigender Menge Prodd. ohne Quellfähigkeit, die den zeitlichen Abfall der Viscositätskurve bedingen. Bei Albumin scheint der Eingriff weniger tiefgreifend, es entstehen größere, quellbare Teilchen. Der Verteilungszustand der Spaltstücke ist für Albumin u. Globulin verschieden u. abhängig vom Alkali-Eiweißverhältnis, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorstehenden Arbeiten der Vff. (Biochem. Ztschr. 230. 115—28. 9/1. 1931. Dahlem, K. W. Inst. f. phys. u. Elektrochemie.) LINDAU.

G. Ettisch und **H. Sachsse**, *Zur Frage der chemischen Selbständigkeit der Serumproteine*. (Vgl. vorst. Ref.) Vergleich der durch Elektrodialyse hergestellten Globulinfraktion mit den nach Hofmeister durch $\frac{1}{3}$ Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gewonnenen Euglobulin- u. mit $\frac{1}{2}$ Sättigung gewonnenen Paraglobulinfraktion nach der geschilderten Methode der Affinitätsbest. der alkal. Eiweißlsgg. zu CuSO_4 . Euglobulin erweist sich als ident. mit dem elektrodialyt. gewonnenen Globulin. Paraglobulin nimmt eine charakterist. Mittelstellung zwischen Albumin u. Globulin ein, die Zahl der reaktionsfähigen Stellen ist gering wie bei Albumin, die Bindungsfestigkeit gering wie bei Globulin. Man muß dem Paraglobulin den Charakter eines selbständigen Körpers zuschreiben. Eine unmittelbare Umwandlung Albumin-Globulin ist nicht wahrscheinlich. (Biochem. Ztschr. 230. 129—35. 9/1. 1931. Dahlem, K. W.-Inst. f. phys. u. Elektrochemie.) LIND.

Allen E. Stearn, *Stöchiometrische Beziehungen bei den Reaktionen zwischen Farbstoff, Nucleinsäure und Gelatine*. (Vgl. C. 1931. I. 471.) Hefenucleinsäure- u. Gelatine-lsgg. werden mit Methylviolett u. Methylviolettlsgg. mit den Proteinslsgg. konduktometr. titriert u. unabhängig von der Titrationsrichtung bestimmte Äquivalenzwerte gefunden. Das daraus abgeleitete Äquivalentgewicht der Nucleinsäure stimmt mit dem aus der Leveneschen Formel berechneten (326) gut überein. Für Gelatine errechnet sich eine Bindung von 71×10^{-5} Äquivalenten Farbstoff pro g. Vf. schließt auf eine Verb. zwischen Farbstoff u. Gelatine bzw. Nucleinsäure in stöchiometr. Verhältnissen, wobei das Farbstoffkation bzw. -anion H- bzw. OH-Ionen in den Proteinen ersetzt. (Journ. biol. Chemistry 91. 325—30. 1931. Columbia, Univ. of Missouri.) KRÜGER.

Hans-Heinrich Willrath, *Über den Einfluß von Essigsäure und Kochsalz auf Gelatinegallerten*. Der Einfluß verschiedener Faktoren auf Gallertfestigkeit, Schmelzpunkt u. Trübung von Gelatinegallerten mit u. ohne Zusatz von NaCl u. Essigsäure wird untersucht. Zur Erzielung gleicher Gallertfestigkeit sind bei Gelatinesorten prakt. gleichen Verkaufspreises sehr verschiedene Konz. erforderlich. NaCl u. Essigsäure setzen die Gallertfestigkeit annähernd proportional mit ihrer Konz. herab, Essigsäure stärker als NaCl; die Größe der Depression hängt von der Gelatinesorte ab. Die Wrkg. eines gleichzeitigen Zusatzes von NaCl u. Essigsäure ist stärker, als der Summe der Einzelwrkng. entspricht. Beim Aufbewahren der Gallerten nimmt die Festigkeit noch tagelang zu, wobei der Grad der Nachhärtung von der Zus. der Gallerte, Grad u. Geschwindigkeit außerdem von der Temp. abhängen. Die Gallertfestigkeit ist unabhängig von der Art der Herst. des Quellungsansatzes, nur abhängig von dem endgültigen Geh. an Zusätzen u. der Behandlung nach der Verflüssigung. Der Einfluß eines Zusatzes von 1% Zucker, 1% Zucker + 0,05% Hexamethylentetramin, 0,003% Dulcin oder 0,1% H_2O_2 -Lsg. (30%/ig.) auf die Gallertfestigkeit ist gering, Hexamethylentetramin wirkt etwas erhöhend, H_2O_2 erniedrigend. NaCl u. Essigsäure setzen den Schmelzpunkt der Gallerten gemäß einer gegen die Achse der Elektrolytkonz. schwach konvexen Kurve herab, Essigsäure stärker als NaCl. Durch Wiederverflüssigung wird der Schmelzpunkt nicht merklich vermindert. Zusatz von NaCl u. im allgemeinen auch von Essigsäure erhöht die Durchsichtigkeit der Gallerten; das Verh. verschiedener Gelatinen gegenüber Zusätzen von NaCl + Essigsäure ist verschieden, ein Zusatz von

5% Essigsäure u. 5% NaCl trübte in allen Teilen am stärksten. — Aufstellung von Richtlinien für die Unters. von Gelatinen für die Verwendung in der Fischindustrie. (Abhandl. Inst. Seefischerei 1930. 24 Seiten. Wesermünde. Sep.) KRÜGER.

James Canfield Colbert, A shorter course in organic chemistry. New York: Century 1931. (370 S.) 8°. (Century chem. ser.) \$ 3.60.

William M. Cumming and others, Systematic organic chemistry. 2nd ed., rev. London: Constable 1931. (579 S.) 8°. 25s. net.

P. A. Levene and Lawrence W. Bass, Nucleic acids. (Amer. Chem. Soc. Monograph.) New York: Chemical Catalog Co. 1931. (330 S.) 8°. \$ 4.50.

E. Biochemie.

L. Michaelis und E. Friedheim, *Potentiometrische Untersuchungen an komplexen Systemen des Eisens*. In Lsgg. mit geringer u. konstanter Gesamt-Fe-Konz., sehr hoher u. konstanter Konz. des komplexbildenden Anions ist das Verhältnis der Konz. der freien Fe^{+++} - bzw. Fe^{++} -Ionen zur Konz. des Fe^{+++} - bzw. Fe^{++} -Komplexes konstant (K_1, K_2) u. $E = E_1 + R T/F \cdot \ln [Fe^{+++}]/[Fe^{++}] = E_2 + R T/F \cdot \ln K_1 [Fe^{+++}]/K_2 [Fe^{++}]$ u. somit $E_1 - E_2 = R T/F (\ln K_1 - \ln K_2)$. Mit log K als Maß der Komplexaffinität ist $E_1 - E_2$ ein Maß für den Unterschied der Komplexaffinität des Fe^{+++} u. Fe^{++} -Ions für das betreffende komplexbildende Anion. pH beeinflusst nicht nur die elektrolyt. Dissoziation der komplexen Säure, sondern auch die nichtelektrolyt. Dissoziation der komplexen Moll. in ihre Komponenten. Wird der in Ggw. eines großen Überschusses des komplexbildenden Anions gebildete Fe^{+++} -Komplex bei konstantem pH u. annähernd konstanter Ionenstärke mit einem Reduktionsmittel titriert, so besteht im ganzen Titrationsbereich u. ohne zeitlichen Gang des Potentials zwischen dem Potential E u. der Menge der zugesetzten Äquivalente x des Reduktionsmittels die Beziehung: $E = E_0 + R T/F \cdot \ln (a - x)/x$. Die vollständige Red. zum Fe^{++} -Komplex gelingt durch kolloides Pd + H_2 (vgl. MICHAELIS u. EAGLE, C. 1930. II. 3607) nur sehr langsam, rasch dagegen bei gleichzeitiger Ggw. einer Spur eines reversiblen Farbstoffs von hinreichend negativem Potentialbereich, z. B. Safranin, Rosindulin, Anthrachinon- β -sulfonat oder Gallophenin; Methylenblau oder die Indophenole sind viel weniger oder gar nicht wirksam. Potentiometr. Titration der Systeme Fe^{++} - Fe^{+++} -Succinat, -Salicylat, -Malonat, -Oxalat, -Acetat, -Pyrophosphat u. -Chlorid ergibt, daß das Normalpotential je nach der Natur des komplexbildenden Anions innerhalb weiter Grenzen (+ 0,7 bis -0,25 V) liegen kann. Die Abhängigkeit von pH ist für $[Fe(CN)_6]^{4-}$ u. in einem gewissen pH -Bereich auch für Oxalat u. Pyrophosphat sehr gering, für Salicylat, Acetat, Malonat, d. h. für alle Komplexe, bei denen die Affinität des Fe für das komplexbildende Anion mit derjenigen des OH-Ions vergleichbar ist, sehr groß; Komplexe dieser Art sind nur in schwach saurer Lsg. beständig. Komplexstabilität bei steigendem pH u. Potentialbereich des Komplexes sind für Oxalat, Malonat u. Succinat, in denen das Fe-Atom Bestandteil eines 5-, 6- bzw. 7-gliedrigen Ringes bildet, sehr verschieden. Bei der Titration von Fe^{+++} -Pyrophosphat mit Na-Hydrosulfit wurden stabile u. reproduzierbare Potentiale nur bei Zusatz einer Spur eines reversiblen Farbstoffs mit hinreichend negativem Potentialbereich (z. B. Rosindulin) erhalten. (Journ. biol. Chemistry 91. 343—53. April 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Res.) KRÜGER.

E. Friedheim und L. Michaelis, *Potentiometrische Untersuchung von Pyocyanin*. (Vgl. vorst. Ref.) Das durch Chlf.-Extraktion gewonnene Pigment von Bacillus pyocyaneus, *Pyocyanin*, ist in alkal. Lsg. blau, in saurer Lsg. weinrot; 50%ig. Mischung der blauen u. roten Form bei $pH = 4,9$. *Pyocyanin* ist reversibel oxydierbar u. reduzierbar. Bei Red. oder Oxydation in alkal. Lsg. erfolgt direkt Entfärbung bzw. Blaufärbung, in saurer Lsg. grüne Zwischenstufe vor der vollständigen Entfärbung bzw. Rotfärbung. Die Gesamtmenge des erforderlichen Oxydationsmittels ist unabhängig davon, ob die blaue Form direkt oder die rote Form in 2 Stufen entsteht, wobei für die Oxydation zur grünen Zwischenform die Hälfte dieser Menge notwendig ist. Bei sehr hohem pH (~ 12) langsame, irreversible Oxydation zu einer farblosen Verb. Potentiometr. Titration des *Pyocyanins* mit Leukorosindulin bzw. des reduzierten *Pyocyanins* mit $K_3Fe(CN)_6$ ergibt bei $pH = 6-12$ Kurven, die denjenigen für reversible chinoide Farbstoffe analog sind, indem 1 Mol. *Pyocyanin* sich gleichzeitig mit 2 H-Atomen verbindet; bei $pH < 6$ andere Kurvenform u. deutliche Stufe u. Farbänderung, wenn gerade $1/2$ der Gesamtmenge Oxydationsmittel zugesetzt ist, indem wahrscheinlich

der reduzierte Farbstoff in 2 getrennten Stufen, je unter Verlust von 1 H-Atom, oxydiert wird. Wird das Normalpotential bei 30° gegen p_H aufgetragen, so liegen die Punkte für p_H > 6 auf einer Geraden mit dem Anstieg 0,060 V pro p_H-Einheit, mit Ausnahme einer beginnenden Abflachung bei sehr hohem p_H; bei p_H = 4,9 Verzweigung der E-p_H-Kurve in 2 Äste, von denen der eine eine Verlängerung des geradlinigen Teils bei größerem p_H darstellt u. der andere in eine Horizontale umbiegt. Bei p_H ~ 7 liegt der Potentialbereich des Pyocyanins zwischen demjenigen von Methylenblau u. Indigo-tetrasulfonat. (Journ. biol. Chemistry 91. 355—68. April 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Res.) KRÜGER.

L. Michaelis, *Rosindulin als Oxydations-Reduktionsindicator*. *Rosindulin 2G* ist II., im oxydierten u. reduzierten Zustande auch in sehr stark alkal. Lsgg. beständig, u. sein Potentialbereich ist negativer als derjenige anderer Farbstoffe. Es kann durch kolloides Pd u. H₂ zu der ebenfalls II., sehr stabilen u. als Reduktionsmittel für Titrationsen an Stelle von Hydrosulfit oder Titanosalzen geeigneten Leukoverb. reduziert werden. Die Titrationskurven des reduzierten Farbstoffs mit Chinon sind regelmäßig u. entsprechen dem theoret. Verlauf für chinoiden Farbstoffe. Prakt. ident. Ergebnisse mit *Rosindulin G*. Das Normalpotential des Rosindulin 2 G wird bei 30° in Abhängigkeit von p_H bestimmt; die durch die Richtungsänderung der E-p_H-Kurven bei p_H = 9,5 angedeutete Dissoziationskonstante der reduzierten Form ist offenbar diejenige einer in der oxydierten Form fehlenden phenol. OH-Gruppe. (Journ. biol. Chemistry 91. 369—72. April 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) KRÜGER.

M. Nakaidzumi und **H. Schreiber**, *Untersuchungen über das mitogenetische Strahlungsproblem*. II. Mitt. *Hefe als Strahlenindicator*. (I. vgl. C. 1931. I. 2488.) Die genaue Prüfung der von GURWITSCH u. seinen Mitarbeitern benutzten „Hefemethode“ zum Nachweis der mitogenet. Strahlen ergibt, daß die Fehlerbreite der Methode so groß ist (bis zu ±100%), daß die bisher mitgeteilten Verss. nicht als beweiskräftig angesehen werden können. In 40 Verss. konnten die Vff. trotz mehrfacher Modifikation der Methode die Existenz der hypothet. Strahlung nicht nachweisen. (Biochem. Ztschr. 237. 358—79. 24/7. 1931. Berlin, Univ., Inst. f. Strahlenforsch.) KREBS.

Auguste Lumière, *Leben, Krankheit und Tod als Kolloiderscheinungen*. Übertrag. a. d. Franz. u. bearb. von Otto Einstein. Stuttgart: Francksche Verhdlg. 1931. (189 S. 8°. geh. M. 10.50; geb. M. 13.50.)

E₂. Pflanzenchemie.

Thomas J. Nolan und **Hyacinth M. T. Casey**, *Weitere Untersuchungen über das Pigment der Holunderbeere (Sambucus nigra L.)*. Vff. sind zu etwas anderen Resultaten gelangt als KARRER u. WIDMER (C. 1927. I. 1603). Sie haben aus den Häuten der Holunderbeere 2 Farbstoffe isoliert. Der eine ist ein Cyanidinmonoglykosid u. in jeder Hinsicht ident. mit *Chrysanthem*in (vgl. KARRER u. PIEPER, C. 1930. II. 3295). Er besaß die Zus. C₂₁H₂₁O₁₁Cl + 1 $\frac{3}{4}$ H₂O. Die Analysen des anderen, in geringerer Menge erhaltenen Farbstoffes stimmten gut auf C₄₇H₅₀O₂₆Cl₂ + 7 H₂O. Derselbe scheint eine dimolekulare Verb. von Chrysanthem in mit einem Cyanidinpentoseglykosid zu sein. Die Pentose ist nicht Rhamnose, sondern eine einfache Pentose. Der neue Farbstoff, welcher *Sambucicyanin* genannt wird, ist in seinen Farbrkt. dem Chrysanthem in sehr ähnlich. Man darf daher annehmen, daß sich der Zuckerrest des Pentoseglykosids ebenfalls in Stellung 3 befindet. Das Chlorid bildet ein braungoldenes Pulver, II. in 3%ig., schwerer in 10%ig. HCl, zl. in A., II. in CH₃OH, daraus auf Zusatz von konz. HCl langsam in langen rechtwinkligen Prismen kristallisierend. Die wss. Lsg. färbt sich mit Soda violett, mit NaOH blau. Mit FeCl₃ in A. blau. Das Pikrat bildet Prismen. (Proceed. Roy. Irish Acad. 40. 56—66. Mai 1931. Dublin.) LB.

E. Parisi und **G. De Vito**, *Über Mannit und andere Substanzen in Olivenfrüchten*. Das mit Bleiessig geklärte Fruchtwasser der Olive ist linksdrehend, gibt mit Phenylhydrazin u. Na-Acetat neben Glucosazon ein gelbes, teilweise in Aceton l. Osazon. F. ca. 180°. Durch Einw. von Saccharase wird die Linksdrehung nicht aufgehoben, Emulsin spaltet unter Bldg. von Glucose, so daß ein Glucosev. vorliegt. Die linksdrehende Verb. wird durch verd. HCl in der Wärme hydrolysiert, wobei die Drehung nach rechts geht. — Aus dem äth. Auszug des Fruchtfleisches ließ sich mit PAe. eine weiße Substanz isolieren, F. nach mehrmaligem Umkristallisieren 301—302°. Sie

gibt alle Sterinrkk. Gel. in Chlf. gibt sie mit SbCl_3 eine rotviolette Färbung, welche bei weiterem Verdünnen mit Chlf. tief dunkelblau wird. Identifiziert als *Oleanolsäure*. — Das fettfreie Fruchtfleisch kann als Quelle für *Mannit* dienen. (Annali Chim. appl. 21. 323—32. Juli 1931. Bologna.) GRIMME.

Hans Heinrich Schlubach und **Werner Flörshiem**, *Untersuchungen über natürliche Polyglävane*. II. Mitt. *Über die Polyglävane der Blätter von Yucca filamentosa*. (I. vgl. C. 1929. II. 722.) Vff. stellen fest, daß in den Blättern von *Yucca filamentosa* ein dem Sinistrin A sehr nahestehendes *Oligosaccharid der Fructose* enthalten ist, welches dieselbe Drehung, $[\alpha]_D^{20} = -25,3^\circ$, zeigt, u. bei der Methylierung u. Hydrolyse des Trimethyläthers *3,4,6-Trimethylfructofuranose* liefert. Trotz dieser weitgehenden konstitutiven u. konfigurativen Ähnlichkeit mit dem Sinistrin A besteht ein eigentümlicher Unterschied gegenüber den Fermenten der Hefe. Während Sinistrin A von ihnen nicht hydrolysiert wird, zerfällt das *Yuccadilävan* verhältnismäßig leicht, wenn auch wesentlich schwerer als Rohrzucker. Auch bei der Säurehydrolyse verhalten sich die beiden Dilävane abweichend. Während Sinistrin A aus Meerzwiebel leicht quantitativ gespalten werden kann, wurde beim *Yuccadilävan* maximal nur eine 41%ig. Spaltung festgestellt. Worauf die Unterschiede beruhen, bleibt noch im Dunkeln. (Ztschr. physiol. Chem. 198. 153—58. 8/6. 1931.) OHLE.

Hans Heinrich Schlubach und **Werner Flörshiem**, *Untersuchungen über natürliche Polyglävane*. III. Mitt. *Über die Bildung der Polyglävane in der Topinamburpflanze*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die an Yuccapflanzen gemachten Beobachtungen über das Vork. eines Dilävans in den Blättern veranlaßte Vff., die Befunde von COLIN (C. 1925. I. 2382) nachzuprüfen, nach denen die Blätter der inulinführenden *Topinamburpflanze* frei von polymeren Fructoseanhydriden sind. Die Beobachtung COLINS wird bestätigt, aber gleichzeitig festgestellt, daß die in unseren Breiten aufgezogenen *Topinamburpflanzen* in den Blättern keine Stärke enthalten. (Ztschr. physiol. Chem. 198. 158—64. 8/6. 1931. Hamburg, Univ.) OHLE.

C. Neyron, *Untersuchungen über die vergärbare Substanz der Goldwurzknollen*. Aus den Knollen u. Rhizomen verschiedener *Asphodelus*arten isolierte Vf. ein Polysaccharid, dem er den Namen *Asphodelosid* gibt. In dem wss., konz. u. mit Ba(OH)_2 versetzten Extrakt kann mit A. eine Fällung erzeugt werden, aus welcher durch CO_2 der Zucker freigemacht wird. Das Polysaccharid ist nicht kristallisierbar, sll. in W., l. in A. Sein Mol.-Gew. ist ca. 700, es hat keinen F., seine opt. Drehung $[\alpha]$ (in W.) ist -18 bis -19° . Durch Hydrolyse mit verd. Säuren zerfällt es in Zucker vom Drehungsvermögen $[\alpha] = -67^\circ$. Die Spaltprodd. sind: 4 Teile *Fructose* u. 1 Teil eines Aldehydzuckers, wahrscheinlich *Glucose*. Durch Schimmelpilze wird das *Asphodelosid* vergoren. Die Endprodd. sind — auch bei fermentativer Spaltung — die gleichen wie bei Einw. von Säuren. (Bull. Sciences pharmacol. 37. 538—48. 603—13. 38. 38—51. Jan. 1931. Beirut, Med. u. pharmaz. Fakultät.) CHARGAFF.

T. Q. Chou, *Die Alkaloide von Gelsemium*. I. *Gelsemin* und *Gelsemicin*. Mit Bemerkungen über ihre physiologischen Eigenschaften von **K. K. Chen**, **C. Pak** u. **H. C. Hou**. Die Wurzeln von amerikan. *Gelsemium sempervirens* wurden mit k. A. perkoliert, Extrakt bei niedriger Temp. verdampft, Sirup mit verd. HCl aufgenommen, von Harz filtriert. Lsg. schied in ca. 2 Wochen kristallin. Nd. (Fraktion 1) aus. Filtrat (Fraktion 2) mit Soda alkalisiert, mit Chlf. ausgezogen. Chlf.-Rückstand lieferte aus Aceton (mehrmals) reines *Gelsemin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, übereinstimmend mit der von MOORE (Journ. chem. Soc., London 97 [1910]. 2223) ermittelten Bruttoformel. Lange Prismen, F. 178° , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. $[\alpha]_D^{24} = +10^\circ$ in Chlf., abweichend von MOORE (+15,9°), in A. opt.-inakt. H_2SO_4 -Lsg. farblos, auf Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder MnO_2 violett, dann grüngelb. *Hydrochlorid* u. *Hydrobromid* kristallisieren gut. — Der bas. Rückstand vom *Gelsemin* wurde in A. mit HBr neutralisiert, nach längerem Stehen auskristallisiertes *Gelseminhydrobromid* abfiltriert, Filtrat verdampft, Rückstand in W. gel., mit Soda alkalisiert, mit Chlf. ausgezogen. Chlf.-Rückstand lieferte aus Aceton ein zweites Alkaloid, welches Vf. *Gelsemicin* nennt. Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2$, ohne Aceton kristallisierend, breite orthorhomb. Prismen, F. 171° , ll. in A., Chlf., Aceton, weniger in Ä., Bzl., unl. in W. $[\alpha]_D^{24} = -140^\circ$ in A. Färbt sich an der Luft schnell. H_2SO_4 -Lsg. farblos, allmählich violett. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6$. *Hydrochlorid*, Nadeln aus A.-Ä. — Die physiol. Eigg. beider Alkaloide wurden geprüft. Tödliche Dosis von *Gelseminhydrochlorid* bei weißen Ratten beträgt 180 mg pro kg (intravenös). *Gelsemicin* ist viel giftiger; es zeigt die bekannte Giftwrkg. des *Gelsemiums* bei Säugetieren; tödliche Dosis des Hydro-

chlorids bei Kaninchen 0,08 mg pro kg (intravenös). (Chinese Journ. Physiol. 5. 131—38. 15/5. 1931. Paris, PASTEUR-Inst., u. Peiping, Med. Coll.) LINDENBAUM.

Edwin Gillis und **H. A. Langenhan**, *Eine phytochemische Untersuchung von Hydrastis canadensis (Goldsiegel)*. An Pflanzen von Hydrastis canadensis verschiedenen Alters wurde der Alkaloidgeh. in Stengel, Blättern, Wurzeln u. Rhizom u. der Geh. an in HCl l. u. unl. Asche in Wurzeln u. Rhizom festgestellt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 210—24. 329—38. April 1931. Univ. of Washington, Coll. of Pharm.) HERTER.

Erich Schmidt, *Über die chemische Zusammensetzung des Holzes der Robuche (Fagus sylvatica)*. (Tharandter Forstl. Jahrbch. 1931. 249—65. München, Bayer. Akad. d. Wissenschaften. Sep. — C. 1931. I. 2775.) CH. SCHMIDT.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Max Lüdtke, *Untersuchungen über Aufbau und Bildung der pflanzlichen Zellmembran und ihrer stofflichen Komponenten*. Auf Grund eigener u. fremder Arbeiten kommt Vf. zu der Vorstellung, daß eine organisiert gelagerte Fremdstanz innerhalb der sekundären Lamelle diese in Form dünner Häute durchzieht u. die Kohlenhydrate umschließt. Sie gibt zwar die für Lignin typ. Farbrkk. mit Phloroglucin-HCl u. Anilinsalzen, wird aber nach der Einw. von Cl oder ClO₂ nicht durch die darauffolgende Behandlung mit schwachen Basen oder alkal. wirkenden Salzen herausgel., was sie von dem Mittel-lamellenlignin unterscheidet. Nach der Behandlung mit Cl-W. ist die Substanz des Hautsystems sauer, die Bldg. der Carbonylgruppen geht parallel der Abnahme der Phloroglucinrk., u. zwar ist die Aldehydgruppe dafür verantwortlich zu machen. Darauf beruht auch ihre Permeabilität nach der Einw. von Oxydationsmitteln. So wird die Cellulose durch die unveränderte Substanz vor dem Zutritt vieler Reagenzien geschützt. In den Pflanzenhaaren, wie Baumwolle etc., hat sie anderen chem. Charakter. Vf. nimmt für diese Substanz des Hautsystems ein flächenhaft gelagertes Molekül an. Darnach ist die Zellwand kein einheitliches Gebilde, aus einer Molekularart bestehend, sie verdankt ihre besonderen Eigg. in Bau u. Form organisiert gelagerten Substanzen, die sich durch die einzelnen Pflanzenfamilien hindurch differenzieren, mit zunehmendem Alter Veränderungen unterworfen u. auch gegenüber Außenfaktoren u. Ernährung nicht unbeeinflussbar sind. Sie unterscheiden sich hierin grundsätzlich von den kristallisierten faserartigen Gebilden anorgan. u. organ. Materie, u. durch diesen Umstand haben wir die Möglichkeit, den Pflanzen Zellstoff u. Cellulose in größerer Menge oder besserer Qualität anzuzüchten. — Um über die Entstehung der polymeren Kohlenhydrate im Pflanzenorganismus u. die dabei auftretenden Zwischenprodd. Aufschluß zu erhalten, hat Vf. junge u. alte Weizen- u. Gerstenhalme untersucht. Vermindert werden im Alter W., Asche- u. N-Geh., erhöht Xylangeh. Durch Fraktionierung mit NaOH, Umfällen mit Cu-Oxydammoniak, Hydrolyse mit 75%_{ig}. H₂SO₄ u. Acetolyse findet man Zwischenprodd. der Cellulosen u. Xylane als Intercollosen u. Interxylane bezeichnet. Sie sind ll. in Laugen, haben geringeren Drehwert in Cu-Oxydammoniak u. geringere oder keine Rk. mit Chlorzinkjod. Auch die Röntgenbilder weichen von denen der Endprodd. ab, so daß die Verschiedenheit nicht nur auf der Länge der Ketten beruht. (Biochem. Ztschr. 233. 1—57. 2/4. 1931. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Pflanzenkrankheiten d. Landwirtsch. Hochsch.) CH. SCHMIDT.

L. Rosenthaler, *Notiz über die Verbreitung der Saponine*. Pflanzen, die reich an äth. Öl sind, sind gewöhnlich arm an Saponin. Die anfänglich entstandenen 5 C-Ketten werden nicht gleichzeitig zu Terpenen polymerisiert u. n d zu Sapogeninen verarbeitet, jedenfalls nicht gleichmäßig. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 417—18. 2/7. 1931. Bern.) HARMS.

A. R. C. Haas und **F. F. Halma**, *Saftkonzentration und anorganische Bestandteile von reifen Citrusblättern*. Die Saftkonz. reifer Blätter von Eureka lemon, Nabel- u. Valencia-Orange steht in Beziehung zu den jahreszeitlichen Schwankungen im Boden u. in den Lufttemp. Der Saft von Citronenblättern ist stets mehr verd. als der von Orangeblättern, wobei aber die Schwankungen parallel laufen. Die anorgan. Bestandteile von Trockenblättern u. Saft von Citrus richten sich mehr nach dem Alter der Blätter als nach den Umwelteinflüssen. Ein neuer Wachstumszyklus zieht seinen anorgan. Bedarf anscheinend aus dem vorhergehenden. (Hilgardia 5. 407—24. März 1931. Riverside, California Univ.) GROSZFIELD.

Luther D. Davis, *Einige Kohlenhydrat- und Stickstoffbestandteile von abwechselnd tragenden Zuckerpflaumen im Zusammenhange mit der Fruchtknospenbildung*. Die

Unters. der Zweige von tragenden (I) u. nichttragenden Zweigen (II) ergab deutliche Unterschiede beider Arten. Der Geh. der Trockenmasse an reduzierendem Zucker (bestimmt mit Pikrat oder Cu-Lsg.) war bei I um den 1. Mai größer als bei II, der N-Geh. bis 1. Mai höher, später niedriger. Der Stärkegeh. war bei I ständig niedriger als bei II, was besonders auch in den Wurzeln hervortrat; Ursachen: Kohlenhydrat-speicherung, bzw. -verbrauch für die Fruchtblgdg. Stärkegeh. u. W.-Geh. stehen in umgekehrter Beziehung. Die starke Zunahme des Gesamtzuckers in der Frucht kurz vor der Reifung ist von einem starken Stärkeschwund in den Zweigen begleitet. Zwischen Eiweißansatz in Blüten u. Frucht u. N-Abnahme in Holz u. Rinde darunter bestand kein Zusammenhang. Voll ausgewachsene Blätter zeigen keinen N-Bedarf mehr. (Hilgardia 5. 119—54. Jan. 1931. California, Univ.) GROSZFELD.

J. Cheymol, *Veränderungen im Zuckergehalt in der Wurzel von Geum urbanum L. im Laufe einer Vegetationsperiode*. Die Kurven für ursprünglich vorhandenen reduzierenden Zucker, u. jene für den Zuckerwert nach Spaltung mit Invertin, Emulsin u. Geosidase verlaufen im wesentlichen parallel. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 13. 627—34. 16/6. 1931.) LINSER.

H. Bechhold und M. Schlesinger, *Größenbestimmung von subvisiblen Virus*. Vff. stellten durch Zentrifugier- u. Ultrafiltrationsverss. die absol. Größe des Virus der Pockenvaccine u. des Virus der Hühnerpest fest. Das *Virus der Pockenvaccine* hat die Größe 0,2—0,23 μ , das der *Hühnerpest* die Größe 0,12—0,13 μ . (Naturwiss. 19. 425. 15/5. 1931. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) CHARGAFF.

D. Tiukow, *Beitrag zur Einteilung der Schimmelpilze aus der Gattung Penicillium nach physiologischen Eigenschaften*. Die Einteilung beruht darauf, daß einige Penicilliumarten in Rohrzuckerlsg. ziemlich große Mengen organ. Säuren (meist Citronensäure) anhäufen, andere dagegen in derselben Lsg. in der Pilzdecke Stärke bzw. stärkeähnliche Substanzen bilden. Die säureanhäufenden Pilze bilden bei Erhöhung der H⁺-Konz. Stärke anstatt Säuren. Eine 3. Gruppe bildet weder Stärke, noch häuft sie Säuren an. — Für die Unterss. wurde eine Kulturfl. mit 8% Rohrzucker, 0,1% NH₄NO₃, 0,1% KH₂PO₄ u. 0,05% MgSO₄ verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabellen (siehe Original) zusammengestellt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 83. 385—95. 8/6. 1931. Poznań, Univ., Inst. f. landwirtschaftl. Techn.) ENGEL.

Adalbert Blochwitz, *Der Farbstoff der Penicillioptis Solms-Laubach*. (Vgl. C. 1931. II. 588.) Vf. beschreibt einige Farbbrkk. u. Eigg. von Schimmelpilzfarbstoffen, insbesondere die des gelben Farbstoffs von Penicillioptis. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 49. 319—23. 30/7. 1931.) SCHWALBACH.

G. Guittonneau, *Die biologische Bindung des atmosphärischen Stickstoffs*. Ab-bildungen u. zusammenfassende Darst. über Vork., Wrkg. u. Eigg. von Azotobacter chroococcum, Clostridium Pasteurianum u. Bacterium radicicola. (Journ. Agricult. prat. 95. [2. Ser. 56.] 69—72. 25/7. 1931.) SCHULTZE.

P. E. Brown und F. B. Smith, *Assimilation von Phosphor durch bestimmte Bodenmikroorganismen*. Mit Ca₃(PO₄)₂ geimpfte Nährlsgg. wurden mit Reinkulturen von Bodenorganismen versetzt u. nach 45 u. 71 Tagen die assimilierten P₂O₅-Mengen bestimmt. Ähnliche Verss. wurden mit sterilisiertem Boden angestellt. Durch Tetra-cocosporium paxianum wurden neben der assimilierten P₂O₅-Menge noch erhebliche wasserlösliche P₂O₅-Mengen gebildet. Zwischen Rk. der Nährlsgg. u. der P₂O₅-Assimilationskraft der Bakterien wurden keine einheitlichen Zusammenhänge festgestellt. (Iowa State College Journ. Science 4. 325—30. April 1930. Iowa State College, Laboratory of Soil Chemistry and Bacteriology.) SCHULTZE.

L. G. Thompson jr., F. B. Smith und P. E. Brown, *Phosphorassimilation durch Bodenmikroorganismen*. (Vgl. vorst. Ref.) Von Nährlsgg., die mit Kulturen von Aspergillus minutus, Aspergillus luchuensis u. Aspergillus terreus versetzt wurden, wurde in gleichen Zeitabständen die Acidität, das Mycelgewicht u. die assimilierte P₂O₅-Menge bestimmt. Einfluß von Rohrzucker u. Dextrin auf die P₂O₅-Assimilation. Ferner Verss. mit Azotobacter chroococcum, der in mit Ca₃(PO₄)₂ versetzten Boden-kulturen neben eigener P₂O₅-Assimilation noch die wasserlösliche P₂O₅-Menge erhöhte. (Soil Science 31. 431—36. Juni 1931.) SCHULTZE.

E₄. Tierchemie.

Walter Hogartz, *Über organische Chlorverbindungen in tierischen Geweben*. In Magenschleimhaut, Niere u. Leber konnte neben den in W. 1. anorgan. Chloriden kein

organ. gebundenes, in Ä. I. Cl festgestellt werden, weder in den bei 100—110° getrockneten, noch in den feucht mit Ä. extrahierten Organen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Feststellungen von HANKE u. DONOVAN (C. 1928. I. 88), nach welchen sich 10—50% des Gesamt-Cl in Form esterartiger, in Ä. II. organ. Verb. vorfinden, die bei nachträglicher Hydrolyse HCl abspalten. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 119—20. 5/8. 1931. Münster, Physiol. Inst. d. Westf. Wilhelm-Univ.) GUGGENHEIM.

H. Bierry, *Spezifität und chemische Struktur*. Die Proteide des Serumplasmas der verschiedenen Tiere enthalten einen Kohlehydratpaarling (Proteinzucker), welcher bei verschiedenen Eiweißkörpern eine verschiedene Zus. aufweist. Das von BIERRY (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 240; C. 1931. I. 2355) aus Pferdeblut dargestellte Polyholosid liefert bei der Spaltung reduzierende, rechtsdrehende Zucker: d-Mannose, d-Galaktose u. d-Glucosamin. Das Red.-Vermögen des letzteren entspricht etwa $\frac{1}{4}$ der Gesamted. Das in entsprechender Weise aus arteriellem u. venösem Hundeblut dargestellte Polyholosid enthält kein Glucosamin. Die zoolog. Spezifität findet demnach einen Ausdruck in einer verschiedenen chem. Struktur der Eiweißsubstanzen. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1284—86. 18/5. 1931.) GUGGENHEIM.

W. S. Gulewitsch, *α -Methylguanidooxalsäure (Kreaton) als Bestandteil der Muskeln*. Das Filtrat von der Fällung des Carnosins (aus 29 kg Rinderfleisch) mit Hg-Salzen wurde nach Entfernen von Hg⁺⁺ u. SO₄⁼⁼ bei amphoterer Rk. eingedampft u. mit HgCl₂ in Fraktionen ausgeschieden. Die erste Fraktion wurde mit W. ausgekocht; aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen Krystalle der Zus. C₄H₉O₄N₃ aus. Sie erwiesen sich als ident. mit α -Methylguanidooxalsäure, HN: C(NH₂)₂N(CH₃)CO·COOH, für die Vf. den Namen *Kreaton* vorschlägt. Hydrolyse ergibt Oxalsäure u. CH₃NH₂ (vgl. BAUMANN, INGVALDSEN, Journ. biol. Chemistry 35 [1918]. 277). (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1930. 559 bis 562.) SCHÖNFELD.

Bunsuke Suzuki, *Über die Trennung von Glyceriden*. XIX. *Zusammenfassende Diskussion*. (XVIII. vgl. C. 1931. I. 2778.) Vf. haben 16 Öle (2 vegetabil., u. 14 von Seetieren) untersucht u. 84 Glyceride als Bromide isoliert. Die Glyceride von Seefischen z. B. sind aus 1, 2 oder 3 Arten von 13 Säuren gebaut: Zoomarin-, Cetolein-, Gadolein-, Öl-, Linol-, Linolen-, Stearidonsäure, C₁₈H₃₆O₂, Arachidonsäure, C₂₂H₄₀O₂, Clupanodon-, Palmitin- u. Stearinsäure. Aus diesen Säuren sind 73 verschiedene Glyceride zusammengesetzt. Daraus folgt, daß in der Natur fast unzählige verschiedene Fette u. Öle aus relativ wenigen Fettsäuren zusammengesetzt sind, was nur damit erklärt werden kann, daß sich die Säuren mit Glycerin in jeder möglichen Weise verbinden. — Die Synthese der Glyceride in den Organismen läßt eine hohe Selektivität erkennen. Z. B. gehören Hering u. Sardine derselben Familie an, u. ihre Öle bestehen größtenteils aus den gleichen Fettsäuren, aber trotzdem sind fast alle Glyceride verschieden. — Nachdem Vf. bei frisch gewonnenen natürlichen Fetten u. Ölen opt. Aktivität festgestellt hat, ist anzunehmen, daß in lebenden Organismen einer der beiden Antipoden von Glyceriden selektiv synthetisiert wird. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 230—33. Juni 1931. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

E. Klenk, *Über die Fettsäuren der ätherlöslichen Phosphatide und der Protonfraktion des Gehirns*. (3. Mitt. über Phosphatide.) (2. Mitt. vgl. C. 1931. I. 2067.) 1880 g cholesterinfreies, trockenes Gehirnpulver ergaben 398,5 g in Ä. I. Phosphatide, welche nach der Spaltung unter den gesätt. Fettsäuren 13,9 g Palmitin- u. 37,1 g Stearinsäure lieferten, unter den ungesätt. 69,1 g Ölsäure, 15,2 g einer Säure der C₂₀- u. 34,6 g der C₂₂-Reihe. letztere beiden mehrfach ungesätt. In Ä. unl. waren 340 g „Protagon“, ein Gemisch aus Cerebrosiden, Sphingomyelin u. esterartigem, mit methylalkoh. Lauge leicht spaltbarem Anteil. Auf letzteren entfallen 6,4 g Palmitin-, 8,8 g Stearin- u. 4,1 g Nervonsäure, diese wahrscheinlich vom Cerebrosid herrührend. Die schwerer verseifbaren Cerebroside enthalten 11,9 g Stearin-, 35,0 g Cerebron-, 11,0 g Lignocerin-, 19,3 g Oxynervon- u. 28,4 g Nervonsäure. Die Trennung der Phosphatidfettsäuren erfolgte durch Dest. der Methylester im Hochvakuum in einem besonders konstruierten Kolonnenapp. Die ungesätt. Fettsäuren wurden vor der Dest. hydriert. Das Überwiegen der Säuren der C₁₈··· u. der C₂₄···-Reihe beruhte auf dem Vorwalten der Säuren der Cerebrosidfraktion, welche wahrscheinlich den Zuckern entstammen. Die Säuren der C₂₀··· u. C₂₂···-Reihe gehen daraus wahrscheinlich durch β -Oxydation u. Dehydrierung hervor. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 51—68. 5/8. 1931. Tübingen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E₅. Tierphysiologie.

Theodor Brugsch, Hans Horsters und Hans Rothmann, *Über das Wesen der sogenannten hormonalen Kreislaufpräparate*. Die käuflichen Kreislaufpräparate wurden auf ihren Coenzymgeh. geprüft. Mit der von EULER angegebenen Vers.-Anordnung ließ sich nur in einem Teil der Präparate Coenzym nachweisen, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß in den Extrakten Hemmungskörper vorhanden sind. Leicht gelang der Nachweis des Coenzyms durch die Methylenblaufärbung ausgewaschener Trockenhefe bzw. ausgewaschener Muskulatur. Es handelt sich hierbei um die Aktivierung des Oxydoreduktionssystems, das bei der alkoh. Gärung, bzw. der anaeroben Atmung gegenüber der akt. Glucose, bzw. dem Hexosephosphat wirksam wird. Im Eutonon, Auriculin, Padutin, Lacarnol u. Muskeladenylsäure wurde das Vorhandensein eines Coenzymcharakters nachgewiesen. Die sogenannten hormonalen Kreislaufpräparate sind daher als Coenzympräparate anzusprechen. (Med. Klinik 27. 1378—79. 18/9. 1931. Halle, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

S. Loewe, H. E. Voss und Eva Rothschild, *Über das Nebeneinander männlichen und weiblichen Sexualhormons*. Es wurde eine größere Anzahl von Sexualhormonpräparaten weiblichen oder männlichen Ursprungs auf ihren Thelykinin- oder Androkinin geh. untersucht. Der thely-androkinet. Quotient th/a , bei dem th in Mäusebrunsteinheiten, a in Mäuseeinheiten mit dem cytolog. Regenerationstest nach LOEWE-VOSS gemessen wurden, schwankt dabei in sehr hohem Maße. Er betrug bei den vergleichsweise reinsten Androkininpräparaten 0,15, bei Thelykininkristallen 620. Die bis jetzt dargestellten Krystalle des weiblichen Sexualhormons enthalten also nachweisbare Mengen von männlichem Sexualhormon. Die starken Schwankungen des thely-androkinet. Quotienten in den verschiedenen Zubereitungen sind eine weitere nachdrückliche Widerlegung jeder Hypothese von der Unität der Wirkungsträger. — In Hefe u. Galle ließ sich Androkinin nachweisen. (Biochem. Ztschr. 237. 214—25. 15/7. 1931. Mannheim, Städt. Krankenanst., Hauptlab.) WADEHN.

A. Biedl, *Über die Sexualhormone der Keimdrüsen und des Hypophysenvorderlappens*. Übersicht. (Med. Klinik 27. 1373—78. 18/9. 1931. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. Allgem. u. Exper. Pathol.) WADEHN.

Harold Goss und H. H. Cole, *Sexualhormon im Serum der Stute*. III. *Einige chemische Eigenschaften des Ovarreifungshormons*. (II. vgl. C. 1931. I. 1466.) Ausgangsmaterial war das Serum tragender Stuten zwischen dem 56. u. 132. Tag der Tragzeit. Das Hormon war — im Gegensatz zu dem aus Schwangerenharn dargestellten Reifungshormon — durch Kolloidium nicht dialysabel. Bei Na_2SO_4 -Sättigung des Serums fielen bei 14—17% u. besonders bei 17—22% Na_2SO_4 Wirkstoffe aus; bei der letzteren Fraktion waren die Wrkg. auf Follikel u. die luteinisierende Wrkg. von gleicher Art wie beim ursprünglichen Serum. Es ist vielleicht möglich, durch fraktioniertes Ausfällen mehrere Wirkstoffe voneinander zu trennen. Aufkochen zerstörte die hormonale Wirksamkeit nicht ganz. Peroral war die vielhundertfache Dosis der subcutan wirksamen Dosis ganz unwirksam. (Endocrinology 15. 214—24. Mai/Juni 1931. Davis, Univ. of California, Coll. of Agricult.) WADEHN.

A. v. Árvay, *Die Wirkung von Sexualhormonen (Ovarial- und Hypophysenvorderlappenhormonen) auf den Gaswechsel*. Diejenigen Ovarialpräparate, deren Injektion Östrus auslöste, steigerten auch den Gasstoffwechsel, u. zwar um 10—15%; die Steigerung des Stoffwechsels ist die Folge des Östrus. — Die Wrkg. der Hypophysenvorderlappenpräparate (das aus Schwangerenharn gewonnene Prolan verhielt sich ebenso) zerfällt in 2 Phasen. Die erste Phase ist gekennzeichnet durch eine Stoffwechselsteigerung, die durch den ausgelösten Östrus erzeugt wird, die zweite Phase, die für diese Präparate charakterist. ist, durch eine Stoffwechselsenkung. Bei kastrierten Weibchen oder bei Männchen, die mit Östrus auf Vorderlappeninjektion nicht reagieren, erfolgt sofort die Senkung des O_2 -Verbrauchs. (Biochem. Ztschr. 237. 199—213. 15/7. 1931. Basel, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

E. C. Hamblen, *Klinische Erfahrungen mit Follikel- und Hypophysenvorderlappenhormon*. (Vorläufige Mitt.) Verwendet wurden Theelin u. das luteinisierende Hormon der Hypophyse. Günstige Erfahrungen bei Menstruationsstörungen unter anderem auch bei primärer Amenorrhöe, ferner bei Schwangerschaftserbrechen. (Endocrinology 15. 184—94. Mai/Juni 1931. University, Va., Univ. of Virginia Hosp., Dep. of Obst. a. Gynecol.) WADEHN.

Adolf Wicke, *Klinische Erfolge bei der Anwendung des Zyklushormones Progynon*.

Günstige Erfolge mit Progynonbehandlung bei Dysmenorrhöe, klimakter. Beschwerden u. Gesichtsakne nach Kastration. (Wien. klin. Wchschr. 44. 1193—95. 18/9. 1931. Wien, Krankenanst. „Rudolfstiftung“, Gynäkol. Abt.) WADEHN.

C. F. Fluhmann, *Hypophysenvorderlappenhormon im Blut der Frau*. 4. Eine vorläufige klinische Klassifikation der Resultate bei Nichtschwangeren. 5 ccm Blutserum wurden infantilen Mäusen injiziert, die Ovarien wurden nach ASCHHEIM-ZONDEK geprüf. Der Ausfall der Rk. wird mit dem gynäkol. Befund in Beziehung gebracht. (Endocrinology 15. 177—83. Mai/Juni 1931. San Francisco, Stanford Univ., School of Med., Dep. of Obst. a. Gynec.) WADEHN.

A. D. Campbell und **J. B. Collip**, *Weitere klinische Prüfung des aus der menschlichen Placenta gewonnenen Hormons, das dem des Hypophysenvorderlappens ähnlich ist*. (Vgl. C. 1931. I. 806.) Es werden 40 Fälle von Menorrhagie u. Metrorrhagie besprochen, die durch Behandlung mit dem vorderlappenhormonähnlichen Hormon aus Placenta mehr oder weniger gebessert wurden. (Canadian med. Assoc. Journ. 25. 9—19. Juli 1931. Montreal, Mc GILL Univ., Departm. of Obstetr. and Gyn., and of Biochem.) WADEHN.

Pietro Di Mattei, *Über die antiemetischen Eigenschaften der hypophysären Hinterlappenextrakte*. Die Injektion von Hypophysenhinterlappenextrakt verhindert bei Tieren, die eine sonst gerade brechenerregende Apomorphindosis verabfolgt erhalten haben, in der Hälfte der Fälle das Erbrechen. Diese Wrkg. haben Hinterlappenextrakte gegenüber der emet. Wrkg. von Digitoxin, Brechweinstein u. der Avitaminose nicht. Die Hemmung der emet. Wrkg. des Apomorphins seitens der Hinterlappenauszüge beruht auf einer peripheren Gefäßkonstriktion, die die Aufnahme des Apomorphins verlangsamt oder vereitelt. (Endocrinologie 9. 161—71. Sept. 1931. Pavia, Univ., Inst. f. Pharmakol.) WADEHN.

H. Penau, **M. Prudhomme** und **H. Simonnet**, *Über die Benutzung des Uterus bestimmter Wiederkäufer zur Auswertung des oxytocischen Faktors von Hypophysenhinterlappenausgängen*. Die Verwendung des Uterus von jungen Mutterschafen bei der Auswertung des wehenerregenden Prinzips der Hinterlappenauszüge wird besprochen. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 14. 163—68. 16/8. 1931.) WADEHN.

J.-E. Abelous und **R. Argaud**, *Über die Bildung des Adrenalins in der Nebenniere*. Gut zerriebenes Mark u. Rinde der Nebenniere vom Pferde werden jedes für sich in alkal. Lsg. 6 Stdn. bei 24° in Berührung mit Luft geschüttelt. Der Brei aus Nebennierenmark ist dann adrenalinfrei, hingegen ist im Brei der Nebennierenrinde der Geh. an Adrenalin gestiegen. Die Rinde ist also die Produktionsstätte des Adrenalins. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 369—72. 24/8. 1931.) WADEHN.

