Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II. Nr. 18. 4. November.

Geschichte der Chemie.

—, *Francis William Aston.* Kurze Beschreibung seines Lebenslaufs. (Journ. chem. Education **8**. 1677—79. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

J. Franck, *Zu Max Bodensteins sechzigstem Geburtstag.* (Naturwiss. **19**. 625. 17/7. 1931.) SCHNURMANN.

E. Terres, *L. Edeleanu zum 70. Geburtstag.* Lebenslauf u. Würdigung der Verdienste des Begründers der SO_2-Raffination von Erdölen. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 749—50. 12/9. 1931.) R. K. MÜLLER.

—, *Wichard von Moellendorff 50 Jahre.* Würdigung der Verdienste des Leiters des Materialprüfungsamtes u. des Kaiser Wilhelm-Institutes für Metallforschung W. VON MOELLENDORFF für die Metallkunde. (Metall-Wirtschaft **10**. 782. 2/10. 1931.) KLEVER.

—, *Max Samec. Zum fünfzigsten Geburtstag.* (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **5**. 141—55. Juli 1931.) MAUTNER.

F. Körber, *Zum 70. Geburtstage von Gustav Tammann.* (Stahl u. Eisen **51**. 661—62. 28/5. 1931.) EDENS.

L. Cambi, *Angelo Angeli.* 1864—1931. Nachruf. (Giorn. Chim. ind. appl. **13**. 261—63. Juni 1931.) KRÜGER.

A. Boutaric, *Svante Arrhenius.* Würdigung der wissenschaftlichen Tätigkeit des Forschers u. populäre Darst. der elektrolyt. Dissoziationstheorie. (Science mod. **8**. 455—59. Aug./Sept. 1931. Dijon.) GURIAN.

—, *Prof. W. E. Dixon.* Nachruf auf den am 16. August 1931 verstorbenen Pharmakologen. (Nature **128**. 401—02. 5/9. 1931.) SKALIKS.

Ed. Sauvage, *Charles Fremont 1855—1930.* Nachruf auf den französ. Gelehrten, dessen besondere Verdienste auf dem Gebiete der Metallurgie des Eisens u. Stahls liegen. Vollständige Literaturzusammenstellung. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale **130**. 369—80. Juni 1931.) PANGRITZ.

W. Fraenkel und **E. Heymann**, *Richard Lorenz und sein Werk.* (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 1—17. 28/8. 1931.) ELSTNER.

Robert A. Millikan, *Albert A. Michelson, 1852—1931.* Nachruf auf den am 9. Mai 1931 verstorbenen amerikan. Physiker. (Physical Rev. [2] **37**. 1377—79. 1/6. 1931.) SKALIKS.

Ch. Dufraisse, *Charles Moureu 1863—1929.* (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 741—825. Juni 1931.) ELSTNER.

A. C. Fieldner, *Samuel Wilson Parr.* Nachruf für den am 16/5. 1931. gestorbenen Forscher. (Fuel **10**. 289—90. Juli 1931.) BENTHIN.

H. Becker-Rose, *F. W. Semmler †, 1860—1931.* Nachruf. Geh. Regierungsrat a. D. Prof. Dr. FRIEDRICH WILHELM SEMMLER wurde am 11/5. 1860 geboren u. starb am 15/3. 1931. Seine chem. Arbeiten gehören vorwiegend dem Gebiet der äth. Öle an. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 301—02. 25/4. 1931.) SKALIKS.

—, *Richard Zsigmondy, 1865—1929.* (Journ. chem. Education **8**. 1459—60. Aug. 1931.) ASCHERMANN.

Frederick H. Getman, *Alexander Borodin, der Chemiker und Musiker.* Vf. gibt eine kurze Biographie des besser als Musiker u. Komponist wie als Chemiker bekannten A. BORODIN (1834—87). (Journ. chem. Education **8**. 1763—80. Sept. 1931. Stanford, Connecticut, Hilside Lab.) ASCHERMANN.

W. Gerlach und **A. Sommerfeld**, *Zur Jahrhundertfeier Faraday-Maxwell.* (Metall-Wirtschaft **10**. 767—68. 2/10. 1931. München.) KLEVER.

Elihu Thomson, *Die Faraday-Jahrhundertfeier.* (General electr. Rev. **34**. 504—06. Sept. 1931. West Lynn, Mass.) KLEVER.

Edgar C. Smith, *Faraday und seine Zeitgenossen.* (Nature **128**. 333—36. 29/8. 1931.) KLEVER.

Kirstine Meyer, *Faraday und Ørsted.* (Nature **128**. 337—39. 29/8. 1931. Kopenhagen.) KLEVER.

Clemens Schaefer, *Die Forschungen von Gauss über die Elektrodynamik.* (Nature **128**. 339—41. 29/8. 1931. Breslau, Univ.) KLEVER.

Vito Volterra, *Die italienischen Physiker und die Forschungen Faradays.* (Nature **128**. 342—45. 29/8. 1931. Rom, Univ.) KLEVER.

Pierre Brunet, *Faraday und die französischen Physiker.* (Nature **128**. 346—48. 29/8. 1931. Paris, Centre Internat. de Synthèse.) KLEVER.

Ch. Eug. Guye, *Faradays Beziehung zur Schweiz, zur Schweizer Industrie und zur wirtschaftlichen Entwicklung.* (Nature **128**. 349—51. 29/8. 1931. Genf, Univ.) KLEVER.

Karl Przibram, *Faraday und Österreich.* (Nature **128**. 351—52. 29/8. 1931. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) KLEVER.

Bohuslav Brauner, *Die Faraday-Feier.* (Nature **128**. 352—53. 29/8. 1931. Prag.) KLEVER.

Willis R. Whitney, *Faradays Forschungen und die Vereinigten Staaten.* (Nature **128**. 353—56. 29/8. 1931. Schenectady, New York.) KLEVER.

A. E. Kennelly, *Das heutige elektrische Zeitalter in Beziehung zu Faradays Entdeckung der elektromagnetischen Induktion.* (Nature **128**. 356—59. 29/8. 1931. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) KLEVER.

W. Th. Mitkewitsch, *Faraday und die Elektrizitätslehre in Rußland und der U. d. S. S. R.* (Nature **128**. 359—62. 29/8. 1931. Leningrad.) KLEVER.

C. V. Raman, *Was Indien Faraday verdankt.* (Nature **128**. 362—64. 29/8. 1931. Calcutta, Univ.) KLEVER.

P. Zeeman, *Faradays magneto-optische Forschungen und seine Entwicklung.* (Nature **128**. 365—68. 29/8. 1931. Amsterdam, Univ.) KLEVER.