K. W. Buchwald und **Carl F. Cori**, *Die Wirkung von Adrenalin und Insulin bei Fröschen unter anaeroben Bedingungen*. Frösche erhielten Adrenalin injiziert u. wurden in Behälter gebracht, durch die feuchter N₂ oder feuchte Luft geleitet wurden, Temp. 15°. Nach 3 Stdn. wurden die Tiere in CO₂-Schnee steifgefroren, fein zerschnitten u. die Stücke in eiskalte 2%ig. H₂SO₄ gebracht. Die Auszüge wurden mit HgSO₄ enteiweißt u. der Zucker nach HAGEDORN-JENSEN u. nach BENEDICT bestimmt. Die Werte nach BENEDICT sind zuverlässiger, da nach HAGEDORN-JENSEN nicht entfernbares Kreatin mitbestimmt wird. Die Milchsäurebest. erfolgte nach FRIEDEMANN u. KENDALL. — Nach Adrenalin war der Zucker- u. der Milchsäuregeh. der Frösche sowohl unter aeroben als anaeroben Bedingungen gegenüber Kontrollen vermehrt. Der Aufenthalt in N₂-Atmosphäre bewirkt an u. für sich eine Steigerung von Zucker u. Milchsäure; die Vermehrung über diesen Wert hinaus war nach der Adrenalininjektion besonders bei dem Milchsäuregeh. deutlich, bei dem Zuckergeh. nicht so ausgesprochen, aber bis auf einen Fall stets vorhanden. — In einer anderen Serie erhielten die Frösche Insulin injiziert u. wurden 18—42 Stdn. nach dieser Injektion dem Adrenalinvers. unterworfen. In diesem Fall trat weder unter aeroben noch anaeroben Bedingungen eine Erhöhung des Zuckergeh. ein. Auch die Glykogenolyse, die durch den O₂-Mangel allein einsetzt, wurde durch Insulin gehemmt. Diese Wrkg. des Insulins ist seiner hemmenden Wrkg. auf die Glykogenolyse in der Leber zuzuschreiben. Die vermehrte Milchsäurebildg. wurde durch Insulin wenig beeinflusst. — Die Tatsache, daß Adrenalininjektion auch unter anaeroben Bedingungen die Milchsäurebildg. beschleunigt, spricht gegen die Auffassung, daß die Milchsäurebildg. nach Adrenalin durch die Vasokonstriktion u. der ihr folgenden Asphyxie im Muskel verursacht ist. Man muß annehmen, daß Adrenalin eine direkte beschleunigende Wrkg. auf die Glykogenolyse im Muskel hat. (Journ. biol. Chemistry 92. 355—66. Juli 1931. Buffalo, State Inst. f. the Study of Malignant Disease.) WADEHN.

Carl F. Cori und K. W. Buchwald, *Die calorigene Wirkung des Adrenalins auf Frösche vor und nach Leberentfernung.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von Adrenalin steigt unter aeroben u. anaeroben Bedingungen der Milchsäuregeh. im Frosch, u. zwar beträgt die Steigerung unter anaeroben Bedingungen 306 mg pro kg Frosch u. unter aeroben Bedingungen 169 mg, die Differenz ist also 137 mg. Dieser Betrag gehört der wieder in Glykogen zurückverwandelten Milchsäure an. Nimmt man das Verhältnis verschwandene Milchsäure/oxidierte Milchsäure = 4:1 an, so sind $137:4 = 34,2$ mg Milchsäure oxidiert worden. Zur Oxydation von 34,2 mg Milchsäure sind 25,3 ccm O₂ notwendig. Beim Vers. am immobilisierten Frosch zeigte sich, daß nach Adrenalininjektion der O₂-Verbrauch in der ersten u. zweiten Stde. zusammen um 28 ccm O₂ gegenüber dem nicht injizierten Tier gesteigert ist, was mit dem Erwarteten gut übereinstimmt. — Bei den leberlosen Tieren war der Extraverbrauch an O₂ 35% niedriger als bei immobilisierten Fröschen mit intakter Leber. — Adrenalininjektion hatte bei leberlosen Fröschen keine Zuckersteigerung zur Folge; hingegen stieg die Milchsäure an. — Der calorigene Effekt des Adrenalins bei Fröschen stammt von der vermehrten Spaltung des Glykogens in Milchsäure, welche ihrerseits in Leber u. Muskel in Glykogen zurückverwandelt wird, ein Vorgang, der Oxydationsenergie verbraucht. (Journ. biol. Chemistry 92. 367—75. Juli 1931. Buffalo, State Inst. f. the Study of Malignant Disease.) WADEHN.

Luis de Prado, Insulin. Gewinnung, Eigg. u. physiolog. Wrkg. werden besprochen. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 298—304. Mai 1931.) WILLST.

Reinwein und Markert, *Wie sieht es mit dem praktischen Erfolge unserer jetzigen Insulindauertherapie aus?* (Dtsch. med. Wchschr. 57. 1615—18. 18/9. 1931. Würzburg, Med. u. Nervenclin.) WADEHN.

Maurice Walter Goldblatt und Richard White Bernard Ellis, *Die Wirkung des Insulins auf das Wachstum, die Stickstoffausscheidung und den respiratorischen Stoffwechsel.* Insulininjektionen hatten auf das Wachstum ausreichend oder mangelhaft ernährter Ratten gar keinen Einfluß, die Insulindosen lagen zwischen 2 u. 50 Einheiten. — Bei hungernden oder ausschließlich mit Fett ernährten Ratten hatte Insulin keine Einw. auf die N-Ausscheidung im Harn. Insulin scheint daher ausschließlich den Kohlehydrat- u. Fettstoffwechsel zu regeln. — Beim hungernden n. Menschen steigt während der Hypoglykämie der respirator. Quotient an, zum Zeichen, daß Kohlehydrate vermehrt, Fette vermindert oxidiert werden. Beim Diabetiker ist trotz der Insulinhypoglykämie u. des Verschwindens der Glykosurie eine Änderung des respirator. Quotienten nicht festzustellen; wahrscheinlich findet Glykogenbldg. in der Leber statt. Bei jungen hungernden Hunden steigt nach Insulin der Glykogengeh. der Leber, ohne daß das Muskelglykogen sich vermindert. Gelegentlich beobachtetes Abfallen des Blutzuckers auf sehr niedrige Werte beim Menschen nach Insulininjektion war von einem Absinken des respirator. Quotienten begleitet, ohne daß daraus bestimmte Schlüsse auf Vorgänge im Stoffwechsel zu ziehen sind. (Biochemical Journ. 25. 221 bis 235. 1931. London, St. Thomas Hosp., Med. Univ.) WADEHN.

B. Basiliou und F. Zell, *Über die Wirkung verzettelter Insulindosen auf den Blutzucker bei normalen und nebennierenlosen Kaninchen.* Weder bei hungernden noch bei gefütterten Kaninchen konnte durch verzettelte Insulindosen nach der Vorschrift von WICHELS u. LAUBER eine nennenswerte Blutzuckersteigerung erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Autoren wurden also nicht bestätigt. — Nach doppelseitiger u. einseitiger Nebennierenexstirpation wirkt verzettelte Zuführung des Insulins stärker blutzuckersenkend als einmalige Zuführung der gesamten Dosis. (Biochem. Ztschr. 238. 427—37. 17/8. 1931. Wien, Kaiserin Elisabethspital, I. med. Abt.) WADEHN.

Masaka Matsubara, *Experimentelle Studien über die Dünndarmsekretion.* II. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins und des Adrenalins auf die Dünndarmsekretion und seinen Mechanismus.* In den meisten Fällen nimmt nach Insulininjektion die Sekretion in bezug auf Menge u. Fermentgeh. ab. Injektion von Traubenzuckerlsg. behebt die Hemmung. Nach Adrenalin nimmt die Sekretion in bestimmtem Ausmaß ebenfalls ab. Der Erfolg peroraler u. intravenöser Einführung von Glucoselsg. auf die Darmsekretion wird untersucht. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 208—10. Mai 1931. Tokyo, Univ., Med. Klin. Prof. INADA.) WADEHN.

J. Jadin, *Der Einfluß des Jods auf Lipoide.* (Vgl. C. 1931. I. 3019.) Jodierte Lipoide wurden zu Antigenverss. benutzt. Jodierte Lipoide besitzen keine Spezifität mehr; sie werden von jedem Antilipoidserum gefällt, während sonst das Antilipoidserum nur sein entsprechendes Lipoidantigen fällt. Andererseits reagierte Serum, das

durch jodiertes Lipoid sensibilisiert ist, zwar mit jedem jodierten Lipoid, gleichgültig, woher dieses stammt, aber nur mit dem Lipoid der eigenen Art. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1285—86. 1931.) WADEEN.

Bruno Kisch, *Atmungsversuche an Gewebe von Säugerembryonen*. Die durch AlCl_3 , Borsäure, oxydiertes Adrenalin, Nitrit oder Alanin bewirkte Steigerung der Gewebsatmung ist bei embryonalen Geweben geringer als bei den Geweben erwachsener Tiere. (Biochem. Ztschr. 238. 370—76. 17/8. 1931. Köln, Univ., Chem. Abt. d. physiol. Inst.) KREBS.

Bruno Kisch und Kurt Clüppers, *Die Beeinflussung der Gewebsatmung durch Natriumnitrit*. Die Atmung von überlebendem Nierengewebe wird durch $\frac{1}{100}$ -m. Natriumnitrit gehemmt, durch $\frac{1}{500}$ -m. bis $\frac{1}{20000}$ -m. Nitrit um 10—30% gesteigert. Die Atmung des JENSENSarkoms wird durch Nitrit nicht gesteigert. (Biochem. Ztschr. 238. 364—69. 17/8. 1931. Köln, Univ., Chem. Abt. d. physiol. Inst.) KREBS.

Bruno Kisch, *Beeinflussung der Gewebsatmung durch Aminosäuren*. I. Mitt. *Glykokoll und Alanin*. Der O_2 -Verbrauch überlebender tier. Gewebe (manometr. nach WARBURG gemessen) wird durch Glykokoll ($\frac{1}{100}$ -m. bis $\frac{1}{300}$ -m.) um 15—30% gesteigert. Ähnlich wirken Glycylglycin, Alanin, Phenylalanin, Alanylalanin. Am deutlichsten war die Wrkg. am Nierengewebe. (Biochem. Ztschr. 238. 351—63. 17/8. 1931. Köln, Univ., Chem. Abt. d. Physiol. Inst.) KREBS.

Weston A. Price, *Eine Betrachtung von Gesundheit und Krankheit auf der Grundlage des Steigens und Fallens im Ablauf des Lebens mit einem Cyclus im Zustrom von Vitaminen*. Vf. führte period. durch längere Zeit Unterss. durch über den Vitamin-A- u. -D-Geh. der Milch in verschiedensten Ländern, da sie als eine Hauptträgerin der beiden fettlöslichen Vitamine angesehen werden muß, u. wegen der anderweitigen Bedeutung der Milch für die menschliche Ernährung. Es wird ein jahreszeitlich bedingtes Steigen u. Fallen offenbar, verursacht durch Wechsel in der Intensität der Sonnenstrahlung u. den dadurch bedingten Wechsel in der Ernährung, u. zwar in beiden Hemisphären. Auf Grund von Krankheits- u. Sterblichkeitskurven wird aufgezeigt, daß eine Möglichkeit des Zusammenhanges dieser Vorgänge mit dem Steigen (Sommer) u. Fallen (Winter) der Zufuhr von Lebensaktivatoren (Vitaminen) in der Nahrung in großem Maße besteht. (Amer. Journ. publ. Health 21. 605—14. Juni 1931. Cleveland.) SCHWAIBOLD.

C. E. Bloch, *Über Vitaminmangelercheinungen im Kindesalter. Caries der Zähne und Vitamine*. Auf Grund eingehender klin. Unterss. u. Beobachtungen werden Beziehungen wahrscheinlich gemacht zwischen Wachstum u. Entw. u. den Vitaminen A u. D, wobei in besonderen der Zusammenhang zwischen ersterem u. Augenerkrankungen bzw. Erblindung im Kindesalter aufgezeigt wird. Vitamin A scheint keinen speziellen Einfluß auf die Zahnblgd. zu besitzen. Dies trifft möglicherweise auch für Vitamin B u. C zu. Zahnanomalien beim Menschen sind vorwiegend verursacht durch Störungen im Mineralstoffwechsel während der Zeit, da die Zähne verkalken. Daher der Einfluß von Vitamin D. (Amer. Journ. Diseases Children 42. 263—78. Aug. 1931. Kopenhagen, Univ., Rigshospital.) SCHWAIBOLD.

Wallace Ruddell Aykroyd, *Über den Vitamin-B₂-Gehalt des Getreides und den vermutlichen Zusammenhang zwischen menschlicher Pellagra und dem Mangel an diesem Vitamin*. Nach einer früher (vgl. C. 1929. II. 321) beschriebenen Methode mit Ratten als Versuchstieren wurde der Geh. an B₂ (ein anderer als der antineurit. Faktor im B-Komplex, der bei Ratten das Wachstum fördert u. Dermatitis verhindert) bei diesen Prodd. geprüft unter besonderer Berücksichtigung des Zusammenhanges der entsprechenden experimentellen Erscheinungen an den Tieren mit denjenigen der menschlichen Pellagra. Zwei Proben von ganzem Reis bzw. gemahlenem Reis, roh oder halb gekocht, waren geringe Quellen für Vitamin B₂, desgleichen ganze Hirse. Heilverss. durch Futtergemische mit 65% Maisendosperm bzw. 50% ganzem Reis bei Ratten mit Dermatitis verliefen negativ. Vf. nimmt an, daß B₂-Mangel nicht die einzige Ursache der menschlichen Pellagra ist, da weder Reis, noch Hirse mehr Vitamin B₂ aufweist als Mais, aber mit der Ernährung mit letzterem Pellagra einhergeht. Eine tox. Substanz konnte bisher im Mais nicht nachgewiesen werden. (Biochemical Journ. 24. 1479—88. 1930. London, Lister Inst., Dep. Experiment. Pathol.) SCHWAIBOLD.

Karl Zipf, *Über die physiologische und pharmakologische Bedeutung kreislauf-wirksamer, intermediärer Stoffwechselprodukte*. Übersicht über neuere Ergebnisse. (Klin. Wchschr. 10. 1521—23. 15/8. 1931. Münster, Westf., pharmakol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

N. R. Ellis, Carmen S. Rothwell und W. O. Pool, *Der Einfluß von Baumwollsamensöl auf die Zusammensetzung des Körperfettes.* (Vgl. C. 1927. I. 663.) Nach Verfütterung von Baumwollsamensöl steigt der F. des Körperfettes von Schweinen u. der Geh. dieses Fettes an gesätt. Fettsäuren. Das Maximum des Effekts tritt ein, wenn die Zugabe des Baumwollsamensöls 4% vom Grundfutter beträgt. Der Geh. des Fettes an Stearin-, Palmitin-, Öl- u. Linolsäure wurde bestimmt. — Die Verfütterung des Öles an Ratten bewirkte ein Sinken des F. vom Körperfett. (Journ. biol. Chemistry 92. 385—98. Juli 1931. Washington, Nutrit. Lab. a. Off. of Swine Invest., Animal Husbandry Div. U. S. A., Dep. of Agricult.) WADEHN.

Gabriele Monasterio, *Wirkung photodynamischer Substanzen auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* Trypaflavin wirkt beim Hunde giftiger als beim Kaninchen. Seine Schädigung des Kohlenhydratstoffwechsels wird verringert durch gleichzeitige Gabe von antiphotodynam. Substanzen, z. B. Resorcin. Eosin ist ohne Einfluß auf die Glykämie, wirkt aber auf die Adrenalin-, Zucker- u. Insulinreaktionsfähigkeit günstig. Acridinorange erzeugt stets Hyperglykämie, Acridingelb, Rivanol, Acridinrot u. Flavid sind ohne Einfluß auf die Glykämie. (Arch. Pharmacol. sperim. 51. 103—24. 1930. Bari.) GRIMME.

Allan Winter Rowe und Mary Mc Manus, *Der Stoffwechsel der Galaktose.* IX. *Der Einfluß von Leberfunktionsstörungen auf die Galaktosetoleranz.* (Amer. Journ. med. Sciences 181. 777—88. 1931.) OPPENHEIMER.

A. v. Árvay und L. Lengyel, *Die Milchsäurebildung bei Muskelarbeit nach Entfernung der Nebennieren.* Nach Verss. von ARVAY u. VERZÁR (C. 1931. II. 1159) wird bei nebennierenlosen Ratten der Gaswechsel u. der respirator. Quotient durch Muskelarbeit nicht erhöht, was durch Nichtmobilisierung des Kohlenhydrats infolge Adrenalinmangel erklärt wurde. Die Verss. der Vff. ergaben nun weiter, daß die Milchsäurebildung der Muskeln von nebennierenlosen Ratten sehr stark vermindert ist, sowohl in der Ruhe, wie beim Gehen, beim Tetanisieren u. bei der Totenstarre. Nebennierenlose Tiere leisten ihre Muskelarbeit also im wesentlichen nicht auf Kosten von Kohlenhydrat. (Biochem. Ztschr. 239. 128—37. 31/8. 1931. Basel, Physiol. Anstalt d. Univ.) LOHMANN.

A. V. Hill und J. L. Parkinson, *Wärme und osmotische Veränderung bei der milchsäurelosen Muskelkontraktion.* In mit Monojodessigsäure vergifteten Froschartorien werden bei anaerober erschöpfender Reizung 0,367 cal pro g Muskel frei. Die gefundene osmot. Druckänderung hierbei entspricht einer 0,147%_{ig}. NaCl-Lsg., während sich aus der Spaltung der Kreatinphosphorsäure in Kreatin u. Phosphorsäure, der Spaltung der Adenylpyrophosphorsäure in Inosinsäure, NH₃ u. 2 Moll. Phosphorsäure u. aus der Veresterung des Phosphats zu Hexosedi- u. Hexosemonophosphorsäure unter Berücksichtigung des Geh. des Muskels an „freiem“ W. (zu 77%) nur eine osmot. Druckänderung gleich einer 0,085%_{ig}. NaCl-Lsg. berechnen läßt. Vff. nehmen an, daß entweder noch bisher unbekanntes chem. Rkk. bei der Muskelkontraktion stattfinden, oder daß die Kreatinphosphorsäure u. die Adenylpyrophosphorsäure im ruhenden Muskel nicht als einfache Moll., sondern in einer komplexen Form vorliegen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 148—56. 2/4. 1931. London, Univ. Coll.) LOHMANN.

Mc Keen Cattell, T. P. Feng, W. Hartree, A. V. Hill und J. L. Parkinson, *Die Erholungswärme bei der milchsäurelosen Muskelkontraktion.* Myotherm. Messungen unter aeroben u. anaeroben Bedingungen in der Ruhe u. bei Reizung von mit Monojodessigsäure vergifteten Froschartorien im Vergleich zu unvergifteten. Bei 1—2 maximalen Tetani von 0,25—0,4 Sek. Dauer ist in O₂ bei den vergifteten Muskeln ebenso wie bei n. das Verhältnis von initialer Wärme zu verzögerter 1,1. Nach 30—40 Reizen sinkt die Erholungswärme deutlich ab, das obige Verhältnis ist im Durchschnitt 1,65. Nach anaerober Reizung von vergifteten Muskeln tritt mit O₂ eine beträchtliche Erholungswärme auf, deren Berechnung aber nicht einwandfrei durchführbar ist, da das Galvanometer nicht in die ursprüngliche Ruhelage zurückkehrt. Sie ist jedenfalls aber nicht ganz so groß wie bei den in O₂ gereizten Muskeln. Wie schon von FISCHER, sowie von MEYERHOF, LUNDGAARD u. BLASCHKO gefunden war, ist in vergifteten Muskeln bei Einzelzuckungen oder ganz kurzen Tetani das Verhältnis von entwickelter Spannung zu gebildeter Wärme das gleiche wie in n. Muskeln. In der Ruhe ist die Wärmebildung eines vergifteten Muskels in O₂ größer als die eines n. — Ebenso wie bei gereizten vergifteten Muskeln ist auch bei n. Muskeln nach erschöpfender Reizung die Erholungswärme in O₂ stark herabgesetzt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108.

279—301. 1/6. 1931. London, Dep. of Physiol. u. Biochem., Univ. Coll. u. Cambridge, Physiol. Lab.)

LOHMANN.

O. Meyerhof, E. Lundsgaard und H. Blaschko, *Über die Energetik der Muskelkontraktion bei aufgehobener Milchsäurebildung*. (Vgl. LUNDGAARD, C. 1930. I. 3907.) In den mit Jodessigsäure vergifteten Muskeln mit aufgehobener Milchsäurebdg. ist der aus dem stark gesteigerten Umsatz der Kreatinphosphorsäure herrührende Energiebetrag pro Einheit geleisteter Spannung gerade so groß, wie bei n., milchsäurebildenden Muskeln, woraus hervorgeht, daß bei aufgehobener Milchsäurebdg. die Spaltung der Kreatinphosphorsäure die einzige oder wesentlichste Energiequelle für die mechan. Arbeit darstellt. Die Hypothese von LUNDGAARD, wonach der primäre Zerfall des Phosphagens im n. Muskel im gleichen Umfang wie im vergifteten erfolgt, aber bei ersterem noch während der Kontraktion eine fortdauernde Resynthese auf Kosten der Energie der Milchsäurebdg. stattfindet, setzt keineswegs eine der Tätigkeit langsam nachfolgende Milchsäurebdg. voraus; es bleibt wahrscheinlich, daß die Milchsäurebdg. mit dem Abschnitt der initialen Wärme zusammenfällt u. daß sie nur die Synthese der noch nicht stabilisierten Spaltprodd. vermittelt noch unbekannter Zwischenrkk. herbeiführen kann, während die O₂-Atmung auch zur nachträglichen Synthese der Spaltstücke befähigt ist. In der Ruhe dauernder Fortschritt des Phosphagenzerfalls bei gleichzeitiger Milchsäurebdg.; bei Zulassung von O₂ sofortiger Wiederaufbau des Phosphagens. (Naturwiss. 18. 787—88. 5/9. 1930. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forschung.)

KRÜGER.

S. Salaskin und J. Kriwsky, *Untersuchungen über die Harnstoffbildung im Tierkörper*. III. Mitt. B. *Perfusionsversuche*. (II. Mitt. A. Vgl. C. 1930. II. 3311.) Bei Durchströmung der frischen Hundeleber mit RINGER-LOCKE-Lsg. wird bei (NH₄)₂CO₃ kein Harnstoff gebildet. In sehr geringen Mengen entsteht Harnstoff, wenn die Perfusions-Fl. Serum enthält oder aus Serum besteht, dem (NH₄)₂CO₃ zugesetzt wurde. Eindeutig ist die Harnstoffbdg. — genügende O₂-Zufuhr vorausgesetzt — in Ggw. von Erythrocyten oder von *Oxyhämoglobin*. (Ztschr. physiol. Chem. 196. 121—39. 1931. Leningrad, Staatsinst. f. exper. Med., Biochem. Abt.)

OPPENHEIMER.

C. Heymans, Jean-J. Bouckaert und L. Dautrebande, *Die Empfindlichkeit des Carotissinus hinsichtlich der Herzreflexe gegenüber chemischen Stoffen: Nicotin, Lobelin, Cyaniden und Sulfiden*. (Vgl. C. 1931. I. 3136.) Die Bradycardie nach kleinen Gaben der genannten Stoffe ist reflektor. bedingt u. hat ihren Ursprung im Sinus caroticus. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1276—79. 1/5. 1931. Gent, Inst. f. Pharmacodyn. u. Ther.)

OPPENHEIMER.

C. Heymans, Jean-J. Bouckaert und L. Dautrebande, *Carotissinus und Atemreflexe. Reflektorischer Atmungs- und Herzeffekt der Nitrite*. (Vgl. vorst. Ref.) *Na-Nitrit* wie *Amylnitrit* wirken unmittelbar auf den Sinus u. rufen reflektor. Hyperpnoe u. Bradycardie hervor. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1279—82. 1/5. 1931.) OPP.

H. J. Shields, *Äthylchlorid und sein Platz in der Narkose*. Krit. Besprechung. (Canadian med. Assoc. Journ. 24. 250—54. Febr. 1931.)

OPPENHEIMER.

Wesley Bourne, Maurice Brugler und N. B. Dreyer, *Die Wirkungen von Amytal und Avertin auf das Blut, auf die Temperatur und auf Funktionen von Leber und Niere*. (Canadian med. Assoc. Journ. 24. 384—86. März 1931.)

OPPENHEIMER.

F. B. Parsons, *Avertin*. (Canadian med. Assoc. Journ. 24. 59—64. Jan. 1931.)

OPPENHEIMER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 125. **Hans W. Büchler**, *Fortgesetzte Untersuchung über die Wirkungsweise der Diuretica*. (124. vgl. C. 1931. II. 2176.) Es wurde am Herz-Nierenpräparat des Frosches gearbeitet. Die Erhöhung des Druckes im Kreislauf führte zu vermehrter Harnabsonderung, ein Beweis, daß eine Ultrafiltration bei der Harnabsonderung im Spiele ist. Die Einführung eines spezif. Diuretikums hatte eine vermehrte Harnabsonderung zur Folge, so daß eine direkte Wrkg. des Diuretikums auf die Froschniere nachzuweisen ist. Die zum Erfolg notwendigen Mengen des Diuretikums sind aber so groß, daß zu bezweifeln ist, daß bei therapeut. Anwendung die unmittelbare Wrkg. des Diuretikums auf die Niere eine Rolle spielt. Schon kleinere Erhöhungen in der NaCl-Konz. (0,05—0,3%) der Durchströmungsfl. vermögen diuret. zu wirken. Die Tatsache, daß die Niere auf kleine Veränderungen der Elektrolytkonz. anspricht, dürfte als physiol. Moment der Regulierung der Nierentätigkeit von Wichtigkeit sein. (Biochem. Ztschr. 234. 441—61. 22/5. 1931. Bern, Univ., Physiol. Inst [Hallerianum].)

WADEHN.

O. L. E. de Raadt, *Über die Beziehung zwischen Acidose und Vergiftung des Organismus*. Übersichtsreferat. (Wien. klin. Wchschr. **44**. 540—44. 1931. Oegstgiest, Holland.) FRANK.

B. I. Johnstone, *Akute Quecksilbervergiftung. Bericht über 21 Fälle unter Berücksichtigung der Therapie*. (Canadian med. Assoc. Journ. **24**. 500—07. April 1931.) OPP.

Alfred Stock, *Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen und ihre Bedeutung*. Es werden die Ergebnisse der Analyse vieler Stoffe nach dem C. 1931. I. 3491 beschriebenen Verf. zur Best. kleinster Hg-Mengen mitgeteilt. Zahlreiche Reagenzien des Laboratoriums enthalten mehr oder weniger Hg, Nahrungsmittel meist wenig (doch 100 g Schellfisch 8,1 γ) (vgl. auch BORINSKI, C. 1931. I. 3142). (Naturwiss. **19**. 499—501. 5/6. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Chem. Inst.) LORENZ.

P. Borinski, *Sind kleinste Quecksilbermengen gesundheitschädlich? Zusammenfassung der wesentlichsten Ergebnisse bereits früher (vgl. C. 1931. I. 2225). veröffentlichter Unterss.* Nachdem auch STOCK (vgl. vorst. Ref.) das natürliche Vork. des Hg in der Nahrung bestätigt hat, kann die Diskussion über die Gesundheitsschädlichkeit kleinster Hg-Mengen geschlossen werden. (Dtsch. med. Wchschr. **57**. 1060—61. Juni 1931.) BORINSKI.

Carl Vernon Weller, *Die Bleivergiftung in den englischen Berufsführern*. Aus vier engl. Berufsführern, deren Erscheinungsdatum von 1747—1837 reicht, werden Stellen angeführt, die die Symptome, Verhütung u. Gefahren der gewerblichen Bleivergiftung betreffen. (Ann. Internal Medicine **4**. 81—93. Juli 1930. Ann Arbor, Mich., Dept. of Pathol., Univ. of Michigan.) K. G. STERN.

Hans Adolf Krebs, *Über die Proteolyse der Tumoren*. Die proteolyt. Wrkg. tier. Gewebe wird durch die Schwermetalle der 1. u. 2. Gruppe des period. Systems (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg) reversibel gehemmt. Nur die Metallionen wirken hemmend, komplex gebundene Metalle hemmen nicht. Untersucht man in Ggw. eines Komplexbildners (Cystein) die proteolyt. Wrkg. der Gewebe, so findet man das Maximum der Wrkg. nach Zerstörung der Gewebsstruktur (durch Zerreiben u. Behandeln mit essigsaurem Glycerin). Unter den Rattenorganen war das proteolyt. wirksamste die Niere, die pro mg Trockengewicht in 1 Stde. aus Gelatine oder Hämoglobin 20—50 cmm Amino-N freisetzt. Nach der Niere folgt an Wirksamkeit in absteigender Reihenfolge Milz, Leber, Lunge, Hoden, Muskel. Unter den menschlichen Geweben war das proteolyt. wirksamste die Schilddrüse. Maligne Tumoren der Ratte u. des Menschen nehmen hinsichtlich der Größe ihrer Proteolyse keine Sonderstellung ein; sie übertreffen an Wrkg. die nicht wachsenden Gewebe nicht. (Biochem. Ztschr. **238**. 174—96. 1/8. 1931. Altona [Elbe], Städt. Krankenh.) KREBS.

Bessie H. E. Cadness und **C. G. L. Wolf**, *Weiterer Beitrag zur Fuchsschen Reaktion der Serodiagnostik des Carcinoms*. II. Die FUCHSSCHE Rk. (Abbau von Fibrin aus Normalblut durch Krebsserum) war in 18 Krebsfällen jedesmal positiv, in 16 Nichtkrebsfällen 5-mal positiv. Nach Radiumbehandlung sinkt die proteolyt. Wrkg. des Krebsserums. Bei Fällung des Serums mit $C\gamma$ -Aluminiumhydroxyd bleibt das Ferment in Lsg. Mit A. läßt sich das Ferment niederschlagen. (Biochem. Ztschr. **238**. 287—306. 17/8. 1931. Cambridge, Bonnett Mem. Lab., Addenbrooke's Hosp.) KREBS.

J. Burdon-Cooper and **Arthur Roberts**, *Studies in the photo-activity and therapy of the tungsten titanium arc*. London: Simpkin 1931. (85 S.) 8°. 10 s. net.

Antonio Marras, *La terapia della lepra ed i risultati ottenuti coi moderni trattamenti*. Terapia fisica, chaulmoograti, vaccinoterapia. Sassari: Libreria italiana et straniera 1929. (278 S.) 8°.

[russ.] **Ssergej Pawlowitsch Schilowtzew**, *Vitaminahrung und Heilung von Knochenbrüchen*. Moskau-Ssaratow: Ogis PSFSR 1931. (91 S.) Rbl. 1.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

S. Kuwada, *Studien über die gegen Diabetes verwendeten Volksdrogen. Über die Bestandteile der Rinde von *Aralia chinensis* L. var. *grabrescens**. V. (IV. vgl. C. 1931. I. 3373.) Das schon früher erwähnte Aglykon des α -Talarins wird *Taraligenin* (I) genannt u. besitzt nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best. die Zus. $C_{32}H_{46}O_4$. I läßt sich in alkoh. Lsg. als einbas. Säure titrieren, aber die Alkalisalze sind in W. unl., u. das CO_2H ist ster. gehindert, da I durch $CH_3OH-HCl$ nicht verestert wird u. mit Anilin direkt kein Anilid bildet. I liefert ein *Acetylderiv.*, konnte aber nicht benzozyliert werden. Mit CH_3J u. Ag_2O oder mit $(CH_3)_2SO_4$ in CH_3OH entsteht ein neutraler *Methyl-*

ester, welcher glatt acylierbar ist. I enthält also 1 CO_2H u. 1 OH, welch letzteres unter dem Einfluß des freien CO_2H schwer acylierbar ist. Damit stimmt überein, daß sich nach ZEREWITINOW 2 akt. H feststellen lassen. Derselbe acetylierte Methyl ester bildet sich, wenn man I zuerst acetyliert u. dann methyliert. Das 4. O-Atom scheint in brückenartiger Bindung in einem Kern vorzuliegen. — I lieferte, mit Zn-Staub dest., einen KW-stoff der wahrscheinlichen Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ u., mit Se dehydriert, anscheinend *Cadalin*. — Durch KMnO_4 wird I in alkal. oder neutraler Lsg. kaum, in saurer Lsg. sehr heftig oxydiert, ohne daß ein definiertes Prod. gefaßt werden konnte. Durch Oxydation mit CrO_3 wurde eine Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$ erhalten, welche anscheinend einen ziemlich widerstandsfähigen Lactonring u. 2 CO-Gruppen enthält. Es scheint eine Gruppe $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ zu >CO u. eine Gruppe $\text{>C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ zu >CO oxydiert worden zu sein. — Mit HJ lieferte I ein Prod. der Zus. $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O})_n$, vermutlich $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$, weil dessen Acetylderiv. nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_3$ entspricht. Es wären also gleichzeitig 2 H_2O abgespalten worden.

Versuche. *Taraligenin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (I). Aus α -Talin mit 5%/ig. H_2SO_4 . Weiße Nadeln aus absol. A., F. 291—303°, unl. in W., l. in w. Ä., A., CH_3OH , Äceton, ll. in Chlf., Eg., Phenol, wl. in Bzl., Pac. $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +61,2^\circ$. LIEBERMANNsche, SALKOWSKI-HAGERSche u. HIRSCHSOHNSche Rkk. positiv, GOLODETSZsche Rk. negativ. JZ. im Mittel 109, entsprechend $\overline{17,7}$, jedoch katalyt. nicht hydrierbar. Durch Neutralisieren mit alkoh. KOH, Verdampfen im Vakuum u. Ausziehen mit Ä. das *K-Salz*, weißes Pulver, F. > 310°. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_5$. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 170° oder mit ZnCl_2 bei 100°. Aus A., F. 259—261°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +76,5^\circ$. — *Methylester*, $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, Nadeln, F. 198°, $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +29,6^\circ$, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Eg. LIEBERMANNsche Rk. positiv. — *Acetyltaraligeninmethylester*, $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_5$. 1. Aus vorigem mit Acetanhydrid (W.-Bad). 2. Aus vorigem mit CH_3J u. Ag_2O . Säulen, F. 219—220°, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +67,6^\circ$, ll. — *Benzoyltaraligeninmethylester*, $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_5$. Darst. in Pyridin oder α -Picolin. Aus absol. A. Blättchen, F. 257—259°. — *Taraligeninamid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$. I mit SOCl_2 umgesetzt, dieses im Vakuum entfernt, in Ä. gel., NH_3 eingeleitet. Krystallkörner, F. 221—222°. — *Anilid*, $\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{N}$. Analog. Aus CH_3OH , Zers. ca. 145°. — *Phenylcarbam*, $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{O}_5\text{N}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ in Bzl. Weißes Pulver, Zers. ca. 192°. — *KW-stoff* $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$. Fraktion 140—155° (5 mm) wurde analysiert. — Das Se-Dehydrierungsprod. wurde mit Ä. in einen vl. u. einen ll. Teil zerlegt. Ersterer (sehr wenig) besaß F. 276° u. die Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}$; LIEBERMANNsche Rk. schwach. Letzterer lieferte in A. ein *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, rotbraune Platten, Zers. 115 bis 116°. *Styphnat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3$, hellgelbe Platten, F. 135—136°. — Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$. I in k. Eg. mit überschüssigem CrO_3 24 Stdn. stehen gelassen, mit A. versetzt, eingedampft, mit W. gefällt. Aus A. perlmutterglänzende Krystalle, F. 274°, $[\alpha]_{\text{D}}^{14,5} = +18,67^\circ$, LIEBERMANNsche Rk. schwach. H_2SO_4 -Lsg. rot, dann gelb, auf Zusatz von HNO_3 feuerrot. Verbraucht in k. A. kein, in sd. A. (H-at) ca. 1 Mol. KOH u. wird nach Zusatz von W. durch Säure unverändert gefällt. *Dioxim*, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2$, Blättchen, Zers. 202—203°. *Monosemicarbazon*, $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}_3$, hellgelbes Krystallpulver, Zers. 276 bis 278°. *Monophenylhydrazon*, $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{N}_2$. — Verb. $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O})_n$. Aus I in Eg. mit HJ u. rotem P. Weiße Würfel, F. 333°, sl. in Chlf., sonst vl. oder unl. $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +22,04^\circ$. LIEBERMANNsche Rk. sehr schwach. — Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2$. Durch Acetylierung der vorigen. Blättchen, F. 222—223°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 57—70. Juli 1931.)

LINDENBAUM.

Ar. Mihalovici und G. Spech, *Ein Beitrag zum Studium der Lösungsbedingungen von Jod und Tannin in Wasser*. „*Jodotannicum*“ dargestellt in trockener Form. Die Rk. zwischen J u. Tannin verläuft in wss. Medium in 3 Phasen: 1. Bldg. von jodwasserstoffsäurem Jodotannin (unbekannter Konst.), 2. Bindung sämtlichen J u. HJ an Tannin, 3. Bldg. eines J-freien Nd. ($\frac{1}{2}$ —1% des Tannins) u. Freiwerden von J nach einigen Tagen. Im Vakuum erhaltenes trockenes *Jodotannicum* scheint Gallus-, Ellag- u. Luteosäure als Spaltprodd. zu enthalten. Rotbraune amorphe Blättchen. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 419—21. 2/7. 1931. Bukarest, Lab. f. pharm. Chem.) HARMS.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Acifact* (J. E. STROSCHEN Chem. Fabr., Berlin SO 36): magenresistente Dragees, von denen jedes im Duodenum 0,5 g wirksame Substanz, entsprechend 10 Tropfen Acid. hydrochloric. D. A. B. freiwerden läßt. Bei Steinleiden, Cystitis, Pyelitis usw. zur Säuerung des Harns. — *Alkoholfreier Krafttrunk* (nach PASTOR FELKE) (HERMINE SCHMITZ, Fabr. pharm. Präpp., Duisburg): Braune Fl. unbekannter Zus. — *Allehin*, BURTSCHERS Ungeziefervertilgungsmittel

(ALLEHIN-VERTRIEB, JOSEF SCHOBEL, Lindau/Bayern): hellorangefarbenes Pulver unbekannter Zus. zur Vertilgung aller Arten von Ungeziefer. — *Baktolin* (BACILLOL-FABRIK DR. BODE & CO., Stellingen-Hamburg): salbenartige Masse mit 5% Baktolin (Chlor-Thymol-Verb.). Schutzmittel gegen Geschlechtskrankheiten in Tuben. — *Bilivivid* (DR. BAYER & CO., Budapest IX, bzw. H. GOETZ, Frankfurt a. M.): Sanguinarinum tyrosinicum 0,05 g; Berberinum tyrosinicum 0,20 g; Chelidonium tyrosinic. 0,04 g, Rad. Cichorii 0,80 g; Herb. Absinthii 0,50 g, Cort. Frangulae, Fol. Trifolii fibrini ana 0,20 g, Agaricus albus 0,13 g, Spir. conc. 33 g, Sir. Aurantiorum 72 g; Aqua dest. ad 360 g. Gegen Krankheiten der Galle u. Leber. — *Chinabara-Mate* (DR. WILLMAR SCHWABE, Leipzig O 29): besonders getrockneter u. verarbeiteter brasilianischer Mate-Tee. — *Curasodan* (H. O. ALBERT WEBER, Magdeburg): Bromisovalerylharnstoff u. biochem. Verreibungen von Kal., Calc. u. Magnes. phosphoricum in Tabletten. Einschläferungs- u. Nervenberuhigungsmittel. — *Custa-Knoblauchzwiebelsaft* (CHEM. FABR. DR. HANS A. CUSTODIS, Bielefeld): konz. wss. Extrakt aus bulgarischen Knoblauchzwiebeln. Bei erhöhtem Blutdruck usw. — *Custa-Tabletten* (Herst. ders.): Tabletten aus pulverisierten Knoblauchzwiebeln. — *Dentiferm-Mundwasser* u. *Dentiferm-Zahnpasta* (CHEM. INDUSTRIE UNIVERSUM G. m. b. H., Berlin C 25) enthalten die wirksamen Bestandteile des Dentiferm (C. 1930. II. 1250). — *Desitin-Röntgensalbe* (DESTIN-WERK CARL KLINKE, Hamburg 19): enthält reines Milchl Fett u. chlorierten Lebertran. — *Dibil* (WERNER SCHUR, Hamburg 11): Extr. cord. et cerebri et arterior. et sanguin. 0,05; Extr. glandul. hormon. 0,05; Extr. Colae 0,025; Extr. Yohimbiae 0,01; Calc. hypophosph. 0,05; Sacch. ad 0,25 (Dragees). „Verjüngungsmittel.“ Für Männer „Goldsiegel“, für Frauen „Silbersiegel“-Packungen. — *Dissener Magentropfen* (von 1742) (CHEM. LABOR. D. APOTH. IN DISSEN/Teutoburger Wald): Aloe, Bärenzucker, Myrrhe, Senna, Pomeranzenschalen u. -früchte, Benzoe, Enzian, Citronen, Mastix, Storax, Lungenschwamm, Tormentill, Campher, Biebergel, Safran, K₂CO₃, Sirup, Weingeist usw. Fl. gegen Magenleiden. — *Eu-Hogal* (Ranstädter Apoth. EUGEN HARTMANN, Leipzig C 1): Lith. salicyl. 12%, Coffein 5%, Chinin. tannic. 3%; Phenacetin 32%, Acid. acetylosalicyl. 41%, Amylum 7%. Gegen Rheuma, Ischias usw. — *Eukliman* (CHEM. WERKE VORM. H. U. E. ALBERT, Wiesbaden-Biebrich): dragierte Pillen mit Acid. agaricis. 0,0005, Extr. Hyoscyami 0,005; Sol. Nitroglycerini 0,0002; Salven, Cineol. Ol. Rosm. Specificum gegen klimakter. Beschwerden u. vegetative Neurosen. — *Apotheker SebaldsFlechtensalbe* (Apoth. JOSEF SEBALD, Medebach in Westf.): Thymol, Natr. chlorat., Kal. orthooxychinolinsulfur., Bismut. subnitric., p-Aminobenzoesäureäthylester, Sulfur praec., Ichthyol, Tumenolammon., Bals. peruv. artif., Oxymethylen, Phenol. liquefact., Naftalan, 5% Ung. Hydrarg. alb., Ung. Zinci. Bei Bartflechte, Herpes, Impetigo, Favus usw. — *Gepesal* (GEORG RICH. PFLUG & Co., Gera): Pulver aus „Citrazolin“, D. R. P. u. Geschmackskorrigentien. Schmerzstillungsmittel. — *Haemasil Universal-Magen-Species* (Marien-Apotheke, PAUL HINZ, Erfurt); körnige Masse aus Angelica-, Enzian- u. Zitwerwurzel je 6 Teilen (T.), Lärchenschwamm 24 T., raff. Campher 12 T., Tinnevely-Senna 24 T., chines. Rhabarber 12 T., K₂CO₃ 24 T., Myrrhe 12 T., Kap. Aloe 96 T., Zucker u. Aloetinktur. Zur Darst. eines Elixiers gegen Magenerkrankungen (Auszug mit Brantwein). — *Häusle-Pillen* (APOTH. DER BARMHERZIGEN BRÜDER, Neuburg a. d. Donau/Bayern): Extr. Aloes, Extr. Rhei, Extr. basc. Sagrad. spir. ana 3,0; Ol. Menth., Ol. Foenic. ana gtts I. (M. f. piluldrag., Nr. 50). Mildes Abführmittel. — *Ichthyol-Algopheug Marke A. Z.* (Katharinen-Apotheke A. ZACKENFELS, Kattern b. Breslau). Fl., die u. a. 10% Ichthyol, 6% J u. 6% Campher enthält. Gegen Dermatitiden, Sehnscheidenentzündung, Quetschungen usw. — *Infektal* (PAUL SCHULZE, Fabr. pharm. Präpp., Mittweida i. Sa.): wss. Lsg. von K-salicylat, Essigsäure u. FeCl₃. 7—10fach verd. als Wundw. — *Infusip* (DR. RICHARD WEISZ, VIRILINE G. m. b. H., Berlin NW 6): Tabletten aus Cod. phosph. 10, Rad. Ipecac. 37; NH₄Cl pulv. 200; Tinct. Amo 250; Sacch. 1503. Gegen Husten usw. — *Isalan* (Isar-Apotheke HERM. HARTMANN, München): Salbe aus Al- u. Zn-Verbb., Sal. anaesthetic., Oliven- u. balsam. Ölen. Bei Krampfadern, Brandwunden, Hautjucken usw. — *Jodosolvin-Puder* (JODOSOLVIN-LABOR. Apoth. C. DOHMEN, Düsseldorf-Heerdt) enthält 2% Jodosolvin (= 0,2% J), Bi- u. Zn-Verbb. u. Talcum. Antisept. Wund-, Kinder- u. Körperpuder. — *Jotalin* (JOTA-WERKE GEBR. FUNKE A.-G., Düsseldorf): pulverförmige Mischung von Trinitriumphosphat, Na₂CO₃ (Calc.) u. kieselsaurem Na. 15 g desselben u. 10 g Glycerin in 1 l W. geben rostschtzendes Bad für zahnärztliche Instrumente nach deren Desinfektion in 20%ig. Natronlauge. — *Jucitu* (Jucitu-Adsorbens contra Fluor senitalem) (CHEM.-PHYSIOLOG. LABOR. FRANZ

ITTING, Probstzella/Thür.): Tabletten aus „ionisierbarem $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ “. Gegen Weißfluß, zur Verhütung ascendierender Prozesse usw. — *Lauersches-Brennersches Heil- u. Wundpflaster* (Marien-Apotheke PAUL HINZ, Erfurt): schwarzes Pflaster aus Ol. Arachidis, Mennige, Bleiglätte, Cera flava, Ceresin, Pix nigra u. Camphora trit. — *Maltose-Vollbuttermilch* (DEUTSCHE MILCHWERKE A.-G., Zwingenberg/Hessen): Eiweißmilch + Maltose. Zus.: Eiweiß 9%, Fett 9%, Milchsäure 12%, Soxhlets Nährzucker u. Kochzucker je 6%; Salze 2%; Milchsäure 1,7%; Weizenmehl 4,5%. — *Metropol-Mundwasser* (Dr. PULS Metropol-Apoth., Chem. Labor., Berlin S 14): Stark desinfizierendes Mundwasser auf Basis von Phenolabkömmlingen, darunter Thymol, ferner Menthol, äth. Öle usw. Zur Behandlung von Stomatitis, Gingivitis u. Parodontose. — *Nolo-Geletten* (WERNER SCHUR, Hamburg 12): Gelatinekapseln, gefüllt mit „Salzen der Bor- u. der Oxychinolin-sulfosäure, Salzen der Chininkörper u. Saponinverb., die in einem kohlen-sauren u. sauerstoffhaltigen Schaum wirksam werden“. Anticoncipiens. — *Novotox* (C. 1925. II. 485) wird jetzt von CHEM. WERKE VORM. L. u. E. ALBERT, Wiesbaden-Biebrich) hergestellt. — *Okamen* (OKASA G. m. b. H., Berlin S 14): „Ovaria, Lien, Bromisovalerianyleurea, Aminophenazon, Calc. phosph., Calc. lact., Humulus Lupulus, Valeriana u. Castoreum“ in dragierten Tabletten. Gegen klimakter. Beschwerden. — *Optisulfan-Präparate* (EHRlich u. Co., Berlin SW 29). *Optisulfan* ist kolloidaler Schwefel. *Optisulfan-Mineralpulver*: Je Optisulfan 0,05 g; NaHCO_3 0,3 g u. Sacch. lact. 0,15 g. Bei Stoffwechselerkrankheiten, Alterserscheinungen usw. *O-Hautsalbe* gegen Flechten, Ekzeme usw. *O-Rheumasalbe* gegen Ischias usw., *O-Hämorrhoidalsalbe*, *O-Badezusatz* (schwarzbraune Fl. u. graubraunes Pulver). Die damit angesetzten Bäder sind fast frei von H_2S -Geruch. — *Pancolan* (PHARMAKON A.-G., CHEM. FABRIK, Frankfurt a. M.): Tabletten mit den gesamten wirksamen Inhaltsstoffen der echten Kolanuß u. Aufbausalzen. Bei Ermüdungszuständen. — *Pancreal* (Dr. RICHARD WEISS, VIRILINE-G. m. b. H., Berlin NW 6): Pancreas-Ferment 0,3 g; Asparagin 0,3 g; „Mineral-Vitamin“ 0,394 g, Decamethylguanidincarbonat 0,006 g. Tabletten zur peroralen Diabetesbehandlung. — *Rheinische Pillen* (CHEM. FABRIK APOTHEKER A. ARNOLD, Ludwigshafen a. Rh.): Je Stück Extr. Aloes, Extr. Rhei ana 0,075; Resina Jalap., Podophyllin ana 0,02; Cenomassa 0,03; Glycerin q. s. Abführmittel. — *Rheumalin* (ISAR-APOTHEKE HERMANN HARTMANN, München): Emulsion aus Campher, Terpenen, Formylchlorid, balsam. Ölen. Gegen Ischias usw. — *Sanum-Ovale* (SANUM-LABOR., Hamburg 19): Flache Scheiben aus wach-sähnlicher M. mit kombiniertem O_2 -Chinosolpräparat. Vaginales Desinfektionsmittel. — *Solvotussin-Bonbons* (MARIEN-APOTHEKE PAUL HINTZ, Erfurt): Eucalyptol, Menthol, Zucker u. etwas Senega u. Extr. Rib. nigr. — *Thiomyrtin* (WERNER SCHUR, Hamburg 11): Je Tablette: Schwefeleiweißverb. 0,1; Extr. Myrtill. spiss. 0,05; Extr. Phaseoli spiss. 0,05; Extr. germin. Avenae sat. spiss. 0,025. (Glucokininwrg.) Peroral gegen Diabetes. — *Universal-Hautsalbe Heyden* (CHEM. LABOR. d. APOTH. in Dissen (Teutoburger Wald) (APOTH. TH. HEYDEN): Wirksamer Bestandteil: „mit Phenol u. Blei hergestellte Cinnaminverb.“. Gegen Beinschäden, Geschwüre usw. — *Vagisan-Salbe Heyden* (Herst. ders.): Wirksamer Bestandteil Sozodol-Hg-Präparat. Gegen Scheidenkatarrh der Kühe. — *Vitamina* (EMIL SCHIELIN, Mainz): Trockenhefepräparat. — *Vomisal* (CHEM.-PHARM. LABOR. APOTH. OTTO ANDERNACH, Düsseldorf): Neuer Name für Emesal. Hauptbestandteile Aluminum silicicum, Cacao, Sacchar., Aromatica. Gegen Erbrechen der Schwangeren. — *Wawetol* (Dr. A. NAGY, CHEM.-PHARM. LAB., München): Ol. Cassiae, Ol. Caryophyllorum Ol. Eucalypti, Ol. Myrrhae, Ol. Ylang-Ylang, Ol. Menth. pip. Ol. Carvi, Thymol, Campher, Ol. Anethi, Bals. peruv., Ol. Jecoris, Ol. Lini, Jod. Zur Wundbehandlung (Verband). — *Wiestherm*, Verstärkte Wiesbadener Bonbons (HOFAPOTHEKER MAX HOLLÄNDER, Wiesbaden): Malzbonbons mit Geh. an Wiesbadener Quellsalzen. — *Yoginkonfekt* (PHARMAKON A.-G., Frankfurt a. M.): Flache, mit Zucker bestreute Plätzchen in Konfektform. Aus Chininäthylcarbonsäurevalerianat mit Li u. Acetylsalicylat. Entfieberungs- u. Beruhigungsmittel. (Apoth.-Ztg. 46. Nr. 36. Beilage Neue Arzneimittel etc. Heft 10. Lfg. 1. 3—21. 1931.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Acifact* (vgl. vorst. Ref.) ist Betainchlorhydrat. — *Ebema-Rattenpaste* (Dr. EDUARD BLELL A.-G., Chem. Abt., Magdeburg-Neustadt): Kresolseifenlsg., Ricinusöl, Weinessig, Na_2CO_3 u. Farnkraut-extrakt in neutralem Bindemittel zur Paste verarbeitet. — *Gital* (vgl. C. 1931. I. 1316) (KREBSWERK, Seebad Ahlbeck): „Kondensationsprod.“ aus Natr. diaethylbarbitur. mit Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon mit Zusatz von Calc. acetylsalicyl., Li_2CO_3

u. Natr. aethylchinolincarbonic. — *Hegonon-Stäbchen masculinum* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin) gegen Gonorrhöe enthalten die Silberweißverb. Hegonon. — *Mattiacin* (Dr. THLO & Co., Chem. Fabr., Mainz): Injektionsanästheticum. In 100 ccm 0,25 g p-Aminobenzoyldiaethylaminoäthanol hydrochlor.; 2,5 g Adrenalinlg. 1:1000 u. kleine Mengen Salze zur Herst. der Isotonie, Sulfite zur Erhöhung der Haltbarkeit, K_2SO_4 zur Vertiefung der Wrkg. — *Salicyl-Tampovagan* (A.-G. F. MED. PRODD., Berlin) enthält 1—4% Salicylsäure. Zur Behandlung des Fluors u. des Pruritus vulvae. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 362—63. 4/6. 1931.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Adoliquid* (Adonidin solut.) (APOTH. FRITZ MICHALOWSKY, Berlin): wasserhelle Lsg. der Glucoside von Adonis vernalis. Herztonikum u. Diuretikum. — *Bellafolin-Suppositorien* (SANDOZ A.-G., Chem.-pharm. Fabr., Nürnberg) enthalten je Stück 0,75 g Bellafolin (C. 1927. I. 140). — *Bulballin-Dragees* (BERNHARD HADRA, Apoth. z. weißen Schwan, Berlin C 2): 1 Dragee entspricht 1 g frischer Knoblauchknolle. Bei arteriosklerot. Beschwerden usw. — *Cellona-Rinde* (LOHMANN A.-G., Fahr a. Rh.) nach kurzem Tauchen in W. gebrauchsfertige Gipsbinde, speziell für ganz kleine Gipsverbände. — *Gynocardol* (BERNHARD HADRA, Berlin C 2): Ung. Gynocardiae composit. Zur Behandlung der Stinknase. — *Neobronchin-Bonbons* (APOTH. FRITZ MICHALOWSKY, Berlin): je Stück 0,01 g Äthylglykolsäuremethylester. Gegen Katarrh, Heiserkeit usw. — *Pankreas-Tabletten*, „*Henning*“ (Dr. GEORG HENNING, Chem. u. pharm. Fabr., Berlin-Tempelhof): je Stück 40 WILLSTÄTTERSche Trypsineinheiten (nichtakt. Form des Trypsins) u. 10 WILLSTÄTTERSche Lipaseeinheiten. Lösen sich erst im Duodenum. — *Scilligly* (Scilla solut.) (APOTH. FRITZ MICHALOWSKY, Berlin): Scillaglykoside in verd. Scilladialysat gel. Cardiotonikum u. Diuretikum. — *Vibeta-Dragees* (Dr. GEORG HENNING, Chem. u. pharm. Fabr., Berlin-Tempelhof): je Stück 20 mg eines Cholesterin-Vitamin-E-Konzentrates u. 0,3 g Calc. lacticum. Für werdende Mütter u. während der Lactation. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 409—10. 25/6. 1931.)