V. K. F. Bjerknes, *Die dynamische Seite des Elektromagnetismus.* Betrachtungen aus Anlaß der FARADAY-Feierlichkeiten. (Nature **128**. 369—71. 29/8. 1931. Oslo, Univ.) KLEVER.

Robert Robertson und **B. A. Ellis**, *Faradays „Chemical manipulation".* (Nature **128**. 371—72. 29/8. 1931.) KLEVER.

Alexander H. Hayes, *Benzol. Einer der Beiträge Faradays für die Industrie.* Beschreibung der Darst. u. Eigg. von Bzl., das von FARADAY 1825 bei der Kompression von Gasen entdeckt wurde. (World Power **16**. 225—26. Sept. 1931.) R. K. MÜLLER.

Paul Kämpf, *Der Arzt Baldo als Förderer der Verbreitung der Chinarinde.* (Schweiz. Apoth.-Ztg. **69**. 501—02. 19/9. 1931. Bern.) PANGRITZ.

Giulio Provenzal, *Felice Fontana und das Phlogiston.* Würdigung der Leistungen FONTANAS als Chemiker, Physiologe, Toxikologe u. Anatom u. Verteidigung seiner Anhängerschaft an die Phlogistontheorie. (Atti R. Istituto Veneto Sci., Lettere Arti **90**. 89—110. 1930/31.) KRÜGER.

L. von Szathmáry, *Paul Kitaibel entdeckt den Chlorkalk.* (Vgl. C. **1931**. II. 1962.) Bericht über ein Manuskript von KITAIBEL aus dem einwandfrei zu ersehen ist, daß KITAIBEL als erster im Jahre 1795 den Chlorkalk gekannt hat. (Chem.-Ztg. **55**. 645. 22/8. 1931. Budapest.) GURIAN.

F. Kaiser, *Allerlei — Kunterbunt aus alten Rezepten.* (Pharmaz. Zentralhalle **72**. 403—05. 421—23. 2/7. 1931. Berlin-Dahlem.) HARMS.

Albert Hausenstein, *Zahnwässer und Pulver.* Histor. Betrachtung. (Riv. Ital. Essenze Profumi **13**. XXXVI—XXXIX. 15/8. 1931.) ELLMER.

A. Süßenguth, *Zur Geschichte der chemischen Apparatur.* Histor. Darst. u. Beschreibung chem. Geräte von den ältesten Zeiten bis zur Ggw. (mit Abbildungen). (Chem. Apparatur **17**. 133—35. 159—61. 1930.) JUNG.

Martin Hübel, *Von der keramischen Kunst Persiens.* (Keram. Rdsch. **39**. 541—42. 17/9. 1931.) SALMANG.

E. Graham Clark, *Glasherstellung in Lothringen.* Geschichtlicher Überblick. (Journ. Soc. Glass Technol. **15**. 107—19. Juni 1931.) SALMANG.

William H. Baldwin, *Die Geschichte des Nickels.* I. Teil. Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung über Ni-Vorkk. im Altertum u. Mittelalter bespricht Vf. die Fundstätten u. Bearbeitungsmethoden von Ni u. Ni-Legierungen in neuerer Zeit. Einige Abb. von Ni-Gewinnungsanlagen u. Öfen aus dem 18. Jahrhundert sind beigefügt. (Journ. chem. Education **8**. 1749—61. Sept. 1931. New York, International Nickel Comp.) ASCHERMANN.

O. Dahl, *Die Arbeitsmethoden der antiken Münztechnik insbesondere der Falschmünzerei.* Da über Einzelheiten der Herst.-Verff. für antike Münzen wenig bekannt ist, wird versucht, auf dem Wege über das Schliffbild einen Einblick in die Technik sowohl der Münzerei, als auch der Falschmünzerei zu gewinnen. An einem prakt. Nachahmungsvers. werden die Ergebnisse bestätigt. (Metall-Wirtschaft **10**. 659—63. 21/8. 1931.) NIKLAS.

H. C. H. Carpenter, *Eine ägyptische Axt aus dem Jahre 1800 v. Chr.: ihre Untersuchung und Reproduktion.* Mkr. u. chem. Unterss., ferner Härtebestst. an einer alten ägypt. Axt ergeben, daß dieselbe aus einer Cu-Legierung mit As, Fe, Sn gegossen, danach gehämmert u. bei 700° geglüht, schließlich noch k. bearbeitet worden ist, um die Spitze zu härten. Die Ergebnisse werden bestätigt durch Verss. an einer nach demselben Verf. hergestellten Axt. (Nature **127**. 589—91. 18/4. 1931. London, Roy. School Mines, South Kensington. EDENS.

R. J. Roberts, *Färberei in längst vergangenen Tagen.* VII. *Safflor und Brasilholz.* (VI. vgl. C. **1931**. II. 1962.) Erzeugung roter Töne auf Baumwolle mit *Safflor*, dem alkal. Extrakt einer ägypt. Farbpflanze u. von Karmoisin auf Wolle u. Seide mit *Brasilholz* auf Tonerdebeize. (Dyer Calico Printer **66**. 191—92. 21/8. 1931.) FRIEDE.

Herbert Levinstein, *Aus der Farbstoffindustrie.* Vortrag über die Entw. der deutschen u. engl. Farbstoffindustrie. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. Transact. 251—57. 17/7. 1931.) HERZOG.

—, *Die Geschichte der Seife.* Ausführliche Abhandlung über Entw. des Seifengebrauchs u. der Seifenindustrie, alte Fabrikationsmethoden, ältere engl. Markenseifen u. Patente, Fortschritte in den letzten 50 Jahren, Literatur der theoret. Fragen, engl. Patente 1926—1931. (Perfumery essent. Oil Record **22**. 252—66. Aug. 1931.) ELLMER.

Martin Hübel, *Über den Ursprung des Papiers in China. Bambusstäbepapier aus Seidenabfall-Lumpenpapier.* (Zellstoff u. Papier **11**. 546—48. Sept. 1931.) FRIEDE.

James Strachan, *Die Frühgeschichte der Zellstoffprüfung.* Schilderung der Geschichte der Zellstoffprüfung in früheren Jahrzehnten mit Facsimilen von Prüfkarten von EKMAN (1885) u. LESTER, Manchester (1902—04). (Paper-Maker **82**. Suppl. XLIX—LI. 1/9. 1931.) FRIEDEMANN.

Georges Potonniée, *Neuentdeckte Dokumente über Niépce.* (Rev. Française Photographie **12**. 205—06. 1/7. 1931. — C. **1931**. II. 1962.) KLEVER.

Peter Tschudi, Hundert Jahre Türkischrotfärberei 1829—1928. Geschichte d. Firma Johann Caspar Tschudi in der „Herren", nachmals Tschudi & Co., in Schwanden (Kt. Glarus), Türkischrotfärberei u. Druckerei. Glarus: Neue Glarner Zeitung; Basel: Wepf. 1931. (VIII, 89 S.) gr. 8°. nn. M. 2.80.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

O. M. Weigle, *Aluminium„guß" aus Ton. Das verwendete „Meisterreagens".* Vf. beschreibt einige teilweise in seiner Ggw. ausgeführte Verss., bei denen aus Feuerton unter Zusatz von Soda, Alaun, $FeSO_4$, $CaCl_2$ u. einer „Meisterreagens" unbekannter Zus. metall. Al erschmolzen wurde. Eigenartig ist, daß das gewonnene Al bei einzelnen Verss. in größerer Menge anfiel als aus der Zus. der Komponenten zu erwarten war u. 6—8% Cu enthielt, die in den Ausgangsmaterialien nicht vorhanden waren. (Ind. engin. Chem. News Edition **9**. 227—28. 20/7. 1931. Fulton, Mo., Westminster College.) R. K. MÜLLER.

F. Wald, *Grundlagen einer Theorie der chemischen Operationen.* Weiterführung der bereits C. **1922**. I. 665 referierten Ansichten des Vfs. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **3**. 32—48. Jan./Febr. 1931.) LORENZ.

A. Kříž, *F. Walds Theorie der Phasen und der chemischen Stöchiometrie.* Zusammenfassende u. ergänzende Darst. der Ansichten von WALD (vgl. C. **1908**. II. 1314. **1909**. I. 330. **1922**. I. 665). (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **3**. 9—31. Jan./Febr. 1931. Pilsen, Forschungs-Abt. d. Skoda-Werke.) LORENZ.

Francis Bitter, *Über Verunreinigungen in Metallen.* Einige der am gewöhnlichen Modell des Idealkrystalls anzubringenden Korrekturen werden untersucht, welche die durch Fremdatome bedingten Gitterstörungen in Rechnung ziehen. Ausgehend vom allgemeinen Kraftgesetz zwischen zwei Atomen wird zunächst die Störung in unmittelbarer Nähe eines Fremdatoms diskutiert. Wegen der Tatsache der Diffusion ist Anwendung der statist. Mechanik auf feste Lsgg. möglich. Es zeigt sich, daß die Fremd-

atome nur über kurze Entfernungen aufeinander einwirken. Hieraus ergeben sich einfache Formeln für die Konzentrationsverteilung der Verunreinigungen. Diese Verteilung ist zuweilen keineswegs gleichförmig; es können Verhältnisse wie bei der Opalescenz von Gasen (beim krit. Punkt) vorkommen. — Anwendungen auf ferromagnet. feste Lsgg. Der Ferromagnetismus von *Austenit* wird auf die Anwesenheit kleiner Körnchen von α-Fe zurückgeführt. (Physical Rev. [2] **37**. 1527—47. 1/6. 1931. East Pittsburgh, Westinghouse Res. Lab.) SKALIKS.

Louis Kahlenberg, *Die Metalle in der Elektrochemie.* Vf. gibt eine histor. Übersicht der Entdeckung der Metalle u. zeigt den hervorragenden Anteil, den Elektrolyse, Spektroskopie, period. System, sowie die Entdeckung der Röntgenstrahlen u. des radioakt. Zerfalls darauf hatten. Es wird kurz das elektrochem. Verh. der Metalle, das Vork. in der Erdkruste u. die geschichtliche Entw. der verschiedenen Theorien über den Aufbau der Materie gestreift. (Science **74**. 79—82. 24/7. 1931.) COHN.

Harold C. Urey und **Charles A. Bradley jr.**, *Über die relative Häufigkeit von Isotopen.* Es wird untersucht, ob die relative Häufigkeit der Elemente auf der Erde eine Gleichgewichtsverteilung bei irgendeiner Temp. sein könnte. Es wird durch thermodynam. Unterss. einiger Rkk. vom Typus $C^{12} + O^{17} \longrightarrow C^{13} + O^{16}$ gezeigt, daß die Gleichgewichtstemp., die den beobachteten relativen Häufigkeiten dieser Kerne entspricht, unwahrscheinlich hoch ist. Daraus wird geschlossen, daß entweder die thermodynam. Beziehungen aus einem unbekannten Grund bei sehr hohen Tempp. nicht mehr gelten, oder aber, daß die auf der Erde beobachteten relativen Häufigkeiten der Elemente bei keiner Temp. eine Gleichgewichtsverteilung darstellen. (Physical Rev. [2] **38**. 589—90. 1/8. 1931. Columbia Univ.) BORIS ROSEN.

J. H. Simons, *Die Einelektronenbindung.* Vf. weist an einer Reihe von Beispielen nach, daß die Annahme der Einelektronenbindung (SUGDEN, C. **1929**. I. 2962. **1927**. II. 1229) unnötig ist. Zunächst wird gezeigt, daß der Parachor von Th bei Annahme von Zweielektronenbindung richtig berechnet werden kann; dann — ausgehend von der Annahme, daß ein unpaariges Elektron in einer Verb. polare Eigg. der Verb. bedingt — ergibt sich auch, daß die Annahme der Einelektronenbindung zu falschen Schlüssen über die Eigg. von Verbb. wie PCl_5 führt. Für eine Reihe von Verbb., für die SUGDEN Einelektronenbindung annimmt, die also paramagnet. sein müßte, ist Diamagnetismus nachgewiesen worden. (Journ. physical Chem. **35**. 2118—24. Juli 1931. Northwestern Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

Quintin, *Über die Hydrolyse von Kupfersulfat.* (Vgl. C. **1927**. II. 1130.) Es werden bei 18° die p_H von ungepufferten $CuSO_4$-Lsgg. bei CO_2-Ausschluß unter N_2-Atmosphäre mit der Chinhydronelektrode bestimmt (Genauigkeit ±0,03 p_H-Einheiten). Die Potentiale werden mit sorgfältig gebeizten u. gewaschenen Metallelektroden gemessen. Die gewonnenen Werte werden in den Diagrammen: $p_H = f(\log m)$, wo m = Molarität; $E = \varphi(\log m)$ u. $E = F(p_H)$ aufgenommen. Im letzten Falle liegen alle Punkte auf einer Geraden. Für ein systemat. Studium der Hydrolyse müssen die Aktivitäten des H- u. des Metallions als Variable genommen werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 163—64. 20/7. 1931.) COHN.