HARMS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von wasserlöslichen Komplexsalzen der Brenzcatechindisulfonsäure (I)* durch Einw. von Lsgg. ihrer Alkalisalze auf wasserlösliche Ca Salze u. Alkalihydroxyde oder auf $Ca(OH)_2$. — Z. B. wird eine Lsg. des Na-Salzes von I mit $CaCl_2$ versetzt u. dann unter Rühren mit NaOH fast neutral gestellt. Die Lsg. wird in CH_3OH eingerührt, wobei das Komplexsalz der Zus. $C_6H_3O_8S_2NaCa + 3-4 H_2O$ ausfällt. Die wss. Lsg. des Prod. hat pH etwa 7,6. Man kann auch das Na-Salz von I mit $CaCl_2$ vermischen u. dann mit $Ca(OH)_2$ neutralisieren; statt $CaCl_2$ ist auch $Ca(NO_3)_2$ brauchbar. Die Prodd. sollen therapeut. Verwendung finden. (E. P. 351 971 vom 1/4. 1930, ausg. 30/7. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Eisleb, Hofheim, Taunus), *Darstellung basisch substituierter Indole und Tetrahydrocarbazole*, dad. gek., daß man stark bas. substituierte Arylhydrazone aliph. oder hydroaromat. Aldehyde u. Ketone mit Säuren behandelt. — Unter stark bas. substituierten Arylhydrazonen sind vorzugsweise solche zu verstehen, die eine NH_2 -Gruppe mit aliph. oder hydroaromat. an die Arylhydrazone gebundenem N-Atom enthalten. Dieses muß also durch Vermittlung von einfach gebundenem C, gegebenenfalls über weitere Atome, mit ihm oder dem mit dem Arylring verbundenen Hydranon-N-Atom verkettet sein. Die erhaltenen Prodd. zeigen bemerkenswerte Desinfektionswrkg. gegen Bakterien u. haben teilweise eine starke uteruserregende Wrkg. Z. B. wird $\beta,4$ -Aminophenyläthyläthylamin, erhältlich durch Umsetzung von $\beta,4$ -Nitrophenyläthylchlorid mit Diäthylamin u. nachfolgende Red. mit Fe-Spänen, farb- u. nahezu geruchlose Fl., Kp., 143—146°, in 4-n HCl gel., die Lsg. mit 2-n $NaNO_3$ unter Kühlung mit Eis-NaCl u. Rühren bei 0° diazotiert, hierauf mit einer $SnCl_2$ -HCl-Lsg bei 0—10° reduziert u. durch Eingießen in NaOH, D. 1,38, u. Eis das 4, β -Diäthylaminöthylphenylhydrazin abgeschieden. Man äthert aus, trocknet die äth. Lsg. über K_2CO_3 u. dest. den Ä. ab, wobei das Hydrazin als schwach gelbliches, ziemlich unbeständiges, beim Erhitzen sich unter Gasentw. zers. Öl, unter 5 mm Druck destillierbar, zurückbleibt. Man versetzt es langsam unter Kühlung mit Cyclohexanon, wobei sich unter lebhafter Selbsterwärmung W. abspaltet. Dann wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90—100° erwärmt. Zu dem entstandenen Cyclohexanon-4, β -diäthylaminöthylphenylhydrazon gibt man 2 n- H_2SO_4 u. erwärmt die Lsg. 2 Stdn. auf 90—100°. Nach dem Erkalten wird mit 2 n-NaOH versetzt, in Ä. gel. u. nach dem Trocknen über K_2CO_3 im Vakuum dest. Das als dickes, gelbliches Öl, Kp., 232—235° übergehende 6, β -Diäthylaminoäthyl-1,2,3,4-tetrahydro-

carbazol, in der Kälte erstarrend, aus Bzn. Krystalle, F. 96—97,5°, bildet mit 1 Äquivalent Mineralsäure gut krystallisierende, farblose, in wss. Lsg. neutral reagierende Salze; *Hydrochlorid* der Zus. $C_{18}H_{26}N_2$, $HCl + H_2O$ aus h. A. igelförmig gruppierte, sehr feine Nadeln, die wss. Lsg. verfärbt sich durch Lichteinw. gelb. — In ähnlicher Weise erhält man aus 2-Aminophenol- β -diäthylaminoäthyläther, Kp., 152°, durch Diazotierung, Red., Umsetzung mit Cyclohexanon u. Kondensation mit verd. H_2SO_4 das 8, β -Diäthylaminoäthoxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, dickes, gelbliches Öl, Kp., ca. 222°, die mineral-sauren Salze sind in W. swl.; *Hydrochlorid*, farbloses, krystallin. Pulver. — 4-Methylaminophenol- β -diäthylaminoäthyläther, dargestellt aus 4-Acetylmethylamido-phenol mit β -Diäthylaminoäthylchlorid u. Alkali u. nachfolgende Verseifung, farblose Fl., Kp., ca. 180°, geht beim Behandeln mit 2 n-HCl u. $NaNO_2$ in das Nitrosamin über. Dieses liefert bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. bei 20—30° das α , β -Diäthylamino-äthoxyphenylmethylhydrazin, Öl, Kp., 180—190°. Durch Umsetzung mit Cyclohexanon u. Erwärmen mit 2 n- H_2SO_4 auf 90—100° erhält man 6, β -Diäthylaminoäthoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, gelbliches Öl, Kp., 240—245°; *Hydrochlorid* in W. ll. farblose Krystalle, F. 159—160°, das krystallin. Nitrat ist in W. wl. — α -Phenyl- β -diäthylaminoäthylhydrazin (vgl. D. R. P. 503 135; C. 1930. II. 2052) gibt bei der Umsetzung mit p -Methylcyclohexanon das p -Methylcyclohexylidenphenyl- β -diäthylaminoäthylhydr-azon, das durch Kondensation mit verd. H_2SO_4 in das 3-Methyl-9-diäthylaminoäthyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, dicke, gelbliche Fl., Kp., 205—210°, übergeführt wird. — Durch Einw. von Önanthol auf α -Phenyl- β -diäthylaminoäthylhydrazin entsteht das Önantholidenphenyl- β -diäthylaminoäthylhydrazon, gelbliches Öl, Kp., 188°, das durch vorsichtiges Versetzen der äth. Lsg. mit 1 Äquivalent HCl ein *Hydrochlorid*, Blättchen, in W. ll., beim Erhitzen der Lsg. sich zum großen Teil in Önanthol u. Hydrazin spaltend, liefert. Dieses *Hydrazonhydrochlorid* geht beim Übergießen mit alkoh. HCl unter Selbsterwärmung u. Abscheidung von NH_4Cl rasch in Lsg. Man läßt mehrere Stdn. stehen oder erhitzt kurze Zeit nach, versetzt mit wss. NaOH, löst in Ä. u. trocknet über K_2CO_3 . Beim Abdestillieren des Ä. bleibt das 1, β -Diäthylaminoäthyl-3-*n*-amylindol, Öl, Kp., 190—195° zurück. Durch Zusatz von 1 Äquivalent alkoh. HCl zu der äth. Lsg. der Base scheidet das *Monohydrochlorid*, farblose, in W. sl. Krystalle, F. 104 bis 105°, die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen nicht, ab. — p -Phenetidin gibt durch Umsetzung mit β -Diäthylaminoäthylchlorid das α -Diäthylamino- β ,4-äthoxyphenyl-aminoäthan, Kp., 164—166°, F. 30°. Durch Nitrosierung u. Red. nach D. R. P. 503 135 entsteht aus diesem asymm. 4-Äthoxyphenyl- β -diäthylaminoäthylhydrazin, Fl., Kp., 175 bis 181°, u. hieraus mit *n*-Butyraldehyd das Butyliden-4-äthoxyphenyl- β -diäthylamino-äthylhydrazon, Öl, Kp., 182—195°. Kondensation des Hydrazons mit 20%ig. alkoh. HCl führt zum 1, β -Diäthylaminoäthyl-3-äthyl-5-äthoxyindol, dünnfl., schwach gelbliches Öl, Kp., 195—198°; *Hydrochlorid*, Krystalle, F. 119—120°, ll. in W., das in verd. HNO_3 swl. ölige Nitrat entsteht beim Schütteln der Base mit überschüssiger 2 n- HNO_3 . — asymm. Phenyl- β -diäthylaminoäthylhydrazin liefert mit Acetessigsäureäthylester über ein sehr zersetzliches Hydrazon den 1, β -Diäthylaminoäthyl-2-methylindol-3-carbonsäure-äthylester, bräunliches Öl, Kp., 220—225°, *Hydrochlorid* Krystallpulver, F. 159—160°, zll. in W. — u. mit Benzoylacetone über das Hydrazon das 1, β -Diäthylaminoäthyl-2-methylindolyl-3-phenylketon, bräunlicher Sirup, Kp., 265—270°; *Hydrochlorid*, aus A. große, gelbliche Krystalle, F. 198—200°, mäßig l. in W. — Das aus *n*-Butyraldehyd u. asymm. β , β -Diäthylaminoäthyläthoxyphenylmethylhydrazin gewonnene 1-Methyl-3-äthyl-5, β -diäthylaminoäthoxyindol ist ein gelbliches Öl, Kp., 203—208°; liefert mit verd. HNO_3 ein in W. wl., öliges Nitrat u. durch Zusatz von alkoh. HCl zu der äth. Lsg. der Base ein *Hydrochlorid*, Krystallpulver, ll. in W. (D. R. P. 530 496 Kl. 12p vom 6/4. 1929, ausg. 29/7. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

Hans Gfeller, Basel, Schweiz, *Herstellung einer Theophyllinlösung*. 300 g Kaffein-*Na-benzoat* werden in 700 g k. dest. W. gel.; die filtrierte Lsg. wird auf 1 l aufgefüllt. 100 g *Theophyllin* werden in 900 g obiger Lsg. am Rückfluß gekocht. Dann füllt man auf 1 l mit der Lsg. auf, filtriert bei 50° u. füllt warm in 2 ccm-Ampullen, die 1 Stde. in Dampf sterilisiert werden. Die Lsg. dient zu subcutanen Einspritzungen. (Schwz. P. 145 558 vom 22/10. 1929, ausg. 16/5. 1931.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Deutschland, *Röntgenkontrastmittel für das Urogenitalsystem*. Das Mittel besteht aus indifferenten, l., organ. Halogenverb., z. B. Lsgg. der Alkali- oder NH_4 -Salze der Dibrom-*p*-acetaminobenzoesäure, der Dijodchelidinsäure, der aliphat. Halogen-carbonsäuren, wie β -Jodpropionsäure, der Halogenalkylsulfosäuren, Halogenalkylschwefelsäuren; auch halogensubstituierte Polyoxyverb., z. B. Glucose-

jodhydrin, können benutzt werden. (F. P. 709 790 vom 22/8. 1930, ausg. 13/8. 1931. D. Prior. 25/9. 1929.) SCHÜTZ.

G. Analyse. Laboratorium.

A. Ellett und **R. M. Zabel**, *Das Piranimanometer für die Messung kleiner Druckänderungen*. Die Anwendbarkeit des PIRANI-Manometers mit Ni- u. Mo-Draht für die Messung kleiner Druckänderungen wird untersucht. Ni hat größere Empfindlichkeit u. sonstige Vorteile. Die für die Empfindlichkeit günstigsten Abmessungen (Länge, Durchmesser) des Drahtes u. die optimale Temp. werden theoret. abgeleitet. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Experiment ist gut, Abweichungen konnten leicht erklärt werden. Die maximale Empfindlichkeit war eine Galvanometerablenkung von 1 mm bei Druckänderung in Luft um 5×10^{-9} mm Hg. (Physical Rev. [2] 37. 1102—11. 1/5. 1931. Iowa, State Univ., Physical Lab.) SKALIKS.

James H. C. Smith und **Harold W. Milner**, *Eine neue Mikromethode zur ebullioskopischen Bestimmung von Molekulargewichten*. Vff. übertragen die Makromethode von MENZIES u. WRIGHT (vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 43 [1921]. 2314) zur Best. des Mol.-Gew. organ. Substanzen auf Mikromengen. Der App. besteht im wesentlichen aus einem Siedegefaß, einem Differentialthermometer u. einer COTTRELL-Pumpe. Das Differentialthermometer gestattet, Temp.-Differenzen genauer abzulesen als ein Mikro-BECKMANN-Thermometer. (Mikrochemie 9. 117—22. 1931. Washington, Div. of Plant Biology of the Carnegie Inst.) DÜSING.

Einar Leifson, *Ein einfacher automatischer Druckregler für die Filtration*. Beschreibung u. Abb. eines besonders für biolog. Zwecke geeigneten Filtrierapp., der ähnlich dem Prinzip einer hydraul. Presse reguliert wird. (Science 73. 707—09. Juni 1931. Johns Hopkins Univ.) HELLRIEGEL.

D. R. Barber, *Eine Zirkulationspumpe für Flüssigkeiten*. Eine aus Glas u. Gummi aufgebaute, vorwiegend für länger dauernde Zirkulation relativ großer Mengen von Elektrolyten im Laboratorium bestimmte Pumpe wird beschrieben. Zeichnungen, theoret. Betrachtungen. (Journ. scient. Instruments 8. 183—88. Juni 1931. Exeter, Univ. Coll. of the South-West of England.) SKALIKS.

Hans Klumb, *Über den Betrieb von Hochvakuumumpfen mit hochsiedenden organischen Substanzen*. Übersicht über bisher bekannte Verss., das giftige Hg durch andere Substanzen zu ersetzen. Eigene Experimente gemeinsam mit M. VON BRANDENSTEIN, besonders mit Phthalsäureestern u. Paraffin. (Naturwiss. 19. 612—15. 10/7. 1931. Berlin.) SKALIKS.

N. Ryland Davis und **C. Sykes**, *Laboratoriumsöfen für das Arbeiten bei hohen Temperaturen*. Beschreibung einiger elektr. Ofenkonstruktionen (Induktionsöfen, Kippöfen, Vakuuminduktionsöfen, Widerstandsöfen mit porösem u. nichtporösem Rohr, Vakuum-Molybdänblechöfen, Sinterrohr). (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 506—14. 18/6. 1931.) R. K. MÜLLER.

C. Kröger, *Über die Verwendung von Eisenwiderstandslampen im Laboratorium*. Die Verwendung von Fe-Widerständen zum Ausgleich von Spannungsschwankungen des Heizstromes von Laboratoriumsöfen beruht darauf, daß der spezif. Widerstand des Fe bzw. der Fe-C-Legierungen zwischen 550 u. 750° stark mit der Temp. ansteigt. Die Dimensionen der Fe-Widerstände müssen daher so gehalten werden, daß der Draht auf ca. 600—750° erhitzt wird. Vff. hat an verschiedenen Fe-Drähten Stromspannungskurven in H₂-Atmosphäre aufgenommen. Aus den Kurvencharakteristiken ergibt sich u. a., daß bei höheren Stromstärken (3—5 Amp.) statt eines einzigen Widerstandes aus starkem Draht (Blumendraht) besser 2—3 parallelgeschaltete Widerstände aus dünnerem Draht (Klaviersaitendraht) von geringerer Länge verwendet werden. Die Herst. u. Schaltung solcher Fe-Widerstände wird beschrieben. (Chem. Fabrik 4. 365 bis 367. 9/9. 1931. Breslau, T. H., Inst. f. chem. Technol.) R. K. MÜLLER.

Albert B. Weinhagen, *Eine Methode, um Substanzen in Ampullen mit inerten Gasen einzuschmelzen*. Die Ampulle wird mit einem einseitig verschlossenen Gummischlauch versehen, das einen kleinen Schlitz (Bunsenventil) trägt; eine medicin. Injektionsnadel wird durch diesen Gummischlauch gestochen u. durch den Ampullenhals bis über die Substanz geführt. Durch diese Nadel wird das inerte Gas eingeleitet; ist alle Luft verdrängt, wird die Nadel bis über die Abschmelzstelle emporgesogen u. abgeschmolzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1401. April 1931. Zürich [Schweiz].) KLEMM.

F. Emich, *Über Mikrochemie*. (Vgl. C. 1931. II. 670.) Zusammenfassender Vortrag über die Geschichte, die Bedeutung u. die Aufgaben der Mikrochemie. (Ztschr. angew. Chem. 44. 725—33. 5/9. 1931. Graz.)

LESZYNSKI.

W. Kunitz, *Schnellanalytische Methoden durch Phasentrennung mittels der Zentrifuge*. Vortrag über die bereits C. 1930. I. 2596 u. 1931. II. 1165 beschriebenen Methoden. (Ztschr. angew. Chem. 44. 742—45. 5/9. 1931. Halle, Mineral. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

L. Reiner, *Ein einfacher einteiliger Apparat für die Elektrodialyse*. Ein an den Enden durch Gummistopfen verschlossenes Glasrohr ist durch zwei Glasfilter (SCHOTT, Jena) in drei Räume geteilt. Der mittlere Raum trägt einen nach oben gerichteten Ansatz zur Einführung der Kathode. Die Glasfilter dienen als Träger je einer Kolloidmembran. (Journ. physical Chem. 35. 423—24. Febr. 1931.)

CASSEL.

Arthur Isaac Kendall und **Erich Gebauer-Fülnegg**, *Elektrodialyse mit einfachen Apparaten*. Bericht über die Geschichte, Bedeutung u. Anwendungsgebiete der Elektrodialyse. Beschreibung von zwei einfachen, von Vff. mit Erfolg benutzten App., von welchen sich der eine für kleine, der andere für große Fl.-Mengen eignet. (Journ. chem. Education 8. 1634—38. Aug. 1931. Chicago, Illinois, Northwest. Univ., Med. School.)

GURIAN.

Marjorie B. Moore und **J. H. Buchanan**, *Die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration bei Kohlendioxid drücken oberhalb einer Atmosphäre*. I. *Colorimetrische Messungen*. Es wurde in einer näher beschriebenen Schüttelapparat die p_H -Änderung von Leitfähigkeits-W. bei steigendem CO_2 -Druck colorimetr. untersucht. Als Indicator diente Bromphenolblau. Die erhaltenen Resultate (bei 0° : fallende p_H -Werte von 3,5 bei 1 at bis 3,2 bei 23,4 at, bei 25° $p_H = 3,7$ bei 1 at bis 3,3 bei 9,5—33,3 at) stehen in Einklang mit den aus älteren Leitfähigkeitsmessungen errechneten p_H -Werten. Der p_H -Grenzwert von 3,3 wird durch Zusatz von Citronensäure (Anfangs- $p_H = 3,5$) nicht verändert, auch verändert sich die $[H^+]$ einer auf $p_H = 2,2$ eingestellten Citronensäure durch CO_2 -Drucke bis 26,5 at nicht. Vff. schließen, daß die bekannte keimtötende Wrkg. von CO_2 in kohlen säurehaltigen Getränken nicht nur auf die Steigerung der $[H^+]$ zurückzuführen ist. (Iowa State College Journ. Science 4. 431—40. Juli 1930. Iowa State College.)

BERSIN.

J. Mika, *Mikroacidimetrische Studien*. I. Vf. stellt sich die Aufgabe, für acidimetr. Mikrotitrationen den zulässigen Unterschied zwischen dem Titrerexponenten u. dem p_H -Wert des Äquivalenzpunktes festzusetzen. Vf. denkt dabei an solche Mikrotitrationen, bei denen einige Hundertstel mg-Äquivalent Säure mit 0,01-n. Maßfl. titriert werden, wobei als durchschnittliches Endvol. der Titration 5 cem betrachtet werden u. Mikrobüretten nach Muster der SCHLÖWSCHEN Büretten verwendet werden. Für die mikrochem. Titration einer starken Säure mit einer starken Base wird theoret. abgeleitet, daß man am zweckmäßigsten bis zu einem Titrerexponenten von $p_H = 4,8$, also bis zur roten Farbe des Methylrotindicators titriert. Für die mikrochem. Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base ergibt sich folgendes: bis zum Säureexponent von $p_{HA} \leq 3$ kann man als Indicator sowohl Methylrot, wie auch Phenolphthalein verwenden. Mit abnehmender Dissoziationskonstante ändert sich die Grenze des günstigen Titrerexponenten in saurem Gebiet stark, in alkal. fast gar nicht, u. folglich wird die zulässige Abweichung zwischen Titrerexponent u. p_H des Äquivalenzpunktes immer geringer. Bei einem Säureexponenten von $p_{HA} = 6,0$ erhält man nur im Äquivalenzpunkt eine entsprechende Indication. Verwendet man keine empfindlichere, z. B. potentiomet. Indication, so kann man schwächere Säuren folglich mikrochem. nicht mit einem 0,1%ig., zulässigen Fehler titrieren. Begnügt man sich mit 1%ig. Genauigkeit, so kann man, da bei solcher Genauigkeit ein 0,5%ig. Tropfenfehler u. somit die Verwendung von 0,1-n. Maßfl. zulässig ist, auch Säuren mit einer Dissoziationskonstanten von $1,8 \times 10^{-9}$ mikrochem. titrieren. — Ferner wird experimentell die günstigste Indicatorkonz. bestimmt. Dabei wird die notwendige Indicatormenge in mg/qcm angegeben, d. h. mit dem Quotienten der zugesetzten Indicatormenge durch die auf die Beobachtungsrichtung vertikale durchschnittliche Flächengröße der Lsg. Als Zusammenfassung der Unters. ist in Tabellenform die günstigste Indication für verschiedene Titrerexponenten angeführt. (Mikrochemie 9. 143—64. 1931. Sopron.)

DÜSING.

G. Frederick Smith und **H. H. Bliss**, *Die Verwendung von Bromat in der volumetrischen Analyse*. V. *Indicatoren zur Verwendung bei der direkten Titration*. (IV. vgl. C. 1924. II. 1715.) Einige besonders halogenunechte Farbstoffe — haupt-

sächlich Monoazo- u. Triphenylmethanfarbstoffe — werden auf ihre Eignung als Indikatoren bei der direkten Bromattitration geprüft u. der Temp.- u. pH-Bereich ihrer Verwendungsmöglichkeit bestimmt. In etwa 1-n. Säure sind bei etwa 50° Bordeaux u. Amaranth z. B. verwendbar (0,2 ccm einer 0,2%_vig. Lsg. des Farbstoffes auf 100 ccm Lsg.). Das Verschwinden der Farbe erfolgt bei einer Bromatkonz. von etwa 5·10⁻⁵. Die Genauigkeit bei der Bromattitration von As³⁺ ist ausreichend. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2091—96. Juni 1931. Urbana, Ill., Univ. Chem. Lab.) LORENZ.

Julius Grant, *Moderne organische Reagenzien für den Nachweis und die Bestimmung von Metallen*. Vf. gibt auf Grund der Literaturangaben eine Zusammenstellung der für gravimetr. Analysen als Fällungs- oder Lösungs-, ferner als colorimetr. u. volumetr. Reagenzien u. als Indikatoren vorgeschlagenen organ. Verbb. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 197—200. 227—30. Juni 1931.) R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

K. L. Maljaroff, *Mikrobestimmung des Calciums und Magnesiums nebeneinander*. Das Verf. dient zur Trennung u. Best. von Ca u. Mg, wenn das Oxydgemisch beider Metalle 10 mg nicht wesentlich übersteigt. Es beruht auf der Schwerlöslichkeit des MgO in W. bei Anwesenheit von CaO. Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Methode sind, daß Ca u. Mg nur in Form von Carbonaten, Oxyden oder Hydroxyden vorliegen u. daß die Mischung entweder frei von Alkalicarbonaten ist oder nur kleine Mengen davon enthält. Die Stoffprobe wird im Pt-Tiegel 20—30 Minuten geglüht. Nach Erkalten des Tiegels im Exsiccator über Natronkalk oder KOH spült man den Inhalt mit h., CO₂-freiem W. in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt bis zu 60—80 ccm, um alles CaO zu lösen, u. erhitzt schnell zum Kochen. Danach filtriert man u. wäscht mit sehr kleinen Mengen W. aus. Im Filtrat wird das CaO, im Rückstand das MgO acidimetr. bestimmt. Vf. benutzt die Methode unter anderem zur quantitativen Analyse von Magnesiten u. Dolomiten. Eins der Analysenergebnisse sei angeführt: Mikromethode: 2,89% CaO, 96,51% MgO; Makromethode: 2,92% CaO, 96,47% MgO. (Mikrochemie 9. 132—35. 1931. Moskau, Mikrochem. Lab. d. Univ.) DÜSING.

K. Nehring, *Über die Bestimmung des Magnesiums mittels o-Oxychinolin*. Fällung in ammoniakal. Lsg. als (C₉H₇ON)₂Mg. Die weitere Best. kann erfolgen 1. durch Glühen der Oxinverb. zum Metalloxyd nach Zusatz von Oxalsäure, 2. durch direkte Wägung des bei 140° getrockneten Nd., 3. durch Titration mit Kaliumbromatlsg. nach Zusatz von KBr. Die Methode läßt ferner eine Einzelbest. von Mg unabhängig vom Ca-Geh. einer Lsg. zu. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 21. 300—05. 1931. Königsberg, Univ.) SCHULTZE.

Günter Scheibe, *Die Emissionsspektralanalyse in der Eisenindustrie*. Es wird die Verwendbarkeit von Kleinspektrographen zur Feststellung von Mn, Cr, Ni, V, Mo, W, Co, Ti u. Si im Eisen gezeigt u. ein visuelles Verf. zur Best. von Si im Eisen innerhalb weniger Minuten angegeben. Außerdem wird eine neue Intensitätenmarkenmethode, die eine Steigerung der Genauigkeit der Emissionsspektralanalyse ermöglicht, besprochen, ferner wird ein einfaches thermoelektr. Photometer zur Photometrierung der photograph. Spektrallinien beschrieben. Die Eichung für die Intensitätenmarkenmethode wird an Hand der Si-Best. im Eisen erläutert, außerdem wird eine Methode der quantitativen Best. von B in Stählen bis herunter zu einigen hundertstel Prozent mitgeteilt. Zum Schluß wird noch die Verwendbarkeit des logarithm. Sektors für die Intensitätsmarkenmethode erörtert. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 579—86. Juni 1931. Erlangen, Ber. Nr. 80, Chemikeraussch. V. d. E.) EDENS.

—, *Großzahlforschungen an Roheisenanalysen*. Ergänzende Mitteilungen von **C. Teodorescu** zu der Arbeit von DAEVES (vgl. C. 1931. I. 2644); Vers.-Ergebnisse von 302 Stahleisenanalysen, die zu einem Streubild hinsichtlich des Mn- u. S-Geh. ausgewertet werden. Erwiderung von **K. Daeves**. (Stahl u. Eisen 51. 740—41. 11/6. 1931.) EDENS.

Fritz Hartmann, *Die Untersuchung von Sandeinschlüssen in Stahl mit Hilfe des Polarisationsmikroskops*. Es wird ein Best.-Verf. beschrieben, durch das es ermöglicht wird, durch Anwendung des Polarisationsmikroskopes an Dünnschliffen nichtmetall. Einschlüsse, Schlacken u. feuerfeste Einschlüsse nebeneinander zu erkennen. Durch Vergleich mit den Dünnschliffbildern der vom Stahl berührten feuerfesten Stoffe läßt sich die Herkunft des feuerfesten Einschlusses an der Eigenart der Gefügebestandteile nachweisen. An einer Reihe von Fällen aus der Praxis wird gezeigt, wie sich das Verf. bewährt; aus der Kenntnis der auftretenden feuerfesten Einschlüsse entsteht die

Möglichkeit, diese feuerfesten Werkstoffe so zu verbessern, daß die Einschlüsse vermieden werden können. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 601—06. Juni 1931. Dortmund-Hörde, Mitt. Forschungs-Inst. Ver. Stahlwerke, A.-G., Dortmund.) EDENS.

Walter Eilender und **Hans Diergarten**, *Über den Einfluß des Mangan- und Aluminiumgehaltes von Stahl auf die Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren*. Nach einer Besprechung der apparativen Verbesserungen des für das Heißextraktionsverf. verwendeten Kohlespiralofens wird zunächst der Einfluß des Mn-Geh. auf die O₂-Best. untersucht, wobei festgestellt wird, daß bei einer Vers.-Temp. von 1550° u. einem Vakuum von 0,0015 mm Q.-S. das Heißextraktionsverf. bei Schmelzen mit Mn-Gehh. bis zu 0,6% Mn einwandfreie O₂-Werte ergibt. Bzgl. des Einflusses des Al-Geh. wird festgestellt, daß unter analogen Vers.-Bedingungen bei weniger als 0,2% Al die O₂-, N₂- u. H₂-Werte nicht beeinflußt werden. Zum Schluß wird der Anwendungsbereich des Heißextraktionsverf. kurz gestreift. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 587—91. Juni 1931. Aachen, Mitt. Eisenhüttenmänn. Inst. T. H. — Ber. Nr. 81 Chemikeraussch. V. d. E.) EDENS.

A. Wogrinz, *Die Nickelbestimmung nach T. Moore*. Genaue Beschreibung der für die Ni-Best. in Elektrolysebädern geeigneten titrimetr. Methode mittels KCN als prakt. Schnellbest. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 29. 381—83. 1/9. 1931.) NIKLAS.

Organische Substanzen.

G. Damany, *Ein neuer Apparat zur organischen Elementaranalyse*. Vf. beschreibt einen App. zur Best. des C- u. H-Geh. von KW-stoffen, der auch besonders zur Verbrennung von leicht flüchtigen Fl. geeignet ist, ohne daß die Gefahr der Explosion des Verbrennungsrohres besteht. Die zu analysierende Substanz wird am Pt-Kontakt im O₂-Strom verbrannt. Die gesamte Anordnung besteht aus einem O₂-Gasometer, einer Reinigungsanlage für den O₂, einem Blasenähler, dem Verbrennungsrohr mit übergeschobenem elektr. Ofen u. eingesetztem, elektr. geheiztem Pt-Kontakt, den U-Rohren zur Absorption der Verbrennungsprodd. (Bimsstein + H₂SO₄ zur H₂O-Absorption, KOH-Stückchen zur CO₂-Absorption) u. einer Waschflasche mit PdCl₂-Lsg. Ein Spezialschiffchen zur Aufnahme leicht flüchtiger Analysensubstanzen, das mit einer Verschlusskappe u. verstellbarer Öffnung versehen ist, gewährleistet auch bei schwer zu behandelnden Analysenmaterialien eine gleichmäßige Verbrennung. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 204—09. März 1931.) DÜSING.

E. Pietsch und **A. Kotowski**, *Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Acetylen*. In einer Vakuumapparatur wird unter Ausschluß von Luft die Empfindlichkeit des Nachw. von C₂H₂ als Cu-Acetylenid bestimmt. Zur Verdünnung des C₂H₂ dient H₂ oder CO₂. Es zeigt sich, daß die Empfindlichkeit des Nachw. durch Zugabe kleiner Stückchen von Filtrierpapier (Gesamtfläche pro Stück: 3—5 qmm) mit möglichst faserigem Rand beträchtlich gesteigert werden kann. Der kolloidal in der Lsg. suspendierte Nd. wird an den faserigen Rändern bevorzugt adsorbiert u. kann so leichter erkannt werden. Es ergab sich, daß C₂H₂ mit ILOSVAScher Lsg. noch in einer Konz. von 3,7·10⁻⁴ Vol.-%, entsprechend 1,7·10⁻⁵ g C₂H₂ in etwa 4 l Gasgemisch unter Normaldruck bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von etwa 1,7—1,9 l Gasgemisch bei Normaldruck pro Stunde nachgewiesen werden kann. (Ztschr. angew. Chem. 44. 309—12. 25/4. 1931. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSING.

Walter H. Hartung, **Frank Crossley** und **James C. Munch**, *Einige Bemerkungen über die Farbreaktion von Sivadjan zum Nachweis von Ephedrin*. Vf. haben die Rk. von SIVADJIAN (C. 1931. I. 1487) in etwas modifizierter Form auf 31 organ. Verbb. angewandt u. geben die erhaltenen Färbungen nach den Farbtafeln von MULLIKEN (Identification of pure organic Compounds, Bd. III; JOHN WILEY & SONS, New York u. London 1911) an. Im Gegensatz zu SIVADJIAN erhielten sie bei C₆H₅·CH(OH)CH₂·NH₂ u. bei aromat. Aminoketonen Färbungen. Aliph. Verbb. reagierten nicht. Phenol gab stärkere Färbung als Anilin. Die Rk. eignet sich zur Unterscheidung der Toluidine u. der Aminophenole. Die Carboxylgruppe verhindert das Auftreten einer Färbung. (Journ. Pharm. Chim. [8]. 13. 474—78. 1/5. 1931. Baltimore, H. SHARP & DOHME.) HERTER.

H. Bredereck, *Eine colorimetrische Fructosebestimmung und ihre Anwendung bei Gemischen verschiedener Kohlehydrate*. Vf. verbessert die Methode von PINOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3308) zur Best. von Fructose mit Ammoniummolybdat. Die ursprüngliche Methode von PINOFF, nach der man in essigsaurer Lsg. arbeitet,

gibt zwar einwandfreie Resultate, wenn Fructose als einziger Zucker vorhanden ist, aber nicht bei Ggw. größerer Mengen anderer Zucker. Dieser Mangel wird beseitigt durch Zusatz geringer Mengen Salpetersäure, auf 10 ccm 4^o/₁₀ig. NH₄-Molybdatlsg. 0,25 ccm 4-n. HNO₃. Mit dieser Lsg. wird 1 ccm der zu untersuchenden Lsg. gemischt, die Mischung 2,5 Min. auf 65° erwärmt, dann 3 Min. in Eiswasser gekühlt u. colorimetriert. Die Methode gestattet die quantitative Best. von Fructose bei gleichzeitiger Anwesenheit von 70 bis 80^o/₁₀ Glucose, 80—90^o/₁₀ Galaktose, 60—70^o/₁₀ Mannose, 80—90^o/₁₀ Arabinose u. 80^o/₁₀ eines Gemisches der genannten Zucker, sowie in Ggw. von 80^o/₁₀ Rohrzucker, bzw. eines Gemisches von Rohrzucker u. Glucose. Die Methode ist daher speziell zur Best. von Fructose in fructosehaltigen Oligosacchariden geeignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1730—32. 8/7. 1931. Leipzig, Univ.) OHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Anneliese Niethammer, *Der mikrochemische Glykosidnachweis unter Hervorhebung der Schwierigkeiten im Gewebe*. Vf. beschreibt in allen Einzelheiten den Nachweis von Glykosiden in Pflanzenteilen unter Benutzung der Mikrosublimation im KLEIN-WERNERSchen Sublimationsapp. Ferner werden die Anwendbarkeit von Brombromkalium u. Tetrarhodanato-diammino-chromi-ammonium (REINECKE-Salz) als Glykosidreagenzien an reinen Glykosidpräparaten wie an glykosidführenden Pflanzenteilen geprüft. Genau beschrieben wird die Technik des Nachweises von Äskulin in der Rinde u. von Saponarin in der Samenschale der wilden Kastanie, ferner von Rhinanthin in den Unkrautsamen von Wachtelweizen u. Klappertopf, von Syringin in der Rinde u. den Blättern von Flieder, von Saponarin in den Blättern des Gemeinen Lauchkrautes, von Digonin u. von Salicin in der Rinde von Salix caprea. (Vgl. auch C. 1931. I. 3149.) (Mikrochemie 9. 136—42. 1931. Prag, Inst. f. Botanik, Warenkunde u. techn. Mikroskopie d. Dtsch. T. H.) DÜSING.

Maria N. Aguirre de Celsi und Santiago A. Celsi, *Wirkung der Brechweinsteine auf Gallussäure und Gerbsäure*. Vorl. Mitt. Brechweinsteine geben bei Ggw. eines Überschusses von SEIGNETTE-Salz mit Tannin amorphe Fällungen, während mit Gallussäure u. Pyrogallol entweder keine Rk. erfolgt, oder intensive Färbungen auftreten. Vanadiumbrechweinstein (aus NH₄-Metavanadat u. SEIGNETTE-Salz) ist ein gutes Reagens auf Tannin, mit dem er blauschwarze Ndd. liefert. Der gewöhnliche Brechweinstein gibt mikrokristalline Fällungen mit Pyrogallol u. Gallussäure (das verschiedene Aussehen der Krystalle kann zur mikrochem. Unterscheidung dieser Substanzen benutzt werden) u. einen amorphen Nd. mit Tannin. (Anales Farmacia Bioquimica 2. 56—62. 1/7. 1931.) WILLSTAEDT.

Maurice Delaville und Lew Kowarski, *Bemerkungen über die Bestimmung von Glutathion*. Vff. beschreiben Beobachtungen, die sie bei Anwendung von schon bekannten Best.-Methoden von Glutathion erzielten. Insbesondere werden Bedingungen der jodometr. Titration mit Stärke als Indicator mit biolog. Vers.-Material untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die direkte jodometr. Titration von Glutathion in Leber u. arteriellem Blut viel geringere Werte liefert, als die Oxydation der SH-Verb. mit überschüssigem Jod u. Rücktitration des nicht verbrauchten Jods. Außerdem ist in dem letzteren Fall die Einwirkungsdauer des Oxydationsmittels von Einfluß. Vff. glauben deshalb, daß es nicht möglich sei, zu konstanten Glutathionwerten zu gelangen. Es wird durch direkte jodometr. Titration der Geh. von Blut an reduziertem (= GSH) u. an Gesamtglutathion ermittelt, wobei unter „Geh. an GSH“ die Gesamtheit von SH-Verbb. in den trichloressigsäuren Blutfiltraten (Glutathion, Thionein) verstanden wird. Zur Ermittlung des Gesamtglutathiongeh. werden vor der Titration die salzsauren Blutfiltrate mit verkupferten Zn-Granalien reduziert, wobei Red. von oxydiertem Glutathion erfolgt. Vff. stellen fest, daß der Gesamtglutathiongeh. von Pferdeblut von einem Individuum zum anderen wechselt; er liegt im Mittel bei etwa 50 mg pro 100 ccm Blut. Ebenso wird das Verhältnis von GSH/Gesamtglutathion nicht konstant, sondern zwischen 0,52 u. 0,96 schwankend gefunden. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1220—24. 1/5. 1931. Lab. de chimie biologique, Ecole des hautes études et Hôpital H. ROUSSELLE.) SCHÖBERL.

H. Th. Schreus und C. Carrié, *Beitrag zur Methodik des Porphyrinnachweises im Harn*. Vff. lehnen die Methode von SCHUMM zum Nachweis des Koproporphyrins im Urin ab, da nach ihr stets Koproporphyrin gefunden würde. Einzelheiten des von den Vff. angegebenen Verf. im Original, das auch auf die Best. des Uroporphyrins

eingeht. (Klin.-Wchschr. 10. 1017—19. 30/5. 1931. Düsseldorf, Hautklinik der Med. Akad.)

PANTKE.

G. Gaume, *Eigenschaften und chemische Untersuchungen von kolloidem Silber*. Es wird eine Methode angegeben zur Prüfung von kolloidem Ag auf seine Güte. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 13. 609—17. 16/6. 1931.)

ELSTNER.

Paul Fleury und Jean Courtois, *Über eine direkte Bestimmung der Jodide durch Argentometrie. Anwendung zur Bestimmung des Kaliumjodids in der jodhaltigen Jodtinktur*. (Vgl. C. 1929. I. 681.) Die Methode zur Best. von Jodiden beruht auf der Tatsache, daß die Blaufärbung von Jodstärke nur bei Ggw. von Jodiden auftritt. Vff. fanden, daß man beim Zugeben von J-KJ zu AgNO₃ infolge von Nebenrkk. ungenaue Resultate erhält; umgekehrt liefert die Titration von jodhaltigen Jodidlsgg. mit AgNO₃ gute Werte. Zur Best. von Jodid in Jodtinktur wird folgende Vorschrift gegeben: 5 g Jodtinktur auf 100 ccm auffüllen, wobei das meiste J ausfällt, 10 ccm der überstehenden Fl. erhitzen, bis die Fl. nur noch schwach gelb ist, einige ccm Stärkelsg. u. einige Tropfen HNO₃ oder H₂SO₄ zugeben u. mit 0,01-n. AgNO₃ auf gelb titrieren. Bei Ggw. von HJ wird 1 g Tinktur zur Trockne eingedampft, mit 10—12 ccm W. aufgenommen u. weiter erhitzt bis zur schwach gelben Färbung. Weiter wird wie oben verfahren. Die Resultate sind sehr genau. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 13. 478—84. 1/5. 1931.)

HERTER.

Louis Maricq, *Potentiometrische Bestimmung einiger durch Kaliumquecksilberjodid fällbarer Substanzen*. Die Methode (vgl. C. 1930. II. 3612) wird nunmehr auch auf die quantitative Best. von Stovain, Novocain, Pyramidon, Antipyrin u. Atophan ausgedehnt. Sie ermöglicht die Best. von Antipyrin u. Pyramidon nebeneinander. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 361—70. Juni 1931. Brüssel, Univ., Ecole de Pharmacie, Lab. de Chim. analyt.)

PANTKE.

Edwin R. Theis, *Eine physikochemische Methode zur Messung der Aktivität von Pepsin*. Teil I. *Eine vorläufige Untersuchung*. (Vgl. C. 1930. I. 1882.) Die in dem System tier. Haut-W. eintretende Kontraktion geht bei Ggw. von Pepsin nach einiger Zeit in Dilatation über. Man stellt die Zeit der Umkehrung fest, u. kann durch Vergleich mit einer Kurve, die mit Pepsin bekannter Stärke aufgestellt ist, den Wirkungswert des untersuchten Pepsins ermitteln. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 355—57. April 1931. Bethlehem, Pa., Univ.)

HERTER.

P. Bohrisch, *Zur Untersuchung von Myrrhe*. Nach einleitender Übersicht über Herkunft u. Beschaffenheit der Myrrhe bespricht Vf. die Rkk. des D. A. B. zur Unterscheidung von Herabol-(Arznei-) u. Bisabol-(Räucher-)Myrrhe. Zur BONASTRESCHEN Rk. wird zweckmäßig das zum Filtrieren benutzte Fließpapier benutzt. Bei Bisabolmyrrhe u. Bdellium wird das Filter nicht dunkelviolett, sondern orangerot gefärbt. Bei der Vanillinprobe des D. A. B. VI soll nur ganz wenig Myrrhe genommen u. die Rk.-M. mit 3 Tropfen W. verd. werden. Die TUCHOLKASCHEN Probe ist zur Unterscheidung der Sorten nicht ohne weiteres geeignet, wohl aber die von DEZANI (C. 1924. I. 1569). Herabol-Myrrhe löst sich viel schwerer als Bisabol-Myrrhe u. Bdellium in PAe. Einzelheiten bzgl. Best. von SZ. u. VZ., Löslichkeit des Gummianteils in W. u. Aschengeh. s. Original. (Pharmaz. Ztg. 76. 787—90. 800—02. 15/7. 1931. Dresden.)

HARMS.

Ph. Bretin, P. Manceau und M. Namdar, *Über eine mögliche Verfälschung von Safran mit Orlean; Mittel, um sie nachzuweisen*. Extrahierter, mit Orlean aufgefärbter Safran ist von natürlicher Ware äußerlich kaum zu unterscheiden. Bei Behandlung mit Bzl., Toluol, Trichloräthylen, Tetrachloräthan oder CS₂ geht das Orlean, nicht aber das Crocetin, in Lsg. u. kann im Verdampfungsrückstand des Lösungsm. nachgewiesen werden. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 13. 369—71. 1/4. 1931.)

HERTER.

Ugo Simonelli, *Un nuovo metodo per la determinazione dello zolfo neutro nelle urine*. Varese: A. Nicola e C. 1930. (7 S.) 8°.

Adalberto Zucchi, *Manuale di chimica analitica pura ed applicata: I: Analisi qualitativa*. Milano: A. Vallardi 1931. (113 S.) 16°. L. 3.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Harry Mc Gowan, *Wissenschaft und Industrie*. Vortrag. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 245—51. 17/7. 1931.)

HERZOG.

A. E. R. Westman, *Die Anwendung statistischer Methoden auf chemische Betriebskontrolle*. Vf. zeigt an 2 Beispielen (Analyse eines chem. Prod. u. eines biolog. Extrakts aus verschiedenen Ausgangsstoffen) die Verwendung von statist. Methoden zum Nachweis genügender oder ungenügender Betriebskontrolle. (Canadian Chem. Metallurgy 15. 211—13. Aug. 1931. Ontario.)
R. K. MÜLLER.

Ernst Schlenker, *Prinzipielles zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln*. Für die Rückgewinnung von Lösungsm.-Dämpfen aus ihren Gemischen mit Luft stehen ihm wesentlichen 3 Verff. zur Verfügung: 1. Absorption mit Phenolen (CHEMINOVA-BRÉGEAT-Verf.); 2. Adsorption durch Aktivkohle (LURGI-Gesellschaft); 3. Adsorption durch Silicagel. Das 1. Verf. besitzt neben einigen Nachteilen den einzigartigen Vorzug, daß jedes Lösungsm. in prakt. unmittelbar wieder verwendbarer Form anfällt. Kohle besitzt eine qualitativ u. quantitativ ziemlich umfassende Adsorptionsfähigkeit. Silicagel hat gegenüber Kohle eine geringere Beladungsfähigkeit bei geringen Abluftkonz. Seine Eig., W. gierig aufzusaugen, bedingt nach der Behandlung des beladenen Aufgangmittels mit direktem Dampf die Einschaltung eines Trockenprozesses mit Heißluft. (Gummi-Ztg. 45. 1859—60. 21/8. 1931.)
FROMANDI,

Guillermo Wegner, *Der Gebrauch aktiver Kohle zur Gewinnung und Rückgewinnung aktiver Gase*. Zusammenfassende Darst. über Herst., Eig. u. techn. Verwendung der akt. Kohle. Zahlreiche Illustrationen. (Quimica e Industria 8. 150—55. Juni 1931.)
G. WEISS.

Thos. Firth & Sons, Ltd., Sheffield, England, *Gegen Säuren und andere Chemikalien beständiger Werkstoff, insbesondere für chemische Betriebe*. Als Werkstoff, der auch bei längerer Erhitzung auf 500—900° neben einer Beständigkeit gegen chem. Einflüsse genügende Festigkeit behält, wird ein C-armen Chromnickelstahl mit 0,3 bis 1,5% W benutzt, z. B. mit 10—20% Cr, 6—14% Ni, 0,3—1,5% W u. 0,25% C. (Schwz. P. 141 302 vom 11/3. 1929, ausg. 1/10. 1930. E. Prior. 27/6. 1928.)
HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Karl Frank** und **Karl Dietz**, Höchst a. M., *Säurefeste Auskleidung für Eisenbehälter*. Zu den üblichen Wasserglaszementen gibt man metall. gepulvertes Si. (A. P. 1 818 888 vom 8/9. 1926, ausg. 11/8. 1931. D. Prior. 18/9. 1925.)
DREWS.