A. P. Rostkowski, *Über das Hydratwasser von krystallinischen Verbindungen.* III. *Tensimetrische Analyse der Systeme: 1.* $CoSO_4 \cdot H_2O$, *2.* $Na_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$, *3.* $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$. (II. vgl. PALKIN, C. **1930**. II. 534.) Nach VAN BEMMELEN wurden die Dampfspannungen der drei Salze bei 25° untersucht. $CoSO_4$ bildet Hydrate mit 1, 6 u. 7 W.-Moll., $Na_3[Fe(C_2O_4)_3]$ mit 2 u. 5 W.-Moll. Feste Lsgg. wurden bei beiden Salzen nicht gefunden. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ bildet ein Trihydrat, verliert aber bei der Entwässerung nach einer stetigen Kurve sein gesamtes W. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 2061—66. 1930. Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.) GURIAN.

M. A. Rakusin, *Über die relative Belastung der Anhydridmolekel bei den organischen Krystallhydraten und Folgerungen daraus.* Im Anschluß an die Unters. über die anorgan. Hydrate (C. **1930**. II. 3111) wird nun gezeigt, daß man auch bei den organ. Hydraten aus der relativen Belastung des Anhydridmol. die Eigg. der Hydrate voraussagen kann. (Chem.-Ztg. **55**. 333—35. 2/5. 1931.) LORENZ.

Alan W. C. Menzies, *Der Wassergehalt von Benzol.* In dem vom Vf. (Journ. Amer. chem. Soc. **38** [1916]. 2038) angegebenen App. zur Best. von Dampfdrucken wird reines, nicht besonders vorgetrocknetes Bzl. erhitzt; nachdem etwa $^1/_4$ des Bzl. abdest. ist, wird der Druck bestimmt. Nun wird entwässertes $Mg(ClO_4)_2$ oder KOH zugegeben; der Dampfdruck des Bzl. ändert sich dadurch nicht. Da die beiden Stoffe bei 80° vielleicht nicht genügend entwässernd wirken, wird nun der Dissoziationsdruck

eines Hydrates im gleichen App. bei Ggw. von Bzl. gemessen. Wenn der Bzl.-Dampf keinen W.-Dampf enthält, dann muß der gesamte W.-Dampfdruck des Hydrates zusätzlich zum Bzl.-Dampfdruck zu messen sein; wenn aber im Bzl.-Dampf bereits W. enthalten ist, dann muß sich der gemessene u. der berechnete Druck um die Differenz des wahren Dissoziationsdruckes des Hydrates u. des Partialdruckes des bereits im Bzl. enthaltenen W.-Dampfes unterscheiden. Als Hydratgleichgewicht wird $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $6H_2O \rightleftharpoons ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $2H_2O + 4H_2O$ gewählt. Der Dissoziationsdruck wird zu 95,7 mm bei 80,2 ± 0,1° bestimmt u. ist damit 0,9 mm (innerhalb der Fehlergrenze) niedriger als berechnet. Die Methode kann zur indirekten Best. des Dissoziationsdruckes (vgl. nachst. Ref.) dienen. (Journ. physical Chem. **35**. 1655—59. Juni 1931. Princeton, Univ.) LORENZ.

Alan W. C. Menzies und **C. S. Hitchcock**, *Pseudogleichgewichte bei der Messung der Dissoziationsdrucke von Salz-Hydratsystemen.* Die angegebene Methode zur Best. der Dissoziationsdrucke von Salzhydraten (vgl. vorst. Ref.) wird auf die Systeme $BaCl_2, 2H_2O \rightleftharpoons BaCl_2, H_2O + H_2O$ u. $CuSO_4, H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$ angewendet. Innerhalb einer Stde. meist stellt sich der wahre Dissoziationsdruck ein. Adsorbiertes W. übt einen großen Einfluß auf die Einstellung des Gleichgewichtes aus. — Der Dissoziationsdruck von $CuSO_4, H_2O$ in Abhängigkeit von der Temp. läßt sich durch die Gleichung $\log p = A - B/T$ wiedergeben. (Journ. physical Chem. **35**. 1660—65. Juni 1931. Princeton, Univ.) LORENZ.

A. W. Hixson und **J. H. Crowell**, *Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Oberfläche und Durchwirbelung.* II. *Experimentelles Vorgehen bei der Oberflächenuntersuchung.* (I. vgl. C. **1931**. II. 1810.) Vff. prüfen die Gültigkeit der in der früheren Arbeit theoret. abgeleiteten Gleichungen an verschiedenen Systemen experimentell nach durch Unters. des Gew.-Verlustes in bestimmten Zeitabständen. Als Beispiele dienen die Lsg. von Naphthalin in Kugel- u. in Krystallform in A. u. in Bzl., die Lsg. von $CuSO_4$- u. NaCl-Krystallen in W. unter Anwendung verschiedener Rührmethoden, Überleiten feuchter Luft bei erhöhter Temp. über Naphthalin u. Behandlung von Alaun mit wss. NH_3 (0,63 u. 5%ige Lsg.) mit u. ohne Ausbildung einer Schutzschicht von $Al(OH)_3$. Die nach den genannten Gleichungen berechneten Konstanten zeigen 1—4% Abweichung vom Durchschnittswert; in der ersten Hälfte der Lsgs.-Zeit ist die Übereinstimmung am besten. Scharfe u. definierte Änderungen in der Form des behandelten festen Materials sind von einer entsprechenden Änderung im Wert der Konstanten begleitet. Die Art der Rührung zeigt sich ohne Einfluß auf die Gültigkeit der theoret. gewonnenen Gleichungen. Im Falle der Ausbildung einer Schutzschicht wird eine Abnahme der Konstanten mit der Behandlungsdauer festgestellt. (Ind. engin. Chem. **23**. 1002—09. Sept. 1931. New York, Columbia Univ.) R. K. MÜ.

F. Haber, *Über die Autoxydation.* (Vgl. FRANCK u. HABER, C. **1931**. II. 1532.) Die Autoxydation von Sulfitlsgg., die von BAECKSTROEM als Kettenvorgang gekennzeichnet worden ist, verläuft über Radikale. Die für die Rk. maßgebende Verunreinigung von $Cu^{\cdot\cdot}$ bringt die Ketten in Gang: $Cu^{\cdot\cdot} + SO_3'' = Cu^{\cdot} + SO_3'$ (I). Das entstandene Radikal SO_3' oder SO_3H (Monothionsäure) setzt die Rk. fort: $SO_3H + O_2 + SO_3'' + H_2O = 2\,SO_4'' + OH + 2\,H^{\cdot}$ (II); $OH + SO_3'' + H^{\cdot} = OH' + SO_3H$ (III). Der Verlauf über Radikale analog der Knallgaskette wird wegen der aus der LONDONschen Theorie folgenden Trägheitslosigkeit bevorzugt. Dabei kann die Rk. II in zwei Stufen über ein Moloxyd wie im Falle von $Na + O_2 = NaO_2$ oder auch die Rk. III im Dreierstoß analog zu $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ verlaufen. I ist schwach endotherm, verläuft aber genügend rasch unter der Annahme, daß die Aktivierungswärme gleich der negativen Wärmetönung ist. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sollte energet. $Cu^{\cdot\cdot}$ mit Vorteil in (I) ersetzen, es tut es aber wegen Komplexbldg. nicht, die Monothionsäurebldg. ist zu langsam. Dagegen gibt $Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + SO_3'' + H_2O = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' + OH + OH'$ eine Beschleunigung. Die im alkal. Gebiet gefundene Beschleunigung durch Co- u. Ni-Salze beruht wohl nicht auf einer Kettenrk. Dithionsäure bildet sich bei der Rk. einer Reihe von Oxydationsmitteln mit Sulfit. Setzt man diese zu einer Sulfitlsg., so tritt für jedes Äquivalent zugesetzten Oxydationsmittels in Ggw. von O_2 eine viele Äquivalente betragende Beschleunigung der Autoxydation ein. Anod. Polarisation u. Bestrahlung mit $\lambda < 2600$ Å bewirken ebenfalls Steigerung der Autoxydation (pro $h\,\nu$ 50 000 Moll. O_2) u. Dithionsäurebldg. in Abwesenheit von O_2. Die Lichtabsorption von SO_3'' wird als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet: $SO_3'', H_2O + h\,\nu = SO_3' + H + OH'$ oder für $Cl' : Cl', H_2O + h\,\nu = Cl + H + OH'$, wobei $h\,\nu = D + \Delta E + X$ (D = Spaltungswärme $H_2O = H + OH$; ΔE = Differenz der Elektronenaffinität der gasförmigen

Gebilde vor u. nach der Rk., X = potentielle Energie der Wasserdipole, $X_{Cl'} \approx 0{,}2$ V, $X_{SO_3''} \approx 1$ Volt). (Naturwiss. **19.** 450—55. 29/5. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie.) GOLDFINGER.

A. Keith Brewer und **Paul D. Kueck**, *Chemische Wirkung der Glimmentladung. VI. Die Oxydation von Kohlenmonoxyd.* Verss. in ähnlicher Weise wie in V. (vgl. C. **1931.** I. 3092) durchgeführt, ergeben: Die Oxydationsgeschwindigkeit von CO im negativen Glimmlicht ist über einen großen Bereich nahezu unabhängig vom Druck u. proportional der Stromstärke. Durch CO-Überschuß wird die Oxydation beschleunigt, durch O_2-Überschuß gehemmt, nahezu proportional der zugefügten Menge. In der positiven Säule ist die Geschwindigkeit proportional der Stromstärke u. unter 10 mm unabhängig vom Druck; mit höheren Drucken wächst die Geschwindigkeit rasch bis zur Entflammung an, die nur in diesem Gebiet der Entladung entsteht. Das im negativen Glimmlicht gebildete CO_2 erreicht die Wand als positives Ion, das in der positiven Säule gebildete als neutrales Mol. Die Banden der ersten negativen Gruppe von CO_2 bleiben über einen großen Druckbereich von annähernd gleicher Intensität. Im Zusammenhang mit den in V. (l. c.) dargelegten Ansichten läßt sich aussagen, daß im negativen Glimmlicht einfache Ionenrk. stattfindet, während in der positiven Säule Ionenkettenrkk. ablaufen. — CO^+-Ion löst leichter die Rk. aus als O_2^+-Ion. CO^+-Ion erleidet 40 Zusammenstöße bis zum Rk.-Beginn, O_2^+-Ion 2200. Für jedes im negativen Glimmlicht gebildete positive Ion werden 2 Moll. CO_2 gebildet. Als Rk.-Mechanismus wird vorgeschlagen: Im negativen Glimmlicht (auch für hohe Drucke): $CO^+ + CO + O_2 = (C_2O_4)^+$ (Wand) u. $O_2^+ + 2CO = (C_2O_4)^+$ (Wand). Auch im negativen Glimmlicht wie in der positiven Säule findet in der Gasphase Neutralisation statt: $CO^+ + CO + O_2 = (C_2O_4)^+$ (Ionenhaufen), $(C_2O_4)^+ + O_2^- = 2CO_2 + O_2$. Aus diesem Prozeß läßt sich leicht der Kettenmechanismus ableiten, wenn aus dem Ionenhaufen ein CO_2-Mol. austritt; das zurückbleibende Ion wirkt weiter als Zentrum für die Bldg. neuer Ionenhaufen. (Journ. physical Chem. **35.** 1281—92. Mai 1931. Washington, D. C., Bur. of Chem. and Soils, Fertilizer a. Fixed Nitrogen Investigations.) LORENZ.

A. Keith Brewer und **Paul D. Kueck**, *Chemische Wirkung der Glimmentladung. VII. Die Dissoziation und Oxydation von Methan.* (VI. vgl. vorst. Ref.) In der Glimmentladung geht CH_4 bei — 183° quantitativ in C_2H_4 u. H_2 über; für jedes CH_4^+-Ion entsteht annähernd 1 Mol C_2H_4. In CH_4-$2O_2$-Mischung bildet sich quantitativ CO_2 u. H_2O, jedoch nicht H_2O_2 (vgl. V. C. **1931.** I. 3092). Die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch CH_4-Überschuß vergrößert, durch O_2-Überschuß in größerem Ausmaß als bei Zusatz von Ar vermindert. O_2^+-Ionen sind also unwirksam, die Rk. geht von CH_4^+-Ionen aus, obgleich das Ionisationspotential von CH_4 höher liegt als das von O_2. Das Fehlen von H_2O_2 als Rk.-Prod. zeigt an, daß die Rk. nicht über $C_2H_4 + H_2$ führt, da aus H_2 u. O_2 in der Glimmentladung bei tiefer Temp. große Mengen H_2O_2 entstehen. Die Rk. dürfte über $(2CH_4O_2)^+$ führen; aus diesem Ionenhaufen tritt H_2O aus. — Die Rk.-Fähigkeit ist am größten im negativen Glimmlicht, in den Dunkelräumen sehr gering u. in der ganzen positiven Säule nahezu konstant. Die Zahl der für jedes CH_4^+-Ion gebildeten Moll. berechnet sich zu 7, ist aber wahrscheinlich nur 6. Der Rk.-Mechanismus ist wahrscheinlich:

$$(2CH_4)^+ + O_2 = (C_2H_4)^+ + 2H_2O, \quad (C_2H_4)^+ + 2O_2 = (2CO_2, 2H_2O)^+ \text{ (Wand)}$$