Harry A. Kuhn, Edgewood Arsenal, übert. von: **Nicholas E. Oglesby** und **Robert S. Brown**, Edgewood Arsenal, *Filter*. Die Filterwrgk. wird verstärkt, wenn man das Filter mit festen, kolloidal suspendierten Kohleteichen imprägniert. Das Verf. eignet sich besonders für Rauchfilter. (A. P. 1 818 155 vom 28/10. 1926, ausg. 11/8. 1931.)
DREWS.

Abraham Esau, Jena, *Verfahren zum Ausscheiden von unerwünschten Bestandteilen aus Kohlenwasserstoffverbindungen*, insbesondere von Luft oder W. aus festen oder fl. KW-stoffverbb., dad. gek., daß die zu reinigenden Stoffe der Einw. eines elektr. Feldes hoher Frequenz unterworfen werden, z. B. in einem Kondensatorfeld, Spulendorf. Mehrere Abbildungen erläutern die Einrichtung. (Oe. P. 122 978 vom 11/2. 1930, ausg. 26/5. 1931. D. Prior. 13/3. 1929.)
M. F. MÜLLER.

Wilbert J. Huff und **Charles Gordon Milbourne**, Baltimore, *Reinigen von Gasen*. Die Entfernung von H₂S erfolgt aus Gasen durch Rk. derselben mit festen, Eisenoxyd enthaltenden Stoffen. Bei diesem Vorgang wird der Feuchtigkeitsgeh. der Gase konstant zwischen 45 u. 95% gehalten. (Hierzu vgl. E. P. 330933; C. 1930. II. 2558.) (A. P. 1 816 533 vom 17/7. 1929, ausg. 28/7. 1931.)
DREWS.

Siemens-Schuckertwerke, Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrische Reinigung von Gasen*. Gase, deren feste Verunreinigungen sehr geringe oder gar keine elektr. Leitfähigkeit aufweisen, können leicht gereinigt werden, wenn man sie vor ihrem Eintritt in die Reinigungskammer auf beliebige Art erhitzt u. sodann mit einer geringen Dampf- oder Fl.-Menge versetzt. (F. P. 686 759 vom 17/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. D. Prior. 17/12. 1928.)
HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Entfernung von das Element Phosphor enthaltenden, oxydierbaren Verunreinigungen aus Gasen*, dad. gek., daß die Gase bei Temp. oberhalb 100° unter Zugabe von Luft über Massen geleitet werden, die die katalyt. Oxydation der Verunreinigungen bewirken u. zugleich die bei der Oxydation gebildeten Phosphoroxycide binden. Als katalyt. M. wird z. B. Quarzmehl mit einem Geh. von 97% SiO₂, angeteigt mit Kupfernitratslg., benutzt. (Schwz. P. 144 560 vom 16/7. 1929, ausg. 16/3. 1931. D. Prior. 24/9. 1928.)
HORN.

Soc. An. d'Exploitation des Procédés Lurgi, Frankreich, *Verfahren zum Entfernen von Arsen auf elektrischem Wege aus Abgasen*. Um ein Wiederverdampfen von niedergeschlagenem As zu vermeiden, wird das System gekühlt. Ein feuchtes Niederschlagen läßt sich durch Anwendung wassergekühlter Elektroden erreichen. (F. P. 703 092 vom 2/10. 1930, ausg. 23/4. 1931. D. Prior. 22/11. 1929.) HORN.

Wilhelm Gluud, Dortmund-Eving, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Die h. Gase werden auf ca. 150–300° gekühlt u. bei dieser Temp. über alkalisiertes hydrat. Eisenoxyd geleitet. Man kann gegebenenfalls unter Druck arbeiten. Das so gereinigte Gas kann dann über einen Ni-Kontakt geführt werden, so daß etwa vorhandenes CO mit dem H in CH₄ umgewandelt wird. Das von Kontaktgiften gereinigte Gas kann verschiedenen Zwecken dienen, z. B. zur NH₃-Synthese. (A. P. 1 818 615 vom 7/8. 1928, ausg. 11/8. 1931. D. Prior. 16/8. 1927.) DREWS.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Frederick W. Sperr jr.**, Pittsburgh, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Luft*. Man leitet die Luft durch eine verhältnismäßig dicke Schicht eines Schaumes, welcher eine alkal. Suspension einer Metallverb., die mit H₂S zu reagieren vermag, enthält. Z. B. eignet sich eine Suspension von Eisenoxyd in einer Lsg. von Na₂CO₃. Man arbeitet mit geringem Unterdruck. (A. P. 1 817 778 vom 18/5. 1927, ausg. 4/8. 1931.) DREWS.

Rudolf Karl Eduard Mewes, Dortmund, *Zerlegung schwer kondensierbarer Gasgemische, wie Luft o. dgl., mittels Rektifikation*, bei der das zu zerlegende Gasgemisch in eine Drucksäule u. in eine Atmosphärensäule gleichzeitig eingeführt wird, dad. gek., daß in die Atmosphärensäule als Waschfl. sowohl ein Teil des im Kondensator der Drucksäule gewonnenen Leicht siedenden als auch das zur Beheizung der Blase der Drucksäule dienende, besonders zugeführte Leicht siedende eingeführt wird. (D. R. P. 531 778 Kl. 17g vom 16/8. 1924, ausg. 14/8. 1931.) DREWS.

L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie, Paris, *Kondensieren von Dämpfen*. Die Vorr. gestattet die Evakuierung einer Fl. von bestimmter D., welche aus einem eine Fl. geringerer D. enthaltenden Raum herrührt. Letztere Fl. steht unter beliebigem Druck. Es ist möglich, die Fl. unter dem Druck der zweiten Fl. ohne Verlust zu evakuieren, indem man die Differenz der DD. ausnutzt. Zur Regelung der Druckdifferenz ist ein Ventil angeordnet. (Belg. P. 353 816 vom 28/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. F. Prior. 12. u. 26/6. 1928.) DREWS.

Martha Obermiller, Deutschland, *Verfahren, Luft oder anderen Gasen einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt zu erteilen*. Die Gase werden im Gegenstrom über wss. Lsgg. von Salzen oder anderen Stoffen geführt. Die Temp. u. die Konz. der Lsg. werden konstant gehalten. Besonders geeignet sind H₂SO₄ u. H₃PO₄. (F. P. 701 695 vom 4/9. 1930, ausg. 20/3. 1931. D. Prior. 13/9. 1929.) HORN.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. Ebert, *Gasschutz in der chemischen Industrie*. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 14. 131–38. 31/8. 1931. Bern.) LESZYNSKI.

—, *Arbeit an der Sicherheit in chemischen Industrien*. Übersicht über die Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen. (Nature 128. 1–3. 4/7. 1931.) BEHRLE.

D. Crockatt, *Die Sicherheit in chemischen Reinigungsanstalten*. Besprechung der Gefahrenquellen, die in Reinigungsanstalten durch Entzündung von Lösungsmitteldämpfen u. durch die Giftwrkg. der Mittel, besonders der Chlororderivv., vorkommen können. (Dyer Calico Printer 65. 669. 12/6. 1931.) FRIEDEMANN.

Hanns Niehaus, *Nitrose Gase, Gefahren und Schutzmöglichkeiten*. Besprechung der physiol. Wrkg., der Entstehungsmöglichkeiten u. der Schutzmaßnahmen. (Gasmaske 3. 74–76. 1931. Köln.) KLEVER.

Hermann Gerbis, *Über gewerbliche Gifte*. Sammelbericht über chem. Gewerbe u. gewerbliche Gifte vom Standpunkte der amtlichen Gewerbeaufsicht. (Ztschr. angew. Chem. 44. 640–45. 1/8. 1931. Berlin.) GRIMME.

R. Goubau, *Über Rauchsäden*. Die Schäden werden vorwiegend durch HCl, SO₂ u. SiF₄ verursacht. HCl in der Luft gab sich durch Bldg. von starken NH₄-Nebeln bei Ausstreuen von Stalldünger zu erkennen, u. bewirkt bei Blättern an den Rändern Braun- u. Schwarzfärbungen, SO₂ dagegen gelbe Flecken, SiF₄ öfters weißlichen Nd. von Si(OH)₄; HF verrät sich auch gewöhnlich an den Anätzungen der Fensterscheiben an Brutbeeten u. -kästen. HCl wird durch Sträucher usw. viel leichter zurückgehalten als SO₂. Zum weiteren Nachweis von HCl dienen Unterss. der geschädigten Pflanzen-

teile, sowie des Regenwassers auf Cl-Geh. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 13. 123—25. 25/4. 1931. Gent, Univ.)

GROSZFIELD.

H. Miessner, *Schädigung der Tierwelt durch Industrie und Technik. Hüttenrauchschäden*. Inhalt eines Vortrages. Vf. bespricht Schädigungen der Haustiere durch SO_2 , As_2O_3 u. HF enthaltenden Hüttenrauch, *Pb-Vergiftungen, Wurmerkrankungen, Futtermittelgifte, Trinkwasserschäden, Abwasserschäden, Gefahren der Gerberei* u. a. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 39. 340—45. 30/5. 1931. Hannover.)

FRANK.

Vaclav Horak, Tschechoslowakei, *Atemfilter*. Die Filter stellen eine Vereinigung mechan. u. chem. wirksamer Filterstoffe dar. Sie bestehen aus pflanzlichen oder tier. Faserstoffen, welche verkohlt u. deren kohlige Bestandteile dann in bekannter Weise aktiviert worden sind. Die Filter halten nicht nur giftige Gase, sondern auch Nebel u. Rauch zurück. (F. P. 707 237 vom 8/12. 1930, ausg. 6/7. 1931.)

KÜHLING.

Harry A. Kuhn, Edgewood Arsenal, Maryland, übert. von: **Robert L. Sebastian** und **Leo Finkelstein**, Edgewood, *Mehrlagenfilter für Gasmasken o. dgl.* Jede der einzelnen Filterlagen wird mit fein verteilten festen Stoffen imprägniert, so daß die Poren ausgefüllt werden. Die Lagen werden alsdann übereinander gelegt. Als Füllmaterial eignen sich besonders Ruß u. ZnO . (A. P. 1 814 190 vom 28/10. 1926, ausg. 14/7. 1931.)

DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Deutschland, *Füllstoffe für Gasmasken*. Fein gepulverte Alkalisuperoxyde werden dadurch in niedere Hydrate verwandelt, daß sie je Mol. Peroxyd mit etwa $\frac{1}{3}$ —1 Mol. W. vorzugsweise in Form krystallwasserhaltiger Salze vermischt, erhitzt, vor, während oder nach dem Erhitzen einem Druck von wenigstens 50 kg je qcm unterworfen u. anschließend in passende Form gebracht, z. B. gekörnt werden. (F. P. 708 230 vom 22/12. 1930, ausg. 21/7. 1931. D. Prior. 30/12. 1929.)

KÜHLING.

Drägerwerk, Heinr. u. Bernh. Dräger, Lübeck, *Absorptionsmasse für Gasfilter, insbesondere solche für Atmungs Zwecke*, bestehend aus einem auf einen festen Trägerstoff aufgetragenen, chem. wirksamen Stoff, dad. gek., daß der chem. wirksame Stoff aus $CuCl$ besteht. Der Trägerstoff besteht z. B. aus akt. Kohle, aktiviertem anorgan. Gel o. dgl. u. wird zweckmäßig mit einer wl. Gase chem. bindenden, wss. Lsg., z. B. von $Pb(NO_3)_2$, getränkt. (D. R. P. 530 381 Kl. 61 a vom 30/9. 1928, ausg. 28/7. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Minimax Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Feuerlöschen, insbesondere zum Löschen brennbarer Flüssigkeiten*, gek. durch die Verwendung von *Äthylbromid* u. (oder) *Äthyljodid*. (D. R. P. 531 833 Kl. 61 b vom 25/12. 1925, ausg. 15/8. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Ralph W. Austin, Weymouth, Massach., *Schaumfeuerlöscher*, der insbesondere auch bei tiefer Temp. wirksam ist, enthaltend eine alkal. Carbonatlsg., beispielsweise 10 Teile K_2CO_3 , 0,5 Teile KOH in 20 Teilen W., der etwas Lakritze oder Kastanienextrakt als Schaummittel zugesetzt worden ist, u. H_3PO_4 als saures Mittel. (A. P. 1 815 963 vom 29/4. 1927, ausg. 28/7. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Émile Henri Girault, Frankreich, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus *halogenierten KW-stoffen*, organ. Verb. mit den Gruppen NH_2 , NH , \overline{N} —, $CO-NH_2$, $\overline{N}-N-X$, $\overline{N}-N-$, $\overline{N}-N-$, OH oder SH , anorgan. Basen u. wasserentziehenden Substanzen — z. B. aus 50% Hexachloräthan, 5% Hexamethylentetramin, 5% wasserfreiem $CaCl_2$, 5% wasserfreiem $MgCl_2$ u. 5% wasserfreiem $FeSO_4$ u. 30% $NaHCO_3$. (F. P. 709 434 vom 9/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.)

M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

C. Benedicks und **J. Hårdén**, *Elektrischer Reflexionsofen*. Vff. haben einen elektr. Reflexionsofen konstruiert, bei dem durch einen ellipt. Kupferspiegel die Energie eines elektr. Lichtbogens auf das Schmelzgut reflektiert wird. Temp. über 2000° werden mit Leichtigkeit erreicht. Sein Hauptvorteil besteht darin, daß auch nichtleitende Substanzen geschmolzen werden können. Er ist für Vakuumarbeiten benutzbar. (Ztschr. techn. Physik 12. 234—43. 1931. Stockholm, Metallograph. Inst.)

DÜSING.

G. M. J. Mackay, *Einige physikalische und chemische Charakteristiken von elektrischem Isolationsmaterial*. Zusammenfassender Vortrag. (Canadian Chem. Metallurgy 15. 215—19. Aug. 1931. Schenectady, N. Y.)

R. K. MÜLLER.

A. Gemant, *Elektrophotographie von Isolierstoffen*. Photograph. Papier weist,

zwischen Plattenelektroden einem homogenen Feld ausgesetzt, Schwärzungen auf. Die Annahme eines direkten Einflusses des Feldes oder Stromes auf die lichtempfindliche Schicht wird durch Verss. unwahrscheinlich gemacht, so daß es sich nur um Schwärzungen durch Glimmen der Luft handeln kann. Insbesondere kommt die dünne Luftschicht in Frage, die unmittelbar an der photograph. Schicht adhärirt u. mit dem Papier in Serie geschaltet ist. Mit dieser Erklärung stehen alle Befunde im Einklang. Der Effekt wird zur Unters. von Isolierstoffschichten verwendet, welche zu diesem Zwecke unmittelbar einer lichtempfindlichen Schicht aufliegen. In erster Linie entstehen die Schwärzungen bei solcher Anordnung durch Glimmen der im Isolierstoff eingeschlossenen Luftbläschen, so daß man ein Bild über die Verteilung u. Häufigkeit der Poren u. Risse erhält. Es ergab sich gleichzeitig, daß eingeschlossene Bläschen nur unter dem Einfluß von Wechselspannung glimmen. Aber auch vollständig blasenfreie Isolierstoffe — fl. wie feste — geben zu Schwärzungen Anlaß. Hier handelt es sich um die Stoßionisierung u. das Glimmen in der festen oder fl. Phase. Solche Elektrophotographien geben über die dem Durchschlag zugrundeliegenden Vorgänge Aufschluß. (Vgl. C. 1931. I. 1884.) (Ztschr. techn. Physik 12. 250—56. 1931.) DÜSING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Durchführung chemischer Reaktionen in Elektrolyten*, dad. gek., daß die zur Erreichung u. Innehaltung der Rk.-Temp. u. zur Durchführung der Rk. erforderliche Wärme mindestens teilweise dadurch im Elektrolyten selbst erzeugt wird, daß dieser als sekundärer Stromkreis eines Wechselstromtransformators benutzt wird. (Schwz. P. 144 565 vom 3/9. 1929, ausg. 16/3. 1931. D. Prior. 20/9. 1928. F. P. 682 027 vom 19/9. 1929, ausg. 22/5. 1930. D. Prior. 20/9. 1928.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Robert Suchy, Karl Staib und Wilhelm Moschel**, Bitterfeld, *Apparat zur Schmelzelektrolyse von Metallchloriden*. Die Scheidewand zur Abtrennung der Elektrolyseprodd. besteht aus einer Mehrzahl von keilförmig gestalteten Platten aus nicht leitendem, dichtem keram. Material. Die Platten sind so zusammengefügt, daß sie eine zusammenhängende Oberfläche bilden. Die Einrichtung kann auch so ausgestaltet werden, daß auf eine poröse Grundplatte aus keram. Material die nicht leitenden dichten Platten aufgebracht sind. (A. PP. 1 818 173 u. 1 818 174 vom 15/12. 1928 bzw. vom 11/2. 1930, ausg. 11/8. 1931. D. Prior. 23/12. 1927.) DREWS.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **James Norman Smith**, Toronto, *Elektrolytische Zelle*. Die Elektroden sind U-förmig ausgebildet. Die umgebogenen Arme der Elektroden sind nach innen offen. Zwischen den Armen der nebeneinandergestellten Elektroden entgegengesetzter Polarität befinden sich durchlässige Diaphragmen. Überdies können zwischen den Armen noch Hilfelektroden angeordnet werden. (A. P. 1 815 078 vom 12/7. 1928, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **James Norman Smith**, Toronto, *Elektrolytische Zelle*. Werden mehrere Zellen hintereinandergeschaltet, so werden nur die äußeren Wandungen der Endzellen mit Zuleitungen versehen. Die Zuleitungen sind paarweise angeordnet; das eine Ende derselben ist in die Endwandungen eingegossen, während das andere Ende, welches zu einer Fläche ausgearbeitet ist, mit den entsprechenden Zuleitungen der daneben angeordneten Zelle in Kontakt steht. (A. P. 1 815 079 vom 12/7. 1928, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **James Norman Smith**, Toronto, *Elektrolytische Zelle*. Kathoden u. Anoden sind abwechselnd angeordnet u. an ihren Enden an den entsprechenden Platten der Zelle befestigt. Zwischen den Elektroden entgegengesetzter Polarität befinden sich Diaphragmen. Die Elektroden bestehen aus in den Boden bzw. Deckel eingelassenen Metallstreifen. (A. P. 1 815 080 vom 21/8. 1928, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Electrical Research Products Inc., New York, *Isolation für Kabel*. Die Isolation besteht aus einem Gemisch, welches mindestens 25% Kautschuk u. ein oder mehrere isolierend wirkende plast. Substanzen enthält. Das Gemisch soll mindestens 15% N-haltige Stoffe aufweisen. (Belg. P. 353 693 vom 23/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. A. Prior. 24/8. 1927.) DREWS.

Joseph Lahousse, Frankreich, *Isoliermittel*. Papier oder andere geeignete Stoffe werden mit Trichloräthylen getränkt. Das erhaltene Material eignet sich besonders für Kondensatoren. (F. P. 710 048 vom 22/4. 1930, ausg. 18/8. 1931.) GEISLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Isolationsmaterial für elektrische Zwecke*. Das Material besteht hauptsächlich aus Celluloseestern höherer Fettsäuren, ihren Mischestern, Ätherestern oder entsprechenden Gemischen. (Belg. P. 353 376 vom 7/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 26/9. 1927.) DREWS.

Electric Service Supplies Co., Philadelphia, übert. von **David Henry Osborne**, Jeffersonville, Pennsylvania, V. St. A., *Isolator für elektrische Zwecke*. Der Isolator besteht aus mehreren Teilen, die durch Tonerdezement miteinander verkitet sind. Die Herst. wird auf diese Weise verbilligt. Außerdem kann der Isolator gleich nach der Erhärtung des Bindemittels in Benutzung genommen werden. Nach A. P. 1 816 023 werden die Isolatoren während der Erhärtung des Zementes in eine Kühlkammer, durch die feuchte Luft streicht, gebracht. Die beim Erhärtungsvorgang freiwerdende Wärme soll gebunden werden. Gleichzeitig wird für die Ggw. des nötigen Krystallwassers gesorgt, so daß eine Krümelung des Bindemittels vermieden wird. (A. PP. 1 758 462 vom 17/3. 1927, ausg. 13/5. 1930 u. 1 816 023 vom 17/3. 1927, ausg. 28/7. 1931.) GEISZ.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt, *Elektrode*. Die Elektrode besteht aus einer Schicht einer S-, Se- oder Te-Verb. eines Metalles sowie einer Metallschicht. Die Herst. erfolgt durch Pressen der pulverförmigen Prodd. (Belg. P. 353 750 vom 24/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 27/1. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Duftschmid**, Heidelberg, und **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von z. B. als Elektroden verwendbaren kompakten Massen aus pulverförmigen Metalloxyden*, dad. gek., daß man Metalloxydpulver im Gemisch mit feinverteilter Metall bei erhöhter Temp. derart behandelt, daß eine Oxydation des Metalls stattfindet. Beispiel: Eine Mischung von 60 Teilen Fe-Pulver u. 40 Teilen Ni₂O₃ wird in Formen eingefüllt u. im CO₂-Strom auf 700° erhitzt. Es werden poröse Platten erhalten, die aus den Oxyden des Fe u. Ni bestehen. (D. R. P. 523 029 Kl. 12g vom 2/3. 1928, ausg. 18/4. 1931.) HORN.

„**Pertrix**“ **Chemische Fabrik A.-G.**, Berlin, *Elektrolyt für galvanische Elemente, in denen künstliches Mangandioxyd als Depolarisator dient*. Als Elektrolyt verwendet man eine Lsg. von MgCl₂ geeigneter Konz., der man eine geringe Menge eines Hg-Salzes zugibt. (Hierzu vgl. D. R. P. 464 415; C. 1928. II. 1601.) (Belg. P. 353 648 vom 20/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 1/7. 1921 u. 22/12. 1922.) DREWS.

„**Pertrix**“ **Chemische Fabrik A.-G.**, Berlin, *Herstellung von Blockelektroden für galvanische Elemente*. Die positive Elektrode wird mit einer fl. isolierenden M. imprägniert, z. B. mit Ozokerit, Mineralwachs, Paraffin o. dgl. (Belg. P. 353 649 vom 20/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 2/12. 1921.) DREWS.

IV. Wasser; Abwasser.

Fritz Ditthorn, *Fünf Jahre hygienische Kontrolle der Groß-Berliner Badeanstalten*. Betriebsergebnisse bei Umwälzung, Filterung u. Chlorung des Beckenwassers. Das Chlorkupferungsverf. ist nur wenig, das Chlorsilberungsverf. nicht besser als reine Chlorung. Bei std. Zusatz von 30 g NH₃ konnte der Zusatz an Cl von 70 auf 60 g herabgesetzt werden. Die Coliprüfung nach EIJKMAN gibt vereinzelt Gasbildg. ohne kulturelle Nachweisbarkeit von Colibacillen. (Gesundheitsing. 54. 541—46. 5/9. 1931. Berlin, Hauptgesundheitsamt.) MANZ.

Castner, *Die Enteisungsanlage im Berliner Stadtbad Dennowitzstraße*. Beschreibung der aus Eternit (Asbestzement)-Platten errichteten Rieselanlage. (Gesundheitsing. 54. 549. 5/9. 1931. Berlin.) MANZ.

A. H. W. M. Hermans, *Wasserreinigung mit Hilfe von Zeolithen*. Arten der verschiedenen Verunreinigungen, Entfernung der Gase, Wirkungsweise der Permutite, Abscheidung von Fe u. Mn, verschiedene Permutitarten u. deren Anwendung. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 8. 327—41. 1/8. 1931.) GROSZFELD.

R. B. Beal und **S. Stevens**, *Natriumaluminat für neuzeitliche Wasserbehandlung*. Vortrag. Vorteile der Verwendung von Natriumaluminat neben Kalk-Soda bei Enthärtung, neben Aluminiumsulfat bei Klärung, neben Natronlauge bei Behandlung des Kesselwassers. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 307—13. 21/8. 1931.) MANZ.

W. Graulich, *Die Wasserbehandlung mit Trinatriumphosphat*. Verwendung von Trinatriumphosphat für Speise- u. Betriebswasserreinigung. Im Kesselwasser ist das Phosphat-Sulfatverhältnis $\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{2}$ -mal so groß zu halten wie das Soda-Sulfatverhältnis. (Nitrocellulose 2. 155—57. Aug. 1931. Berlin.) MANZ.

F. Sierp, *Die Anwendung der aktiven Kohle in der Trinkwasserversorgung und Abwasserbeseitigung*. Überblick über Herst., Verwendung u. Unters. von akt. Kohle für W.- u. Abwasserbehandlung, Betriebserfahrungen an der Kohlefilteranlage im Wasserwerk Hamm. (Gas- u. Wasserfach **74**. 764—74. 15/8. 1931. Essen.) MANZ.

Oefverberg, *Die restlose Beseitigung von Eisen, Mangan und Phenolen aus Wasser durch das A.D.M.-Verfahren*. Bericht über Ergebnisse von Überchlorung u. Entchlorung mit akt. Kohle im Wasserwerk Ludwigshafen. (Gas- u. Wasserfach **74**. 787—92. 22/8. 1931. Ludwigshafen/Rh.) MANZ.

Fritz Hinden, *Über die Entfernung von Kesselsteinablagerungen in Warmwasserapparaten*. Auf Grund der mitgeteilten Versuchsergebnisse wird für die Beseitigung von Kesselsteinansätzen in Apparaten aus Kupfer oder Messing, nicht verzinkt, hart gelötet, 8—10%ig. HCl, in Apparaten aus Aluminium oder verzinkten Metallen 5—10%ig. Ameisensäure, in Apparaten aus Zink oder galvanisiertem Eisen 15%ig. Essigsäure empfohlen. (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern **11**. 259—60. Aug. 1931. Zürich.) MANZ.

William D. Hatfield, *Die Verminderung des biochemischen Sauerstoffbedarfs durch die Rieselfilter in Decatur, Illinois*. Die prozentuale Verminderung des biochem. Sauerstoffbedarfs entsprach fast genau der Temp. des Abwassers in ° F. Die Belastung der Filter läßt sich nur unter Berücksichtigung der Beschaffenheit des Abflusses begrenzen. Die Leistung der Filter konnte, gemessen in Gewichtsteilen Sauerstoffzehrung des Zuflusses auf die Flächeneinheit der Filter, nach Vorbelüftung um die Hälfte gesteigert werden bei 80%ig. Verminderung der Sauerstoffzehrung u. 6—10 lmg Nitratgeh. im Abfluß. (Sewage Works Journ. **3**. 175—86. April 1931. Decatur, Sanitary District.) MANZ.

H. Heukelekian und **N. S. Chamberlin**, *Die Wirkung des Verdünnungswassers bei der Bestimmung der biochemischen Sauerstoffzehrung*. Dest. W. u. bei niedriger Salzkonz. auch natürliches Flußwasser ergeben als Verdünnungswasser niedrige, sogenanntes künstliches Flußwasser wenig unterschiedliche Werte der Sauerstoffzehrung. Diese Salzlsgg. ergeben bei Abflüssen von Becken Werte wie salzarmes Flußwasser, bei Abflüssen aus Filtern Werte wie reineres Flußwasser. Der Salzgeh. des Abwassers überdeckt, besonders bei niedriger Sauerstoffzehrung u. höherer Abwasserkonz., den Einfluß der Salze des Verdünnungswassers; das läßt sich durch höheren u. geeigneten Salzgeh. des Verdünnungswassers ausschalten. Bei Flußwasser soll, wenn möglich, reines W. des Flusses selbst für die Verdünnung verwendet werden, weil die Sauerstoffzehrung durch Änderung der chem. Zus. beeinflusst wird. (Sewage Works Journ. **3**. 187—98. April 1931. New Brunswick, N. J.) MANZ.

T. P. Francis, *Neuzeilliche Praxis der Abwasserbehandlung, insbesondere von gewerblichem Abwasser*. (Vgl. C. **1931**. I. 3152.) (Contract Record Engin. Rev. **45**. 988—90. 19/8. 1931. Dagenham, England.) MANZ.

George B. Gascoigne, *Chlorung von Abwasser und geklärtem Abwasser*. Ausführlichere Wiedergabe der C. **1931**. I. 2246 referierten Arbeit. (Sewage Works Journ. **3**. 38—49. Jan. 1931. Cleveland, Ohio.) MANZ.

L. L. Rose, *Geruchsbeseitigung durch Chlorung*. Der lästige Geruch in der Umgebung einer Abwasserpumpstation wurde durch Versprühen von HOCl (aus Cl-W. u. CaCO₃) im Pumpensumpf beseitigt. (Sewage Works Journ. **3**. 462—64. Juli 1931. Los Angeles.) MANZ.

Wm. A. Allen, *Beseitigung von Fett und Öl aus Abwasser durch das Imhoffverfahren*. Durch Anwendung des IMHOFF-Verf. wurden bisherige Schwierigkeiten behoben; der im Vorbecken ausgeschiedene Schaum hinterläßt nach dem Trocknen 15,78% Rückstand (davon 2,00% Asche) u. enthält 24,50% Fett u. Öl. (Sewage Works Journ. **3**. 374—76. Juli 1931. Pasadena.) MANZ.

Wayne A. Kivell, *Entwicklung des getrennten Schlammabbaues*. Vf. bespricht techn. Verbesserungen an Abwasserkläranlagen. (Sewage Works Journ. **3**. 54—63. Jan. 1931.) MANZ.

H. Heukelekian, *Thermophiler Abbau täglicher Zusätze von frischem und aktiviertem Schlamm*. Nach Laboratoriumsverss. kann, berechnet auf die organ. Substanz, ein täglicher Zusatz von frischem oder aktiviertem Schlamm bis zu 50% des vorhandenen thermophilen Schlammes, in 24 Stdn. bei 50° bis zu 90% zu einem Schlamm mit 45 bis 50% Aschengeh. abgebaut werden. Gasbildg. war am stärksten nach 5—6 Tagen, bei frischem stärker als bei aktiviertem Schlamm. (Sewage Works Journ. **3**. 3—19. Jan. 1931. New Brunswick, N. J.) MANZ.

A. M. Buswell und **E. L. Pearson**, *Weitere Beobachtungen bei schneller Schlammfäulung*. Vgl. hierzu C. 1931. I. 3152. (Sewage Works Journ. 3. 210—13. April 1931.) MANZ.

Willem Rudolfs und **Lloyd R. Setter**, *Nachwirkung von Ferrichlorid auf die Schlammzersetzung*. Durch Einsaat von gereiftem, vorher mit FeCl_3 behandeltem Schlamm wird die Gasldg. erhöht; die Ursachen dieser Erscheinung werden besprochen. (Sewage Works Journ. 3. 352—61. Juli 1931. New Brunswick, N. J.) MANZ.

Thomas P. Maloy, *Verwendung von Schlamm als Düngemittel*. Der Schlamm eines Imhoffbeckens konnte als Düngemittel von gleichzeitig lockernder Wrkg. mit günstigem Erfolg verwendet werden. (Sewage Works Journ. 3. 485—87. Juli 1931. Rochester.) MANZ.

Rudolf Adler, Karlsbad, *Verfahren zum Reinigen und Entkeimen von Wasser mittels Cl_2 u. nachherigem Überleiten über Kohlenstoff, dad. gek., daß die Zeit des Durchfließens des Cl_2 -haltigen W. zeitweilig derart verkürzt wird, daß das W. während seines gesamten Durchlaufs durch den Kohlenstoff eine baktericide Cl_2 -Konz. besitzt. Dazu mehrere Unteransprüche u. Beispiele.¹ (Oe. P. 124 088 vom 21/6. 1929, ausg. 10/8. 1931. Holl. Prior. 28/3. 1929. Tschechosl. Prior. 16/4. 1929.) M. F. MÜLLER.*

V. Anorganische Industrie.

Camille Matignon, *Die von der chemischen Industrie in den letzten 50 Jahren erzielten Fortschritte*. Überblick über die Entw. der anorgan.-chem. Industrie. (Chim. et Ind. 26. 255—72. Aug. 1931.) R. K. MÜLLER.

Bruno Waeser, *Vanadinkontaktverfahren*. Überblick über die H_2SO_4 -Darst. mit V-Katalysatoren auf Grund von Literaturangaben. (Brennstoff-Chem. 12. 335—37. 1/9. 1931. Berlin.) R. K. MÜLLER.

C. Featherstone Hammond, *Die Konzentrierung von Phosphorsäure durch Tauchverbrennung*. Ausführlichere Darst. eines bereits C. 1931. I. 3269 referierten Vortrags. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 733—38. 4/9. 1931.) R. K. MÜLLER.

George Reid, *Entwicklung in der Rußindustrie*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1042.) Kanal- u. Brennerausrüstung. Pulverisieren u. Fortführen des Rußes. Reinigungsanlagen. Andere Verff. Wichtigkeit von Gefüge u. Feinheit. Literatur. Tabellen u. Abbildungen. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 4. 117—30. April 1931.) KÖNIG.

—, *Neues Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Ferrosilicium und Natronlauge zur Füllung von Luftschniffen (H. I. C.-Verfahren)*. Es wird ein unter 15 at Druck arbeitender H_2 -Generator beschrieben, der aus Ferrosilicium u. NaOH 150 cbm H_2 pro Stde. liefert. (Recherches et Inventions 12. 268—71. Sept. 1931.) R. K. MÜLLER.

G. S. Plachotnjuk, *Beziehungen zwischen der Verdampfung von Salzlösungen und ihrer Reinigung nach dem Sulfatverfahren*. An Hand mehrerer Beispiele wird auf die Wichtigkeit des richtigen Verhältnisses zwischen den beiden Prozessen der Salzsiederei, dem Verdampfen u. Reinigen mit Kalk u. Na_2SO_4 , hingewiesen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 8. 837—40. 1931.) SCHÖNFELD.

N. V. Electro-Chemische Industrie, Roermond, *Herstellung von Persalzen durch elektrolyt. Oxydation von Salzen an der Anode, dad. gek., daß als Kathode eine Legierung aus mehreren Metallen benutzt wird, von denen mindestens eines unter den jeweiligen Bedingungen des Bades katalyt. Eigg. bzgl. der Zers. der herzustellenden Persalze besitzt, während die Legierung selbst keine katalyt. Eigg. bzgl. des Bades aufweist*. Die Kathode besteht z. B. aus V2A-Stahl oder aus einer Ag-Al-Legierung oder aus einer Ni-Sn-Legierung oder aus einer Sn-Au-Legierung oder aus einer Ni-Cr-Legierung. In den Beispielen wird die Herst. von K-, Na- oder NH_3 -Percarbonat bzw. Perphosphat beschrieben. (Schwz. P. 145 436 vom 23/8. 1929, ausg. 16/5. 1931. Holl. Prior. 28/8. 1928.) DREWS.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Stockholm, und **Nils Erik Lenander**, Lokkenverk, Norwegen, *Gewinnung von Schwefel aus Pyriten*. Die Pyrite werden mit einer größeren oder kleineren Menge eines festen Red.-Mittels, z. B. Koks, geschmolzen. Hierbei verwendet man einen völlig geschlossenen Schachtofen. Die den Ofen verlassenden Gase sollen eine nicht unter 350° liegende Temp. aufweisen; sie werden durch einen Kontaktsubstanzen enthaltenden Raum geleitet, so daß die in ihnen

enthaltenen verschiedenen S-Verbb. unter Bldg. von S miteinander reagieren. Als Katalysatoren finden Metalloxyde, z. B. Bauxit oder ähnliche Gemische, Verwendung. (E. P. 352 477 vom 5/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) DREWS.

Hugo Petersen, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Schwefelsäure* nach dem Kammerverf. unter Verwendung von Stickoxyde leicht abgebenden u. aufnehmenden Nitrosen, dad. gek., daß die Gase in ab- oder aufsteigender Richtung durch kasten- oder turmartige, mit Füllkörpern oder Platteneinsätzen ausgestattete u. mit der Säure berieselte Räume unter Verwendung einer Zugvorr., wie Exhaustoren o. dgl., derart durchgeleitet werden, daß die sich ergebende heftige Gasbewegung eine sonst nur durch mechan. Zerstäubungs- u. Mischvorr. erzielbare Zerstäubung der Reagenzien u. ihre innige Durchmischung hervorbringt. (D. R. P. 457 366 Kl. 12i vom 14/3. 1923, ausg. 6/8. 1931.) DREWS.

Hugo Petersen, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Schwefelsäure* gemäß D. R. P. 457366, dad. gek., daß die innigste Mischung von Gas u. Fl. durch eine bisher für Türme nicht verwandte feinste Körnung des Füllmaterials herbeigeführt wird, wobei die größere Feinheit lediglich in den Absorptionstürmen Verwendung finden kann. (D. R. P. 482 783 Kl. 12i vom 28/4. 1923, ausg. 7/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 457366; vorst. Ref.) DREWS.

Patentverwertungs A.-G. „Alpina“ S. A. pour l'Exploitation de Brevets „Alpina“ Patents Exploitation Cy. „Alpina“ Ltd., Basel, *Herstellung eines für die Ammoniaksynthese bei mäßiger Temperatur und niedrigem Druck anwendbaren Kontaktstoffes*, dad. gek., daß eine Chromo- oder Chromicyanverb. mit einem Mn-Salz umgesetzt wird u. der anfallende Nd. nach vorsichtiger Trocknung als Ausgangsmaterial für den NH₃-Katalysator dient. (D. R. P. 532 123 Kl. 12k vom 15/3. 1928, ausg. 18/8. 1931.) DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Stanley L. Handforth, Woodbury, *Oxydation von Ammoniak*. Man arbeitet mit den üblichen Pt-Netzen. Die Metallteile des zylindr. App., in welchem sich das Netz befindet, bestehen aus einer Ni-Cr-Legierung. Es wird eine besondere Anordnung zum Halten u. Spannen des Netzes beschrieben. (A. P. 1 814 597 vom 12/7. 1929, ausg. 14/7. 1931.) DREWS.

Friedrich Uhde, Castrop-Rauxel, *Katalytische Oxydation von Ammoniak*, 1. dad. gek., daß dem Gemisch von Luft u. NH₃-Gas in dem Ringraum zwischen einem äußeren Gaszu- u. einem inneren, an seinem freien Ende den Kontakt tragenden Gasableitungsrohr eine drehende Bewegung erteilt wird. — 2. Vorr. gemäß 1, gek. durch die tangentielle Einmündung des Eintrittsstutzens in das äußere Gaszuleitungsrohr. (D. R. P. 531 946 Kl. 12i vom 25/4. 1928, ausg. 22/8. 1931.) DREWS.

Hermann Frischer, Berlin, *Kühler und Behälter für Salpetersäure und salpetersaure Flüssigkeiten*. Zu E. P. 339032; C. 1931. I. 987 ist nachzutragen, daß statt der dort genannten Legierungen auch Al oder sich ähnlich verhaltende Metalle Verwendung finden können. (D. R. P. 532 209 Kl. 12i vom 4/11. 1927, ausg. 20/8. 1931.) DREWS.

Soc. an. d'Explosifs et de Produits Chimiques, Frankreich, *Ammoniumnitrat*. Aus den Krystallisationsgefäßen wird das etwa 1% w. enthaltende, 45° w. NH₄-NO₃ in doppelwandige Gefäße gebracht, durch deren Doppelmantel Luft von geeigneter Temp. geleitet wird u. in denen sich in verschiedener Richtung bewegte Rührwerke drehen. Oberhalb dieser Gefäße befindet sich eine an einen Ventilator angeschlossene Haube, durch welche Salzstaub abgesaugt wird. Die Temp. der Kühlluft wird so gehalten, daß das Salz das Gefäß, in welchem es verrieben u. gekühlt wird, mit einer Temp. von 25—28° u. einem Wassergeh. von höchstens 0,1% verläßt. Die Erzeugnisse sind nicht hygroskop. u. backen nicht zusammen. (F. P. 707 517 vom 13/3. 1930, ausg. 9/7. 1931.) KÜHLING.

Carl Still, Deutschland, *Ammoniumsulfat*. Teer, Wasserdampf, H₂S, HCN u. NH₃ enthaltende Gase, vorzugsweise Kohlendestillationsgase werden durch Abkühlen entteert u. entwässert, die Gase dann mit aus Ammoniakwasser abdest. NH₃ gemischt u. in einem Rieselturm mit W. behandelt, in dem Eisenhydroxyd verteilt ist. Das Eisenhydroxyd bindet den H₂S u. die HCN. Das wss. Erzeugnis wird durch Luft oxydiert, das aus Schwefel u. Berlinerblau bestehende Oxydationserzeugnis geröstet u. die Röstgase, SO₂, SO₃ u. NH₃ in W. gel. Mit der Lsg. wird das von H₂S u. HCN befreite NH₃ gel. u. die entstandene, überschüssiges NH₃ enthaltende Lsg. oxydiert. (F. P. 707 674 vom 5/12. 1930, ausg. 10/7. 1931. D. Prior. 9/12. 1929.) KÜHLING.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Ammoniumsulfat*. Teilreferat nach D. R. P. 527958 vgl. C. 1931. II. 1177/78. Nachzutragen ist: Das

verwendete NH_3 , SO_2 u. oxydierende Gas werden gleichzeitig in W. eingeleitet. Die Reaktionstemp. liegt zweckmäßig bei etwa 80° ; der Druck ist beliebig. (F. P. 707 992 vom 21/10. 1930, ausg. 17/7. 1931. E. Priorr. 25/10., 6/12., 13/12. 1929. 21/7. 1930.)

KÜHLING.

Robert D. Pike, Oakland, Californien, *Herstellung von Phosphor aus Phosphaten*. Der mit Phosphat, einem bas. Flußmittel u. der erforderlichen Menge festen C-haltigen Brennstoffes beschickte Hochofen wird mit 30–45% O_2 enthaltender Luft geblasen. Während mindestens 2 Stdn. wird eine Temp. von ca. 1450° aufrechterhalten. Auch die Schlacke bleibt 2–4 Stdn. auf dieser Temp. (A. P. 1 815 379 vom 14/11. 1927, ausg. 21/7. 1931.)

DREWS.

Victor Chemical Works, Illinois, übert. von: **Harry F. Noyes** und **Rothe Weigel**, Chicago, *Herstellung von Phosphorsäure und Phosphorverbindungen*. Die aus dem Rk.-Ofen kommenden Gase, welche neben dem P auch die gesamten Verunreinigungen enthalten, werden in einem mit wassergekühlten, feuerfesten Wänden versehenen Raum verbrannt. Die Verunreinigungen setzen sich als gesinterte schlackenartige M. ab. Die Hitze der Verbrennungsgase dient zur Dampferzeugung oder zu anderen Zwecken. (A. P. 1 818 644 vom 9/6. 1926, ausg. 11/8. 1931.)

DREWS.

G. Tabourin und **G. Braco**, Gand, *Herstellung von Phosphorsäureanhydrid*. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -haltige Mineralien werden bei hoher Temp. mit SiO_2 u. Kohle behandelt. Die nur als Brennstoff dienende Kohle wird in oxydierender Atmosphäre verbrannt. Die in der Schmelzfluß geblasene Flamme dient zur Entfernung der Si-haltigen Schlacke. P_2O_5 wird durch Absaugen entfernt. (Belg. P. 353 251 vom 1/8. 1928, ausg. 14/3. 1929.)

DREWS.

Kunstdünger-Patent-Verwertungs-A.-G., Glarus, *Herstellung von Mono- oder Diammoniumphosphat*. Die beim Behandeln von Naturphosphaten mit H_2SO_4 freigeachte H_3PO_4 wird nach dem Abtrennen vom unl. Rückstand mit NH_3 zu Mono- oder Diammoniumphosphat umgesetzt, die durch Krystallisation isoliert werden. Die bei der Krystallisation erhaltenen Mutterlaugen finden bei der Behandlung der Rohphosphate Verwendung, wobei ihr Geh. an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eine entsprechende Menge H_2SO_4 ersetzt. (E. P. 352 814 vom 19/9. 1930, ausg. 6/8. 1931. Schwed. Prior. 5/10. 1929.)

DREWS.

Edouard Urbain, Paris, *Herstellung von Triammoniumphosphat*. H_3PO_4 wird mit NH_3 in zwei Stufen neutralisiert. In der ersten Stufe wird die H_3PO_4 in den oberen Teil eines NH_3 -Absorptionsturmes gegeben, wobei die Menge des zugeführten NH_3 so geregelt wird, daß zunächst lediglich eine Lsg. von Mono- u. Diammoniumphosphat entsteht. In der zweiten Stufe behandelt man diese Lsg. mit überschüssigem NH_3 ; man arbeitet hierbei kontinuierlich in mit Kühlung versehenen App., welche aus Fe oder aus einem anderen geeigneten Metall bestehen. (E. P. 352 725 vom 4/7. 1930, ausg. 6/8. 1931. D. Prior. 8/5. 1930.)

DREWS.

Burnham Chemical Co., Westend, übert. von: **Lionel H. Duschak**, Berkeley, *Gewinnung von Borax aus natürlich vorkommenden Salzlaugen*. Die übersätt. Lsg. wird zwecks Hervorrufung der Krystallisation gerührt, die Krystalle abgeschieden u. die Mutterlauge durch einen Filterkuchen von Borax geleitet, wodurch die restlichen Krystalle aus der Lauge entfernt werden. Das Verf. kann auch für die Verarbeitung anderer übersätt. Lsgg. Verwendung finden. (A. P. 1 814 300 vom 10/10. 1927, ausg. 14/7. 1931.)

DREWS.

Thomas Meredith Cramer, Long Beach, Californien, *Herstellung von Borax aus natriumboralthaltigen Rohmineralien*, insbesondere Rasorit (Kernit) u. Tinkal, in Stücken durch Lösen mittels Dampf, W. oder Boraxlauge einzeln oder in Mischung bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck, 1. dad. gek., daß die Mineralstücke unzermahlen, in einem Druckgefäß auf einem Rost ruhend, ausgelaugt werden unter Benutzung des zurückbleibenden unl. Rückstandes als Filter beim Ablassen der erhaltenen Lauge. — 2. gek. durch Verwendung eines Systems mehrerer Druckgefäße nach Art der bekannten Diffusionsbatterien. (D. R. P. 531 773 Kl. 12i vom 19/6. 1929, ausg. 18/8. 1931. A. Prior. 19/12. 1928.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener** und **Adolf Rössler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von weitporiger aktiver Kieselsäure* gemäß D. R. PP. 444914 u. 527370, dad. gek., daß man die unter den dortigen Bedingungen mehr oder weniger geschrumpfte Gallerte erneut einem Waschprozeß oder einer Behandlung mit fl. oder gasförmigen Säuren oder sauren oder säureabspaltenden Substanzen, nötigenfalls in der Wärme, unterwirft u. gegebenenfalls erneut

wäscht u. trocknet. (Hierzu vgl. D. R. P. 523585; C. 1931. II. 104.) (D. R. P. 530 730 Kl. 12i vom 3/2. 1927, ausg. 5/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 444914; C. 1927. II. 474 u. D. R. P. 527 370; C. 1931. II. 1615.) DREWS.

Emeric Kroch, New York, *Herstellung von Ruß*. Man crackt einen geeigneten KW-stoff in Ggw. von CH₄ u. bringt das erhaltene Gemisch mit einem brennbaren Gas zusammen. Anschließend erfolgt unvollständige Verbrennung. (A. P. 1 815 851 vom 3/5. 1927, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **William F. Tuley**, Nutley, *Dispergieren von Ruß*. Fein verteilter C in Form von Lampenschwarz, Knochenkohle, Holzkohle o. dgl. wird mit einer Alkalisulfitslg. in Ggw. eines polaren Dispersionsmittels vermischt. Man mischt z. B. 10 Teile Ruß mit 100 Teilen W., welche 1 Teil Na₂SO₃ enthalten. Diese Mischung wird während einer Stde. auf den Kp. erhitzt. Der Ruß wird alsdann abfiltriert u. mit W. ausgewaschen. Die Dispersionen können nun unmittelbar hiernach oder nach dem Trocknen an freier Luft bei gewöhnlicher Temp. hergestellt werden. Das trockne Pulver dispergiert sofort in W., A. oder einem anderen fl. polaren Medium. (A. P. 1 818 770 vom 9/11. 1929, ausg. 11/8. 1931.) DREWS.

Comp. Générale des Graphites & Minerais, Paris, *Reinigen von Graphit*. Der vorgebrochene u. zerkleinerte Graphit wird in eine Fl. gebracht, welche wenigstens ein Koll. enthält, das geeignet ist, die Fallgeschwindigkeit der festen Stoffe in der Fl. zu vermindern. Diese festen Teilchen werden sodann der Einw. einer in vertikaler Richtung wirkenden Kraft ausgesetzt. Die auf diese Weise getrennten Teilchen können gesondert aus dem App. entfernt werden. Geeignete Kolloide sind Dextrin, Tonerde, Saponin, Gelatine, K-Silicat. Außer dem Koll. kann die Fl. noch einen Elektrolyten enthalten, durch welchen der Ionisationszustand modifiziert wird. Zweckmäßig werden in der Fl. zur Hervorrufung einer elektroosmot. Kraft noch zwei übereinanderliegende Elektroden angeordnet, die mit den Polen einer geeigneten Stromquelle in Verb. stehen. (Schwz. P. 146 535 vom 21/6. 1929, ausg. 1/7. 1931. F. Prior. 9/11. 1928.) DREWS.

General Carbonalpha Co., Belgien, *Herstellung von Kohlenstoff durch katalytische Druckzersehung von Kohlenoxyd*. Das CO wird zuvor von Staub, H₂S o. dgl. befreit. Zu diesem Zweck läßt man es unter Druck u. unterhalb 10° liegenden Temp. durch eine genügend hohe Fl.-Säule von alkoh. Alkalilsg. strömen. Zur Vermeidung von Carbonatausscheidungen entfernt man CO₂ aus dem Gase vorher durch Waschen mit W. unter Druck oder mit wss. NH₃-Lsg. (F. P. 708 669 vom 3/4. 1930, ausg. 27/7. 1931.) DREWS.

Darco Corp., Wilmington, übert. von: **James T. Power**, Wilmington, *Aktivieren von Kohle*. Man gibt die fein verteilte Kohle in den oberen Teil einer Kolonne, in welcher h., CO₂ u. W.-Dampf enthaltende Gase nach oben strömen. Die Gase sollen eine Temp. von mindestens 900° aufweisen. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase darf nicht so groß sein, daß dadurch der Fall der Kohleteilchen in der Kolonne aufgehoben würde; vielmehr soll ein ständiges langsames Fallen stattfinden. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase sowie die Höhe der Kolonne sind so abgestimmt, daß die Kohle am unteren Teile der Kolonne völlig durchaktiviert ist. (A. P. 1 815 525 vom 18/4. 1927, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Bernardino Oglietti, Italien, *Aktive Kohle aus pflanzlichen Stoffen*. Man behandelt Holzbabfälle oder Rückstände von der Herst. natürlicher Gerbmittel, wie Fichten-, Rofkastanien-, Quebrachorinde usw. mit h., wss. NaOH oder KOH, dampft die erhaltenen Extrakte ein mit oder ohne Zusatz von Na-, K-, Ca-, Mn-, Zn- oder anderen anorgan. Salzen, erhitzt den Rückstand unter Luftabschluß bis zur Verkohlung, wäscht ihn gründlich aus, trocknet u. zerkleinert. (F. P. 698 752 vom 8/7. 1930, ausg. 5/2. 1931. It. Prior. 17/7. 1929.) SARRE.