(Journ. physical Chem. **35.** 1293—1302. Mai 1931. Washington, D. C., Bur. of Chem. a. Soils, Fertilizer a. Fixed Nitrogen Investigation.) LORENZ.

A. Keith Brewer und **R. R. Miller**, *Die Synthese von Ammoniak im Niedervoltbogen.* Die Ergebnisse der Verss. zur NH_3-Synthese im Niedervoltbogen sind denen in der Glimmentladung (vgl. BREWER u. WESTHAVEN, C. **1931.** I. 3091. 3092) sehr ähnlich; die Geschwindigkeit der Synthese ist proportional der Stromstärke u. über einen weiten Bereich druckunabhängig; sie wird durch N_2-Überschuß vergrößert, durch H_2-Überschuß verringert. Bei einer Bogenspannung unter dem Ionisationspotential des N_2 setzt keine Rk. ein, zwischen 17 u. 23 V steigt die Rk.-Geschwindigkeit rasch, oberhalb 23 V nahezu linear an. Die Rk.-Geschwindigkeit ist bei einem Bereich mit 83% N_2 maximal; die Verzögerung der Rk. durch H_2-Überschuß ist annähernd der H_2-Menge proportional. He u. Ne wirken kaum, Ar wenig auf die Rk.-Geschwindigkeit ein. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen von BREWER u. KUECK (vorst. Reff.) läßt sich aussagen, daß die Rk. an N_2^+- u. N^+-Ionen einsetzt, H_2^+-Ionen u. neutrale Atome sind relativ unwirksam. Der Mechanismus der Rk. ist folgender:

$$N_2^+ + 3\,H_2 = (N_2H_6)^+, \quad (N_2H_6)^+ + R = 2\,NH_3 \text{ (an der Wand oder in der Gasphase)},$$

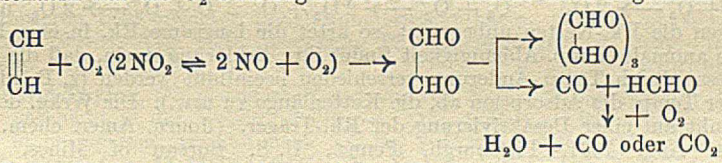
$$\text{bzw.: } N^+ + 2\,H_2 = (NH_4)^+, \qquad (NH_4)^+ + C = (NH_3) + H.$$

Aus der Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit der Ionen ergibt sich, daß für jedes N_2^+-Ion ~2 Moll. NH_3 (unterhalb 23 V), u. für jedes N^+-Ion ~1 Mol. NH_3 entsteht. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2968—78. Aug. 1931. Washington, D. C., Bureau of Chem. and Soils, Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigation.) LORENZ.

H. Austin Taylor und **Ernest M. Livingston**, *Die Oxydation von Schwefelwasserstoff.* Die langsame Rk. zwischen H_2S u. O_2, die nach einer stat. Methode untersucht wurde, ist z. T. homogen, z. T. heterogen, wobei die homogene Form vorherrscht. Die krit. Explosionsdrucke für verschiedene Gasmischungen bei verschiedenen Tempp. wurden gemessen u. ihre Übereinstimmung mit der SSEMENOWschen Theorie nachgewiesen. Der Oxydationsmechanismus umfaßt nach den gemachten Beobachtungen sowohl gerade als auch verzweigte Ketten. (Journ. physical Chem. **35**. 2676—83. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

H. Austin Taylor und **E. W. Riblett**, *Die Oxydation von Äthan.* Vff. untersuchen die Oxydation von Äthan. Der Einfluß von Druck, Temp., Zus. des Gemisches, Oberfläche u. Verdünnungsmitteln läßt die Rk. als homogene Kettenrk. erkennen. Die Messung der krit. Explosionsdrucke ergibt Übereinstimmung mit der SSEMENOWschen Theorie; Vff. erklären die Vorgänge als Kettenexplosionen, denen therm. Beschleunigungen vorausgehen. (Journ. physical Chem. **35**. 2667—75. Sept. 1931. New York, Univ. Nichols Chem. Labor.) ASCHERMANN.

Samuel Lenher, *Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Acetylen bei Gegenwart von Stickoxyden.* (Vgl. C. **1931**. II. 2270.) In Weiterführung der Unterss. der C_2H_2-Oxydation (vgl. KISTIAKOWSKI u. LENHER, C. **1930**. I. 359) wird nun der Einfluß von Stickoxyden untersucht. Mengen über 0,5% vergrößern die Rk.-Geschwindigkeit, Mengen von 4% setzen den Beginn der Rk. um 80° auf 170° herab. Das Hauptprod. der Oxydation ist Glyoxal (50% u. mehr). Die Stickoxyde wirken nicht als Katalysatoren, sondern nur als O_2-Überträger. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema:



NO reagiert nicht mit C_2H_2. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2962—67. Aug. 1931. Wilmington, Delaware, DU PONT DE NEMOURS Co., Experimental Station.) LORENZ.

E. Briner, **A. Demolis** und **H. Paillard**, *Untersuchungen über die Ozonisation von Aldehyden. Einfluß des Ozons auf die Teilnahme des Sauerstoffs an der Oxydation.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. **1929**. II. 280) wird nun die Ozonisation von Benzaldehyd untersucht. In Bestätigung des Befundes von FISCHER, DÜLL u. VOLZ (C. **1931**. I. 3225) wird beobachtet, daß unter dem Einfluß des O_3 der molekulare O_2 in sehr erheblichem Ausmaß an der Oxydation teilnimmt, daß also O_3 gewissermaßen eine „katalyt." Wrkg. auf O_2 ausübt. Diese ist stark abhängig von der O_3-Konz. u. tritt in Hexanlsg. viel mehr hervor als in CCl_4-Lsg.; größere Benzaldehydkonz. wirkt ungünstig. Die Ausbeute wird aus der Benzoesäureausbeute berechnet, wobei die Perbenzoesäure vor der Best. zu Benzoesäure umgesetzt wird u. das Ergebnis um die Autoxydation in O_2 allein u. um die Oxydation des Lösungsm. korrigiert wird. In einer Lsg. von 4 g Benzaldehyd in 20 ccm Hexan beträgt die Ausbeute, berechnet auf den O_3-Verbrauch bei 2%ig. O_3 610%, bei 1,6%ig. O_3 3760% u. bei 0,9%ig. O_3 370%. — Die von FISCHER, DÜLL u. VOLZ gegebene Erklärung soll nur zum kleinen Teil für die Teilnahme des molekularen O_2 verantwortlich sein. Vielmehr dürfte es sich um eine Aktivierung von O_2 handeln, die bei der Rk. mit O_3 größer ist, da diese Rk. um 10 kCal mehr exotherm ist als die Rk. mit O_2. (Helv. chim. Acta **14**. 794—803. 1/7. 1931. Genf, Univ. Lab. f. techn. u. theoret. Chem.) LORENZ.

E. Briner, **S. Nicolet** und **H. Paillard**, *Über die Ozonisation von Schwefeldioxyd und schwefliger Säure. Einfluß des Ozons auf die Teilnahme des Sauerstoffs an der Oxydation.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen nun, ob O_3 auch bei der Oxydation von SO_2 u. H_2SO_3 eine „katalyt." Wrkg. auf den molekularen O_2 ausübt. RIESENFELD u. EGIDIUS beobachteten eine solche bereits (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **85** [1914]. 217). — Bei der Ozonisation von H_2SO_3 wird eine Oxydationsausbeute berechnet auf verbrauchten O_3 von mehr als 100% bei höherer SO_2-Konz. gefunden; die Ausbeute ist maximal (200%) bei einer O_3-Konz. von 1%. Auch hier wird die Wrkg. des O_3

durch Aktivierung des molekularen O_2 erklärt. — SO_2 u. O_3 bei Abwesenheit von W. reagieren nur sehr langsam — im Gegensatz zu den Feststellungen von RIESENFELD u. EGIDIUS; die SO_3-Ausbeute ist zu gering, um eine Ozonisationsausbeute zu berechnen. (Helv. chim. Acta **14**. 804—10. 1/7. 1931. Genf, Univ. Lab. f. techn. u. theoret. Chem.) LORENZ.

Bernhard Lewis und **W. Feitknecht**, *Die Kinetik von Gasexplosionen: Der durch Brom sensibilisierte thermische Ozonzerfall.* Es wurde der durch Br_2 sensibilisierte therm. O_3-Zerfall oberhalb 20° untersucht (im Gebiet von 10—25° s. C. **1931**. II. 2108). Die Rk. beginnt nach einer Induktionsperiode (einige Sekunden bis eine Stunde) u. beschleunigt sich bis zu einer Explosion, falls der O_3-Druck einen Grenzdruck erreicht; unterhalb dieses geht die Rk.-Geschwindigkeit durch ein Maximum. Die Länge der Induktionsperiode, die Explosionsgrenze u. die Geschwindigkeit der langsamen Rk hängen von der Aktivität der Gefäßwand ab, die durch Luft unwirksam gemacht, durch die langsame Rk. u. Explosion aktiviert wird. Ein veränderter Br_2-Zusatz hat nur unterhalb 35° einen Einfluß auf die Explosionsgrenze u. Rk.-Geschwindigkeit. Bei 25° u. 5 mm Br_2-Zusatz hat die Explosionsgrenze ein Minimum u. die Geschwindigkeit der langsamen Rk. ein Maximum. Die Explosionsgrenze bei konstantem Br_2-Zusatz erreicht bei 25° einen Höchstwert u. bei 55° einen Minimalwert, nimmt bei Fremdgaszusatz zu u. mit steigendem Gefäßdurchmesser ab. In Gefäßen, die mit Glasstücken gefüllt sind oder einen kleineren Durchmesser als 2 cm haben, findet überhaupt keine Explosion statt. Die Geschwindigkeit der langsamen Rk. hat bei 25° ein Maximum u. bei 55° ein Minimum, nimmt mit wachsender Gefäßoberfläche zu u. bei Fremdgaszusatz ab. Deutung: Die Induktionsperiode ist auf 3 Wandprozesse zurückzuführen: Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes von O_3 u. Br_2, Bldg. einer instabilen Zwischenverb., Zers. dieser Verb. unter Aussendung akt. Teilchen, der Rk.-Träger (O-Atome oder angeregte O_2-Moll.), die im Gasraum zu Rk.-Ketten Anlaß geben. Eine mögliche Rk.-Kette wäre die folgende:

$$O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2' \qquad O_3 + O_2' \longrightarrow 2\,O_2 + O \qquad O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2' \text{ usw.}$$

Verzweigen die Rk.-Ketten unbegrenzt, so artet die langsame Rk. in eine Explosion aus. Die anomale Temp.-Abhängigkeit findet ihre Erklärung darin, daß die einzelnen Teilprozesse durch Temp.-Änderung verschieden beeinflußt werden (z. B. nimmt mit steigender Temp. die Adsorption ab, die Kettenlänge zu usw.). Die Wrkg. der Fremdgase beruht auf einer Desaktivierung der Rk.-Träger. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2910—34. Aug. 1931. Pittsburgh, Penns., U. S. Bureau of Mines, Experim. Station.) FARKAS.