Michael K. Vinther, Newark, *Herstellung von Wasserstoff*. Man bringt KW-stoffe bei für die therm. Zers. erforderlichen Temp. mit feuerfesten Stoffen in Berührung, so daß H₂ erhalten wird. Der sich auf dem feuerfesten Material absetzende C wird sodann zwecks Erzeugung eines brennbaren Gases mit Luft behandelt. Die Oberfläche der feuerfesten Stoffe nimmt in der Strömungsrichtung der Gase zu. Natürlich arbeitet man period., so daß sich an die therm. Zers. stets die Erzeugung des brennbaren Gases anschließt. Man kann auch so arbeiten, daß man das in einer ersten Zone erzeugte brennbare Gas auf eine zweite Zone, welche gleichfalls mit feuerfestem Material ausgestattet ist, einwirken läßt, zur Vervollständigung der Verbrennung des erzeugten Gases in die zweite Zone Luft einführt, die Luftzufuhr nach beiden Zonen

unterbricht u. auf die zweite Zone KW-stoffe einwirken läßt. (A. P. 1 817 726 vom 9/8. 1929, ausg. 4/8. 1931.) DREWS.

Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik, G. m. b. H., Dortmund-Eving, übert. von: **Wilhelm Gluud, Konrad Keller, Robert Schönfelder und Walter Klempt**, Dortmund-Eving, *Herstellung von Wasserstoff*. CO im Gemisch mit prakt. gleichen Mengen W.-Dampf wird über Kontaktstoffe aus CaO, welches MgO enthält, geleitet, z. B. über gebrannten dolomiti. Kalk. (Hierzu vgl. E. P. 279 128; C. 1928. I. 738.) (A. P. 1 816 523 vom 20/7. 1927, ausg. 28/7. 1931. D. Prior. 30/7. 1926.) DREWS.

Julien Bellay, Brüssel, *Kontinuierliche Herstellung von reinem Wasserstoff aus Wassergas*. Der zylindr. Generator wird von außen erhitzt. Der überhitzte W.-Dampf wird in den unteren Teil des Generators eingeleitet. Über dem Generator ist eine Kolonne angeordnet, welche ein Gemisch von feuerfestem Ton mit Holzkohle enthält. In diese Kolonne kann ebenfalls überhitzter W.-Dampf eingeleitet werden. Mit der Kolonne steht ein mit Kalkmilch beschickter Kondensationsreiner in Verb., welcher gleicherweise von außen erhitzt werden kann. Die Verbrennungsgase dienen zum Überhitzen des W.-Dampfes. (Hierzu vgl. E. P. 284 262; C. 1928. I. 2288.) (A. P. 1 815 090 vom 13/1. 1928, ausg. 21/7. 1931. Belg. Prior. 26/1. 1927.) DREWS.

Soc. des Mines de Dourges, Frankreich, *Entschwefeln von Wasserstoff*. Man leitet den nach dem Eisen-Wasserdampfverf. erhaltenen H unmittelbar am Ausgang des Rk.-Behälters über einen CuO-Kontakt; anschließend folgt Waschen mit einer Alkalilsg., nachdem zuvor gegebenenfalls das Gas durch Eisenoxydreiniger geleitet wurde. (F. P. 706 503 vom 28/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.) DREWS.

Kaliforschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Paul Höfer**, Staßfurt-Leopoldshall), *Herstellung von Kaliumnitrat durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit Nitraten*, dad. gek., daß zunächst KCl in wss. Lsgg. mit Nitraten solcher Metalle, die leicht hydrolysierbare Chloride bilden, umgesetzt, darauf aus der nach Abtrennung des KNO₃ erhaltenen Mutterlauge so viel HCl abgedampft wird, bis nitrose Gase aufzutreten beginnen, u. daß der Eindampfdruckstand durch Zusatz von der abgedampften HCl entsprechenden Mengen W., HNO₃ u. KCl auf die ursprüngliche Konz. gebracht wird. (D. R. P. 510 092 Kl. 121 vom 27/7. 1927, ausg. 8/8. 1931.) DREWS.

Nitro-Sel, Paris, *Herstellung von Kaliumnitrat*. Ein KCl enthaltendes Rohprod. wird mit NaNO₃-Lsg. umgesetzt, wobei man zwecks Ausfällung von Verunreinigungen in Ggw. von Oxydationsmitteln, wie Percarbonat oder Perborat, arbeitet. (Schwz. P. 146 537 vom 18/1. 1930, ausg. 1/7. 1931.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Krystallisieren von Salzen, insbesondere von Magnesiumsulfat*. Man stellt zunächst eine h., krystallfreie Lsg. des betreffenden Salzes her, ruft durch Vakuumkühlung eine Temp.-Erniedrigung hervor, so daß der Zustand der Übersättigung unter spontaner Bldg. von Krystallen erreicht ist, was sich durch geringfügiges Ansteigen der Temp. bemerkbar macht. Sobald der Temp.-Anstieg nachläßt, wird die Vakuumkühlung unter mäßigem Rühren fortgesetzt. Man erhält auf diese Weise gleichmäßig ausgebildete Krystalle. (A. P. 1 815 735 vom 24/3. 1928, ausg. 21/7. 1931.) DREWS.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Almer McDuffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, *Herstellung von Aluminiumchlorid*. In einem ziemlich hohen isolierten Vertikalofen von etwa 3 Fuß Durchmesser läßt man bei Temp. von mindestens 1000° F auf Al₂O₃ u. Kohle Cl so stark einwirken, bis die Abgase über 1% freies Cl aufweisen. Alsdann wird die Cl-Zufuhr unterbrochen. Das Nachfüllen neuer Charge erfolgt period. (A. P. 1 814 397 vom 1/6. 1927, ausg. 14/7. 1931.) DREWS.

Metal Chlorides Corp., Delaware, übert. von: **George Frederick Brindley**, New York, *Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid*. Man stellt zunächst eine Schmelze von NaCl u. CaCl₂ her, u. läßt diese mit Al₂(SO₄)₃ reagieren. Die entstehenden Dämpfe von AlCl₃ werden kondensiert. (A. P. 1 818 839 vom 22/9. 1927, ausg. 11/8. 1931.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

A. S. W. Odelberg, *Einige Erfahrungen mit der Dormmühle beim Mahlen von Quarz und Flint*. Beschreibung der Mahlung in einem Kreislauf-Naßverf. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 12. 401—04. Aug. 1931.) SALMANG.

—, *Druckluftentwässerung*. Empfehlung der Trocknung von Prebluft. (Sprechsaal 64. 591—94. 6/8. 1931.) SALMANG.

H. Ritter, *Begriff und Zusammensetzung des Glases und einige einfache chemische Hilfsmittel zur schnellen Glasuntersuchung*. Allgemein gehaltene Darst. der Chemie des Glases u. der Schnellunters.-Methoden. (Glas u. Apparat 12. 143—46. 6/9. 1931. Ilmenau.) SALMANG.

E. Zimpelmann, *Technische ultrarot-absorbierende Gläser*. An Hand der Literatur u. von Durchlässigkeitskurven wird die Durchlässigkeit verschiedener Handelsgläser für Strahlen verschiedener Wellenlänge gezeigt. Gläser, von deren Eisengehalt 2,3% als FeO vorhanden war, hatten die größte Durchlässigkeit (46%) für kurzwelliges Ultrarot, solche, deren Eisengehalt zu 33,5% als FeO vorhanden war, hatten nur 6% Durchlässigkeit. — Angaben über physiol. Wirkung von Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge auf das menschliche Auge. (Glastechn. Ber. 9. 102—08. Febr. 1931. Mitterteich.) SALMANG.

F. H. Zschacke, *Die Homogenisierung des Gemenges*. II. *Über die Frage der Entmischung mit zunehmender Mischdauer beim Handmischen*. (I. vgl. C. 1928. II. 1808.) Zur Nachprüfung der Ansicht, daß gleichmäßiges, anhaltendes Mischen zu einer Entmischung führen kann, wurden Verss. an 100 kg Gemenge u. im techn. Betriebe durchgeführt. Eine Entmischung wurde nicht festgestellt. Die von BESBORODOW u. SCHUR (C. 1929. II. 2489) festgestellte Entmischung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die beim Mischen entstehenden Mischungswellen nicht zusammenliefen. (Sprechsaal 64. 645—48. 662—65. 27/8. 1931. Berlin, Glastechn. Labor. d. T. H.) SALMANG.

Burrows Moore, *Geschmolzene Kieselsäure in der Industrie*. Eingehende Beschreibung der Herst. u. der Eigg., besonders der Theorien über ihre Konst., ihre Festigkeiten, Entglasung, Durchsichtigkeit, opt. Homogenität, Beseitigung von Spannungen, Anwendung im App.-Bau u. Durchlässigkeit für Strahlen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 671—81. 7/8. 1931. Wallsend-on-Tyne, Thermal. Syndicate.) SALM.

H. Berridge, *Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Ton*. Vf. leitet eine Reihe von Formeln ab, welche es gestatten, die verschiedenen Verhältnisse von Gewicht u. Volumen des W. zum Mineralgeh. in Beziehung zu setzen. Er betrachtet den Ton als ein disperses System, bei welchem Ton die feste Phase, W. das Dispersionsmittel darstellt. Er gibt Anweisungen zur Erfassung der für den Ingenieurbau wichtigen Eigg. des Tons, besonders des Druckes u. W.-Geh. Die mechan. Eigg. lassen sich als die eines plast. festen Körpers auffassen, dessen Verformbarkeit je nach dem W.-Geh. von $\frac{1}{10}$ —7 kg/qcm beträgt. (Engineering 132. 126—29. 192—93. 31/7. 1931.) SALMANG.

F. Weinreb, *Steinzeug in chemischen Verfahren*. Die Eigg. des Steinzeugs in bezug auf die Verwendung in der chem. Industrie. (Chem. Markets 29. 169—75. Aug. 1931.) SALMANG.

Gerhard Budewig, *Ausarbeitung, Einführung und Kontrolle von Steingutgießmassen*. Betriebsanweisungen. (Keram. Rdsch. 39. 514—16. 3/9. 1931.) SALMANG.

Wm. H. Swanger und Frank R. Caldwell, *Feuerfeste Spezialmaterialien zur Verwendung bei hoher Temperatur*. Die Brauchbarkeit von ThO₂, MgO, ZrO₂, BeO zur Verwendung als Tiegelmaterial für Schmelzen reiner Metalle wird untersucht. Tiegel aus geschm. ThO₂ sind bis 2200°, Tiegel aus MgO bis 1800° brauchbar; Tiegel aus handelsüblichem ZrO₂ (das etwas SiO₂ enthält) können in Sauerstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck bis 2000° verwendet werden. Einige Verss. zeigen, daß BeO noch bessere Eigg. als MgO aufweist. ThO₂ u. ZrO₂ müssen bei Temp. über 1200° vor der Berührung mit C geschützt werden. — Die Herst. der Tiegel wird eingehend beschrieben. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 1131—43. Juni 1931. Washington.) LORENZ.

J. H. Chesters und W. J. Rees, *Feuerfeste Stoffe für den Induktionsofen*. (Vgl. C. 1931. II. 2197.) Für Horizontalöfen vom Ringofentyp hat sich geschm. Magnesit von sorgfältig gewählten Korngrößen mit Teerbindung u. MgSO₄-Zusatz bewährt. Dieses Futter hält 400 Schmelzen aus. Im rohrfreien Ofen halten Schamottetiegel mit Zirkonsandisolation nur 30 Schmelzen mit Ni-Legierungen aus. Ausfütterungen der Tiegel sind oft ohne Erfolg versucht worden. Tongebundene Mischungen von Arcofrax-Flint wurden empfohlen. Das Futter kann aufgestampft werden oder ein dünnes aufgestampftes Futter mit Magnesitstaub bedeckt werden. Auch trockenes Futter kann durch Aufschmelzen befestigt werden. Tongebundener Magnesit kann innen mit Magnesitpulver bedeckt werden, das dann eingebrannt wird. Zur Vermeidung von Rißbildg. ist die Gradierung des Kornes unentbehrlich. Obwohl die Art des Binde-

mittels dieser Körner nicht von großer Bedeutung ist, empfiehlt sich die Verwendung eines möglichst feuerfesten Bindemittels. Die Körnung muß in jedem Fall durch Leervers. ermittelt werden. (Iron Coal Trades Rev. 123. 78—79. 122—23. 156. Foundry Trade Journ. 45. 105—07. 113. 114. 17/7. 1931.) SALMANG.

T. A. Shann, *Mischzement aus Portlandzement und Arsenioxyd*. Die Kalkauslösung wird durch Zusatz von As_2O_3 heruntergedrückt. 20% As_2O_3 auf 100% Zement gibt die besten Ergebnisse. Bei den auf 190° erhitzten Mischungen ist die As-Auslösung geringer als bei nicht erhitzten Mischungen. Im allgemeinen steigt sie mit dem As-Geh. Der Staub dieser Mischzemente reizt zu Nasenbluten. (Zement 20. 816—17. 3/9. 1931.) SALMANG.

S. Dickson, *Die Bewertung von Portlandzement durch eine neue Methode der Bestimmung der Korngröße der Teilchen*. Vf. nennt die Beziehung von Zugfestigkeit zur Korngröße den „Mehlwert“ u. weist nach, daß große Gleichmäßigkeit im Mehlwert notwendig ist, um gleichmäßigen Zement zu erzeugen. Die Korngröße wird durch Schlammung bestimmt. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 295—96 7/8. 1931.) SALMANG.

Gerhard Schmidt, *Die chemische Untersuchung von feuchtem Ziegelmauerwerk*. Beim Bau eines Hauses waren vermutlich Ziegel aus alten Ställen verwendet worden. Sie enthielten nämlich einen erheblichen Anteil an Nitraten u. Chloriden, welche W. zogen u. die Mauer feucht hielten. (Chem.-Ztg. 55. 558—59. 22/7. 1931. Hermsdorf.) SALMANG.

J. Bentkowsky, *Beton aus Schlacken*. Bericht über Verss. zur Schlackenverwertung in Beton. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 238—43. 1930. Leningrad, Metallinst.) SALMANG.

S. M. Dixon, *Eisenbeton*. Hinweis auf die ungenügenden Kenntnisse über Eisenbeton. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 244—47. 1930.) SALMANG.

J. O. Roos af Hjelmsäter, *Widerstandsfähigkeit von Betonröhren gegen Korrosion durch Wasser*. Unters. der angreifenden Wrkg. von reinem W. u. von CO_2 . Als Gegenmittel wird die Herst. besonders dichter Rohre gefordert. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 144—48. 1930. Stockholm, Staatl. Prüfamt.) SALMANG.

A. B. Young, *Die Zusammensetzung eines Betons zur Erreichung einer bestimmten Festigkeit*. Beschreibung der in Amerika üblichen Methode. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 119—22. 1930.) SALMANG.

Friedrich Moll, *Korrosion von Beton als Ursache des Zusammenbruchs von Bauwerken*. Vf. erklärt den Zusammenbruch der Oderbrücke bei Gartz durch CO_2 -Aufnahme beim Abbinden des Betons. Dieses CO_2 stammte aus bas. FeCO_3 , das durch Hochwasser aus den Wiesen abgeschlämmt worden war, sich unter Abgabe von CO_2 im W. oxydierte u. so den abbindenden Beton störte. (Chem. Apparatur 17. Korrosion u. Metallschutz 5. 21—22. 10/6. 1930.) SALMANG.

R. Barta, *Tschechoslowakischer Beitrag zu den Versuchsmethoden für keramische Stoffe*. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 278—82. 1930. Prag, Techn. Hochschule.) SALMANG.

W. Steger, *Über eine beachtenswerte Fehlerquelle bei der Messung der relativen linearen Wärmeausdehnung keramischer Massen nach dem Rohrverfahren*. Ausdehnungsmessungen, bei denen der Prüfkörper in einem Quarzglasrohr liegt, leiden an dem Fehler, daß die Eigendehnung des Quarzglases meist nicht berücksichtigt wird. Vf. weist nach, daß bei Körpern mit kleiner Wärmedehnung Meßfehler vorkommen, die durch langsame Temp.-Steigerung, Temp.-Messungen innen u. außen u. Verwendung dünner Stäbe u. Rohre vermieden oder verringert werden können. (Sprechsaal 64. 351—54. 7/5. 1931. Berlin, Chem.-techn. Versuchsanst. b. d. Staatl. Porzellanmanufaktur.) SALMANG.

L. Belladen und C. F. Becchi, *Über die Methoden der Wertbestimmung schwer schmelzbarer Materialien*. I. *Chemische Analyse*. Auf Grund eingehender Verss. geben Vf. folgende Methode zur Unters. von *Al-Silicaten* für die Fabrikpraxis an: **Glühverlust**: 1 g der bei 110° getrockneten Probe 10 Min. lang vor dem Gebläse glühen. — **Zers.**: 1 g der feingepulverten Probe in einen Ni-Tiegel mit festem KOH oder NaOH mischen, schmelzen u. nach Nachlassen des Schäumens stärker glühen. Nach dem Erkalten Tiegel in Porzellanschale mit W. auf dem W.-Bade erhitzen, Fl. stark mit HCl ansäuern, auf dem W.-Bade zur Trockne verdampfen, 5—6 Stdn.

erhitzen, mit W. aufnehmen, filtrieren u. auswaschen. Filtrat abdampfen u. nochmals wie vor behandeln. Filter + Rückstand veraschen u. $\frac{1}{2}$ Stde. vor dem Gebläse glühen. SiO_2 mit W. anfeuchten, H_2SO_4 zugeben u. mit 6—7 ccm HF abrauchen. Rückstand mit 2 g KHSO_4 glühen, in verd. H_2SO_4 lösen u. mit dem Filtrat der SiO_2 -Best. mischen. — Best. von Al, Ti u. Fe. Lsg. auf 250 ccm auffüllen. 100 ccm nach Zusatz von 3 g NH_4NO_3 zum Sieden erhitzen u. NH_3 in geringem Überschuß zugeben. Abfiltrieren u. auswaschen mit 2%ig. NH_4NO_3 -Lsg., neutralisiert mit NH_3 gegen Methylrot. Nd. veraschen u. 20 Min. vor dem Gebläse glühen. Man erhält so die Summe der 3 Oxyde. In weiteren 100 ccm Lsg. bestimmt man Fe nach ZIMMER-MANN-REINHARDT. In den restierenden 50 ccm wird Ti colorimetr. bestimmt. Al ergibt sich aus der Differenz. Die Best. von Ca u. Mg erfolgt im Filtrate der Hydroxydfällung. (Annali Chim. appl. 21. 307—23. Juli 1931. Genua.) GRIMME.

Norton Co., V. St. A., Schleifmittel. Die Schleifmittel bestehen aus Mischungen von kristallisiertem Al_2O_3 u. einem Bindemittel, welches weniger als 1% Fe oder Verbb. des Fe, als Fe_2O_3 berechnet, enthält. Das Bindemittel soll beim Erhitzen auf hohe Temp. verglasen. Es besteht aus Ton, dem Flußmittel, wie Feldspat, MgO , CaO , PbO , Borax, ZnO usw. oder, zweckmäßig, mehrere dieser Stoffe zugesetzt sind. (F. P. 708 755 vom 31/12. 1930, ausg. 28/7. 1931. A. Prior. 8/3. 1930.) KÜHLING.

Miag Mühlenbau und Industrie Akt.-Ges., Deutschland, Brennen von Zement. Die Rohstoffmischung des Zements wird zunächst bis zum beginnenden Sintern erhitzt, leicht abgekühlt, dann bis zur vollendeten Klinkerbldg. erhitzt, von neuem abgekühlt u. das Erzeugnis gemahlen. Der Vorgang kann z. B. in einem geneigten Drehofen erfolgen, der mit 2 Brennern versehen ist, von denen der eine am Austrittsende, der andere etwa in der Mitte endet. Es können aber auch 2 Drehöfen bzw. ein Dreh- u. ein anderer Ofen benutzt werden. (F. P. 708 290 vom 23/12. 1930, ausg. 22/7. 1931. D. Prior. 31/12. 1929.) KÜHLING.

Aimé Grandjean und Marie-Louise Jallat, Frankreich, Baustoff. Man trinkt ein Gemisch von Hobelspänen u. Holzmehl, z. B. im Verhältnis 2:1, mit einer gesätt. Lsg. von Alaun, MgSO_4 oder auch MgO , vermischt die feuchte M. mit Gips, CaO oder Zement oder einem Gemisch dieser Substanzen, z. B. auf 1 Teil trocknes Späne- u. Holzmehlgemisch 2 Teile Bindemittel, formt das Gemisch u. trocknet die Formkörper. Die Körper sind sehr fest u. leicht. (F. P. 694 483 vom 30/7. 1929, ausg. 4/12. 1930.) SARRE.

C. Boroday, Ganshoren-Brüssel, Kunststeine. Man stellt getrennt zwei Arten plast. Massen her: 1. Gepulvertes Schleifmittel, Talk, Schwefel, Glycerin, Farbstoff, MgCl_2 , MgO . 2. Korund, S, Glycerin, Farbstoff, MgCl_2 , MgO . In die Form bringt man sodann eine Schicht der einen u. eine Schicht der anderen Paste, so daß der Kunststein eine doppelte Oberfläche erhält. (Belg. P. 354 120 vom 12/9. 1928, ausg. 14/3. 1929.) DREWS.

Ernesto Revelant, Guido Sormani und Giovanni Barone, Italien, Kunstmarmor. Kalksteinstückchen oder Marmorabfälle verschiedener Größe werden mit Zement, besonders Schmelzzement, einem Farbstoff, der zum Abbinden erforderlichen Menge W. u. zweckmäßig Magnesiumfluosilicat o. dgl. gemischt, die Mischung geformt, abbinden u. reifen gelassen u. die Erzeugnisse nachgearbeitet u. geglättet. (F. P. 708 533 vom 29/12. 1930, ausg. 24/7. 1931. D. Prior. 4/1. 1930.) KÜHLING.

René Louis Salmon, Frankreich, Künstlicher Puzzolan. Kieselsäurereiche Tone werden getrocknet, aber nicht geblüht, fein gemahlen, was in diesem Zustand sehr leicht erfolgt, u. dann geröstet. Die Erzeugnisse werden Mörteln oder Betonen während ihrer Bereitung zugefügt oder mit Kalk oder Zement gemischt. (F. P. 708 569 vom 30/12. 1930, ausg. 25/7. 1931.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

W. Stollenwerk, Zur Frage der Wasserlöslichkeit der Phosphorsäure in Calciumphosphat. Erwidungen zu den Ausführungen von KLEBERGER (vgl. C. 1931. I. 2921). Eine Zers. des Monocalciumphosphates findet nicht oder nur in geringem Maße statt, wenn das Präparat freie Phosphorsäure enthält. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 21. 321—23. 1931. Bonn, Vers.- u. Forschungsanst.) SCHULTZE.

A. Lion, Dünger aus den Rauchgasen der Industrie. Hinweis auf die Bedeutung XIII. 2. 153

der gereinigten Rauchgase für die Kohlensäuredüngung. (DINGLERS polytechn. Journ. 346. 135—36. Aug. 1931.) SCHULTZE.

Karsten Iversen, *Dänische Versuche mit Aufbewahrung von Stalldünger; eine Übersicht.* (Wiss. Arch. Landwirtschaft Abt. A.: Pflanzenbau. 6. 577—96. 20/6. 1931.) SCHULTZE.

F. B. Smith und **P. E. Brown**, *Einwirkung von Stallung und Ernterückständen auf den N-Wechsel und die Mikroorganismen des Bodens.* Bakterienzählungen u. Nitratbest. nach gewissen Zeitabständen in Böden, die mit Stallmist, Adcomist, Kunstmist aus Stroh u. Ammonsulfat, Haferstroh, Maisstroh u. Klee gedüngt wurden. Der starke Rückgang an Nitrat-N in den mit Stroh gedüngten Böden ist nicht auf Denitrifikation, sondern auf den hohen N-Bedarf der cellulosezersetzenden Bakterien zurückzuführen. (Iowa State College Journ. Science 5. 155—66. April 1931. Iowa State College, Laboratory of Soil Chemistry and Bacteriology.) SCHULTZE.

A. Floyd Heck, *Die Ausnutzung vom Stallungstickstoff in Feldkulturen.* (Vgl. C. 1931. II. 1744.) Feldverss. mit Sommergerste unter Verwendung von Stalldünger, teils frisch, teils durch Lagerung vergoren u. Kunstmist aus Stroh u. (NH₄)₂SO₄. (Soil Science 31. 467. Juni 1931. Wisconsin, Univ.) SCHULTZE.

Erich Mussla, *Einfluß von organischen Stoffen, insbesondere von Gründüngung auf den Stickstoff- und sonstigen Nährstoffhaushalt des Bodens.* Zusätze von Torf, Papier, Stroh u. Sägemehl. Der Ertrag ist direkt abhängig vom Nitratgeh., der beim Boden mit Torfzusatz am höchsten war; dann folgte der Boden ohne Zusatz. Stroh u. Sägemehl führten zu Ertragsdepressionen. Verluste an Gesamt-N traten nicht ein, so daß der schädigende Einfluß der Zusätze nur auf eine Festlegung des II. N zurückgeführt werden kann. Gründüngung führte zu einer deutlichen Zunahme an wurzellöselichem Kali im Boden, während der Geh. an citronensäurelöslicher Phosphorsäure nicht merklich beeinflußt wurde. Die mit der Gründüngung zugeführte C-Menge blieb während des Winters unverändert, sank von März bis Mai durchschnittlich auf die Hälfte u. nahm von da ab nur noch wenig ab. Leicht- u. schweroxydierbare Formen des Gründüngungskohlenstoffs. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 112. 115—59. 1931. Münster in Westfalen, Landw. Versuchsstation.) SCHULTZE.

K. Nehring, *Über den Einfluß der verschiedenen Stickstoffdüngemittel auf die Reaktionsverhältnisse der Böden und auf den Ertrag.* Der Einfluß, den Kalkstickstoff, Natronsalpeter, Harnstoff u. Ammonsulfat auf die Bodenrk. ausüben, ist abhängig von der Art des Bodens. Bei einem austauschsauren, noch relativ gut gepufferten Boden zeigten sich die Auswrkkg. der Dünger im ersten Jahre noch nicht, im zweiten Jahre erst in sehr geringem Maße. Dagegen zeigten sich in Übereinstimmung mit den Unterss. von RÖSSLER u. SCHMITT (vgl. C. 1931. I. 2526) auf leichtem Sandboden schon nach der ersten Vegetationsperiode deutliche Unterschiede. Ammonsulfat erhöhte die Austauschacidität bedeutend (von 2,37 auf 4,0 ccm), während bei Natronsalpeter u. Kalkstickstoff ungefähr die gleichen Rückgänge eintraten (von 2,85 bzw. 2,45 auf 1,75 bzw. 2,00 ccm). Die Wrkg. des Harnstoffs lag in der Mitte zwischen Ammonsulfat u. Kalkstickstoff bzw. Natronsalpeter. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 10. 361—70. Aug. 1931. Königsberg, Univ.) SCHULTZE.

T. R. Swanback und **M. F. Morgan**, *Jahresschwankung in der Bodenreaktion.* Lysimeterverss. mit Böden von Tabakfeldern unter Zusatz von NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, Harnstoff u. Baumwollsaatmehl. Graph. Zusammenstellung der jährlichen pH-Schwankungen. (Report Connecticut agricult. Exp. Stat. 53. 264—68. 1929. Connecticut Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

G. Sundelin und **O. Franck**, *Bodenreaktion und Kalkbedarf.* (Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. 70. 656—68. 1931. Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksomrædet 395. Nr. 76 der Ackerbauabt. Stockholm, Zentralanstalt f. landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTAEDT.

Herbert A. Lunt, *Der Faktor Kohlenstofforganische Substanz im Humus des Waldbodens.* Die Unterss. ergeben, daß der C-Geh. von Waldstreu u. Torf weniger als 58% beträgt u. der bisher übliche Faktor 1,724 durch 1,86 ersetzt werden muß. (Soil Science 32. 27—33. Juli 1931. Connecticut Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

H. Sicard, *Unsere Versuche bezüglich Rebendüngung und Meltau.* Starke Düngung, besonders mit (NH₄)₂SO₄ läßt die Reben leichter die durch Meltauabfall bedingten Schädigungen überwinden. (Progrès agricole viticole 95 (48.). 421. 3/5. 1931.) GRIMME.

J. Ibert, *Erwägungen über den Meltau. Die Apparate zur Schwefelung. Die Arbeiten.* Beschreibung prakt. App., tragbar u. fahrbar. Kulturarbeiten. Meltau-bekämpfungsmittel, ihre Anwendung u. Wrkg. (Progrès agricole viticole **95** (48.), 424—29. 3/5. 1931.) GRIMME.

C. J. Schollenberger, *Bestimmung der organischen Bodensubstanz.* Die vom Vf. angegebene Methode zur Best. der organ. Bodensubstanz durch Erhitzen mit einem Gemisch von Chromsäure u. Schwefelsäure u. Rücktitration mit Ferroammonsulfat liefert häufig ungenaue Werte infolge des vorzeitigen Erblässens der Diphenylaminblaufärbung. Angabe einer neuen Arbeitsweise, die das vorzeitige Erblässen des Indicators durch H_3PO_4 oder HF-Zusätze vermeidet. (Soil Science **31**. 483—88. Juni 1931. Ohio Agricultural Experiment Station.) SCHULTZE.

J. van der Plaes, Sainte Mariaburg lez-Anvers, *Düngemittel.* Unl. phosphathaltige Materialien werden nach Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen sowie von Si-haltigen Stoffen erhitzt. Man setzt außerdem Mn-haltige Stoffe hinzu. (Hierzu vgl. E. P. 293 837; C. 1928. II. 2052.) (Belg. P. 354 204 vom 13/9. 1928, ausg. 14/3. 1929. D. Prior. 22/9. 1927.) DREWS.

Nikodem Caro und Albert Rudolph Frank, Deutschland, *Luftbeständige Düngemittel.* $Ca(NO_3)_2$ oder andere Salze des Ca werden mit gasförmigem oder fl. NH_3 behandelt. Die Kalksalze nehmen bis zu 15% u. mehr NH_3 auf u. bilden nicht hygroskop. Erzeugnisse. Wenn letztere Kalkstickstoff zugefügt werden, so entstehen nicht stäubende Düngemittel. Die ammoniakhaltigen Salze des Ca können auch mit anderen Düngestoffen zu nicht hygroskop. Mischungen vereinigt werden. (F. P. 708 560 vom 29/12. 1930, ausg. 25/7. 1931. D. Prior. 10/7. 1930.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von wertvollen Düngesalzen*, 1. dad. gek., daß bei der Reinigung von NH_3 u. H_2S enthaltenden Gasen anfallende schweflige saure Ammonsalze bzw. Sulfitlaugen mit Säuren, die selbst Düngewrkg. besitzen, oder deren sauren Salzen umgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung mit HNO_3 erfolgt, wobei die Temp. u. Konz. so eingestellt werden, daß eine Zers. von HNO_3 nicht stattfindet. — 3. dad. gek., daß das $(NH_4)_2SO_4$ mit H_3PO_4 von solcher Konz. u. solcher Temp. umgesetzt wird, daß beim Köhlen der Salzlaugen sofort festes Salz ausfällt. — Man kann auch Mischungen von HNO_3 u. H_3PO_4 verwenden. (D. R. P. 532 293 Kl. 16 vom 19/12. 1926, ausg. 26/8. 1931.) KÜHLING.

Mario Avondo, I concimi chimici. Note pratiche per i contadini dell'alto Milanese. Milano: G. Castiglioni 1930. (46 S.) 16°.

Martin Tessenow, Der Dünger, seine Berechnung und Verwendung. Düngungs-Rezeptbuch. 2. verb. Aufl. Berlin: Verl. Anst. „Courier“ 1931. (66 S.) 8°. M. 1.—

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Charles C. Maier, *Gegenwärtige und zukünftige metallurgische Erkenntnisse.* Abhandlung allgemeiner Art über den Wert wissenschaftlicher Verss. u. Erkenntnisse für den Fortschritt der Metallurgie, erläutert an einem Beispiel aus der Gewinnung des Zn. (Metal Ind. [London] **39**. 173—74. 200. 21/8. 1931.) NIKLAS.

Heinz Siegel, *Reduktionsversuche an Minetteerzen und Sintergut.* An Minetten sowie an Sintergut aus Minettegichtstaub werden Red.-Verss. durchgeführt, wobei die Gaszus., Temp., Strömungsgeschwindigkeit u. Zeitdauer den Bedingungen des prakt. Hochofenganges entsprechend, fortlaufend geändert werden. Die Vers.-Ergebnisse werden nach dem SCHENCKschen Gleichgewichtsschaubild ausgewertet. Ferner wird über die Beobachtung der C-Abscheidung auf den Erzen berichtet, wobei sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Carbidbildg. u. C-Abscheidung ergibt. Die Zermürbung der Minetteerze durch abgeschiedenen C soll von der Oberfläche u. nicht, wie bisher angenommen wurde, vom Innern der Stücke aus erfolgen. Schließlich wird festgestellt, daß auf die Zone der Red. u. der C-Abscheidung von 700° an ein Bereich des C-Verbrauches u. eine Wiederoxydation folgt. Die für die Praxis wichtigen Folgen werden mitgeteilt. (Arch. Eisenhüttenwesens **4**. 557—64. Juni 1931. Berlin-Charlottenburg, Eisenhüttenmänn. Inst. T. H.) EDENS.

Werner Köster, *Über die Ausscheidungshärtung der Eisen-Phosphorlegierungen.* An einer Fe-P-C-Legierung mit 0,06% C neben 1,5% P, die von 1000° in W. abgeschreckt

u. stufenweise je $\frac{1}{2}$ Stde. bei steigenden Temp. bis 800° angelassen wird, wird der Einfluß der durch das Anlassen bedingten Ausscheidungshärtung auf die Brinellhärte, elektr. Leitfähigkeit, Koerzitivkraft u. Remanenz, ferner auf das Gefüge untersucht. Die Härtesteigerung beginnt bei 450° u. zeigt einen Höchstwert bei 550—600°; die elektr. Leitfähigkeit dagegen zeigt ein Maximum bei 725°; die magnet. Eig. nimmt ähnlich wie bei den Systemen Fe-C, Fe-N, Fe-Cu zu mit steigender Anlaßtemp., u. zwar liegt das Maximum bei etwa 700°. Auch mkr. läßt sich der Zerfall des übersätt. Mischkrystalls bei Temp. zwischen 650 u. 700° nachweisen; er tritt durch vorausgegangene Kaltverformung früher ein. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 609—11. Juni 1931. Dortmund, Mitt. Forschungs-Inst. Ver. Stahlwerke, A.-G.) EDENS.

Rudolf Vogel und Okko de Vries, *Das ternäre System Eisen-Phosphor-Schwefel*. An Hand des Idealschaubildes wird die Krystallisation der ternären Schmelzen des Systems Fe-Fe₃P-FeS besprochen: es scheiden sich primär α - u. γ -Mischkrystalle, ferner FeS, Fe₃P u. Fe₂P aus; das System ist gekennzeichnet durch das Vorhandensein einer Mischungslücke, die eine Vierphasenebene bei 974° bedingt, bei der die Umsetzung $F_2(0,8\%_0 P; 27,5\%_0 S) = F_1(10\%_0 P; 2,5\%_0 S) + FeS(36,36\%_0 S) + P$ -reicher α -Mischkrystall ($1\%_0 P$) stattfindet. Bei 979° findet außerdem eine weitere Vierphasenumsetzung statt: Schmelze $G(0,5\%_0 P; 27\%_0 S) + P$ -haltige γ -Mischkrystalle ($0,1\%_0 P$) = P-haltige α -Mischkrystalle ($0,35\%_0 P$) + FeS ($36,36\%_0 S$). Bei 953° entsteht endlich ein ternäres Eutektikum aus α -Mischkrystallen ($1,8\%_0 P$) u. den Krystallarten FeS u. Fe₃P. Durch die Umsetzung des kongruent schmelzenden Phosphids Fe₃P in das inkongruent schmelzende Fe₂P entsteht außerdem in der Phosphidecke eine Vierphasenebene bei 1010°: Schmelze $H(11,8\%_0 P; 1,8\%_0 S) + Fe_2P = Fe_3P + FeS$. An Hand zahlreicher Vers.-Schmelzen, sowie mittels Gefügebilder wird endlich das Realschaubild des Systems aufgestellt. — Das Auftreten der Mischungslücke hat noch eine besondere Bedeutung für die Erklärung der Tropfenform des Troilits im Meteor-eisen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 613—20. Juni 1931. Göttingen.) EDENS.

Luis Marti, *Die höchst widerstandsfähigen Chromnickelstähle*. Die Chromnickelstähle, die 18% Cr, 8% Ni u. zuweilen 1% W enthalten, u. deren C-Geh. höchstens 0,1% betragen darf, wurden in bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien aller Art geprüft. Die Widerstandsfähigkeit ist ungewöhnlich groß. (Quimica e Industria 8. 143—46. Juni 1931.) G. WEISS.

Charles W. Cuno, *Elektrolytisches Zink*. — *Neue Produktionsmethoden revolutionieren einen alten Industriezweig*. Beschreibung einer neuen elektrolyt. Zn-Gewinnungsanlage der EVANS-WALLOWER ZINC Co. in Monsanto Village, Ill. Die einzelnen Arbeitsgänge — Rösten der Konzentrate, Laugerei, Reinigung des Elektrolyten, Niederschlagen des Zn — werden besprochen. (Chem. Markets 28. 253—56. März 1931.) EDENS.

H. Lauterbach, *Beiträge zur Bleiraffination nach dem Harrisverfahren*. Laboratoriumsvers., um Vorgänge beim HARRIS-Prozeß zu klären, z. B. die Rk. von NaNO₃ auf Pb. Die Aufnahmefähigkeit n. Schmelzen ist für As = 17,9%, Sn = 25% u. Sb = 29,5%. Bei Vorhandensein von Sn u. Sb ist ein geringeres Lösungsvermögen der Schmelze festgestellt, welches mit der Kornbeschaffenheit der Salze in Beziehung steht. Es wurde außerdem noch die Einw. einer Änderung der Salzgemische u. äußerer Arbeitsbedingungen untersucht. (Metall u. Erz 28. 317—26. Juli 1931.) NIKLAS.

Arthur Burkhardt, *Einfluß von kleinen Zusätzen auf die Enthärtung des Kupfers*. Bei Cu mit Zusätzen von 0,1 u. 0,5% Ag, Si, Fe, Zn, Cd, Al, Ni, Cr, Mg, Sn, Mn u. P wird die Enthärtungstemp. bestimmt. Vers. ergeben eine Erhöhung bei 0,5% Fe, Cr, Ag, Mn, Sn u. Mg. Die günstigste Wrkg. von Fe u. Cr beruht auf zusätzlichen Vergütigungseffekten. (Metall-Wirtschaft 10. 657—59. 21/8. 1931. Frankfurt a. M., Metall-Lab. d. Metallges.) NIKLAS.

Fred Grove-Palmer, *Cadmium*. Beschreibung der Gewinnungsmethode des Cd aus Zn-Staub u. anderen Flugstäuben, auf trockenem u. nassem Wege, insbesondere Elektrolyse. Verwendung des Cd als Schutzüberzug gegen Rost. Beschreibung einer Elektroplattierungsanlage für diesen Zweck. (Metal Ind. [London] 39. 195—96. 28/8. 1931.) NIKLAS.

Gino Panebianco, *Das Berylliumproblem*. Überblick über die Probleme der Be-Metallurgie. (Metalli leggeri 1. Nr. 5/6. 9—11. Mai/Juni 1931.) R. K. MÜLLER.

G. L. Werley und E. A. Anderson, *Wie Kieselsäure und Silicium die Bearbeitbarkeit von Spritzguß beeinflussen*. Es wird gezeigt, daß schon kleine Mengen SiO₂ (>0,01%) einen sehr schädlichen Einfluß auf die mechan. Bearbeitbarkeit von Spritz-

guß aus Zn-Basis-Legierungen (4% Al, 3% Cu, 0,1% Mg, Rest Zn) haben, da die Kieselsäure in der Legierung nicht l. ist. Sie kann mechan. nur dann in die Legierung eingetragen werden, wenn sie in lockerer Form an den Wänden der Metaldurchlässe der Spritzgußmaschinen haftet. Auf die physikal. Eigg., wie Reiß- u. Stoßfestigkeit, sowie Brinellhärte, hat der SiO₂-Geh. keinen nachteiligen Einfluß. — Metall. Si andererseits ist für die Bearbeitbarkeit der Spritzgußlegierungen ganz unschädlich. Eine Oxydation des Si in der Legierung zu SiO₂ war nicht nachweisbar. (Iron Age 128. 183—86. 16/7. 1931.) COHN.

Ernest A. Smith, *Platin-Iridiumlegierungen*. Vf. behandelt die Festigkeitseigg. von Pt u. Ir u. der Legierungsreihe Pt-Ir, mit 0—30% Ir. Die Verflüchtigungsgefahr bei Legierungen mit über 10% Ir beginnt bereits bei 900°, infolge Bldg. eines flüchtigen Oxyds. Die Zerreibfestigkeit steigt mit steigendem Ir-Geh., untersucht an Drähten mit 1 mm Durchmesser. Gleiche Erscheinung auch bei Messung des elektr. Widerstandes. Zusammenstellung der Verwendungsgebiete der Pt-Ir-Legierungen. (Metallurgist 1931. 102—03. 120—21. Beilage zu Engineer. Aug.) NIKLAS.

B. Garre und A. Müller, *Studien über Bleilegierungen*. I. Vergütbare Blei-Cadmium-Antimonlegierungen. Bei Pb-Cd-Sb-Legierungen wurden nach dem Abschrecken u. 7-tägiger Lagerung Alterungserscheinungen festgestellt. Das Maximum der Härtung liegt bei 2,5% CdSb-Geh. Unter 0,4% CdSb ist keine Härtung zu bemerken. Zusatz fremder Metalle, wie Zn u. Sn hemmen die Härtung. Ursachen des „Sprödeverdens“ von Pb. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198. 297—309. 10/6. 1931.) NIKLAS.

Keizō Iwasé, Nobutosi Aoki und Atomi Osawa, *Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems Zinn-Antimon und die Kristallstruktur der festen Lösung β*. Die Angaben in der Literatur über das System Sn-Sb gehen zum Teil auseinander, besonders in Hinsicht auf die Existenz von 1 oder 2 festen Lsgg. im Gebiet von 30—70% Sb. Daher wurde das System erneut untersucht: therm. Differentialanalyse, röntgenograph. u. mkr. Unters., Messung des elektr. Widerstandes. — Nach der therm. u. elektr. Analyse wurde bei etwa 320° eine allotrope Umwandlung gefunden zwischen zwei festen Lsgg., β₁ u. β₂. Diese Umwandlung verursacht eine peritekt., nonvariante Rk. bei 325°. Der Vers., β₁ u. β₂ mkr. oder röntgenograph. zu unterscheiden, mißlang bisher, doch mußten die Proben bei gewöhnlicher Temp. untersucht werden; demnächst sollen Röntgenogramme bei höherer Temp. hergestellt werden. Bei gewöhnlicher Temp. wurden mit von 360° abgeschreckten u. mit angelassenen Proben stets die gleichen Diagramme der β₂-Lsg. erhalten: einfach kub. Gitter mit 1 Atom im Elementarwürfel. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 353—68. Sept. 1931.) SKALIKS.

R. R. Clarke, *Grundzüge der Gießpraxis von Kupferlegierungen*. Behandelt die verschiedenen Cu-Legierungen mit höheren Ni-Geh., z. B. Monelmetall mit 65% Ni, Rest Cu, u. Neusilber, eine Legierung von Cu-Zn-Ni für Ornamente, das durch Änderung der Cu-Ni-Gehh. verschiedene Färbungen erhalten kann. Für beide Legierungen werden prakt. Winke für das Schmelzen u. Gießen gegeben. (Metal Ind. [London] 39. 175—76. 21/8. 1931.) NIKLAS.

E. Voce, *Silicium-Kupfer- und Silicium-Kupfer-Manganlegierungen*. (Vgl. C. 1931. II. 623.) Si-Cu- u. Si-Cu-Mn-Legierungen werden in gegossenem u. gewalztem Zustande untersucht, wobei das ternäre System bessere Festigkeitseigg. aufweist. Gegen Korrosion u. Angriff chem. Agenzien zeigen beide Legierungsreihen annähernd gleichen Widerstand. (Journ. Inst. Metals 44. Nr. 2. 331—61. 1930.) NIKLAS.

R. Berger, *Herstellung eines Sondermessings*. Arbeitsvorschrift aus dem prakt. Betrieb für die Herst. eines Sondermessings mit 58% Cu, 35% Zn, 2% Al, 1% Fe, 2% Ni, 2% Mn, der folgende Festigkeitseigg. besitzt: Zerreibfestigkeit = 50—60 kg/qmm, Dehnung = 15—20%, Brinellhärte = 110—130. (Metall 1931. 85—86. 30/8. 1931.) NIKLAS.

J. E. Crown, *Bronzeguß für hohe Druckbeanspruchung*. Für Bronzegußstücke, die hoher Druckbeanspruchung ausgesetzt werden sollen, ist hochwertiges Material erforderlich. Von Wichtigkeit sind Zus. der Legierung, Ausmaße der Gußform u. Gießverf. Gut bewährt hat sich eine Legierung aus 87,25% Cu, 0,75% Ni, 9% Sn u. 3% Zn. Bei der Auswahl der Gußform ist auf leichtes Fließen des Metalles u. Vermeidung zu schroffer Querschnittsänderungen zu achten. (Metal Ind. [New York] 29. 335—37. Aug. 1931. Washington D. C., U. S. Naval Gun Factory.) HÜNIGER.

N. B. Pilling und T. E. Kihlgren, *Einige Wirkungen des Nickelgehaltes in Bronzegußlegierungen*. (Vgl. C. 1931. I. 3164.) An Bronze verschiedener Zus. mit einem Ni-Zusatz bis 3% werden die Festigkeitseigg. in Abhängigkeit vom Ni-Geh. u. von der

Gießtemp. untersucht. Der geringe Ni-Zusatz erhöht die Festigkeit, Zähigkeit u. Duktilität. Die Menge des günstigsten Ni-Geh. ist bei den einzelnen Bronzen verschieden je nach deren Zus. (Trans. Bull. Amer. Foundrymen's Assoc. 2. 93—110. Juli 1931. Bayonne, N. J., The International Nickel Co.) HÜNGER.

Walter Engel, *Die heutige theoretische Grundlage der Materialprüfung der Metalle*. Nach einer kurzen Besprechung des inneren Aufbaues der Metalle geht Vf. auf die Deformation des Einkrystals ein, wobei die Zwillingsbildung, die Translation, die Verfestigung, die Beanspruchung der Gitterflächen u. die Kristallorientierung eingehend erörtert werden. In einem weiteren Teil der Arbeit wird die Deformation des polykristallinen Metalls behandelt, wobei die Betrachtungen am Zweikristall als Übergang herangezogen werden. Die Bedeutung der Korngröße für den quasiisotropen Charakter des Metalles wird erörtert; ferner wird die Elastizität des metall. Materials, gek. durch Proportionalitätsgrenze, Elastizitätsgrenze, Dehngrenze u. Streckgrenze, u. außerdem die Plastizität des metall. Materials, gek. durch die plast. Streckung (verbunden mit Verfestigung) u. durch die plast. Zerrüttung (Einschnürung), näher besprochen. Im letzten Teil der Arbeit werden die prakt. Beanspruchungen des Materials, u. zwar mittels stat. u. dynam. Belastungen diskutiert, u. es werden die geeigneten u. prakt. verwendeten Prüfmethode eingehend besprochen. (Ingeniörendenskabelige Skr. Serie A. Nr. 25. 9—93. 1931.) EDENS.

E. V. Crane, *Zugverfestigung bei plastischen Metallen*. Durch Verss. an Tobinbronze wird gezeigt, daß durch abwechselndes Kaltbearbeiten u. Anlassen die Elastizitätsgrenze fortlaufend verschoben wird, gleichgültig ob die Kaltbearbeitung in Zug- oder Druckbeanspruchung besteht u. ob anfangs von ausgeglühtem oder nicht ausgeglühtem Material ausgegangen wird. Es wird eine Kurve für das Maß der Zugverfestigung in Abhängigkeit von der Deformation gegeben. (Iron Age 128. 250. 23/7. 1931. Brooklyn.) HÜNGER.

E. V. Crane, *Grad und Grenzen der Zugverfestigung bei plastischen Metallen*. Es wird der Einfluß der plast. Verformung durch Kaltbearbeitung auf die physikal. Eig. der Metalle gezeigt. (Iron Age 128. 498—99. 543—45. 20/8. 1931. Brooklyn.) HÜNGER.

Otto Föpl, *Die Abhängigkeit der Dämpfung von der Verformungsgeschwindigkeit*. An Hand von Dämpfungsmessungen bei Dauerverss. wird festgestellt, daß die Beziehung zwischen Dämpfung u. Formänderungsgeschwindigkeit von verschiedenen äußeren Bedingungen abhängig ist. Die Verss. sind durchgeführt worden: 1. bei wechselnden Beanspruchungen unterhalb der Fließgrenze, 2. bei wechselnden Beanspruchungen an Baustoffen, deren Schwingungsfestigkeit über der Fließgrenze liegt, u. 3. an Werkstücken, die ein überwiegend bildsames Fließen bei einmaligen Verformungen erleiden. Im 1. Fall ist der Arbeitsverbrauch unabhängig von der Vers.-Geschwindigkeit, im 2. Fall fällt der Arbeitsverbrauch, im 3. Fall steigt der Arbeitsverbrauch mit der Vers.-Geschwindigkeit. Wenn also Angaben über die Abhängigkeit zwischen Dämpfung u. Vers.-Geschwindigkeit zu machen sind, so muß hinzugefügt werden, auf welchen Fall sich die Aussage bezieht. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 607—08. Juni 1931. Braunschweig, Mitt. WÖHLER-Inst. T. H.) EDENS.

P. Beck und M. Polanyi, *Rückbildung des Rekristallisationsvermögens durch Rückformung*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1931. II. 762 referierten Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. 37. 521—24. Aug./Sept. 1931. Berlin-Dahlem.) HÜNGER.

Karl Schimz, *Mögliche und zweckmäßige Güteanforderungen und ihre Steigerung durch die Massenerzeugung*. Die durch die Massenerzeugung bedingten Anforderungen an die Werkstoffe für Bolzen, Schrauben u. Muttern bzgl. chem. Zus., mechan. Eig. u. zweckmäßige Herst.-Verf. werden zusammenfassend besprochen. (Stahl u. Eisen 51. 729—34. 11/6. 1931. Neuß, Ber. Nr. 175, Werkstoffausschuß V. d. E.) EDENS.

F. Regler, *Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und zum Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken*. Die Methode erlaubt eine Unters. fertiger Werkstücke (Brücken, Schienen, Achsen usw.) ohne Zerstörung derselben. Das Werkstück kann schrittweise abgetastet werden, bzw. Mikroskopschliffe können an der im Mikroskop untersuchten Stelle geprüft werden. — Röntgenröhre, Blende, Film, Werkstück sind hintereinander angeordnet. Der Röntgenstrahl passiert die Blende, dann den durchlochten Film (plan), fällt auf das Werkstück u. wird von diesem in Strahlenkegeln großen Öffnungswinkels reflektiert. Um zu starke Schleierschwärzung zu vermeiden, ist Verwendung langwelliger Strahlung (Fe) angebracht. — Die Eindringtiefe der Fe K_α-Strahlung in Abhängigkeit von der Atomnummer des Werkstoffes wird untersucht. Ferner werden ausführlich untersucht: Vorbehandlung des zu

prüfenden Materials (Entfernung von Oberflächenverunreinigungen ohne Veränderung des Krystallgefüges); Aussehen der Reflexionsdiagramme bei Verwendung eines kontinuierlichen Röntgenspektrums; Nachweis von Gitterstörungen. — Reproduktionen von Röntgendiagrammen sind beigegeben. (Ztschr. Physik 71. 371—88. 29/8. 1931. Wien, Versuchsanst. f. röntgentechn. Materialunters.) SKALIKS.

Charles W. Briggs und **Roy A. Gezelius**, *Auffinden von Fehlern auf radiographischem Wege unter Benutzung von γ -Strahlen*. γ -Strahlen sind zufolge ihrer kleineren Wellenlänge u. größeren Durchdringung besser zur Durchstrahlung großer Gußstücke als Röntgenstrahlen geeignet. Mit γ -Strahlen lassen sich Stücke von 10 Zoll Stärke, mit Röntgenstrahlen bis zu $2\frac{1}{2}$ Zoll Stärke durchstrahlen. Der Hauptvorteil der radiograph. Unters. gegenüber den mechan. Verf. liegt in der Möglichkeit, innere Fehler (Risse, Blasen, Verunreinigungen) ohne Zerstörung des Gußstückes feststellen zu können. (Trans. Bull. Amer. Foundrymen's Assoc. 2. 65—92. Juli 1931.) HÜNIGER.

A. H. Vaughan, *Wärmebehandlung von Nichteisenmetallegerungen*. Allgemeiner Abriss über die für Wärmebehandlung u. Vergütung von Nichteisenmetall-Legierungen in Frage kommenden Elektroöfen. (Fuels and Furnaces 9. 939—41. Aug. 1931.) NIKLAS.

R. J. Cowan, *Der chemische Einfluß der Gasatmosphäre auf das Blankglühen von Metallen*. Bei manchen Metallen, z. B. Fe, Cu, genügt eine indifferente Atmosphäre (N), um beim Glühen blanke Oberflächen zu erzielen. Bei Messing genügt N nicht. Es wurde gefunden, daß Messing beim Glühen CO_2 abgibt u. durch das austretende CO_2 oxydiert wird. Die Oxydation tritt nicht auf in Ggw. von aktiviertem H. Es wird die Anwendung von C-H-Gasen empfohlen, die an glühenden Metallen unter H-Abspaltung zerfallen. Gute Resultate wurden erhalten mit Leuchtgas, das mit CH_3OH -Dampf beladen war. Das Gas muß trocken sein. Der CO_2 -Geh. stört nicht. (Metal Ind. [New York] 29. 333—35. Aug. 1931. Toledo, Ohio.) HÜNIGER.

Herbert Pauschardt, *Das Metallspritzverfahren als Schutz gegen Korrosion*. Vf. behandelt die prakt. Anwendung des Metallspritzverf., die Metallverluste beim Spritzen u. geht auf Verss. ein, dieses Verf. zum Schutz gegen Korrosion in freier Atmosphäre u. gegen Seewasser zu verwenden. Es werden die verschiedensten Metallüberzüge nachgeprüft u. über die Ergebnisse berichtet. (Korrosion u. Metallschutz 7. 139—45. Juni 1931. Kiel, Städt. Lab.) NIKLAS.

E. Liebreich, *Korrosionsschutz von Metallen — Oxydische Überzüge*. Überblick über die verschiedenen eingeführten Verf., um auf Metallen, sei es auf chem. oder elektrochem. Wege, korrosionsbeständige oxyd. Schutzschichten zu erzeugen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 1110—11. 29/8. 1931.) NIKLAS.

G. L. Cox, *Einfluß der Temperatur auf die Korrosion von Zink*. Die Korrosion von Zn in ständig mit Luft gesätt. dest. W. wird stark durch die Temp. beeinflusst. Der wichtigste Faktor dabei ist die physikal. Beschaffenheit des erzeugten Korrosionsfilms. Wenn man die Temp. des W. von Zimmertemp. ab erhöht, so steigt die Korrosion nur langsam mit der Temp. bis 50° . Bei 53° tritt aber ein plötzlicher Umschwung ein u. die Korrosion steigt dann schnell bis zu einem Maximum bei 65° , um von da ab wieder schnell zu fallen. Bei 65° ist der Korrosionsfilm kornförmig u. nicht mehr so haftend wie bei niedrigeren Temp., während bei Temp. über 65° die Werkstoffhaut wieder dichter u. zäher wird. (Ind. engin. Chem. 23. 902—04. Aug. 1931.) KALPERS.

L. Whitby, *Die selektive Löslichkeit von Korrosionsprodukten des Magnesiums*. An reinem Mg u. zahlreichen Mg-Legierungen werden Verss. durchgeführt, die ergeben, daß eine sd. 20% ig. wss. Lsg. von reinem CrO_3 sich sehr eignet zur schnellen Entfernung der Korrosionsprodd. des Mg. Eine äußerst geringe Löslichkeit des Metalls in diesem Mittel kann vernachlässigt werden. Sind in den Korrosionsprodd. Chloride vorhanden, so empfiehlt sich ein Zusatz geringer Mengen Ag_2CrO_4 zu der Lsg.; geringe Mengen Sulfate dagegen stören nicht. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 83—85. 6/3. 1931.) EDENS.

J. Dornauf, *Untersuchung über das Problem der Korrosion der Aluminiumlegierungen*. Unters. von Korrosionseigg.; die Korrosionsbeständigkeit von Al im Vergleich mit seinen Legierungen, besonders Silumin. (Metalli leggeri 1. Nr. 5/6. 41—44. Mai/Juni 1931.) R. K. MÜLLER.

Miguel Bongera Suarez, Spanien, *Aufbereitung von Erzen*. Man läßt das Erz in einer ruhenden Fl. in einem Behälter zu Boden sinken. Die Teilchen fallen je nach ihrer Größe u. ihrem spez. Gew. verschieden schnell. Die früher ankommenden Teilchen

werden von den später ankommenden durch irgendeine mechan. Vorr., z. B. durch ein Transportband, das aus Einzelbehältern besteht, getrennt. (F. P. 708 269 vom 23/12. 1930, ausg. 22/7. 1931. Span. Prior. 22/2. 1930.)

GEISZLER.

Intermetal Corp., V. St. A., *Chlorieren von metallhaltigen Stoffen*. Fein verteilte Erze oder andere mehrere Metalle enthaltende Stoffe werden mit Mischungen von Chlor u. Chlorschwefel behandelt, welche z. B. beim Durchleiten von Cl₂ durch auf etwa 50° erhitzten Chlorschwefel erhalten worden sind. Bei Einhaltung bestimmter Temp. gelingt es, nur je ein Metall als Chlorid zu verflüchtigen bzw. in eine l. Doppelverb. zu verwandeln, welche von dem unl. Teil durch Auslaugen getrennt wird. (F. P. 702 149 vom 23/8. 1930, ausg. 30/3. 1931.)

KÜHLING.

Krupp Grusonwerk A.-G., Magdeburg-Buckau, *Herstellung verflüchtigbarer Metalle aus eisenhaltigen Produkten im Drehofen*. Vor dem Einfüllen in den Ofen gibt man einen solchen Überschuß an Brennstoff zu dem Ausgangsmaterial, daß ein Festhaften der Charge im Ofen prakt. ausgeschlossen ist. (Belg. P. 354 036 vom 7/9. 1928, ausg. 14/3. 1929. D. Prior. 22/10. 1927.)

DREWS.

S. E. Dawson, Cheadle Hulme, England, *Eisenlegierungen*. Zu geschm. Fe mit geringem C-Geh. gibt man Mn, Ni, Cr oder ein Gemisch dieser Metalle. Vom Mn gibt man 15% der Gesamtmenge des Bades hinzu, vom Ni die Hälfte u. vom Cr zwei Drittel. Die Legierung ist nicht magnet. (Belg. P. 354 478 vom 25/9. 1928, ausg. 14/3. 1929.)

DREWS.

Arved Eduard Gaston Theophil von Vegesack, Schweden, *Stahllegierungen*. In den Legierungen gemäß dem Hauptpatent wird, wenn die Menge des Mn 1,3% nicht übersteigt, der Geh. an C auf 1,3% gesteigert. Die Schneidfähigkeit der Erzeugnisse ist größer als die der Legierungen gemäß dem Hauptpatent, die mechan. Bearbeitbarkeit allerdings etwas geringer. (F. P. 38 706 vom 26/5. 1930, ausg. 4/7. 1931. Zus. zu F. P. 619937; C. 1927. II. 3082.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 0,1—0,2% C, bis 0,6% Cu, bis 1,5% Mn, bis 0,7% Si, 0,25—0,5% Cr u. gegebenenfalls bis je 1% Ni, W, Mo, Ti oder V. Sie eignen sich besonders für Bauzwecke u. besitzen große Tragfestigkeit. (F. P. 708 758 vom 31/12. 1930, ausg. 28/7. 1931. D. Prior. 23/1. 1930.)

KÜHLING.

Friedrich Krupp A.-G., Essen, *Manganstahl*. Der Stahl enthält Al u. weist ein austenit. Gefüge auf. (Belg. P. 354 068 vom 8/9. 1928, ausg. 14/3. 1929. D. Prior. 21/9. 1927.)

DREWS.

Rolls-Royce Ltd., England, *Überzüge auf Stählen*. Die zu überziehenden Stähle werden zunächst auf elektrolyt. Wege, durch Tauchen o. dgl. mit einer Zinkschicht bedeckt u. auf diese eine geschmolzene Legierung gegossen, welche aus 70—99% Zn u. 30—1% Al besteht. (F. P. 707 035 vom 4/12. 1930, ausg. 2/7. 1931. E. Prior. 25/1. 1930.)

KÜHLING.

General Motors (France) Soc. an. (Erfinder **John F. K. McCullough** und **Benjamin Gilchrist**), Frankreich, *Elektrolytisches Verfahren*. Zwecks Herst. von aus Au, Ag, Cu, Zn, Messing oder Bronze bestehenden Metallüberzügen werden Elektrolyt-lsgg. verwendet, welche das Cyanid des Überzugmetalls, die dem Doppelcyanid entsprechende Menge Alkalicyanid u. ein Alkalitartrat oder -citrat, vorzugsweise Seignettesalz enthalten. Elektrolysiert wird mit ungefähr 6 V Spannung. Es werden schön gefärbte glänzende Beläge erhalten, der Elektrolyt besitzt gute Leitfähigkeit, Cyanidverluste werden auch bei höheren Arbeitstemp. vermieden. (F. P. 708 469 vom 6/10. 1930, ausg. 24/7. 1931. A. Prior. 7/10. 1929.)

KÜHLING.

Kobold Chemicals Ltd., England, *Elektrolytisches Verchromen*. Als Elektrolyte dienen wss. Lsgg. von Dichromaten, denen zweckmäßig etwas H₂SO₄ zugesetzt wird. Die Sprödigkeit der Chrombeläge wird durch Mitverwendung von Salzen des Co beseitigt. Hohe Dichtigkeit wird dadurch erzielt, daß unter einer starken Lichtquelle gearbeitet wird, welche viel ultraviolette Strahlen aussendet. (F. P. 707 080 vom 5/3. 1930, ausg. 2/7. 1931.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Verhinderung der Bildung von weißem Rost*. Zink oder verzinkte Gegenstände werden mit Lsgg. behandelt, welche unl. Zinkverb. bilden. Vorzugsweise taucht man die zu schützenden Gegenstände in angesäuerte Lsgg. von K₂Cr₂O₇. (F. P. 708 346 vom 24/12. 1930, ausg. 22/7. 1931. D. Prior. 31/12. 1929.)

KÜHLING.

Henry Fraser Johnstone, Corrosion of power plant equipment by flue gas. Urbana: Univ. of Ill. 1931. (112 S.) 8°. pap., 65 c.

Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Schweißens und Schneidens mittels Sauerstoff und Acetylen. <Kombin. autogen-elekt. Schweißverfahren...> Folge 6. Halle: Marhold 1931. 4°.

6. Hrsrg. im Auftr. d. Deutschen Acetylenvereins von Walther Rimarski. (98 S.) M. 4.—

IX. Organische Präparate.

E. A. Dorognewskaja, *Über die Gewinnung von Äthylenchlorid*. Die Addition von Cl₂ an C₂H₄ findet in Abwesenheit von Katalysatoren entweder überhaupt nicht statt oder sie verläuft (unter der katalyt. Wrkg. der Glaswände des Rk.-Gefäßes) sehr langsam. Leitet man beide Gase in ein Gefäß mit stark entwickelter Glasoberfläche (mit Glasscherben gefüllte Kolonne), so bilden sich ohne Kühlung aus äquivalenten Mengen C₂H₄ u. Cl₂ bis zu 43% C₂H₃Cl₃, bei Kühlung nur bis 25%; die gleiche Menge Trichloräthan bildet sich bei Anwendung eines 3—4-fachen C₂H₄-Überschusses ohne Kühlung. Nur bei Kühlung des Rk.-Gefäßes u. 3—4-fachem C₂H₄-Überschuß konnte reines, bei 80—90° sd. C₂H₄Cl₂ gewonnen werden. Beschleunigend wirkt auf die Rk. auch die Ggw. von C₂H₄Cl₂ u. es gelingt, das Prod. mit einer Ausbeute von 93,5% zu erhalten. Die Rk. wird beeinflusst vom Abkühlungsgrad, der Rührgeschwindigkeit, der Konz. u. Einleitungsgeschwindigkeit der Gase. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 857—60. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

M. J. Kraft und B. A. Alexejew, *Über die Gewinnung von Tetrachloräthan und Trichloräthylen*. (Vgl. MILOSLAWSKI, POSTOWSKI, C. 1931. I. 1164.) Das kontinuierliche Verf. der Darst. von C₂H₂Cl₄ aus C₂H₂ u. Cl₂ in Ggw. von Sb-Chloriden als Katalysator nach dem D. R. P. 154657 (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) hat bei kleinen Sb-Konz. den Nachteil, daß das Cl₂ allmählich die ganze Fl. sättigt u. beim Kontakt mit der C₂H₂-Atm. in die Gasphase übergeht, so daß ein explosives Gasgemisch entsteht; bei höherem Sb-Geh. gestaltet sich die Reinigung des C₂H₂Cl₄ vom SbCl₅ sehr schwierig. Vf. schlägt folgende Arbeitsweise (Abb. im Original) vor: C₂H₂ + Cl₂ werden durch eine C₂H₂Cl₄-Schicht, die Sb enthält, geleitet; der nicht in Rk. getretene Anteil der Gasgemische gelangt in den oberen Teil des App. der mit „festem Verd.-Mittel“, u. zwar Pyritabgränden von 7—15 mm Durchmesser gefüllt ist. Um ein Entweichen des C₂H₂-Cl₂-Gemisches aus dem App. zu verhindern, strömt ihm die gleiche Lsg. von Sb in C₂H₂Cl₄ entgegen. Das unten abfließende C₂H₂Cl₄ wird abgekühlt u. in den oberen Teil des App. geleitet. Das C₂H₂ kann bis 37% Luft enthalten; bei höherem Luftgeh. erfolgen auch in diesem App. Explosionen. Die Rk.-Geschwindigkeit ist bei Anwendung von 0,01% SbCl₅ ebenso groß, wie in Ggw. von 2—3%. Die Rk. wird bei 25—35° durchgeführt; höhere Chlorierungsprodd. wurden nicht festgestellt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 861—63. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

J. Altpeter, *Die Darstellung des Triäthanolamins und seine Verwendung*. Zusammenfassende Wiedergabe der Patentliteratur über Darst. u. Verwendung des Triäthanolamins. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 251—52. 10/7. 1931.) SCHÖNFELD.

W. N. Kurikow, *Natriumferrocyanid*. Schilderung der Technologie der Herst. von Na₄Fe(CN)₆ aus N-haltigen Lederabfällen etc. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 835—37. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung aliphatischer Halogenalkyle durch Halogenierung von Alkoholen*, 1. dad. gek., daß als Halogenierungsmittel FeCl₃ u. die zur Hydrolysierung desselben erforderlichen Wassermengen verwendet werden, wobei FeCl₃ zweckmäßig in großem Überschuß angewendet u. der W.-Geh. so bemessen wird, daß unerwünschte Nebenrkk., insbesondere Ä.-Bldgg., möglichst vermieden werden. — 2. dad. gek., daß die Rückstände des Halogenierungsprozesses durch Rückverwandlung des Fe(OH)₃ in FeCl₃, z. B. durch Behandeln mit Halogenwasserstoffen, regeneriert werden u. dann von neuem mit Alkoholen in Rk. gebracht werden. — 3. dad. gek., daß die Abscheidung von Fe(OH)₃ dadurch vermieden wird, daß dasselbe im Augenblick seiner Entstehung sofort wieder in FeCl₃ zurückverwandelt wird, z. B. dadurch, daß für Anwesenheit von Halogenwasserstoff Sorge getragen wird. — 4. dad. gek., daß vor völliger Erschöpfung des Halogenwasserstoffgeh. der Lsg. diese mit Halogenwasserstoff angereichert wird. — 5. dad. gek., daß der zu chlorierende Alkohol in die h. Mischung von FeCl₃,

W. u. gegebenenfalls Halogenwasserstoff nach u. nach, z. B. durch Einblasen, eingeführt wird. — Z. B. wird eine Mischung von 16 Gewichtsteilen A., 11 Gewichtsteilen W. u. 73 Gewichtsteilen FeCl₃ am mit W. von ca. 20° gekühlten Rückflüßkühler auf ca. 80° erhitzt, wobei glatte Umsetzung zu *Äthylchlorid* erfolgt, das durch den Kühler entweicht. (D. R. P. 529 627 Kl. 12o vom 1/5. 1925, ausg. 16/7. 1931. — A. Prior. 31/12. 1924.)

R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **James Wilson Armit**, Epsom, und **George Edwin Wainwright**, Norton-on-Tees, England, *Reinigung von Alkohol*. Aus CO u. H₂ auf katalyt. Wege erzeugte *Alkohole*, insbesondere *Methanol*, die Fettsäuren, Ester, ungesätt. KW-stoffe, Aldehyde, Acetale, Ketone, Äther, Mercaptane u. Alkylsulfide als Verunreinigungen enthalten, werden zunächst über Alkalihydroxyd dest., wodurch die Carbonsäuren gebunden u. Aldehyde verharzt werden, alsdann mit primären Aminen, deren Kpp. über dem des Alkohols liegen, vorzugsweise mit Arylaminen, wie Anilin oder Homologen oder Derivv. des Anilins, u. H₂SO₄ oder H₃PO₄ gemischt, wobei durch Kondensation mit dem Anilin die Aldehyde u. Ketone entfernt, durch die Säure die Acetale gespalten u. die ungesätt. Verbb. umgewandelt werden, u. schließlich fraktioniert. Z. B. wird rohes Methanol mit dem halben Vol. einer gesätt. Salzlg. u. ebensoviel 16—20%ig. Natronlauge versetzt. Die entstandene Ölschicht aus höheren Alkoholen, KW-stoffen usw. wird abgetrennt u. die Methanol-schicht dest., wobei die Dämpfe in der Kolonne mehrmals mit einer ebenfalls 16 bis 20%ig. NaOH durch Berieseln gewaschen werden. Die Hauptfraktion wird mit 5 Teilen Anilin u. 5 Teilen sirupöser Phosphorsäure auf 1000 Vol.-Teile versetzt u. fraktioniert. Das so erhaltene Methanol besitzt einen angenehmen Geruch, gibt mit dem gleichen Vol. konz. H₂SO₄ eine farblose Lsg. u. entfärbt nur sehr langsam eine 1/30-n. KMnO₄-Lsg. Das Verf. kann auch kontinuierlich in der Weise durchgeführt werden, daß die Dämpfe der ersten Dest. unmittelbar der 2. Behandlung zugeführt werden. (E. P. 350 502 vom 13/12. 1929, ausg. 9/7. 1931.)

R. HERBST.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von **Merrill A. Joutz**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Cetylalkohol*. *Walrat* wird mit alkoh. Kalilauge verseift u. der gebildete *Cetylalkohol* nach entsprechender Verdünnung aus einer Rk.-Mischung, die auf 3 Teile W. mindestens 2 Voll. Alkohol enthält, durch ein geeignetes Lösungsm., das in der Mischung unl. ist, extrahiert. Es wird so den Schwierigkeiten, die durch Gel- bzw. Emulsionsbildg. auftreten, begegnet. Z. B. werden 100 g Walrat mit 100 ccm A. von 95% bis zum Schmelzen des Waxes erhitzt, worauf allmählich eine Lsg. von 12 g KOH in 10—12 ccm W. hinzugefügt u. in der Wärme 1/4-Stde. gerührt wird. Nach dem Verdünnen mit 75 ccm A. u. 200 ccm W. wird der Cetylalkohol mit 400 ccm PAe. extrahiert, wobei bei Auftreten von Emulsionen oder Gelbildg. geringe Mengen von A. hinzugefügt werden. Nach dem Absitzen wird die wss. Schicht abgezogen u. dieselbe noch viermal mit je 200 ccm PAe. extrahiert. (A. P. 1 814 654 vom 1/8. 1927, ausg. 14/7. 1931.)

R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **George Frederick Horsley**, Norton-on-Tees, *Acetaldehyd aus Acetylen*. Acetylen u. W.-Dampf, von denen der eine oder der andere Stoff in mindestens dem zweifachen Überschuß angewendet wird, werden bei 200—400° über einen Katalysator geleitet, der aus einer salzartigen Borverb. besteht, in der B die Base ausmacht. Ein solcher Katalysator wird durch Erhitzen einer Mischung von Bortrioxyd u. Phosphorsäure bis zur Trockne erhalten. Z. B. werden 62 g Borsäure durch Erhitzen bis 250° während etwa einer Stde. entwässert; das hinterbleibende Bortrioxyd wird mit 100 g Phosphorsäure zur Trockne erhitzt. Über den so hergestellten Katalysator wird bei 360° eine Mischung aus 1 Vol. Acetylen u. 9 Voll. W.-Dampf mit einer Raumgeschwindigkeit von 120 pro Stde., bezogen auf das Acetylen, geführt. Bei einmaligem Überleiten werden ca. 30% Acetylen in *Acetaldehyd* umgewandelt. (E. P. 351 016 vom 19/3. 1930, ausg. 16/7. 1931.)

R. HERBST.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden (Erfinder: **Hans Mirau**, Berlin), *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfonsäuredihalogenamiden*, dad. gek., daß man die entsprechenden Sulfonsäureamide oder deren Monochlorylverb. bei Gw. von Hypochlorit mit CO₂ unter Druck behandelt. — 50 Teile *p*-Toluolsulfonsäurechloramidnatrium werden in 500 Teilen W. gel. u. nach Zugabe von 100 Vol.-Teilen einer 14,7%ig. Bleichlauge im Rührautoklaven mit CO₂ behandelt. Man erhält etwa 42 Teile reines *p*-Toluolsulfonsäuredichloramid von den bekannten Eigg. (D. R. P. 530 894 Kl. 12o vom 28/6. 1930, ausg. 5/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Hans Mirau**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung von aktives Halogen liefernden Gemischen*, dad. gek., daß man aromat. Sulfonsäuredihalogenamide mit 2 oder mehr Molekülen eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds, gegebenenfalls unter Zusatz indifferenten Salze, unter Weglassung aromat. Sulfonsäureamide in trockener Form mischt bzw. tablettiert. — 24 Teile *Dichloramin* (Toluolsulfonsäuredichloramid), 10 Teile Ätznatron, 110 Teile Na₂SO₄ werden gemischt u. ergeben 144 Teile einer Mischung mit 10% akt. Cl₂. (D. R. P. 531 481 Kl. 12o vom 24/6. 1930, ausg. 12/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Kropp** und **Stanislaus Deichsel**, Wuppertal-Elberfeld), *Darstellung von Verbindungen der höheren Homologen der Polyoxybenzole*, dad. gek., daß man diese oder ihre Abkömmlinge durch Umsetzen mit Betain oder Sarkosinanhidrid in salzartige Verb. überführt. — Hierzu vgl. E. P. 330 519; C. 1930. II. 1772. Nachzutragen ist folgendes: Die *Doppelverb.* aus *Betain* u. *Heptylresorcin*, F. 137^o, wird durch Eindampfen der h. alkoh. Lsg. der Komponenten erhalten. — Analog entsteht die bei 190—192^o schm. *Doppelverb.* aus *4-Phenyläthylresorcin* u. *Betain*. (D. R. P. 531 009 Kl. 12 q vom 29/1. 1929, ausg. 3/8. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Phthalsäureanhydrid*. Die katalyt. Oxydation von Naphthalin wird in Rk.-Räumen durchgeführt, deren Wandungen aus einem Metall, das kein stabiles Phthalat bildet oder das unter den Rk.-Bedingungen nicht oxidiert wird, bestehen. Als Wandungsmaterial kommen beispielsweise in Frage Ni, Cr, Ag, Al, Ni-Cr-Fe-Legierung, Cr-Fe-Legierung, Si-Fe-Legierung, Cr-W-Co-Legierung. Die Bldg. von Nebenprodd. wird so hintangehalten. Z. B. wird eine Mischung von Naphthalindampf u. Luft im Verhältnis 1:20 durch ein mit V₂O₅ beschicktes Ni-Rohr bei 450^o geleitet. Das gebildete *Phthalsäureanhydrid* ist frei von Nebenprodd. wie beispielsweise Maleinsäure. (E. P. 351 185 vom 12/5. 1930, ausg. 16/7. 1931. A. Prior. 11/5. 1929.) R. HERBST.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: **Karl Schöllkopf**, Düsseldorf-Oberkassel), *Verfahren zur Herstellung von inaktivem Menthol*, dem Racemat des natürlichen Menthols, dad. gek., daß inakt. fl. isomere Mentholgemische, die nach anderen Verff. als demjenigen des Patents 489 819; C. 1930. I. 2165 gewonnen sind, der Behandlung mit Katalysatoren u. H₂ unterworfen oder mit Alkalimentholaten auf Tempp. oberhalb 100^o erhitzt werden. (Vgl. A. P. 1 704 630; C. 1929. II. 2372. D. R. P. 532 007 Kl. 12o vom 10/6. 1923, ausg. 21/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 489 819; C. 1930. I. 2165.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Rudolf Stroh**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Derivaten des Anthracens*, dad. gek., daß man auf Aminoanthrachinone oder deren Derivv. alkylierte aromat. Amine in Ggw. von Al-Halogeniden einwirken läßt. — Hierbei erfolgt unter Austritt eines im Kern des aromat. Amins, wie Monomethylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Dimethyl-o-toluidin, befindlichen H-Atoms eine Verknüpfung dieses Kerns mit dem Anthrachinonkern. Die stark bas. Eigg. aufweisenden Verb. stellen wertvolle Zwischenprodd. für die Farbstoffgewinnung dar. Sie sind ll. in verd. Mineralsäuren u. bilden mit ihnen gut krystallisierende Salze. Alkalien fällen aus diesen Lsgg. die meist ebenfalls gut krystallisierenden Basen unverändert wieder aus. Z. B. wird AlCl₃ unter guter Kühlung in *Dimethylanilin* eingetragen. Dann setzt man *2-Aminoanthrachinon* (I) bzw. *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* zu u. rührt 2 Stdn. bei 60—70^o. Nach Zugabe von W. u. NaOH bis zur deutlich alkal. Rk., wird das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdest. Der körnige Destillationsrückstand wird zur Reinigung in verd. H₂SO₄ gel. u. mit NaOH wieder gefällt oder mit Aceton behandelt. Das *Kondensationsprod.*, aus Amylacetat oder Trichlorbenzol orangefarbene Krystalle, F. 304^o, ll. in verd. H₂SO₄, bildet ein gut krystallisierendes *Sulfat*, läßt sich diazotieren u. mit geeigneten Komponenten kuppeln. — Die *Verb.* aus I u. *Diäthylanilin*, nach der Analyse ist ein Diäthylanilinrest in das Mol. von I eingetreten, aus Amylacetat oder Xylol rotbraune Nadeln, F. 206—207^o, ist ll. in verd. Mineralsäuren. — Das *Kondensationsprod.* aus *1-Aminoanthrachinon* (II) u. *Dimethylanilin* entsteht in Ggw. von AlCl₃ bereits bei Tempp. unterhalb 15—20^o. Es bildet aus Xylol braunviolette Blättchen, F. 268—270^o, zll. in Aceton, in konz. u. verd. H₂SO₄ mit braunroter Farbe 1., 8,3% N enthaltend, isomer mit der *Verb.* aus I u. *Dimethylanilin*. — Bei der Kondensation von *2-Amino-3-bromanthrachinon* mit *Dimethylanilin* treten 3 Dimethylanilin-

reste in den Anthrachinonkomplex, das Br-Atom wird jedoch hierbei nicht eliminiert. Beim Umkrystallisieren aus Xylol erhält man die Verb. in rotbraunen Blättchen, F. 288—290°. — Rührt man ein Gemisch von II, *Monomethylanilin* u. AlCl₃ 3—4 Stdn. bei 10—30°, so erhält man ein in verd. Mineralsäure l. *Kondensationsprod.*, rotes Pulver. Ein ähnliches *Prod.* liefert I. (D. R. P. 522 791 Kl. 12 q vom 2/12. 1928, ausg. 15/4. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Oskar Unger und Karl Roth, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von 1,2-Diaminoanthrachinon*, dad. gek., daß man Aminoanthrachinone oder Verbb., die unter den Reaktionsbedingungen erstere liefern, mit NH₃ oder NH₃-haltigen Fll., zweckmäßig unter energ. Einwirkungsbedingungen erhitzt u. die entstandene 1,2-Diaminoverb. von gegebenenfalls vorhandenen anderen Prodd. abtrennt. — Der Eintritt der NH₂-Gruppe, die bei Verwendung von 1-Aminoanthrachinon als Ausgangsstoff in die 2-Stellung, bei Verwendung von 2-Aminoanthrachinon in die 1-Stellung erfolgt, wird durch Zusatz eines Oxydationsmittel bedeutend erleichtert. Bei Verwendung eines größeren NH₃-Überschusses oder größerer NH₃-Konz. kann man auch von Halogenanthrachinonen oder Anthrachinon-sulfonsäuren ausgehen. Z. B. wird *1-Aminoanthrachinon* im Rührautoklaven mit 25%_{ig}. NH₃ u. NaNO₂ 24 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird abgesaugt, von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit u. getrocknet. Bei der fraktionierten Fällung der schwefelsauren Lsg. des Rohprod. scheidet sich zunächst das *Sulfat* des *1,2-Diaminoanthrachinons* aus. — Erhitzt man *2-Chloranthrachinon* mit 25%_{ig}. NH₃ u. CuSO₄ unter Druck 24 Stdn. auf 220°, so erhält man nach dem Aufarbeiten wie vorher neben *2-Aminoanthrachinon*, das sich aus der Lsg. des Rohprod. in H₂SO₄ zunächst als *Sulfat* ausscheidet, ebenfalls *1,2-Diaminoanthrachinonsulfat*, das in der Mutterlauge gel. bleibt. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. des *1,2-Diaminoanthrachinons* aus 25%_{ig}. NH₃, *1-Chloranthrachinon*, H₃AsO₄ u. CuSO₄ durch 24-std. Erhitzen unter Druck auf 200°, bzw. aus 25%_{ig}. NH₃, W., H₃AsO₄ u. *anthrachinon-2-sulfonsaurem Na* durch 24-std. Erhitzen unter Druck auf 210°. (D. R. P. 523 523 Kl. 12 q vom 27/11. 1929, ausg. 24/4. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure*, darin bestehend, daß man ein Gemisch von 1-Aminoanthrachinon mit soviel saurem Alkalisulfat, daß auf 1 Mol. Aminoanthrachinon mindestens 1 Mol. H₂SO₄ vorhanden ist, unter vermindertem Druck oder unter Durchleiten eines Gasstroms auf 210—240° erhitzt. — Das Verf. ermöglicht die Darst. der Sulfosäure in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie, ausgehend von rohem Aminoanthrachinon. Z. B. wird fein verteiltes *1-Aminoanthrachinon* mit NaHSO₄ bzw. KHSO₄ oder NH₄HSO₄ innig vermischt u. in einem geeigneten Ofen ausgebreitet. Man erhitzt im Vakuum während 3 Stdn. auf 215—220°, läßt erkalten u. kocht die braune, lockere M. in W. auf. Durch Abnutschen entfernt man den kleinen unl. Anteil u. salzt aus der Lsg. das *Na-Salz* der *1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure* mit NaCl aus. Nach dem Trocknen stellt das Prod. je nach den Krystallisationsverhältnissen ein gelbes, rotes oder rotbraunes Pulver dar. (D. R. P. 530 135 Kl. 12 q vom 12/3. 1930, ausg. 22/7. 1931.) SCHOT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Curt Schumann, Eduard Münch und Bruno Christ, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Indolen*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 516 675 hier aus 2,3-Dihydroindoxyl oder seinen Homologen oder Analogenen oder den Derivv. dieser Stoffe innermolekular W. abspaltet. (Hierzu vgl. E. P. 326 523, F. P. 672 258; C. 1930. II. 811.) (D. R. P. 518 515 Kl. 12 p vom 9/9. 1928, ausg. 17/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 516 675; C. 1931. I. 1832.) SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung polycyclischer Basen*, dad. gek., daß man auf solche Arylamide organ. Monocarbonsäuren, mit Ausnahme der CH₃COOH, bzw. Diarylamide von Dicarbonsäuren, welche einerseits im Säurerest in α -Stellung zu einer CO₂H-Gruppe einen Methylene rest, andererseits in Arylaminorest eine zur NH₂-Gruppe o-ständige Methingruppe nicht substituiert enthalten, unter Vermeidung von Temp.-Steigerung P-Pentahalogenide mit oder ohne Zusatz von P-Oxyhalogeniden einwirken läßt, worauf man die in geeigneter Weise abgeschiedenen Rk.-Prodd. durch Erhitzen mit Säuren in die entsprechenden nicht mehr den Arylaminorest enthaltenden Oxybasen bzw. Ketone überführen kann. — Hierzu vgl. C. 1931. I. 785 u. 2200 (J. v. BRAUN). Nachzutragen ist, daß aus *N-Chloracetyl-p-anisidin* u. PCl₅ das *2-Chlormethyl-3-chlor-4-p-anisidino-6-methoxychinolin* ent-

steht, dessen gelbes *Hydrochlorid* bei 224° schm. F. der *Base* 115°. Das aus *o-Anisidin* entstehende *Hydrochlorid* analoger Zus. schm. bei 196°. (D. R. P. 532 397 Kl. 12 p vom 23/4. 1929, ausg. 27/8. 1931.)
ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Anton Volz, *Neuorientierung in der Textilausrüstung*. Vf. behandelt die Arbeiten von REUMUTH (C. 1931. I. 546) u. KLING (C. 1931. I. 2117). (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 256. Juli 1931.)
SÜVERN.

M. Patard, *Ein neues Netz- und Bleichmittel*. Die FARB- u. GERBSTOFFWERKE, CARL FLESCH JR., Frankfurt a. M. stellen alkylierte Naphthalinsulfosäuren u. deren Derivv. her, z. B. *isopropyl-naphthalinpersulfosäures Natrium*. Dieses Prod. leistet vorzügliche Dienste beim Entschlichten u. Beuchen von Geweben. Mit dem Na-Salz einer aliphat. Persulfosäure kann man Kunstseide sehr gut entschlichten, wobei auch eine leichte Bleiche erzielt wird. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 867—69. Aug. 1931.)
FRIEDEMANN.

W. N. Schulz und **A. W. Tichonow**, *Methoden zur Herstellung von lichtbeständigen und im Dunkeln nicht vergilbenden Lithoponen*. (Mitarbeit von **A. W. Awdejewa**, **M. M. Jarlykow**, **W. A. Klewke**, **L. J. Nodow** und **W. I. Wolkow**.) Zur Unters. der Lichtbeständigkeit von Lithopone werden wss. Pasten mit ultravioletten Strahlen belichtet, unter deren Einfluß lichtempfindliche Lithoponeanstriche sich sehr schnell verändern, Anstriche, die nach 10 Minuten Bestrahlung unverändert bleiben, können als lichtbeständig gelten. Ölhaltige lichtempfindliche Lithoponeanstriche dunkeln unter Ultraviolettbestrahlung sehr viel schwerer nach als wss. Pasten. Neben der Farbänderung am Lichte wurde auch das Vergilben im Dunkeln untersucht. Trockene u. mit W. befeuchtete Lithopone gilben jedoch im Dunkeln nicht nach; diese Eig. zeigen nur Öl-anstriche (Ursache: ZnO-Verbb.). Ihre Deckkraft ändert sich mit dem ZnS-Geh. u. ist von der Ggw. von in W. u. Essigsäure l. Zn-Verbb., die die Deckkraft erniedrigen, abhängig. Die Lichtempfindlichkeit steigt mit dem Geh. an Chloriden u. l. Zn-Verbb. Fe- u. Mn-Geh. beeinflussen das Vergilben im Dunkeln nicht; es nimmt ab mit steigendem NaCl-Geh. der Lithopone u. hängt hauptsächlich mit dem Geh. an l. Zn-Verbb. zusammen. Chem. reine, nicht geglühte Lithopone, die neben ZnS auch Zn-Sulphhydrat enthält, ist absol. lichtbeständig; über 700° geglühte färbt sich leicht gelb u. enthält BaS. Beim Glühen in N₂-Atm. war reine Lithopone absol. lichtbeständig, desgleichen in Luft bei 600° geglühte, die sich schwach gelb färbt u. deren Deckkraft stark abnimmt. Ggw. von *Schwermetallsulfaten* oder *-chloriden* bedingt zwar ein gewisses Nachdunkeln beim Glühen, aber die Lichtempfindlichkeit nimmt nicht zu; die Annahme EIBNERS, daß am Lichte Umsetzung zu gefärbten Schwermetallsulfiden stattfindet, ist also unrichtig. Chloride beeinflussen die Lichtempfindlichkeit der Lithopone unabhängig von der Ggw. von Schwermetallen, so daß die Anschauungen EIBNERS über den Einfluß des Cl unrichtig sind. Den größten Einfluß hat ZnCl₂. Ein Zusatz von ZnCl₂ zum bereits geglühten Prod. beeinflußt die Lichtempfindlichkeit nicht. Lithopone ist weniger lichtempfindlich, als ZnS; Cl-freies ZnS ist am lichtbeständigsten. ZnCl₂ u. Zn-Oxychlorid beeinflussen jedoch nur dann die Lichtempfindlichkeit von Lithopone u. ZnS, wenn sie in geschmolzenem Zustande (Glühen) zur Einw. kamen. Durch die Verss. wurde die Ggw. von ZnS verschiedener mol. Struktur nachgewiesen. ZnCl₂ begünstigt die Bldg. der lichtempfindlichen Modifikation. Verss. mit NaF, KJ usw. ergaben, daß sämtliche Hlg.-Verbb. des Zn die Lichtempfindlichkeit der Lithopone hervorrufen. — Verss. zur Darst. lichtbeständiger Lithopone aus Cl-haltigen ZnSO₄-Lsgg. waren erfolgreich, wenn das Zn mit einem geringen Überschuß an BaS abgeschieden wurde, da nur in diesem Falle sich der Nd. gut absetzt u. leicht auswaschen läßt. Weit bessere Resultate erhält man, wenn man den Nd. in Ggw. von viel BaS in reduzierender Atm. ausglüht. Auch durch Zusatz von Säuren bzw. Alkalien kann die Lichtbeständigkeit der Lithopone erhöht werden.

Verh. der Farbe von Lithoponen im Dunkeln. Lithopone-ölanstriche („Grünsiegel“-Lithopone) zeigten Nachgilben im Dunkeln. Sehr beständig im Dunkeln war ein mit BaCl₂ in Rauchgasatm. geglühtes Lithoponepräparat, jedoch ist ein solches Präparat lichtempfindlich. Sämtliche stark nachgilbenden Präparate enthielten größere Mengen l. Zn-Salze. Zusatz von MgO verhindert das Nachgilben von Lithopon im Dunkeln sogar in Ggw. von ZnCl₂. Von größtem Einfluß ist ferner die Art des Firnisses: mit Pb-Mn-Siccativ dargestellte Firnisse verhindern das Nachgilben.

Grundsätzliches zur Darst. von lichtbeständigen u. im Dunkeln nicht vergilbenden Lithoponen. 1. Lichtbeständige Lithopone: Es sind möglichst Cl-freie ZnSO₄-Lsgg., zur Fällung genügende BaS-Mengen anzuwenden u. das BaCl₂ weitgehendst auszuwaschen (verbleibender Rest: nicht über 0,1% Cl). Gelingt das nicht, so ist das Präparat 1 Stde. lang bei 700—750° in neutraler oder schwach reduzierender Atm. mit BaS auszuglühen. 2. Nicht vergilbende Lithopone: Bei Abwesenheit von ZnCl₂ sind dem Zn-Nd. 0,1% Cl als NaCl oder BaCl₂ oder 0,5% Na₂SO₄ zuzuschmelzen. Glühen wie oben; ist dieses ohne Luftzutritt unmöglich, so muß so viel BaS zugesetzt werden, daß es durch den Luft-O₂ nicht gänzlich in BaSO₄ verwandelt wird. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promschlennosti] 8. 704—20. 811—24. Maj 1931.) SCHÖNFELD.

H. Wolff, Prüfung und Beurteilung der Wasserfestigkeit von Anstrichen. W.-Durchlässigkeit u. Haftfestigkeit von Filmen. Verringerung der Durchlässigkeit durch Enkaustin, eine Paraffinemulsion. Diskussion der Versuchsergebnisse. Mit Tabellen u. Photogramm. (Korrosion u. Metallschutz 7. 191—95. Aug. 1931. Berlin.) KÖNIG.

H. Sommer, Beiträge zur Lichtechtheitsprüfung von Färbungen. (Fortsetzung u. Schluß zu C. 1931. II. 1765.) Zufolge der gesetzmäßigen Beziehung des Ausbleichkoeffizienten zum Ausbleichgrad, zur Belichtungszeit u. zur Farbtiefe ist es möglich, eine absol. Normung der Lichtechtheitsgrade durchzuführen. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 250—53. 287—89. Aug. 1931. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz i. Sa., Verfahren zur Herstellung eines Netz-, Reinigungs- und Dispergierungsmittels, dad. gek., daß man Oleinalkohol mit Sulfonierungsmitteln in den Schwefelsäureester überführt u. dabei bei niederer Temp. arbeitet, beispielsweise mit Cl·SO₃H bei 0° herum. (Schwz. P. 146 178 vom 18/3. 1929, aus P. 16/6. 1931. D. Prior. 30/3. 1928. Zus. zu Schwz. P. 142438; C. 1929. II. 1350 [E. P. 308 824].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Johannes Brode, Ludwigshafen a. Rh., und Karl Klein, Mannheim), Anorganische Farbstoffpigmente. Man verwendet die bei der Einw. von W.-Dampf auf Metallechloride in Dampfform erhältlichen Prodd. — Geeignete Metallechloride sind FeCl₃ u. das bei der Einw. von Cl u. CO auf Ilmenit bei ca. 700° entstandene Rk.-Prod. aus Fe- u. Ti-Chloriden. (D. R. P. 531 207 Kl. 22f vom 3/10. 1925, ausg. 6/8. 1931.) DREWS.

Grasselli Chemical Co., Delaware, übert. von: James Eliot Booge, Hillside, N. J., Lithopone. Zu der calcinierten Lithopone gibt man nach dem nassen Vermahlen eine bestimmte Menge Zn-Salzlsg. Das Zn wird alsdann als bas. Zn-Verb. durch Zusatz eines geeigneten bas. Prod. gefällt. Das Endprod. soll eine bestimmte Alkalinität aufweisen. Man rührt 50 g des Endprod. 5 Min. bei 65—75° F mit 250 ccm W. 100 ccm des Filtrates sollen zur Neutralisation 1—15 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H₂SO₄ benötigen, wenn man Methylorange als Indikator verwendet. Die mit diesem Prod. hergestellten Farben sollen besonders schnell u. gut trocknen. (A. P. 1 818 190 vom 3/9. 1927, ausg. 11/8. 1931.) DREWS.

British Celanese Ltd., London und George Holland Ellis, Spondon b. Derby, Herstellen von Azofarbstoffen. Diazoverbb., die in p-Stellung zur Diazogruppe eine Amino-, substituierte Amino-, Hydroxylgruppe oder eine in eine Amino-, substituierte Amino- oder Hydroxylgruppe überführbare Gruppe enthalten, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon; die Farbstoffe liefern sehr lebhafte Färbungen, sie sind widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel, wie Stannochlorid, sie eignen sich daher zur Erzeugung von Buntätzen. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert mit diazotiertem p-Aminophenol einen goldgelb, mit p-Phenyldiamin einen orange, mit p-Dimethylanilin einen rot, p-Aminoacetanilid einen goldorange u. 4-Dimethylamino-2-methoxyaminobenzol einen rot färbenden Azofarbstoff. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben von Celluloseacetatseide. (E. P. 350 577 vom 9/1. 1930, ausg. 9/7. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., übert. von: Wilhelm Neelmeier, Leverkusens b. Köln a. Rh. und Winfrid Hentrich, Wiesdorf b. Köln a. Rh., Herstellen von Azofarbstoffen aus Aminoacylaminoacyldiphenylsulfonen. (A. P. 1 803 202 vom 25/5. 1927, ausg. 28/4. 1931. D. Prior. 13/1. 1925.—C. 1928. II. 1268 [E. P. 288 788].) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellen von Azofarbstoffen. Aminodisazofarbstoffe der Formel: R·N:N·R'·N·N·R''·NH₂, worin R, R', R'' arom. Reste der Benzol- oder Naphthalinreihe ohne freie Hydroxyl- oder Amino-

gruppen, die aber insgesamt zwei salzbildende Gruppen enthalten, bedeuten, kondensiert man mit einem Nitroaroylhalid, reduziert die Nitrogruppe, kondensiert die erhaltene Aminoverb. mit einem Nitroaroylhalid u. reduziert die Nitrogruppe; die erhaltenen Aminoaroylaminoaroylaminodisazofarbstoffe können auf der Faser diazotiert u. entwickelt werden, die so erhaltenen Färbungen sind sehr waschecht. Die Aminodisazoverb. 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure \rightarrow m-Toluidin \rightarrow m-Toluidin kondensiert man mit p-Nitrobenzoylchlorid, reduziert die Nitrogruppe mit NaHS-Lsg., kondensiert die erhaltene Aminoaroylverb. mit p-Nitrobenzoylchlorid u. reduziert mit wss. NaHS-Lsg. Die Aminobenzoylaminobenzoylverb. färbt Wolle, Seide, Baumwolle u. Viscosekunstseide lebhaft gelb, durch Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit β -Naphthol erhält man orange, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelbe Färbungen. Acetatseide wird nicht angefärbt. An Stelle des p-Nitrobenzoylchlorids kann man auch die m-Verb. verwenden. Der Aminodisazofarbstoff Metanilsäure \rightarrow 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure \rightarrow m-Toluidin wird mit p-Nitrobenzoylchlorid kondensiert, reduziert abermals mit p-Nitrobenzoylchlorid kondensiert u. reduziert, der Farbstoff liefert orangebraune Färbungen, die durch Entwickeln mit β -Naphthol rötler u. kräftiger, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelber u. kräftiger werden. (E. P. 351 322 vom 29/8. 1930, ausg. 16/7. 1931. A. Prior. 30/8. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ferdinand Keller** und **Karl Schnitzspahn**), *Herstellung trockener Diazopreparate.* (Russ. P. 17 223 vom 25/1. 1926, ausg. 30/9. 1930. — C. 1927. I. 816 [A. P. 1 607 462].) RICHTER.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Winfrid Hentrich, Max Hardtmann**, Wiesdorf a. Rh., **Josef Hilger**, Köln-Mülheim, und **Rudolf Knoche**, Leverkusen a. Rh., *Polyazofarbstoffe.* (A. P. 1 808 849 vom 16/11. 1928, ausg. 9/6. 1931. D. Prior. 22/11. 1927. — C. 1929. I. 1621 [E. P. 300 987].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von schwarzen Polyazofarbstoffen.* Eine 1-Amino-8-oxynaphthalinmono- oder -disulfonsäure vereinigt man mit 2 Moll. eines diazotierten Amins der Benzolreihe, das eine Nitro- oder Acidylaminogruppe u. in o-Stellung zu einer Nitrogruppe wenigstens eine Hydroxyl-, Carboxyl- oder Äthergruppe enthält, führt die Nitro- oder Acidylaminogruppen in Aminogruppen über, tetrazotiert das Prod. u. vereinigt es mit Kupplungskomponenten, die wenigstens zwei auxochrome Gruppen in m-Stellung zueinander enthalten. Die erhaltenen Farbstoffe können auf der Faser mit Aldehyden u. Cu-Salzen nachbehandelt werden. — Diazotiertes 5-Nitro-2-amino-1-anisol vereinigt man in saurer Lsg. mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure u. dann in alkal. mit diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-anisol, reduziert den erhaltenen Disazofarbstoff mit Schwefelnatriumlg., tetrazotiert u. koppelt mit 3-Amino-1-oxylbenzol. Als Endkomponente kann man auch m-Phenylendiamin, Resorcin, 2,4,4'-Triaminodiphenyl, m-Tolylendiamin, 2,4-Diamino-1-anisol, 2,4-Diaminodiphenylamin, 2,4-Diaminodiphenyläther-4'-sulfonsäure, 3-Diäthylamino-1-phenol, 3-Aminophenylglycin verwenden. An Stelle des 5-Nitro-2-amino-1-anisols kann man 5-Nitro-4-methyl-2-amino-1-anisol, 4-Nitranilin-2-carbonsäure, 5-Nitro-2-amino-1-phenol, 5-Nitro-2-amino-1-phenetol, 4-Nitro-2-amino-1-anisol, 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-anisol, 2-Chlor-4-nitroanilin, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin oder die Sulfonsäuren der genannten Verbb. benutzen. Die 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure kann durch die 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure oder 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-monosulfonsäure ersetzt werden. (E. P. 349 600 vom 24/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Ronald Sidney Barnes, Robert Fraser Thomson und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellen von Küpenfarbstoffen der Dibenanthronreihe.* Dibenanthron oder seine Halogensubstitutionsprodd. behandelt man mit starken Oxydationsmitteln, wie $K_2Cr_2O_7$ in Ggw. von wss. HNO_3 . — Man erhitzt *Dibenanthron* in W. mit $K_2Cr_2O_7$ u. HNO_3 unter Rückfluß zum Sieden; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grünstichig schwarz. *Pentachloridbenanthron*, erhältlich durch Behandeln von Dibenanthron in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid mit gasförmigem Cl_2 , verrührt man mit 10%ig. HNO_3 , gibt dann $K_2Cr_2O_7$ zu u. erwärmt auf 60°. (E. P. 350 030 vom 1/3. 1930, ausg. 2/7. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von grauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen der Dibenanthronreihe.* (A. P. 1 804 840 vom 6/1. 1927, ausg. 12/5. 1931. D. Prior. 12/1. 1926. — C. 1927. II. 337 [E. P. 264 502].) FRANZ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

M. J. Riemersma, *Neue Entwicklungen in der Harz- und Terpentinölindustrie*. I. Beschreibung des Verf. von YARYAN zur Gewinnung von Harz u. Terpentinöl aus harzreichen Baumstämpfen durch kombinierte Dampfdest. u. Extraktion. Mit photograph. Abbildungen. (Farben-Chemiker 2. 395—97. Sept. 1931. Rotterdam.) KÖNIG.

G. Dupont, *Harz und Terpentin, ihre Gewinnung und Verwendung*. (Vgl. C. 1931. II. 1770.) Die Anwendung von Terpentin u. seinen Substituenten. Kurze Beschreibung der physikal. u. chem. Natur der verschiedenen Harzprodd. u. ihre Verwendung. Tabelle u. Photogramme. (Paint Manufacture 1. 134—36. 150. Aug. 1931. Bordeaux.) KÖNIG.

M. Santos Romero, *Beitrag zum Studium der Zusammensetzung des spanischen Terpentins*. *Derivate des α -Pinens*. Span. Terpentinöl aus Pinus pinaster wurde mittels der Kolonne nach DUPONT (C. 1923. II. 1258) fraktioniert. Das untersuchte Öl enthielt 8,91% inakt. Pinen, 56,10% akt. Pinen, 18,99% Nopinen u. 16,00% Destillationsschwanz. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 431—42. Juli/Aug. 1931. Madrid, Facultad de Ciencias u. Inst. Forestal de Investigaciones y Experiencias.) WILLSTAEDT.

—, *Die Albertole*. Ausführungen über die Vorzüge der Albertole. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1524—27. Juni 1931.) WACHHOLTZ.

Theodore F. Bradley, *Die Rezyklharze*. — *Geschichte, Entwicklung und Anwendung*. Eingehende Ausführungen über die verschiedenen Rezykl- u. Teglac-Harztypen. (Drugs, Oils Paints 47. 92—96. August 1931.) WILBORN.

—, *Ein neues Bakelit-Firnisharz*. Neues Kunstharz des Bakelittyps; dessen hauptsächlich Verwendung mit chinesis. Holzöl zu Firnissen u. Emailen. Vorschriften. (Paint Manufacture 1. 143. Aug. 1931.) KÖNIG.

—, *Die neuesten Fortschritte in der Farben- und Lackindustrie im Jahre 1930*. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1516—19. Juni 1931.) WACHHOLTZ.

Gustave Hinard, *Konservendosenlacke*. Säuregehh. verschiedener Konserven. Verss. mit Lacken für Innenschutz nicht befriedigend. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1394—96. Jan. 1931.) WILBORN.

Albert Bergmann, *Kunstharzlacke*. Raschtrocknende Albertolholzlacke für die Autolackierung. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1398—1400. Jan. 1931.) WILBORN.

P. S. Symons, *Die Herstellung weißer Celluloseemails*. Verschiedene Probleme in der Celluloseemailproduktion. Bewerterungsprüfung. Harzauswahl. Pigmente. Deckfähigkeit. (Paint Manufacture 1. 131—33. Aug. 1931.) KÖNIG.

J. A. Kenney, *Verdüner aus Steinkohlenteer*. Tabelle mit den Verdampfungszeiten von je 5 ccm Steinkohlenteerdestillationsprodd. Bronzetinkturen, eindringende Farbbeizen, Firnisentferner. Farben u. Firnisse. Lacke. Vorsichtsmaßnahmen bei Verwendung der Verdüner. Tabellen. (Brit. ind. Finishing 2. 154—56. Aug. 1931.) KÖNIG.

Robert Hopfelt, Hamburg, *Verfahren zur Härtung von Überzügen aus künstlichen Harzen o. dgl.*, dad. gek., daß die mit Harzlg. eingestrichenen Gegenstände vermittels einer offenen Wasserstoffflamme erhitzt werden. — Der Fortschritt liegt darin, daß die Überzüge klar bleiben, während sie bei Anwendung von anderen Flammen, z. B. Gasflammen, matt werden. (D. R. P. 532 102 Kl. 75c vom 17/1. 1931, ausg. 18/6. 1931.) BRAUNS.

William Hanson Boorne, Portreath, England, *Preßpulver*. Man erhitzt ein Gemisch von 4 Tln. gepulvertem Harz, z. B. Kolophonium, 1 Teil Ca(OH)₂ u. 4 Teile 40%ig. CH₂O-Lsg., dampft das Reaktionsprod. ein u. mahlt den Rückstand. 450 Teile davon werden dann mit 300 Teilen Füllstoff, z. B. Holzmehl, 4 Tln. Portlandzement u. 15 Tln. einer aus 10 Tln. schwerem Mineralöl u. 5 Tln. CaCO₃ bestehenden Paste vermischt, worauf das so erhaltene Pulver h. in Formen gepreßt wird. Das Pulver zeigt gutes Fließvermögen. (E. P. 345 472 vom 10/3. 1930, ausg. 16/4. 1931.) SARRE.

Synthaform Fabrik für Formteile aus synthetischen Edelhharzen G. m. b. H., *Kunstmarmor aus Kunstharz*. Einzelne Kunstharzstücke verschiedener Größe werden in ein Kunstharz, welches Farbstoff oder Metallpulver enthält, getaucht, u. dann nach Trocknung zusammengepreßt. Event. können die in Bindemittel getauchten Einzelstücke auch in gepulverten Farben oder Metallpulvern gewälzt werden. (F. P. 706 992 vom 3/12. 1930, ausg. 1/7. 1931. D. Prior. 17/12. 1929.) BRAUNS.

F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Zerschneiden von Phenolformaldehydharzblöcken*. Das noch fl. Harz wird auf eine in einer Form befindliche poröse Grundplatte, in die das fl. Harz bis zu einem gewissen Grade einzudringen vermag, z. B. auf eine Holzplatte gegossen, bis zur Schneidbarkeit gehärtet u. noch w. in einer Celluloidschneidemaschine mit der Grundplatte als Befestigungsmittel eingespannt u. z. B. in Folien zerschnitten. (Oe. P. 122 531 vom 15/4. 1930, ausg. 25/4. 1931. D. Prior. 20/4. 1929.) SARRE.

José Galuszka, Paris, *Lackierverfahren*. Die eigentliche Dekorationslackschicht (vorzugsweise aus Celluloseesterlack) wird zwischen 2 Schutzschichten eingebettet, von denen die untere gegen die Unterlage schützen soll, u. aus Celluloseacetat, Butylacetat (Lösungsm. Bzl.), u. die Deckschicht aus einem Harzlack, gemischt mit Celluloseestern, besteht. (F. P. 707 716 vom 18/3. 1930, ausg. 11/7. 1931.) BRAUNS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Lacküberzug*, insbesondere für Luftfahrzeuge, auf Celluloseesterbasis, wie Nitro- oder Acetatcellulose, bestehend ferner aus einem Weichmachungsmittel u. einem flüchtigen Lösungsmittelgemisch. Ein geeigneter Lack wird beispielsweise hergestellt aus 3 Teilen Nitrocellulose, 4,5 Teilen Celluloseacetat, 3 Teilen Trikresylphosphat, 2 Teilen Milchsäureäthylester, 7,7 Teilen Äthylenglykolmonomethyläther, 23,5 Teilen Aceton, 17 Teilen eines Gemisches von Aceton, Methylacetat u. Methylalkohol vom Kp. 50—70° u. D.₁₅ 0,83, 11 Teilen Methylalkohol, 2 Teilen Spiritus, 5 Teilen Butylalkohol u. 21,3 Teilen Bzl. Dazu weitere Beispiele. (E. P. 353 589 vom 21/5. 1930, ausg. 20/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Wolff & Co. Kommandit-Ges. auf Aktien, Walsrode, **Richard Weingand** und **Friedrich Wilhelm Spieker**, Bomlitz bei Walsrode, *Verfahren zur Erzielung eines wasser- und feuchtigkeitsundurchlässigen, sowie gleichzeitig glasklaren und biegsamen Celluloseesterlacküberzuges auf durchsichtigen Folien aus regenerierter Cellulose*, dad. gek., daß dem Celluloseesterlack ein Gemisch von festen Wachsen oder wachsähnlichen Körpern u. von Wachsen oder wachsähnlichen Körpern niedriger Konsistenz in mit dem Lack mischbaren Lösungsmitteln zugegeben wird. (Oe. P. 123 838 vom 10/9. 1928, ausg. 25/7. 1931. D. Prior. 29/8. 1928.) ENGEROFF.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Otto Gerhardt, *Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe*. Bericht über die Zeit von 1925 bis 1930. (Chem.-Ztg. 55. Nr. 53. Fortschrittsber. 37—61. 4/7. 1931.) ELLMER.

Albert Ellmer, *Die Rosenkultur und -industrie in Bulgarien*. Produktion u. Fabrikation von Rosenöl. (Riechstoffind. 6. 137—40. Juli 1931.) ELLMER.

L. Luisi, *Eigenschaften einiger ätherischer Öle Siziliens*. Öl von *Mentha pulegium*. Öl ausbeute 1,15%. D.¹⁸ 0,9406, $\alpha_D = +9^\circ$, $n_D = 1,4870$, SZ. 4,0, VZ. 24,14, Ester 8,48%, Ketone 76,59%, Löslichkeit in 2 Voll. 70%ig. A. — Öl von *Salvia Spica*. Ausbeute 0,24%. D.¹⁵ 0,8919, $\alpha_D = -4,58^\circ$, $n_D^{18} = 1,4705$, SZ. 0,44, VZ. 26,35, Ester 9,50%, freie Alkohole 60,02%, Löslichkeit in 2 Voll. 70%ig. A. — Öl von *Thymus capitatus*. Ausbeute 0,72%. D. 0,9460, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D^{19} = 1,5011$, Phenole 67,65%. Löslichkeit in 0,8 Vol. 90%ig. A. — Öl von *Myrtus communis*. Ausbeute 0,156%. D.²¹ 0,8794, $\alpha_D = +17,60^\circ$, $n_D^{18} = 1,4680$, SZ. 1,02, Ester 17,20%, freie Alkohole 20,16%, Cineol 22 Vol.-%. Löslich in 0,5 Vol. 90%ig. A. — Öl von *Salvia officinalis*. Ausbeute 0,22%. D.¹⁹ 0,9123, $\alpha_D = -12^\circ$, $n_D^{18} = 1,4735$, SZ. 1,50, EZ. 8,70 Ester 3,55%, Gesamtalkohole 15,65%, freie Alkohole 12,87%, EZ. nach Red. u. Acetylierung 98,0%, Ketone 9,95%, Cineol 25,0 Vol.-%, Löslichkeit in 10 Voll. 80%ig. A. — Öl von *Calabrese Salbei*. D.¹⁵ 0,9129, $\alpha_D = \pm 0$, $n_D^{28} = 1,4633$, SZ. 0,0, EZ. 5,40, Ester 1,89%, Gesamtalkohole 21,90%, freie Alkohole 20,01%, EZ. nach Red. u. Acetylierung 148,40, Ketone 20,65%, Cineol 30 Vol.-%, Löslichkeit in 1,5 Vol. 80%ig. A. Öl von *Ruta siciliana*. Ausbeute 0,22%. D.²⁸ 0,8389, $\alpha_D^{28} = 3,20$, $n_D = 1,4302$, Ester 29,64%, E. — 15°, Löslichkeit in 3 Voll. 70%ig. A. (Boll. R. Staz. Ind. Essenze Deriv. Agrumi 6. 110—19. Juli 1931.) GRIMME.

A. R. Penfold und **J. L. Simonsen**, *Über das Öl aus den Blättern von Dacrydium Franklinii Hooker*. In Bestätigung der Unterss. von BAKER u. SMITH (A research of the pines of Australia Sydney [1910] 397) wurde im Öl von Dacrydium Franklinii die Ggw. von *l- α -Pinen* u. *d-Limonen* nachgewiesen; die Fraktion 161—171° enthält geringe Mengen *β -Pinen*. Die Oxydation mit KMnO₄ ergab kleine Mengen *1,1-Dimethyl-2- γ -ketobutylcyclopropan-3-carbonsäure* (F. des Semicarbazons 182°), ein Oxydationsprod.

des *Δ*⁴-Carens. Bei Oxydation der Fraktion nach GIBSON u. SIMONSEN (C. 1929. II. 422) mit Chromsäuregemisch wurde *trans*-Caronsäure vom F. 202° (wahrscheinlich die linksdrehende Form) erhalten. Demnach scheint das von BAKER u. SMITH im Dacrydium Franklinii-Öl vorgefundene *Dacryden* mit *Δ*⁴-Caren ident. zu sein. Der Name *Dacryden* ist zu streichen. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 63. 95—101. Mai 1930. Sydney, Technolog. Museum.) SCHÖNFELD.

G. Malcolm Dyson, Geruch und Konstitution der Senföle. VI. Die natürlichen Senföle. (V. vgl. C. 1929. I. 2249.) Bericht über Vork. u. Zus. von *Allylsenfölen*, seine Gewinnung aus Sinigrin, seine Synthese, über *Sinalbin* u. andere natürliche Senföle (sek. *Butylsenföle*). (Perfumery essent. Oil Record 20. 42—44. 1929.) SCHÖNFELD.

G. Malcolm Dyson, Geruch und Konstitution der Senföle. VII. Reaktionsfähigkeit und Geruch. (VI. vgl. vorst. Ref.) Gemeinsam mit D. W. Browne wurde eine größere Reihe von Senfölderiv. hergestellt, deren Reaktionsfähigkeit gegenüber A., unter Bldg. von R-NHCS:OC₂H₅ näher untersucht wurde. Nachstehend ist ihre Rk.-Geschwindigkeit mit A. (Rk.-Koeffizient) mit I für Phenylsenföle u. ihr Geruch mit II angegeben. *Phenylsenföle*, I = 1, II sehr scharf; *o-Tolylsenföle*, I = 0,3, II sehr scharf; *m-Tolylsenföle*, I = 0,85, II äußerst scharf; *p-Tolylsenföle*, I = 0,64, II anisartig; *2,3-Xylylsenföle*, I = 0,22, II stechend; *2,4-Xylylsenföle*, I = 0,20, II schwach anisartig; *2,5-Xylylsenföle*, I = 0,20, II stechend; *2,6-Xylylsenföle*, I = 0, II nach *Spiraea aruncus*; *3,4-Xylylsenföle*, I = 0,5, II rau; *3,5-Xylylsenföle*, I = 0,48, II stechend. — CH₃ erniedrigt die Rk.-Geschwindigkeit.

Halogenderiv. der Senföle: *o-Chlorphenyl*, I = 1,91, II sehr scharf; *o-Bromphenyl*, I = 1,91, II scharf; *o-Jodphenyl*, I = 0, II anisartig; *m-Fluorphenyl*, I = 3,5, II äußerst scharf; *m-Bromphenyl*, I = 3,6, II sehr scharf; *m-Chlorphenyl*, I = 3,7, II schwach stechend; *m-Jodphenyl*, I = 3,9, II schwach stechend; *p-Fluorphenyl*, I = 2,3, II schwach; *p-Chlorphenyl*, I = 3,2, II schwach anisartig; *p-Bromphenyl*, I = 3,5, II anisartig; *p-Jodphenyl*, I = 3,65, II mild; *2,4-Dichlorphenyl*, I = 4,1, II anisartig; *2,5-Dichlorphenyl*, I = 3,8, II stechend; *3,5-Dichlorphenylsenföle*, I = 5,88, II stechend. Halogen u. Alkyl wirken demnach entgegengesetzt. — *5-Methyl-3-chlorphenyl*, I = 3,8, II stechend; *6-Methyl-3-chlorphenyl*, I = 1,7, II schwach stechend; *4-Methyl-3-chlorphenyl*, I = 3,0, II stechend anisartig; *2-Methyl-3-chlorphenyl*, I = 1,3, II stechend; *2-Methyl-4-chlorphenyl*, I = 0,85, II anisartig; *3-Methyl-4-chlorphenyl*, I = 2,3, II anisartig; *5-Methyl-2-chlorphenyl*, I = 1,7, II blütenartig; *4-Methyl-2-chlorphenyl*, I = 1,85, II nach *Spiraea*; *6-Methyl-2-chlorphenyl*, I = 1,4, II stechend; *4,6-Dimethyl-3-chlorphenyl*, I = 0,8, II schwach blütenartig; *2,4,6-Trimethyl-3-chlorphenyl*, I = 0, II starker *Spiraeageruch*; *3,4,6-Trimethyl-2-chlorphenyl*, I = 0, II schwach stechend. — Einführung einer p-OCH₃- oder OC₂H₅-Gruppe in die Senföle bringt einen ausgesprochenen Anisgeruch hervor, während die Einführung der Alkoxygruppen in m-Stellung (oder o-Stellung) einen scharfen Geruch hervorruft. Die *2,6-*, *3,4-*, *2,5-* u. *3,5-Dimethoxyphenylthiocarbimide* u. ebenso das *3,4,5-Trimethoxyderiv.* sind geruchlos u. ebenso das p-NCS-Deriv. des Diphenyls. Dagegen riecht *3-Methoxy-5-chlorphenylsenföle* geraniumartig, das *2-Methoxy-5-chlorderiv.* blütenartig, während *4-Methoxy-5-chlorphenylsenföle* geruchlos ist u. *3-Methoxy-4-chlorphenylsenföle* Anis-Spiraeageruch zeigt. Symm. Konfiguration begünstigt Geraniumgeruch, während p-Substitution für die Entw. des Anisgeruchs wesentlich ist. — *o-*, *m-* u. *p*-Thiocarbimidobenzoesäure waren geruchlos. Die *3-Cyanphenylsenföle* haben scharfen Mandelgeruch. Dargestellt wurden ferner *α-* u. *β-Naphthylsenföle* u. das *Senfölderiv. des 4-Aminochinolins*, die einen neuen Geruchstyp ergaben. Irgendeine Beziehung zwischen der Reaktivität der NCS-Gruppe u. dem Geruch konnte nicht nachgewiesen werden. (Perfumery essent. Oil Record 22. 278—81. 25/8. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Stanley Redgrove, Chinolin, seine Derivate in Kosmetik und Parfümerie. II. (I. vgl. C. 1931. I. 3587.) *7-Methylchinolin*, *6-Methylchinolin*, *Tetrahydrochinolin*, *Tetrahydro-p-methylchinolin*, *Tetrahydrochinaldin* werden in ihrer Eig. als Riechstoffe für Flieder- u. Zibetkompositionen besprochen. (Manufacturing Chemist 2. 197—200. Juli 1931.) ELLMER.

Calisto Craveri, II profumiere. 4. ed. compl. rif. del manuale di A. Rossi contenente i caratteri e le proprietà di 450 materie prime e millicentodieci ricette pratiche. Milano: U. Hoepli 1931. (XI, 691 S.) 24°. L. 26.

Taschenbuch für Parfümerie und Kosmetik. Hrsg. von Isser Davidsohn und K. Rietz. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1931. (340 S.) kl. 8°. Lw. 12.50.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Paul Jackuschoff, *Überwachung des Fabrikationsvorganges in der Zuckerindustrie auf photoelektrischem Wege*. Vf. berichtet über eine Verwendungsmöglichkeit der Photozelle zur Messung von Färbung u. Konz. von Fl. in der Zuckerindustrie. Einzelheiten sowie eine schemat. Zeichnung der Vers.-Anordnung im Original. (Dtsch. Zuckerind. 56. 859. 882—84. 15/8. 1931.)
TAEGENER.

Jiří Vondrák, *Können einige Störungen bei der Fabrikation des Zuckers auf Grund des Wetters beim Wachstum und der Zusammensetzung der Rübe vorausgesagt werden?* Vortrag. (Chemické Listy 25. 278—83. 25/6. 1931.)
MAUTNER.

R. H. King, *Kalkung und Klärung von Rohrsaft*. Die Arbeit des Vf. gilt einer rationalen Rohrsaftreinigung. Außer durch Inversion treten Zuckerverluste durch Zers. bei allen Temp. u. pH-Werten ein. Hohe Temp. u. niedrige pH-Werte haben große Verluste zur Folge. Der Grad der Reinheit ist abhängig von der Menge der Substanzen, die ausgeschieden werden können. Phosphate u. Silicate können durch mäßige Kalkzugabe nicht vollkommen entfernt werden. Sulfate sind II.; Mg wird bei hoher Alkalität ausgefällt. Fe u. Al werden mit geringen Kalkmengen entfernt. Glucose wird durch Kalk u. hohe Temp. zerstört. Rohrfaser wird in alkal. Lsgg. zersetzt; die Entfernung von Kolloiden schwankt zwischen 6—35%. — Die Schnelligkeit des Absetzens des Schlammes von behandelten Säften hängt von der Rk. ab. Sorgfältige Kalkungskontrolle in Verb. mit Absetzmessungen u. Reinheitsbest. ist notwendig. Eine automat. Kalkzugabevorr. für die Zuführung der gerade erforderlichen Kalkmenge wird beschrieben. (Ind. engin. Chem. 23. 954—65. Aug. 1931.)
TAEGENER.

Erich Gundermann, *Über die Abkühlung von Rohrzucker auf Schüttelrinnen*. (Vorl. Mitt.) (Chem. Apparatur 18. 166—67. 10/8. 1931.)
TAEGENER.

J. Peller, *Der Einfluß der Saccharose auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte*. (Vgl. auch C. 1931. II. 332.) Die elektr. Leitfähigkeit verschiedener Verb. wird durch Zusatz von Zucker verschieden erniedrigt. Von den physikal. Einflüssen spielt eine gewisse Rolle die Änderung der DE. des Lösungsm. u. vor allem die Erniedrigung der Ionenbeweglichkeit bei erhöhtem Reibungswiderstand. Die chem. Einflüsse sind von noch größerer Bedeutung. Die Depression der Leitfähigkeit ist um so größer, je stärker die Base, u. um so geringer, je stärker die Säure ist. Eine Leitfähigkeits-erhöhung bis zu einer bestimmten Konz. des zugesetzten Zuckers wurde bei Ammoniak gefunden; auch einige Ammoniumsalze zeigten diese Unregelmäßigkeit. — Die Werte der prozentuellen Erniedrigung folgen bei hohen Saccharosekonz. (50%) in einer anderen Reihe aufeinander als bei niedrigen Konz. Wird die Saccharosekonz. in der Lsg. gesteigert, so verringert sich der Einfluß des Zuckerzusatzes von 1% Zucker mit wachsender Konz. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 643—50. 31/7. 1931.)
TAEGENER.

J. Pucherna, *Der Einfluß des Vorhandenseins von reduzierenden Zuckern auf die Resultate des Karamelisationstestes von raffiniertem Zucker*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (vgl. C. 1931. I. 537) stellt Vf. fest, daß die reduzierenden Zuckerarten sich beim Karamelisationstest parallel mit der Saccharose zersetzen. Aus den reduzierenden Zuckern entstehen leichter als aus Saccharose bei Ggw. von Salzen der Aminosäuren bzw. ihrer Amide u. alkal. Salzen farbige Zers.-Prodd., deren Verfärbung intensiver ist als diejenige der unter gleichen Umständen entstandenen Zers.-Prodd. der Saccharose. Durch die proportionale Steigerung der Verfärbung wird ihr Entstehen beim Karamelisationstest ersichtlich. — Die Ggw. von reduzierenden Zuckern äußert sich nicht durch erhöhte primäre Verfärbung (bzw. nicht direkt proportional [mit ihren Mengen], wenn auf Saccharose invertierend wirkende Stoffe vorhanden sind. Es kann daher aus der Stärke der primären Verfärbung beim Karamelisationstest nicht allgemein auf das Vorhandensein von Invertzucker im Zucker geschlossen werden. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 663—69. 14/8. 1931.)
TAEGENER.

F. G. Stadler, *Das Inversionsproblem in der Zuckerfabrik*. Angabe einer Tabelle zur Ablesung der % invertierter Saccharose in 1 Stde. bei gegebenem pH u. Temp. Es genügt für die Praxis, das bei Zimmertemp. bestimmte pH einzusetzen. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1931. 687—722. Pasoeroean.)
GROSZFELD.

R. T. Balch, *Trübungsmessung mit einem Spektralphotometer. Mit besonderer Beziehung zu den Produkten der Zuckerfabrikation*. Kurze Besprechung der Methoden zur Trübungsmessung. — Nach dem gleichen Prinzip u. mit dem gleichen App. wie

bei der Farbmessung wird zur Best. der *Trübung* die Durchlässigkeit der Lsg. für Licht bestimmter Wellenlänge gemessen. Der Einfl. der Farbe wird beseitigt durch Verwendung der gleichen Lsg. als Standard, aus welcher nur der trübende Bestandteil durch Filtration über Kieselgur entfernt wurde. Die Trübung wird als negativer Logarithmus der auf Einheitsbedingungen (Konz., Schichtdicke der Lsg.) reduzierten Lichtdurchlässigkeit angegeben. Resultate für Zuckerslsgg. sind angeführt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 124—27. 15/4. 1931. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) SKALIKS.

Raffinerie Tirlémoitise, Soc. Anon., Tirlémoit, Belgien, *Verfahren zur Vorbehandlung der für die Raffinerie bestimmten Rohzucker, Nachprodukte usw. in Lagerhäusern*, wobei mit erhöhter Schleuderkraft gearbeitet wird, unter Anwendung an sich bekannter Maßnahmen zur Regelung von Temp. u. Feuchtigkeit, dad. gek., daß der die Zuckerkrystalle umgebende Sirup eine möglichst geringe Reinheit durch Innehalten geeigneter Temp.- u. Feuchtigkeitsbedingungen erhält. In der Patentschrift ist das Verf. durch einige Beispiele erläutert. Vgl. F. P. 623 341; C. 1927. II. 1625 u. Oe. P. 117 481; C. 1930. II. 324. (D. R. P. 530 464 Kl. 89 d vom 27/8. 1926, ausg. 29/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Soc. des Sucreries Ternynck, Frankr., *Herstellung von Blöcken, Ballen u. dgl. aus Abfallprodukten, wie Pulpen o. dgl. zu Futtermittelzwecken*. Man unterwirft eine Mischung des betreffenden Prod., z. B. *Melasse*, mit einem *Bindemittel* einer Vorkompression u. dann einer Nachkompression bei gleichem Druck. (F. P. 672 007 vom 25/3. 1929, ausg. 21/11. 1929.) SCHÜTZ.

Soc. des Sucreries Ternynck, Frankr., *Herstellung von Blöcken, Ballen u. dgl. aus Abfallprodukten wie Pulpen o. dgl. zu Futtermittelzwecken*. Man unterwirft das betreffende Prod., z. B. *Melasse*, in Mischung mit einem *Bindemittel* unmittelbar einem konstanten Druck von etwa 80—150 kg je qcm, ohne die M. einer Vorkompression auszusetzen. Die Prodd. sind ohne Trocknung transportfähig u. dennoch in W. unter Bldg. von durch Tiere gut resorbierbaren Futtermitteln II. (F. P. 37 155 vom 27/6. 1929, ausg. 25/10. 1930. Zus. zu F. P. 672 007; vorst. Ref.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Willy Hacker, *Methoden der Fetthärtung*. Kurzer Überblick. (Seifen-Fachblatt 2. 237—39. 1/10. 1930.) SCHÖNFELD.

O. Eckart, *Die Wirkung der Bleicherden und A-Kohlen bei der Ölfärbung*. Die Tatsache, daß akt. Kohlen häufig bei der Ölfärbung versagen, wird darauf zurückgeführt, daß sie infolge ihrer Feinporigkeit gewisse grobdisperse Ölfarbstoffe nicht aufzunehmen vermögen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 250—51. 10/7. 1931.) SCHÖNFELD.

E. Reisemann, *Beitrag zur Verminderung des Extraktionsmittelbedarfs bei Öl-extraktionsanlagen*. Schilderung der betriebsmäßigen Ergebnisse der Rückgewinnung des Bzn. in Ölextraktionsanlagen durch A-Kohle nach dem System der CARBO-UNION. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 289—90. 25/8. 1931.) SCHÖNFELD.

H. P. Kaufmann, *Beiträge zur Kenntnis der Kakaobutter*. VII. *Versuche zur Unterscheidung gepreßter und extrahierter Kakaobutter*. Studien auf dem Fettgebiet. (VI. vgl. C. 1931. I. 3737.) Zur Unterscheidung gepreßter von extrahierter Kakaobutter wurde versucht, das Absorptionsspektrum im Ultraviolett heranzuziehen. Eine wesentliche Vereinfachung in der Auswertung der Spektren wurde dadurch erzielt, daß das Fett in einem Lösungsm. gel. wurde, das in dem in Frage kommenden Strahlungsbereich nur eine geringe oder keine Eigenabsorption besaß. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit 2⁰/₁₀ig. Lsgg. der Kakaobutter in *Pentan* erreicht. Außer dem zwischen 265 u. 275 μ ausgebildeten flachen Absorptionsmaximum, das auch bei anderen Fetten gefunden wird, zeigen die Absorptionsspektren der Kakaobutter keine charakterist. Merkmale. Die Spektren von gepreßter u. extrahierter Kakaobutter verlaufen ganz analog. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 241—43. 29/8. 1931. Jena, Univ.) SCHÖNFELD.

H. A. Gardner und G. G. Sward, *Konstitution und Trocknen von chinesischem Holzöl*. Vf. bespricht den Zusammenhang zwischen dem Geh. des Holzöles an Eläostearinsäure, deren Konst. u. den Trocknungseigg. des Öles. (Matières grasses-Pétrole Dérivés 23. 9144—45. 15/4. 1931.) SCHÖNFELD.

J. Pieraerts und **Serge Vlassov**, *Beitrag zum Studium der Allanblackiaöle. Bequeme Gewinnung großer Mengen reinen Oleodistearins.* Für die Gewinnung von reinem Oleodistearin aus dem Öl von *Allanblackia floribunda Oliv.* (*Bouandjafett*) werden 100 g Öl aus 500 g absol. Aceton krystallisiert u. das Prod. aus A. umkrystallisiert; F. 44,5°; JZ. 29,2; VZ. 189; Ausbeute 75%. Das Glycerid eignet sich vorzüglich für die Speisefettindustrie u. kann billiger hergestellt werden, als das tier. „Oleomargarin“. (*Matières grasses-Pétrole Dérivés* 23. 9086—87. 1931.)
SCHÖNFELD.

D. P. Grettie und **R. C. Newton**, *Bestimmung der Neigung von Fetten zur oxydativen Ranzidität.* In einem mit CrO₃-H₂SO₄ gereinigten Glasrohr wird ein Filter von 5 × 30 cm mit 2 g Fett getränkt, mit KMnO₄ gereinigte Luft bei 25—30° mittels schwachem Vakuum durchgesogen, die Luft in KMnO₄ aufgefangen u. das Permanganat titriert. Schilderung eines für mehrere gleichzeitige Analysen geeigneten App. (*Oil Fat Ind.* 8. 291—94. Aug. 1931.)
SCHÖNFELD.

Ernest Foyn, *Quantitative Bestimmung des Lecithins in einigen fetten Stoffen.* Der Geh. einer Reihe von Ölen u. Fetten tier. u. pflanzlichen Ursprungs an Lecithin wurde nach BOEDTKER (*C.* 1926. I. 267) durch Best. des PO₄ ermittelt. Zahlen im Original. Der Geh. an N, bestimmt nach KJELDAHL, war stets erheblich höher als dem Geh. an Lecithin entsprach, doch bestand kein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen beiden Werten. (*Journ. Pharm. Chim.* [8]. 13. 465—74. 1/5. 1931. Oslo, Univ.)
HERTER.

H. P. Trevithick und **W. H. Dickhart**, *Kapoköl und die Reaktion nach Halphen.* Die HALPHENSche Rk. bei Kapoköl u. Gemischen von Kapoköl u. Cottonöl mit Olivenöl, Palmkernöl, Sesamöl usw. wurde geprüft. In allen Fällen war die Rk.-Farbe bei den Kapoköl enthaltenden Fetten tiefer, als bei Cottonölbeimischung; die bei Ggw. von Kapoköl erhaltene Färbung wurde erst bei der 10-fachen Cottonölmenge erreicht. Öle, die 5% oder mehr Cottonöl enthalten, geben eine so tiefrote Färbung, daß eine Best. der Cottonölgehh. nach der Farbtiefe der HALPHENSchen Rk. unmöglich ist; das gleiche gilt für 1% Kapoköl. (*Oil Fat Ind.* 8. 305—17. Aug. 1931.)
SCHÖNFELD.

Giuseppe Aurisicchio, *Eine neue Methode zur Prüfung und Bestimmung von Erdnußöl in Olivenöl.* Die Methode von BLAREZ u. TORRINI, die auf der Unlöslichkeit der K-Salze der Arachin- u. Lignocerinsäure in 90-gradigem A. bei einer Temp. von +10° beruht, wird dahin modifiziert, daß die K-Salze durch Zentrifugieren (3000 Umdrehungen pro Minute) abgetrennt werden. Aus dem abgetrennten Nd. werden die Säuren in Freiheit gesetzt u. durch ihren F., der nicht unter 70° liegen darf, oder durch mkr. Prüfung identifiziert. Vorteil der Methode ist die Ausführbarkeit in sehr kurzer Zeit. Zur qualitativen Prüfung genügt 1 cm des zu prüfenden Öls. (*Olii minerali, Olii Grassi, Colori, Vernici* 11. Suppl. 27—28. 31/7. 1931.)
G. WEISS.

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

A. Julia Sauri, *Einteilung der vegetabilischen Textilfasern.* Fortsetzung zu C. 1931. II. 932. (*Quimica e Industria* 8. 147—49. Juni 1931.)
G. WEISS.

A. J. Hall, *Röntgenstrahlen in der Textilindustrie.* (Vgl. auch nachst. Ref.) Die Unters. von Fasermaterial mit Hilfe von Röntgenstrahlen hat bereits prakt. Interesse. Nach CLARK (*C.* 1931. I. 1695) läßt das Röntgenbild einer Faser erkennen: krystallin oder amorphes Bau, Art u. Größe der Krystalle, Zahl der Glucosereste in einer Einzelzelle, die Kräfteverteilung in der Zelle, die Größe der Krystalle oder Micellen, die Länge der Mol.-Ketten, die Orientierung der Micellen zur Faserachse, u. chem. oder physikal. Veränderungen an der Faser. Vf. gibt nach diesen Gesichtspunkten Bilder vom Feinbau der Cellulose, der Ramie u. der Viscosefaser, u. erläutert die Einsichten, die durch Röntgenbetrachtung in die Natur natürlicher u. künstlicher Fasern gewonnen werden können, so bei gestreckter Kunstseide, *Lilienfeldseide* u. mercerisierter Baumwolle. (*Chem. Age* 25. 166—68. 22/8. 1931.)
FRIEDEMANN.

A. J. Hall, *Fasereigenschaften und Micellenorientierung.* Vf. erörtert zunächst den Feinbau der Cellulose u. seine Aufklärung mit Hilfe der Röntgenstrahlen (vgl. vorst. Ref.). Er zeigt dann besonders, welche techn. Folgerungen man aus den Unterschieden zwischen nativer u. künstlicher Faser ziehen kann. Ausführlich geht er auf die Arbeiten KARRERS über den Abbau von Cellulosen durch *Schneckenenzyme* ein (*C.* 1930. II. 2768). Künstliche Fasern sind durch die *Schneckenenzyme* viel leichter angreifbar, als natürliche; durch Mercerisation wird die Angreifbarkeit der Baumwolle sehr verstärkt,

Streckung wirkt hier u. bei Kunstseide im entgegengesetzten Sinne. Auch hoher Glanz geht bei Kunstseide mit geringer Abbaubarkeit einher; was den Querschnitt anlangt, so sind Seiden mit gezähntem Querschnitt gegen Schneckenenzym viel fester als glatte. Die Aufnahmefähigkeit für Farbstoff wird — wohl durch Oberflächenverringering — durch Streckung verringert. Hohe Reißfestigkeit ist bei allen Kunstseiden an gute Micellenorientierung geknüpft. (Textile Colorist 53. 520—23. Aug. 1931.) FRIEDEI.

E. Müller, Über die Verwendung des Leims in der Baumwoll- und Wollschlichterei. *Perlenknochenleim K* der AKTIENGESSELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE PRODUKTE VORM. H. SCHEIDEMANDEL, Berlin wird zur Herst. von Kartoffelstärkeschlichten empfohlen. Vorschriften. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 276. Aug. 1931.) SÜVERN.

Julio Carrera, Das Celluloserohmaterial in der Papierfabrikation. Darst., Eigg. u. Anwendung der Cellulose. Erörterung der für die Papierfabrikation wichtigen Eigg. der Cellulosefaser (Untersuchungsmethoden). (Afinidad 11. 265—73. 289—94. Mai 1931. Barcelona, La Papelera Española de Prat de Llobregat.) WILLSTAEDT.

Kisou Kanamaru, Ein neuer Leimungsprozeß unter Verwendung elektropositiver Fasern. Auf Grund von Bestst. des ζ -Potentials an durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Beladung positiv gemachten Fasern u. des Harzgeh. gewöhnlicher u. positiver Fasern nach Behandlung mit Harzleimlsgg. verschiedener Zus. wird die Leimungsmethode empfohlen, bei der die Ladung der Cellulose zunächst durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Abscheidung umgekehrt u. die positiven Fasern dann in Harzseifenlsg. gebracht werden. Die positiven Fasern zeigen, besonders nach dem Erhitzen, hohe W.-Festigkeit, gutes elektr. Isolationsvermögen u. amphotere Eigg., so daß sie je nach dem pH mit bas. oder sauren Farbstoffen gefärbt werden können. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 123—29 B. April 1931. Tokyo, Univ. Coll. of. Technology.) KRÜGER.

James Strachan, Das Beweidverfahren und die Theorie der Harzleimung. I. Vf. setzt sich krit. mit dem neuen „Beweid-Verfahren“ zur Herst. von haltbarem Harzleim nach Dr. BRUNO WIEGER (vgl. C. 1931. II. 933) auseinander. WIEGER stellt haltbare Harzleimlsgg. dar, indem er ihnen ein Schutzkolloid zusetzt; er hat ferner festgestellt, daß die Leimung an eine ganz bestimmte Größe der Harzteilechen geknüpft ist. Vf. bestreitet unter Berufung auf CLAYTON BEADLE die Behauptung WIEGERS, daß man nicht mit einer fertigen Mischung von Harz u. Alaun leimen könne, vielmehr ist dies in jeder Weise möglich, falls der Freiharzgeh. 20% nicht überschreitet. Die Teilchengröße-Theorie von WIEGER ist richtig, doch sind für gewöhnliche Harzleime die Fällungsbedingungen von Bedeutung, für „Beweid“-Harz nicht. Vf. geht dann auf die Leimungstheorien von WURSTER, KLEMM u. WIEGER ein u. zeigt am Beispiel von harzreichen Zellstoffen u. anderen Halbstoffen die Unmöglichkeit auf, ohne Alaun, etwa mit wss. Harzemulsionen, oder mit freiharzlosen Harzleimen zu leimen. (Paper-Maker 82. Suppl. LXIII—LXIV. 1/9. 1931.) FRIEDEMANN.

C. H. Kent, Das Delthirnaleimungsverfahren. Beschreibung u. Bewertung des Delthirna-Verf. zum Auflösen des Harzes für Papierleimung, wobei man verd. Alkalilauge über das in Röhren befindliche Harz laufen läßt. Literatur. (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 17. 10. 21. 25/4. 1931.) FRIEDEMANN.

S. M. Neale, Die Wirkung von Natronlauge auf Cellulose. Der Grad der durch Alkalibehandlung bewirkten „Aktivierung“ von Cellulose (gemessen durch die NaOH-Aufnahme aus verd. Lsg.) ist weitgehend durch den Grad der vorhergegangenen Quellung bestimmt. Trocknen bei höheren Temp., Bäumen mit sd. verd. Alkalilsg. nach der Quellungsbehandlung, Auswaschen der Mercerisierlauge mit h. W. oder nachträgliches Wiederstrecken in der Mercerisierlauge erniedrigt die Aktivierung. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 177—82. 22/5. 1931. Manchester, Coll. of Techn.) KRÜGER.

Kotaro Tanemura und **Shigeo Miyoshi**, Neue Methode für die Wiedergewinnung des Viscosospinnbades. III. Eigenschaften von Natriumsulfat. (II. vgl. C. 1930. II. 3664.) Die Daten der Literatur über die Eigg. von Na_2SO_4 werden zusammengestellt. Nach eigenen Unterss. erniedrigt H_2SO_4 die Übergangstemp. von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ u. erhöht dessen Löslichkeit. Werden 56,8 g Na_2SO_4 in 100 ccm 7-n. H_2SO_4 -Lsg. gel., so enthalten die bei Abkühlung auf 0° abgeschiedenen Krystalle gebundene H_2SO_4 , u. bei Auflösung von 42,6 g Na_2SO_4 in 100 ccm 9-n. H_2SO_4 findet bis — 18° keine Abscheidung statt. Die Krystallisationstemp. verschiedener Spinnbäder wird bestimmt. MgSO_4 erniedrigt die Krystallisationstemp. des Na_2SO_4 im Spinnbad, bis $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gleichzeitig auskrystallisieren; dann Anstieg der Krystallisationstemp. unter Abscheidung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Im n. Viscosospinnbad für das Zentrifugen-

system krystallisiert beim Abkühlen stets $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ aus; keine Doppelsalzbldg. mit ZnSO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 u. CuSO_4 . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 330 B—31. Ishiyama, Shiga [Japan], Lab. d. Toyo Rayon & Co.) KRÜGER.

Kotaro Tanemura, Shigeo Miyoshi und Mizuki Yoshida, *Neue Methode für die Wiedergewinnung des Viscosospinnbades*. IV. *Entwässerung von Glaubersalz*. (III. vgl. TANEMURA u. MIYOSHI, vorst. Ref.) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kann auf folgende Weise entwässert werden: 1. Im geschlossenen Raum durch Zirkulation mit konz. H_2SO_4 , NaOH u. konz. NaOH-Lsg. getrockneter Luft; 2. mit A.; 3. mit starker NaOH; 4. unter Benutzung des Umwandlungspunktes; 5. Zusatz von festem NaOH beim Beginn des Übergangspunktes. Die Löslichkeit von Na_2SO_4 in Natronlauge verschiedener Konz. bei gewöhnlicher Temp. wird bestimmt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 332 B—33. Ishiyama, Shiga [Japan], Lab. d. Toyo Rayon & Co.) KRÜGER.

Kotaro Tanemura und Shigeo Miyoshi, *Neue Methode für die Wiedergewinnung des Viscosospinnbades*. V. (IV. vgl. TANEMURA, MIYOSHI u. YOSHIDA, vorst. Ref.) Das Verf. (vgl. TOYO RAYON & Co., Japan, P. 86594 [1930]) besteht im Zusatz von Na_2SO_4 , Entfernung des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ durch Abkühlung u. Entwässerung des letzteren. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 333 B—34. Ishiyama, Shiga [Japan], Lab. d. Toyo Rayon & Co.) KRÜGER.

Fritz Ohl, *Das Naßspinnen von Acetatkunstseide*. Wenn das Trockenspinnen höhere Abzugsgeschwindigkeiten gestattet u. die Wiedergewinnung der Lösungsm. heute keine Schwierigkeiten mehr macht, kann als Vorteil des Naßspinnens die höhere elast. Dehnbarkeit des Fadens u. die Unmöglichkeit, Fäden von unerwünscht hohem Glanz zu erzielen, hervorgehoben werden. Der Glanz läßt sich beim Naßspinnen durch Dichlorbenzol oder hochsiedende Lösungsm., wie Glykolmonoacetat, beeinflussen. Wichtig ist beim Naßspinnen das W. im Fällbad, es muß konstanten Salzgeh. u. konstante Weichheit haben. Eine bestimmte Zus. des Fällbades läßt sich nicht angeben. Verschiedene Fällbäder werden besprochen. Das Verspinnen primärer Acetatlgg. hat Schwierigkeiten, die aber nicht als unüberwindlich anzusehen sind. (Rayon Record 5. 443—47. 7/8. 1931.) SÜVERN.

A. Miekeley, *Über die Verwertung von Gerbereiabfallprodukten zur Herstellung einer stickstoffhaltigen Kunstseide*. Die in der Patentliteratur niedergelegten Vorschläge, außer Leim u. Gelatine noch andere Eiweißstoffe der Kunstseidenerzeugung dienstbar zu machen, sind zusammengestellt. (Ledertechn. Rdsch. 23. 81—83. Aug. 1931. Dresden.) SÜVERN.

Richard Laut und Wilhelm Koreska, Wien, *Behandlung von Textilstoffen aus Cellulosematerial*. Um Fäden, Gewebe u. dgl. aus Cellulose wasserabstoßend zu machen, unterwirft man sie der Veresternden Einw. höherer Fettsäurechloride, z. B. Stearylchlorid, in Ggw. von Pyridin u. zwar unter solchen Bedingungen, daß die Struktur u. die wesentlichen physikal. Eigg. der Stoffe nicht verändert werden. Als geeignete Einwirkungstemp. wird 80—120° angegeben. Man kann z. B. Fettsäurechlorid u. Pyridin in Form einer Komplexverb. auf den Textilstoff aufbringen oder ihn erst in einem Fettsäurechloridbad u. dann in einem Pyridinbad behandeln u. hierauf auf die geeignete Temp. bringen, worauf der Überschuß des Veresterungsmittels durch ein Lösungsm. für dieses ausgewaschen wird. (E. P. 343 104 vom 10/9. 1929, ausg. 12/3. 1931.) BEIERSDORF.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Schlichtemittel für Kunstseidenfäden*. Die Schlichtemittel bestehen in der Hauptsache aus trocknenden Ölen (Leinöl, Holzöl usw.), denen synthet. Öle oder Fettsäuren oder chem. veränderte natürliche Öle oder Fettsäuren von hoher Viscosität zugesetzt sind. Als besonders geeignete Zusätze werden oxydierte Öle, wie geblasenes Baumwollsamens-, Sojabohnen- oder Kolzaöl, ferner Estolide oder deren Veresterungsprodd. mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen genannt. (F. P. 710 498 vom 21/1. 1931, ausg. 24/8. 1931. D. Prior. 21/1. 1930.) BEIERSD.

Francois Ponsot, Frankreich, *Schlichtebad*. Die insbesondere für Kunstseide geeignete Schlichte besteht aus einer Mischung von Holzgeist, Gummi, Harz, Terpentin, Campher u. Methylsalicylat. Vor dem Gebrauch wird die M. in einem geeigneten Lösungsm., z. B. A., gelöst. (F. P. 710 373 vom 1/5. 1930, ausg. 21/8. 1931.) BEIERSD.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papierstoff* durch Verkochen von cellulosehaltigem Material, insbesondere von Holzschnitzeln, mit einer $(\text{NH}_3)_2\text{S}$ -haltigen, 2—10%ig. NH_3 -Lsg. unter Druck u. durch Nachverkochen mit einer NaOH- u. Na_2S -haltigen Kochfl. (A. P. 1 817 525 vom 12/3. 1929, ausg. 4/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Arthur D. Little Industrial Corp., New York, übert. von: **Eric Wahlforss**, St. Cloud, Minnes., *Herstellung von Papierstoff aus Harthölzern*, die zunächst mit W. der W.-Dampf event. unter Zusatz von Hartholzterpentin bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck erhitzt werden, um die Inkrusten weich u. plast. zu machen. Dann wird das Prod. gemahlen. (A. P. 1 816 879 vom 30/7. 1926, ausg. 4/8. 1931.) M. F. MÜ.

Viktor Planchon, Lyon, *Überzugsverfahren für Papier und Gewebbahnen sowie Vorrichtung dazu*. Die Papier- oder Gewebbahn wird fortliegend mit einer Filmbahn, insbesondere aus Celluloseestern (Gewicht 60–100 g pro qm) zusammengeklebt. Die Filmbahn ist mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen, die zum Kleben dient. Die Film- u. die Papierbahn laufen durch je ein W.-Bad u. werden dann zwischen 2 Walzen zusammengepreßt u. im Trockenofen hängend getrocknet. Als Verwendungszweck ist Wandverkleidung genannt. (F. P. 708 408 vom 27/12. 1930, ausg. 23/7. 1931.)

BRAUNS.

Hachiro Kumagawa, Hongoku, Tokyo, und **Kamakichi Shimomura**, Nishio-machi, Hazugun, Japan, *Gewinnung von Zellstoff aus Bagasse, Maisstengeln, Stroh* durch Mahlen im Holländer u. Aufschwemmen mit W., wobei die schweren Verunreinigungen zu Boden sinken, die langen u. dünnen Fasern im W. suspendiert bleiben u. die kurzen u. dicken Fasern an der Oberfläche schwimmen, die dann voneinander mechan. getrennt werden. (A. P. 1 818 897 vom 31/5. 1927, ausg. 11/8. 1931.) M. F. M.

Noviston Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff durch alkalischen Aufschluß* von Pflanzenfaserstoffen, dad. gek., daß anstatt oder neben Alkali oder Alkalisulfid Kalkstickstoff als Aufschlußmittel verwendet wird. — 100 kg Stroh werden mit 2 kg Kalkstickstoff, 2 kg Na₂S u. 2–5 kg NaOH in Form von 2° Bé-Lauge angesetzt. Eventuell wird W. bis zum Bedecken des Strohes zugegeben. Man erwärmt ohne Druck bis auf 70–80° u. hält dabei 4–6 Stdn. (D. R. P. 532 222 Kl. 55b vom 30/8. 1929, ausg. 29/8. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Schweiz, *Verfahren zur Verbesserung der Einwirkung des Alkalis auf Cellulose*. An Stelle der im Hauptpatent genannten Zusätze setzt man der Alkalilauge geringe Mengen von Gemischen von Phenolen oder halogenierten Phenolen mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Tetramethyläthylenglykol* (Pinakon) oder *Methylcyclohexandiol*, zu. (F. P. 38 915 vom 4/8. 1930, ausg. 10/8. 1931. D. Prior. 14/6. 1930. Zus. zu F. P. 624 174; C. 1928. I. 276.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Aufarbeitung alkalischer Restlaugen*. Durch organ. Substanzen, insbesondere von der Kunstseidefabrikation anfallende, verunreinigte alkal. Ablaugen werden unter Kühlung mit gasförmigem Cl behandelt, wobei durch Oxydation der organ. Verunreinigungen zu CO₂, die größtenteils entweicht, u. Filtration eine reine Alkalihypochloritlauge erhalten wird. (F. P. 669 304 vom 7/2. 1929, ausg. 14/11. 1929. D. Prior. 11/2. 1928.)

HORN.

Hugh Mc Curdy Spencer, New Jersey, V. St. A., *Lösungen von Celluloseestern*, insbesondere von *Nitrocellulose* zur Herst. von *Kunstseide*, *Filmen*, *Kunstleder*, *Lacken*, *Schutzscheiben*, *Kragen* u. dgl. Als Lösungsm. verwendet man völlig trockene A.-Ä.-Mischungen, Äthyl-, Amyl-, Butylacetat, in welche bis zu 9% gasförmiges NH₃ eingeführt wird. An Stelle des NH₃ kann auch NaOH, KOH, Na-Äthylat, *Trimethylamin* treten. Daneben können weitere gebräuchliche Lösungsmm. anwesend sein. (A. P. 1 797 843 vom 22/8. 1923, ausg. 24/3. 1931.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von aus Cellulosederivaten bestehenden Produkten*. Zu den für die Herst. von Fasern, Bändern, Filmen o. dgl. verwendeten Lsgg. bzw. zu den Endprodd. gibt man Binde- oder Agglutinierungsmittel in fertigem Zustand oder in Form ihrer Komponenten. Im letzteren Falle ist jedoch zumeist eine Polymerisation oder Kondensation erforderlich. Beispiel: Äthylcelluloseäther wird im Gemisch mit A. u. Bzl. mit einer Lsg. von Leinölfirnis in Bzl. vermenzt. (Hierzu vgl. z. B. E. P. 296 796; C. 1929. I. 462.) (Belg. P. 350 232 vom 3/4. 1928, ausg. 9/10. 1928. D. Prior. 4/7. u. 23/7. 1927.)

DREWS.

Vereinigte Glanzstoff-Fabrik Akt.-Ges., Wuppertal-Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden, insbesondere Viscosekunstseide mit mattem Glanz*, 1. dad. gek., daß man einer an sich bereits fertigen Spinnlsg. (Viscose) Terpene in kleinen Mengen von nicht mehr als 20%, berechnet auf den Cellulosegeh., zusetzt u. die so erhaltene Viscoselsg. in an sich bekannte wss. schwefelsaure Fällbäder, die auch Sulfate, wie Na₂SO₄, MgSO₄, ZnSO₄ oder Gemische solcher Salze, u. gegebenenfalls auch *Glucose* enthalten können, verspinn. — 2. dad. gek., daß man solche Terpene, welche an sich mit der Viscose nicht mischbar oder emulgierbar sind, durch Lösen

in einem geeigneten Lösungsm. in eine mit der Viscose mischbare oder emulgierbare Form überführt. (D. R. P. 529 653 Kl. 29b vom 1/11. 1928, ausg. 15/7. 1931.) ENG.

Léon Verchère, Frankreich, *Plastische Masse aus Holz in Form von Plättchen* zur Verarbeitung in der Kunstschlerei, Spielwarenindustrie usw., bestehend aus einem Holzplättchen, das auf beiden Seiten mit einer Schicht oder Haut eines plast., durchscheinenden, gefärbten oder ungefärbten Stoffes, z. B. Celluloid beklebt wird. Die Anzahl der Schichten ist unbeschränkt. (F. P. 703 871 vom 3/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland (Erfinder: **Hermann Suida**, Mödling, Nieder-Österreich, und **Hubert Titsch**, Wien, *Verfahren zur Plastizierung von Holz*. (D. R. P. 526 794 Kl. 12 o vom 30/10. 1929, ausg. 16/6. 1931. Oe. Prior. 29/11. 1928. — C. 1931. I. 1994 [F. P. 685 712].)

ENGEROFF.

Stefan Schless, Grödig bei Salzburg, *Verfahren zur Herstellung von Kunstholz*, dad. gek., daß *Calciumozyd* oder Calciumhydroxyd in gepulvertem Zustande mit Kieselsäure, wie z. B. *Kieselgur*, u. Cellulose oder anderen Faserstoffen oder *Holzmehl* vermischt, das Gemenge in angefeuchtetem Zustande einige Zeit liegen gelassen u. hierauf in Formen gepreßt wird, worauf das verpreßte Material der Einw. von Hitze ausgesetzt, sodann künstlich mit Kohlensäure behandelt u. endlich in bekannter Weise je nach seinem Verwendungszweck geölt, imprägniert oder mit Politur versehen wird. (Oe. P. 123 867 vom 14/11. 1929, ausg. 25/7. 1931.)

ENGEROFF.

Julius Carl Hofmann, Österreich, *Aufbringen von Vulkanfiberschichten auf Holz*. Man befeuchtet die aufzubringende Schicht, rauht sie auf der Seite, mit der sie aufgeklebt werden soll, auf, u. klebt sie unter mehrstündigem Druck auf. Hierauf wird die Vulkanfiberschicht gereinigt, getrocknet u. poliert. (F. P. 701 674 vom 10/7. 1930, ausg. 20/3. 1931.)

SARRE.

Calco Chemical Co., Inc., V. St. A., *Grammophonplatte*. Als Färbemittel wird an Stelle von Ruß eine Azin-, Indulin- oder Nigrosinbase vorgeschlagen. Die als Bindemittel notwendige Menge an Schellack wird geringer u. damit die Platte billiger. Eine geeignete Mischung besteht aus 23,75% Schellack, 2% Nigrosinbase, 4% Baumwollflocken, 70,25% mineral. Füllmittel. (E. P. 352 720 vom 2/7. 1930, ausg. 6/8. 1931.)

GEISZLER.

Guy Hilhouse, Surrey, England, *Herstellung biegsamer Grammophonplatten*. Zwei Platten aus Celluloid, zwischen denen sich ein Blatt Papier ohne irgendein Klebemittel von solchen Abmessungen befindet, daß die Platten sich an keiner Stelle berühren, werden in einer Presse bei 120—140° einem Druck von 120 at während einer Zeit von 30—40 Sekunden unterworfen u. auf 10—20° in der Presse abgekühlt. Die Celluloidscheiben haften fest aneinander. Nach E. P. 353 349 wird, um ein gelegentliches Ankleben der Celluloidplatte an der Matrize zu verhindern, die Preßbehandlung in folgender Weise durchgeführt: 1. Anwärmen der Matrize auf 40°. 2. Einbringen der Celluloidplatten mit dem Papier. 3. Pressen mit einem Druck von 120 at unter Steigerung der Temp. auf 110—125°. 4. Schnelles Abkühlen der Platte in der Presse auf 15°. 5. Erneutes kurzes Anwärmen (6—10 Sekunden) auf 50—60°. Zur leichteren Entfernung der Luft u. der sich beim Preßvorgang bildenden Gase ist der Dorn, welcher das zentrale Loch der Platte aussticht, durchlöchert ausgebildet. (E. PP. 345 875 vom 16/5. 1930, ausg. 23/4. 1931 u. 353 349 [Zus.-Pat.] vom 6/11. 1930, ausg. 13/8. 1931.)

GEISZLER.

Ernest David, Frankreich, *Einreibemittel für Schallplatten*. Paraffinöl wird mit Glycerin u. einem Färbemittel gemischt u. auf der Platte verrieben. Der Klang u. die Haltbarkeit derselben soll erhöht werden. (F. P. 697 325 vom 13/6. 1930, ausg. 15/1. 1931. Schwz. Prior. 30/4. 1930.)

GEISZLER.

XIX. Brennstoffe; Terdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Rudolf Pistor, *Untersuchungen zur Kenntnis der Verbrennungsvorgänge in technischen Gasfeuerungen*. An Hand von Gasanalysen, Temp.-Messungen u. Mengenumessungen wird der Einfluß der Durchmischung von Gas u. Luft, der erhöhten Luftzufuhr u. der Ofenwandtemp. auf den Verlauf der Verbrennung, die Flammenlänge u. den Temp.-Verlauf bei verschiedenen Brennergrundformen untersucht. Es zeigt sich, daß die Durchmischung von Gas u. Luft, ferner daß der Luftüberschuß ausschlaggebend ist für die Flammenlänge; je inniger die Mischung u. je höher der Luftüberschuß in den üblichen Grenzen, um so kürzer wird die Flamme. Dagegen ist die Ofen-

wandtemp. ohne Einfluß auf die Flammenlänge. — Es wird außerdem eine Formel abgeleitet zur Berechnung der theoret. Verbrennungstemp. aus den Vol.-Prozenten der Frisch- u. Abgasanalyse. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 565—77. Juni 1931. Homberg [Niederrhein], Mitt. Nr. 151, Wärmestelle V. d. E.) EDENS.

Franz Fischer und **Kurt Peters**, *Katalytische Gasreaktionen in flüssigem Medium*. Beschreibung von zwei laboratoriumsmäßigen Apparaturen, in denen Acetylen an reinen u. gemischten Nickel- u. Kupfer-Kieselgurkatalysatoren zu Äthylen, Äthan, höheren, insbesondere fl. KW-stoffen u. Cupren, ferner Äthylen an einem Nickel-Aluminium-Thorium-Kieselgurkatalysator zu Äthan sowie Kohlenoxyd am gleichen Kontakt zu Methan u. fl. KW-stoffen (Bzn.-Synthese) hydriert wurde. Die Kontakte wurden in Pulverform in Paraffinöl oder Methyl-naphthalin suspendiert. Die Vers.-Ergebnisse stimmen mit jenen der Hydrierung am festen Kontakt grundsätzlich überein; die Unterschiede erklären sich durch das Wegfallen von lokalen Kontakt-überhitzungen, weil sich infolge der günstigeren Wärmeverteilung im fl. Medium die Temp. exakt einhalten lassen. (Brennstoff-Chem. 12. 286—93. 1/8. 1931. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Kohlenforschung.) SCHUSTER.

H. I. Waterman und **A. J. Tulleners**, *Zersetzung von Äthylen durch Erhitzen unter hohem Druck*. In Fortsetzung seiner Arbeiten (vgl. C. 1930. II. 3670) erhitzte Vf. C₂H₄-Gas in einem Autoklav auf 350°. Bei einem Anfangsdruck von 32 kg/qcm nahm die ungesätt. KW-stoffe nach 30 Min. um 4% ab, es bildete sich eine hellbraune Fl., die bei Zimmertemp. flüchtig war. Bei einem Anfangsdruck von 46 kg/qcm trat eine explosionsartige Rk. ein, während bei einem Druck von 175 kg/qcm sowohl Temp. als auch Druck plötzlich stark stiegen (500° nur 500 kg/qcm). Das Restgas, das in 2 Fraktionen durch Tiefkühlung getrennt wurde, enthielt: Gas A 5,4 l (ca. 0,8 g) 92% H₂ nur 5% CH₄; Gas A₂ 7 l (ca. 5 g) 89% CH₄, 6% H₂ nur 3% C₆H₆. Im Autoklav verblieben 105 g Ruß (99% C), der den Autoklav völlig ausfüllte. Verss. zeigten, daß C₂H₂ bei 350° nur 175 kg/qcm sich plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt unter Bldg. von C, CH₄ u. H₂ (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 506—10. Aug. 1931. Delft, Techn. Hochschule.) K. O. MÜLLER.

R. Vondráček und **L. Mosendz**, *Bestimmung der hygroskopischen Eigenschaften von Kohlen*. Die W.-Aufnahme durch Kohle wird nach einem stat. u. die W.-Abgabe nach einem dynam. Verf. untersucht. Die erhaltenen Kurven lassen sich durch zwei-konstantige Formeln wiedergeben, die den anfänglichen W.-Geh. u. den W.-Geh. bei einem bestimmten W.-Dampfdruck bzw. nach einer bestimmten Zeit enthalten. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 81—92. Jan./Febr. 1931. Brünn, Tschech. Techn. Hochschule, Inst. f. Brennstoffe u. Metalle.) LORENZ.

F. Brinckmann und **A. Nehmitz**, *Kennzeichnende Eigenschaften von Gießereikoks*. Die Eignung einer Koksart zur Verwendung in der Gießerei ist nicht auf chem. Wege zu prüfen, beruht vielmehr auf der „Fallhärte“ u. ist in der, 1913 von SIMMERSBACH angegebenen, „Falltrommel“ zu prüfen. (Gießerei 18. 515—16. 26/6. 1931.) BÖRNST.

Arthur Killing, *Neue Erkenntnisse zur Beurteilung von Hochofenkoks*. Zahlreiche Betriebsverss. führten zu der Erkenntnis, daß Koks aus sehr fein gemahlener Kohle — mit 90% von 0—3 mm Korngröße —, der einen hohen Porenraum von 50% u. Schüttgewicht von nur 430 kg/m³ besaß, bei der Erzeugung von THOMAS-Roheisen geringeren Brennstoffbedarf ergab. Demnach soll Hochofenkoks möglichst stückfest u. feinporig sein u. geringes Schüttgewicht besitzen; die Verbrennlichkeit ist für die Güte des Koks weniger kennzeichnend. (Stahl u. Eisen 51. 901—05. 16/7. 1931. Dortmund-Hörde.) BÖRNSTEIN.

R. G. Davies und **R. V. Wheeler**, *Das Entstehen von Rissen in Koks*. Unterss. an der Universität Sheffield. Ein Vers.-Ofen. Prüfungsergebnisse. (Gas World 94. No. 2427. Supp. 16—17. 7/2. 1931.) WOLFFRAM.

W. N. Ipatjew, *Entwicklung der Hydrierung in Rußland*. I. Ausgehend von früheren Verss. über die Kondensation von C₂H₄ unter Druck werden Verss. beschrieben, olefinreiche Gase, die als Nebenprod. bei Crackprozessen auftreten, durch Kondensation in Ggw. von Katalysatoren bei 200 at u. ca. 400° in Motortreibstoffe überzuführen. Im Kondensat findet sich der größte Teil der Olefine wieder. Ein hoher Geh. an Naphthenen u. ungesätt. Verb. bedingt hohe Klopfestigkeit. Da auch der Kp. unter 200° liegt, ist das Rk.-Prod. für Motorzwecke geeignet. Besprechung ähnlicher Verff. anderer Autoren. (National Petroleum News 23. Nr. 25. 61—64. 24/6. 1931.) LOEB.

W. N. Ipatjew, *Entwicklung der Hydrierung in Rußland*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf Beziehungen eigener älterer Arbeiten zu dem Verf. von BERGIUS.

Beschreibung der zweistufigen Braunkohlenhydrierung der I. G. FARBEN. Cracken u. Pyrolyse von Teer u. Dest.-Rückständen. Hydrierung von Kohlen aus dem Moskauer Becken. (National Petroleum News 23. Nr. 28. 41—46. 15/7. 1931.) SCHUSTER.

J. J. Morgan und **T. S. Crawford**, *Cracken von Teerdämpfen und Gasen aus der Tieftemperaturverkokung von Kohle*. Nach kurzem Literaturrückblick beschreiben Vff. die Apparatur, mit deren Hilfe sie im Laboratorium sowohl die bei der Tieftemp.-Verschmelzung der Kohle auftretenden Teerdämpfe u. Gase zusammen oder einzeln in einem vorgelagerten Crackrohr gespalten haben. Zur Gasanalyse wurde ein etwas abgeändertes, mit JÄGER kombinierter Orsat verwendet. — Die Schwelung der Kohle geschah bei 500°, die Crackung bei 500, 600, 700, 750, 800 u. 900°. Die Steigerung der Cracktemp. führte a) bei den Teerdämpfen allein: 1. zur gesteigerten Ausbeute an ungesätt. Verb. bis 700—800°, sodann zu einer Verminderung; 2. dasselbe geschah mit Äthan; 3. größere Ausbeute an H₂ u. CO; 4. CH₄-Vol.-Vermehrung unter 600°. b) Beim Cracken des Gases allein: 1. zur steigenden Ausbeute an ungesätt. Verb. bis 750°, sodann zur ständigen Verminderung bei höheren Temp.; 2. größere Ausbeute an H₂; 3. keine Änderung des CO-Geh.; 4. fallende Ausbeute an Äthan; 5. Vol.-Vermehrung von CH₄. Der Temp.-Intervall 700—800° ist in der Wärmespaltung sowohl der Teerdämpfe als auch der Gase die krit. Periode. Der Wärmeinhalt der Crackgase aus gemeinsamer Crackung der Teerdämpfe u. Gase ist zwischen 500° u. 900° u. ist größer als bei der ursprünglichen Tieftemp.-Verkokung. Die zusätzliche Wärme entstammt den aus den Teerdämpfen entstehenden C₂H₆-, CH₄- u. H₂-Mengen. Die größte Steigerung des Wärmeinhalts der Crackgase liegt zwischen 600 u. 700°. Genaue Versuchsanordnung, Tabellen u. Diagramme im Original. (Gas Age-Record 68. 147—50. 195—200. 229—31. 15/8. 1931.) K. O. MÜLLER.

Józef Wowk, *Leitfähigkeit von Petroleumemulsionen*. Die Unters. einer Petroleumemulsion, die in 100 g 1,0800 g Fe₂O₃·Al₂O₃ u. SiO₂ u. 17,5851 g l. Mineralsalze enthält, führte zu folgenden Ergebnissen: Die homogenisierte Emulsion hat bei jeder Temp. eine höhere Viscosität als die nichthomogenisierte, was mit der EINSTENSCHEM Regel, wonach die Viscosität der Anzahl der suspendierten Teilchen proportional ist, in Übereinstimmung steht. Die Temp.-Abhängigkeitskurve ist bei der homogenisierten Emulsion nicht so stark gebogen u. wächst nicht so schnell an, wie bei der nichthomogenisierten. Messungen der Gleichstromleitfähigkeit der homogenisierten Emulsion ergaben folgendes: Die Leitfähigkeit der Emulsion ist eine Funktion des Potentialabfalles zwischen den Elektroden. Die Stromstärke ist der Wattmenge ungefähr proportional. Gewisse Abweichungen vom OHMSCHEN Gesetz werden dadurch bestätigt, daß die Leitfähigkeit der Emulsion sich mit der Entfernung der Elektroden ändert. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temp. infolge Viscositätsänderung zu. (Przemysł Chemiczny 15. 172—80. 5/5. 1931. Lemberg, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

E. F. Nelson und **Gustav Egloff**, *Erzielung von Gasolin in besserer Ausbeute und von höherem Octanwert durch direktes Cracken von Rohöl*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 1960 referierten Arbeit. (Petroleum Times 26. 255—56. 287—88. 22/8. 1931. Chicago, Univ. Oil Prod. Co.) NAPHTALI.

E. Holzman, *Alkohole aus Crackgasen und Crackbenzinen*. (Vgl. v. PILAT, WINKLER, C. 1929. II. 2849.) Unters. der Crackgase einer Crackdest.-Anlage System „Carburol“. Die Gase wurden entschwefelt, entwässert, mittels A-Kohle entsaliniert u. in mit Raschigringen gefüllten Bleitürmen der Einw. von H₂SO₄ unterworfen (Näheres über App. siehe im Original). Angewendet wurde H₂SO₄ von 80, 85, 90 u. 95% bei 15—20 u. 0—5° (die H₂SO₄ wurde mit Solaröl 1:1,5 gemischt). Nach dem Durchleiten der Gase wurde die H₂SO₄ vom Solaröl getrennt, mit W. verd. u. bis zum Erreichen der D. 1,0 dest. Das Destillat trennt sich in 2 Schichten, die untere besteht aus Isopropylalkohol, die obere beinahe gänzlich aus Butyl- u. Amylalkoholen. Aus den Crackgasen läßt sich mit A-Kohle pro cbm Gas 170—180 g Gasolin, D.¹⁵ 0,6864, gewinnen, das sich zur Fabrikation von Normalbenzin eignet. Die Gase enthalten 13—15% Propylen u. Homologe. Maximale Alkoholausbeute wird mit ca. 90%ig. H₂SO₄ erhalten. Die Alkohole bestehen aus Isopropylalkohol u. etwa gleichen Teilen Butyl- u. Amylalkoholen, u. bedürfen keiner besonderen Raffination. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 245. 10/7. 1931. Lwow, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

—, *Säureschlamm als Brennstoff*. Ausführliche Beschreibung einer Anlage, die nach dem Verf. von W. KINKADE (vgl. A. P. 1 621 071; C. 1927. I. 2962) arbeitet. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 8. 75—76. Aug. 1931.) K. O. MÜ.

J. C. Albright, *Korrosionsverhinderung in Redestillationsanlagen durch Ammoniak*. Nach genauer Beschreibung der Anlage bespricht Vf. die Vorteile der Verwendung von Ammoniak in den Rückflußaggregaten. Die Farbe des Fertigprod. bleibt stabil, eine alkal. Rk. herrscht während der Dest. u. die Korrosion der Anlage wird auf ein Minimum herabgedrückt. Das NH₃ wird in Gasform angewendet. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 8. 71—74. Aug. 1931.) K. O. MÜLLER.

F. W. Sullivan jr., V. Voorhees, A. W. Neeley und R. V. Shankland, *Synthetische Schmieröle*. Angaben über Herst. u. Eigg. Die Öle haben gute Konstanz der Viscosität u. hohe Stabilität gegen Oxydation. (Ind. engin. Chem. 23. 604—11. Juni 1931.) TYPKE.

F. W. Sullivan jr., Vanderveer Voorhees, P. T. Oak und D. P. Barnard, *Verwendung von synthetischen Schmierölen*. In Fortsetzung der Arbeiten (C. 1931. II. 1377 u. vorst. Ref.) berichten Vff. über die Eigg. von 2 im Großbetrieb gewonnenen synthet. Ölen. Rohmaterial u. Synthese machen die Herst. teurer als gewöhnliches Motorenöl. Geringere Viscositätsänderungen bei Temp.-Schwankungen wirken sich vorteilhaft aus beim Gebrauch in Transmissions- u. Steuergelenken u. hydraul. Stoßdämpfern. Vergleichende Daten (an Hand von Diagrammen) im Getriebe, Steuerung werden wiedergegeben u. Viscositätsänderungen bei verschiedenen Temp., Schlamm u. Koksblgd., sowie Ölverbrauch bei einem 50-std. Motorenvers. angeführt. (S. A. E. Journ. 29. 40—44. Juli 1931.) K. O. MÜLLER.

Hermann Ordelt, *Über Schmieröle aus paraffinfreien und paraffinhaltigen Rohölen*. Paraffinhaltige Öle dürfen nicht generell als die hinsichtlich ihres Schmierwertes minderwertigen Öle bezeichnet werden. (Petroleum 27. Nr. 28. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 4. 3—9. 8/7. 1931.) TYPKE.

Ernst W. Steinitz, *Die Bewertung der Schmiermittel für Wärmekraftmaschinen*. Mit den heutigen Unters.-Methoden ist die Bewertung eines Schmiermittels prakt. noch nicht durchführbar. Vf. zählt Methoden auf, wie man durch Unters. indirekt die „oiliness“ feststellen kann. (Wärme 54. 645—50. 29/8. 1931.) K. O. MÜLLER.

M. Dolch, *Kritische Bemerkungen zur Bestimmung des Feuchtigkeitswassers und des Verbrennungswassers in Brennstoffen*. Zusammenfassung der Arbeiten von DOLCH, PÖCHMÜLLER u. DAVID. (C. 1929. II. 517; 1930. I. 1500; 1931. I. 397.) (Montan. Rdsch. 23. 193—98. 16/6. 1931.) BÖRNSTEIN.

L. Iolson, *Über die Anwendung des elektrischen Ofens für die Bestimmung von Koks und flüchtigen Bestandteilen in Kohlen*. Die Koksbest. u. die Best. der flüchtigen Stoffe nach der amerikan. Methode oder nach MUCK oder BROCKMAN läßt sich in einem elektr. HERÄUS-Ofen mit Temp.-Regulator leicht ausführen. Die besten Resultate erhält man bei 950° u. 7 Min. Glühen u. 0,5 g Substanz. Es können mit gleichem Erfolg Pt- u. Quarzriegel verwendet werden (von mindestens 35 mm Höhe, 20 mm unterer u. 30 mm oberer Durchmesser). (Memoires Univ. Etat Extrême Orient. [russ.: Trudy gossudarstvennogo dalnewostotschnogo Universiteta]. Serie 13. Nr. 8. 7 Seiten. 1929. Wladiwostok.) SCHÖNFELD.

M. Rieffel, *Die Reduktionsfähigkeit von Hochofenkoks. Ein neuer Apparat zu ihrer Bestimmung*. Nach Erläuterung der Begriffe Verbrennlichkeit, Rk.-Fähigkeit u. Red.-Fähigkeit u. Hinweis auf den Einfluß der dadurch gek. Koks eig. werden die bisher bekannt gewordenen Laboratoriumsmethoden zur Best. des Verh. von Koks gegen CO₂ bei erhöhter Temp. besprochen. Anschließend beschreibt Vf. eine eigene Apparatur, in der 25 ccm Koks von 1 bis 2 mm Korngröße bei 950° mit ca. 20 ccm CO₂ im vertikalen elektr. Ofen behandelt werden; die Menge des in CO umgewandelten CO₂, ausgedrückt in ‰, ist ein Maß für die Red.-Fähigkeit des Koks. Mitteilung von Vers.-Ergebnissen. (Chim. et Ind. 26. 280—88. Aug. 1931. Essen.) SCHUSTER.

Hugo Burstin, *Zur Bestimmung der „festen Fremdstoffe“ in Schmierölen nach der „Richtlinienmethode“*. Es wird vorgeschlagen, die für die Best. bestimmten Filter zu entfetten, sowie den Geh. an festen Fremdstoffen, je nach der Art des Öles, zu staffeln. (Erdöl u. Teer 7. 335—36. 25/7. 1931.) TYPKE.

Gerrit Toennies, *Über die Kennzeichnung des Raffinationsgrades von Schmier- und Isolierölen durch die „Schwefelsäureabsorptionskurve“*. Wenn die nach dem angegebenen Verf. erhaltenen Werte den Schwefelsäurekonz. gegenübergestellt werden, so ergeben sich charakterist. Kurven. Es bestehen Beziehungen zwischen der Oxydationsstabilität eines Öles u. der Form u. Lage seiner Absorptionskurve. (Petroleum 27. 527—33. 8/7. 1931.) TYPKE.

Anton Lissner, Brünn, Tschechoslowakische Republik, *Verfahren zur Erzeugung von Hüttenkoks* mit n. Aschegeh. aus schwefelhaltigen Brennstoffen mit Hilfe schwefelreicher, kohlenstoffhaltiger Reduktionsgase, dad. gek., daß die Rk. bei Temp. über 1250° durchgeführt wird. — Es sollen Brennstoffe verwendet werden, die keinen oder einen geringen Überschuß freier Basen enthalten, auch soll der Koks vor der Einw. der Reduktionsgase, die zweckmäßig in feuchtem Zustande verwendet werden, durch überhitzten Wasserdampf bei Rotglut vorbehandelt werden. (D. R. P. 531 965 Kl. 10a vom 21/4. 1929, ausg. 18/8. 1931.) DERSIN.

Artur Katz, Recklinghausen, *Trockenkühlung von Koks*. Verf. zum Trockenkühlen von Koks mittels indifferenten Gases in mehreren den glühenden Koks aufnehmenden Kühlkammern, dad. gek., daß in entsprechenden Zeitintervallen in den einzelnen Kammern eine vollständige Umkehrung des Kühlgasstromes bei der Durchströmung durch die Füllung stattfindet u. die Kühlgase hierbei stets, wie durch das Wesen der Kokskühlung bedingt, von der gekühlteren Kammer durch die weniger gekühlte Kammer hindurchströmen. — Anlagen mit mehreren ortsbeweglichen u. vom Kühlwasser nacheinander durchströmten Kühlkammern, dad. gek., daß die nebeneinander angeordneten Kühlkammern durch besondere ortsfeste Anschlußvorr. miteinander u. mit der Gasleitung verbunden sind, in der Art, daß durch Vorrücken der Kühlkammern um einen Kammerabstand eine Umkehr der Gasstromrichtung in den einzelnen Kammern hervorgerufen wird. (D. R. P. 531 944 Kl. 10a vom 10/2. 1925, ausg. 20/8. 1931.) DERSIN.

Klär- und Entphenolungs-G. m. b. H., Deutschland, *Wiedergewinnung von Benzol aus Wasser*. Das bei der Trennung von Phenol durch Benzol im Waschwasser gel. Benzol wird durch Goudronöl ausgewaschen oder das Waschwasser in Waschtürmen o. dgl. mit Heißluft oder Dampf behandelt oder im Rückflußkühler dest., wobei ein mit Benzol angereichertes Gemisch gewonnen wird, aus dem durch Ausfrieren das Benzol gewonnen werden kann. (F. P. 687 319 vom 27/12. 1929, ausg. 7/8. 1930. D. Prior. 9/2. 1929.) HORN.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **Frederick W. Sperr jr.**, Pittsburgh, *Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen, insbesondere aus Leucht- und Wassergas*. Die Gase werden mit Alkalicarbonatlsgg. behandelt. Die das H₂S enthaltende Lsg. wird regeneriert, indem man sie im Gegenstrom mit Luft behandelt. Die mit H₂S beladene Luft wird alsdann durch Eisenoxyd geführt. (A. P. 1 815 933 vom 12/12. 1921, ausg. 28/7. 1931.) DREWS.

Gewerkschaft Kohlenbenzin, Berlin, *Verfahren zur Regenerierung von Metall-oxiden, die zur Entschwefelung von Gasen und Dämpfen gedient haben*, nach D. R. P. 464 834, dad. gek., daß ein Teil der Reinigungsmasse am Ende des Reinigers durch vorheriges Ableiten der zu reinigenden Gase von diesen nicht gespült wird u. daß zum Regenerieren der Reinigungsmasse sauerstoffhaltige Gase durch diesen Teil der Reinigungsmasse eingeführt werden u. daß die gesamte Reinigungsmasse mit reduzierenden Gasen nachbehandelt wird. (D. R. P. 531 303 Kl. 26d vom 22/4. 1928, ausg. 7/8. 1931. Zus. zu D. R. P. 464 834; C. 1928. II. 2317.) DERSIN.

Julius Pintsch A.-G., Berlin (Erfinder: **Hermann Hillebrand**, Berlin-Friedrichshagen), *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Wassergas mittels eines hocherhitzten Gasdampfgemisches*, dad. gek., daß das in den Gaserzeuger eingeführte Gasdampfgemisch in einen Teilstrom in Richtung der Kohlebewegung durch den Gaserzeuger u. in einen anderen entgegengesetzt dazu im Gegenstrom zur Kohlebewegung gerichteten Teilstrom geteilt wird. (D. R. P. 531 822 Kl. 24e vom 20/8. 1929, ausg. 17/8. 1931.) DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Malcolm Drummond Bone**, Norton-on-Tees, *Herstellung von Wasserstoff, Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen oder von Stickstoff-Wasserstoffgemischen*. Ein geeigneter gasförmiger KW-stoff wird, gegebenenfalls in Ggw. von W.-Dampf, mittels O₂ oder Luft oxydiert. Das Gasgemisch wird von Anfang an mit so viel O₂ versetzt, daß eine wesentliche Abscheidung von C nicht stattfindet. Das erhaltene H₂-haltige Gas wird bei hoher Temp. unmittelbar über oder durch eine aus festem, C-haltigem Material bestehende M. (Kohle) geleitet, so daß der in den Gasen vorhandene W.-Dampf mit dem C unter Bldg. von Wassergas reagiert. Die bei der ersten Verf.-Stufe erzeugte Wärme dient zur Aufrechterhaltung der Temp. der C-haltigen M., ohne daß die Zwischenschaltung von Blaseperioden erforderlich wäre. (E. P. 349 471 vom 26/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.) DREWS.

Soc. des Mines de Dourges, Frankreich, *Herstellung eines Gemisches aus Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff*. Die bei der Herst. von H₂ nach dem Eisen-Wasserdampfverf. anfallenden Rückstands- u. Abblasegase (vgl. auch F. P. 706 503; C. 1931. II. 2374) werden durch auf ca. 1200° erhitzten Koks geleitet. Die Erhitzung des Kokses erfolgt von außen, indem man den ihn enthaltenden Behälter in geeigneter Weise anheizt. (F. P. 706 504 vom 28/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.) DREWS.

Soc. des Mines de Dourges, Frankreich, *Entschwefeln von Gasgemischen, welche Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff enthalten*. Die bei der Herst. von H₂ nach dem Eisen-Wasserdampfverf. erhaltenen Rückstands- u. Abblasegase werden über einen CuO-Kontakt geleitet; anschließend folgt Waschen des Gasgemisches mit einer Alkalilsg., nachdem gegebenenfalls eine Behandlung mit Eisenoxydreinigungsmasse vorangegangen ist. (F. P. 706 505 vom 28/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.) DREWS.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von **Edward W. Isom**, *Crackverfahren*. Das zu spaltende Öl beschreibt einen Kreislauf zwischen erhitzten Crackrohren u. einer Spaltkammer, in deren Mitte auf einem Sieb ein Bett von Fullererde angeordnet ist, durch das das Öl bei dem Kreislauf hindurchtreten muß. Auf die Spaltkammer ist eine Fraktioniersäule aufgesetzt, in die die Dämpfe aus der Spaltkammer eingeleitet werden, u. zwar die Dämpfe von der Seite über dem Fullererdebett unter höherem u. von der Seite unter dem Fullererdebett unter niedrigerem Druck. (A. P. 1 807 241 vom 27/9. 1927, ausg. 26/5. 1931.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von **Edward W. Isom**, *Crackverfahren*. Bei einem Verf., bei dem das zu spaltende Öl einen Kreislauf zwischen beheizten Crackrohren u. einer Spaltkammer, in der es durch eine Schicht von Fullererde hindurchgeleitet wird, beschreibt, wird ein Teil der Öldämpfe oberhalb der Filterschicht entnommen u. in eine besondere Fraktionierkolonne unter hohem Druck eingeführt, während ein Teil der Öldämpfe unterhalb der Filterschicht abgezogen u. unter niedrigerem Druck ebenfalls in eine besondere Fraktionierkolonne geleitet wird. (A. P. 1 807 242 vom 27/9. 1927, ausg. 26/5. 1931.) DERSIN.

Comp. Internationale pour la Fabrication des Essences et Pétroles, Frankreich, *Synthetische Herstellung von flüssigen Brennstoffen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. kann in der Raffinationsvorr. zwischen dem Aufheizer u. dem Reiniger eine Vorr. zur katalyt. Cracking zwischengeschaltet werden. Bei wenig schwefelhaltigen Stoffen kann die Reinigung, die auf die Dephlegmation folgt, weggelassen werden. (F. P. 38 367 vom 2/12. 1929, ausg. 30/5. 1931. Zus. zu F. P. 677 380; C. 1931. I. 4178.) DERS.

Comp. Internationale pour la Fabrication des Essences et Pétroles, Frankreich, *Synthetische Herstellung von flüssigen Brennstoffen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. soll der zwischen die Destillationsöfen u. Katalysatorräume zwischengeschaltete Wiederaufheizer zugleich als Staubabscheider ausgebildet sein. Er besitzt zu diesem Zweck einen ringförmigen Raum, der mit feuerfesten Brocken oder anderem Filtermaterial versehen ist, in dem der mitgeführte Staub aus dem Gas-Dampfgemisch niedergeschlagen wird. Bei Ausschaltung des Aufheizers kann der Staub durch Einleiten von Luft verbrannt werden. (F. P. 38 372 vom 4/12. 1929, ausg. 30/5. 1931. Zus. zu F. P. 691 172; C. 1931. I. 1555.) DERSIN.

Petroleum Chemical Corp., New York, übert. von: **Harold S. Davis**, Belmont, und **Wallace J. Murray**, Reading, Massachusetts, V. St. A., *Gewinnung von Olefinen*. Aus den durch Cracken von Petroleum, Schieferöl u. ähnlichen Stoffen erhältlichen Prodd. werden KW-stoffgemische mit einem 80% übersteigenden Olefingeh. gewonnen, die Olefine mit zwischen -6° u. 100° liegenden Kpp., hauptsächlich *Amylene u. Butylene* enthalten. (A. P. 1 790 522 vom 24/2. 1927, ausg. 27/1. 1931. D. Prior. 23/2. 1926.) R. HERBST.

Petroleum Chemical Corp., New York, übert. von: **Harold S. Davis**, Belmont, und **Wallace J. Murray**, Reading, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von sekundärem Amylalkohol*. Ein Gemisch von sek. u. tert. Olefinen mit 5 C-Atomen, wie es aus den Crackprodd. von Petroleum-KW-stoffen erhältlich ist, wird durch Schwefelsäuren verschiedener Verdünnung u. bei verschiedenen Temp. fraktioniert absorbiert, u. zwar werden aus dem Gemisch zunächst die tert. Olefine durch Absorption in H₂SO₄ von 60—65% bei 20° nicht übersteigenden Temp. entfernt, worauf die sek. Amylene durch Behandlung mit H₂SO₄ geeigneter Konz. bei geeigneten Temp. in die entsprechenden Alkylschwefelsäuren übergeführt werden u. aus diesen durch Dest. nach Verdünnung mit W. sek. Amylalkohol gewonnen wird. (A. P. 1 790 523 vom 24/2. 1925, ausg. 27/1. 1931. D. Prior. 23/2. 1926.) R. HERBST.

Fred E. Hosmer, *Gewinnung von Gasolin aus Naturgas*. Das Gas wird komprimiert u. mit W. abgekühlt, wodurch sich bereits ein Teil fl. Prodd. abscheidet. Das Gas durchstreicht dann im Gegenstrom zu tiefgekühltem Gas einen Vorkühler u. dann eine Kammer, in der unter höherem Druck stehendes fl. Kondensat versprüht u. entspannt wird, wodurch eine starke Abkühlung des Gases eintritt. Die gebildeten relativ hochsd. verflüssigten Anteile werden abgezogen, während das k. Gas zunächst den Vorkühler als Kühlmittel durchstreicht u. dann erneut komprimiert u. abgekühlt wird, wodurch fl. KW-stoffe entstehen, die teils aufgesammelt, teils aber in der oben erwähnten Entspannungskammer verwendet werden. (A. P. 1 796 755 vom 16/6. 1926, ausg. 17/3. 1931.)

DERSIN.

Constantin Chilowsky, Paris, *Verfahren zur Erzeugung von brennbarem Gas aus Schwerölen* durch Zerstäubung u. unvollkommene Verbrennung u. nachfolgendes Überleiten aus dem Zerstäubungsraum über erhitzte, katalyt. wirkende Flächen, dad. gek. daß die Zerstäubung durch die Verbrennungsgase einer Öldruckfeuerung bewirkt wird. Der Katalysator soll durch die Verbrennungsgase der Öldruckfeuerung auf 700 bis 1100° gehalten werden. Dem zerstäubten Öl kann etwas Luft zugeführt werden, um eine teilweise Verbrennung des Ölnebels herbeizuführen u. dadurch die Erreichung der gewünschten Temp. zu sichern. Um den bei der Zers. des Öles abgeschiedenen C in Wassergas überzuführen, kann man in den Ölnebel auch überhitzten Wasserdampf einführen. (Oe. P. 123 859 vom 11/11. 1926, ausg. 25/7. 1931.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kaltasphalt*. In W. werden bituminöse Stoffe mittels in W. unl. huminsäurehaltiger Prodd. oder ähnlicher Substanzen fein verteilt. Hierfür werden keine besonderen Dispergierungsvorr. benötigt. (Belg. P. 350 865 vom 25/4. 1928, ausg. 9/10. 1928. D. Prior. 12/9. 1927.)

DREWS.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Asphaltgewinnung*. Bei der Asphaltgewinnung aus Rohpetroleum o. dgl. werden die Rohstoffe nach Zusatz eines Wärmeüberträgers erhitzt u. dann dest. Der als Destillationsrückstand erhaltene Asphalt ist härter als der bei den bekannten Verff. gewonnene. Als Wärmeüberträger dienen vorzugsweise Rückstände früherer Destst. gleichartiger Rohstoffe. (F. P. 708 880 vom 6/1. 1930, ausg. 20/7. 1931. Holl. Prior. 15/1. 1929.)

KÜHLING.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: **Elmer W. Adams**, Hammond, und **Francis W. Kittrell**, Whiting, Indiana, *Emulgierbares Schmiermittel*, bestehend aus Talg oder anderen animal. Fetten, Alkalisäure u. oxydierten KW-stoffen, insbesondere oxydierten Mineralölen. (A. P. 1 817 599 vom 4/9. 1928, ausg. 4/8. 1931.)

RICHTER.

Indian Refining Co., übert. von **Francis X. Govers**, Lawrenceville, V. St. A., *Herstellung von niedrig stockenden Schmierölen*. Eine Mineralölfraction, die keine Bestandteile von Gasölcharakter mehr enthält, wird mit solchen Mengen Bzl. u. Aceton versetzt, daß bei etwa 100° F Lsg. eintritt u. bei Abkühlung auf -5° F alle fl. KW-stoffe gelöst bleiben, aber alle festen Paraffine ausgeschieden werden. Das feste Paraffin wird dann abgetrennt u. das Öl im Vakuum dest. (A. P. 1 802 942 vom 18/10. 1928, ausg. 28/4. 1931.)

DERSIN.

Wist D. Rial, Watson, California, *Verfahren zum Reinigen von Schmierölen*. Die Schmieröle werden durch Vakuumdest. von den Asphaltstoffen befreit, in Abwesenheit von Luft kondensiert, redestilliert u. das Kondensat mit einer wss. Alkalihydroxydls. gereinigt. (A. P. 1 816 872 vom 13/2. 1929, ausg. 4/8. 1931.)

RICHTER.

Wilhelm Heinrich Schmitz, Dortmund, *Verfahren zur Herstellung von Bitumenemulsionen unter Verarbeitung der Raffinationsabfälle der Schmierölfabrikation*, 1. gek. durch die Verwendung von Aufschlammungen von Bleicherde u. Bleicherderückständen in alkal. wss. Lsg. als Emulgierungsmittel. — 2. dad. gek., daß ein Teil der Bitumina durch die neutralisierten sauren Abfälle der Schmierölraffination ersetzt wird. — 3. dad. gek., daß ein weiterer Teil der Bitumina durch die Rückstände ersetzt wird, welche nach Entwässern u. Dest. der aus den alkal. Abfall-Laugen gewonnenen naphthen- u. elainsauren Seifen erhalten werden. (D. R. P. 530 420 Kl. 23c vom 15/11. 1927, ausg. 29/7. 1931.)

RICHTER.

Hermann Blau, München, *Gewinnung von flüssigem Leuchtgas und gasförmigem Motorbetriebsstoff für Luftschiffe aus den pyrogenen Spaltprodukten von Mineralölen*. Anwendung von pyrogenen Spaltgasen von Mineralölen, wie Ölgas, Crackgas u. dgl., bei denen der freie Wasserstoff in an sich bekannter Weise durch katalyt. Umsetzung weitgehend an die im Gasgemische enthaltenen ungesätt. KW-stoffe gebunden wurde,

zur Gewinnung von fl. Leuchtgas u. gasförmigem Motorbetriebsstoff für Luftschiffe. (D. R. P. 531 430 Kl. 26 vom 3/4. 1928, ausg. 10/8. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Zell, Oppau, und Christian Steigerwald, Ludwigshafen), *Erhöhung der Haltbarkeit von Lösungen von Metallcarbonylen in Kohlenwasserstoffen durch Zusätze organ., in KW-stoffen l. Verb., dad. gek., daß als Zusätze Aldehyde oder Ketone oder organ. Verb. saurer Natur, mit Ausnahme der Naphthensäuren, gegebenenfalls Gemische der genannten Stoffe, verwendet werden.* — Als Zusätze eignen sich: Stearin-, Palmitin-u. Ölsäure, Säuregemische, die durch Oxydation von Paraffin erhalten werden, Butyraldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Acetylaceton, Acetessigester o. dgl. (Hierzu vgl. A. P. 1 722 076; C. 1930. I. 1672.) (D. R. P. 523 601 Kl. 12n vom 7/8. 1928, ausg. 25/4. 1931.) DREWS.

Homer Behm, Belmar, V. St. A., *Umwandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in niedriger siedende.* Man stellt zunächst eine Stammischung von Kerosinöl mit Zusätzen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gemahlenem Harz, 40% ig. Formaldehydls. u. konz. NH_3 -Lsg. her, läßt 24 Stdn. stehen, erhitzt auf 110—120° F u. setzt etwas Terpentinöl zu. Von dieser Mischung gibt man 1 Teil zu 400 Teilen Kerosinöl, setzt 2% A. zu u. bläst das Öl mehrere Tage unter Rühren mit Luft bei 60—105° F. Man kann auch noch 1—2% W. zusetzen. Es tritt dann eine Entw. von Bakterien ein, die O_2 auf das Öl übertragen u. gleichzeitig die Bldg. von leichter sdd. KW-stoffen bewirken sollen. Nach Beendigung des Luftblasens wird die schwach alkal. Fl. mit Essigsäure schwach angesäuert u. auf 175—212° F erhitzt. Es scheiden sich 2 Schichten ab, von denen die obere das verbesserte Öl u. die untere die wss. Lsg. der Fermentationsprodd. enthält. Das Öl soll sich nach der Behandlung in Mischung mit Gasolin gut als Motorbrennstoff eignen. — In weiterer Ausbildg. des Verf. soll die Wrkg. der Stammischung durch Zusatz einer Lsg. von Nitraten oder des Rk.-Prod. von J_2 u. NH_3 oder von $\text{Al}(\text{OH})_3$, Phosphaten oder Peroxyden verbessert werden. Man kann auch der Stammischung noch als weiteren Bestandteil 25% ig. Chlorkalk, Aceton u. Eg. zwecks Steigerung der Wrkg. zusetzen. Die Mischung besteht z. B. aus 1 Gallone Kerosinöl, 1 Unze Kalk, 2 Unzen Harz, 30—32 Unzen starkem NH_3 -Wasser, 16—18 Unzen 40% ig. Formaldehyd, 1—1,5 Pfund Chlorkalk, 76 Unzen Aceton u. 12 Unzen Eg. (A. P. P. 1 813 882 vom 14/7. 1922, ausg. 7/7. 1931. 1 813 883 vom 9/5. 1923, ausg. 7/7. 1931. 1 813 884 vom 27/5. 1925, ausg. 7/7. 1931. 1 813 885 vom 17/1. 1928, ausg. 7/7. 1931. 1 813 886 vom 16/1. 1928, ausg. 7/7. 1931.) DERSIN.

Pierre Bourreau und Jean Meyer, Frankreich, *Feueranzünder*, erhalten durch Anrühren gleicher Teile Papier u. Sägespäne mit verd., beispielsweise 0,07% ig., NaOH zu einer Paste u. nachfolgendes Trocknen, worauf das Prod. mit Talg, Olein, Stearin, event. in einer w. alkoh. Seifenlsg. gel., getränkt wird. Das getrocknete Prod. kann auch mit Petroleum oder Bzn. vor dem Gebrauch übergossen oder mit Teer oder Pech getränkt werden. Zweckmäßig wird das Trockenprod. zu Formstücken gepreßt, die in eine konz. Lsg. von KNO_3 oder KMnO_4 getaucht werden. (F. P. 709 390 vom 15/1. 1931, ausg. 6/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Abraham Esau, Jena, *Verfahren zur Prüfung der Reinheit von festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen.* (D. R. P. 526 312 Kl. 42 l vom 14/3. 1929, ausg. 4/6. 1931. — C. 1931. I. 3423 [Oe. P. 121 955].) GEISZLER.

Carl A. Hartung, Berlin, *Selbsttätige Gasanalyse unter Verwendung eines Reaktionsgases, das auf mehrere Gasarten des zu untersuchenden Gasgemisches einwirkt*, dad. gek., daß die Temp. der mit Kontaktsubstanzen gefüllten Rk.-Kammern zwischen zwei Grenzen gehalten wird, von denen die untere durch das Eintreten der Hauptrk. u. die obere durch das Auftreten schädlicher Nebenrk. bestimmt wird. (D. R. P. 486 112 Kl. 42 l vom 24/10. 1925, ausg. 20/7. 1931.) DREWS.

William Harvey Emmons, Geology of petroleum; New York: Mc Graw-Hill 1931. 2nd ed. (736 S.) 8°. \$ 6.

F. Laurenti, I generatori e le motrici a gas, con speciale riguardo all'utilizzazione di combustibili fossili e vegetali di poco costo. 4. ed. rifatta del manuale „motrici ad esplosione“. Milano: U. Hoepli 1931. (XV, 550 S.) 24°. L. 35.—

Georg Stadnikoff, Die Chemie der Kohlen. Stuttgart: Enke 1931. (XI, 339 S.) gr. 8°. M. 19.—; Lw. M. 21.—