M. L. Nichols und **C. W. Morse**, *Die Reduktion von Stickoxyd.* Vff. untersuchen die Red. von NO durch $SnCl_2$ u. $TiCl_3$ in Abhängigkeit von Temp., Acidität u. Konz. — In Analogie zu $2\,NO_2 + H_2O = H_2N_2O_5$ (JOSS, C. **1926**. II. 2887) wird angenommen, daß sich NO in W. unter Bldg. von $H_2N_2O_3$ löst: $2\,NO + H_2O = H_2N_2O_3$. Diese zers. sich nach $H_2N_2O_3 = NOH + HNO_2$ u. $2\,NOH = H_2N_2O_3 = N_2O + H_2O$. Es wird angenommen, daß hauptsächlich $H_2N_2O_3$ reduziert wird. Mit $SnCl_2$-Lsgg. konstanter Konz. steigt die Rk.-Geschwindigkeit nahezu linear mit der Temp., bei $TiCl_3$-Lsgg. besteht ein deutliches Maximum der Rk.-Geschwindigkeit bei 25°. Bei $SnCl_2$ ist also die Bldg.-Geschwindigkeit von $H_2N_2O_3$ stets kleiner als die Geschwindigkeit der Red.; bei $TiCl_3$ ist die Red.-Geschwindigkeit für Tempp. unter 25° geringer als die Bldg.-Geschwindigkeit, bei höherer Temp. kehrt sich dies infolge der abnehmenden Löslichkeit von NO um. Die Rk.-Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Säuregeh. der reduzierenden Lsgg. ab, stärker bei $TiCl_3$ als bei $SnCl_2$, dessen Reduktionsvermögen in saurer Lsg. ansteigt. Die Änderung der Red.-Geschwindigkeit mit der Acidität der Lsgg. wird also bestimmt durch das veränderte Reduktionsvermögen u. die geringere Konz. von $H_2N_2O_3$. Wachsende Konz. der Reduktionsmittel vermindert ebenfalls die Rk.-Geschwindigkeit infolge der Verminderung der Löslichkeit u. Lösungsgeschwindigkeit von NO. Die Red. führt zu NH_3. Das Auftreten von intermediären Verbb. wird durch Nebenrkk. erklärt; es handelt sich um $H_2N_2O_2$, $H_4N_2O_2$ u. NH_2OH. $H_2N_2O_2$ zers. sich in H_2O u. N_2O; $H_4N_2O_2$ in H_2O u. N_2. Die Mengen N_2O u. N_2, die beide nicht weiter reduziert werden, hängen ab von der relativen Zers.-Geschwindigkeit gegenüber der Red.-Geschwindigkeit. — H_2NOH tritt nur bei $SnCl_2$ auf; $TiCl_3$ reduziert H_2NOH zu schnell. (Journ. physical Chem. **35**. 1239—52. Mai 1931. CORNELL-Univ. Baker Chem. Inst.) LORENZ.

H. Heinr. Franck, **Fritz Hochwald** und **Gerhard Hoffmann**, *Die kinetische Analyse der Kalkstickstoffbildung.* (Vgl. C. **1931**. II. 525.) An kugelförmigen Preßlingen von etwa 1 g Gewicht wurden Messungen der Azotiergeschwindigkeit von Calcium-

carbid vorgenommen. Die Azotierung verläuft, kinet. betrachtet, in 4 Stadien. Sie beginnt allmählich (1. Stadium, Induktionszeit). Im darauf folgenden Stadium erreicht sie die Höchstgeschwindigkeit u. verläuft nach Art einer monomolekularen Rk. Nachdem die Oberflächenschichten reagiert haben, bestimmt im 3. Stadium die Diffusionsgeschwindigkeit des N den Gesamtverlauf. Als 4. Stadium schließt sich eine sehr langsam verlaufende „Nachazotierung" an. Die Induktionszeit läßt sich durch manche Zuschläge, z. B. $CaCN_2$ oder $CaCl_2$, nicht aber durch CaF_2 abkürzen. Hingegen fördert CaF_2 anscheinend die Diffusionsgeschwindigkeit. — Aus der Geschwindigkeitskonstanten des monomolekularen Rk.-Verlaufs werden die Aktivierungswärmen errechnet. Sie ergeben sich für die Preßlinge niedriger als für geschüttete Proben. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband 895—906. 1931.) HEIMANN.

M. Centnerszwer und **M. Straumanis**, *Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink-Silberlegierungen in Säuren.* Der Widerspruch der Beobachtungen, daß Ag in geringen Mengen mit Zn legiert die Auflösungsgeschwindigkeit des Zn zuweilen stark beschleunigt, zuweilen ganz wenig, wird aufgeklärt. Ag beschleunigt die Zn-Auflösung nur dann beträchtlich, wenn das Zn bereits die Auflösung beschleunigende Beimengungen enthält. So wird die Auflösung von Zn (KAHLBAUM) in Säuren durch Legierung mit Ag beschleunigt, dagegen die von dest. Zn nicht. Die Auflösungsgeschwindigkeiten von Zn (KAHLBAUM) mit Ag legiert wurden in HCl u. H_2SO_4 der Konzz. 2-, 1-, $^1/_2$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{40}$-, $^1/_{100}$-n. gemessen. Die Geschwindigkeitskonstante wächst mit der Verd. der Säuren. In Übereinstimmung mit der Theorie der Lokalströme ändert sich die Lösungskonstante mit steigender Verd. in demselben Sinne wie die molekulare Leitfähigkeit. In einer Vers.-Reihe mit $^1/_8$-n. H_2SO_4 wurde die Legierung vor dem Vers. einige Stunden mit 1-n. H_2SO_4 geätzt. Die Induktionsperiode wurde dadurch beträchtlich verkürzt. Außerdem wurden beim Übergang zu der verdünnteren Säure Auflösungsgeschwindigkeiten erreicht ähnlich denen, die man bei von Anfang an mit der verdünnteren Lsg. erfolgter Behandlung erreicht hätte. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **156**. 23—37. Aug. 1931. Warschau, Physik.-chem. Inst. d. Univ.; Riga, Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) SCHNURMANN.

H. Austin Taylor, *Die thermische Zersetzung von Kohlenstofftetrabromid.* Die Zers. von CBr_4 geschieht in der Weise: $2\,CBr_4 = C_2Br_6 + Br_2$; $C_2Br_6 = C_2Br_4 + Br_2$ u. vielleicht in geringerem Ausmaß nach $3\,C_2Br_4 = C_6Br_6 + 3\,Br_2$ (MERZ u. WEITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11** [1878]. 2235). Vf. bestimmt die Geschwindigkeit der Zers. bei 300—330° mittels LUMMER-BRODHUN-Photometers unter Verwendung von Br_2-Lsgg. in CCl_4 als Vergleichsstandard. Die Rk. ist heterogen u. von scheinbar 1. Ordnung im untersuchten Temp.Bereich; die Aktivierungswärme beträgt 57 200 cal. (Journ. physical Chem. **35**. 1795—99. Juni 1931. New York, N. Y. Univ. NICHOLS Chem. Lab.) LORENZ.

H. Austin Taylor und **Harold E. Achilles**, *Die thermische Zersetzung von Propylamin.* (Vgl. C. **1931**. II. 954.) Die Zers. von Propylamin innerhalb des Temp.-Bereichs von 520—580° ist eine homogene Rk. Bei Drucken über 200 mm Hg ist die ursprüngliche Rk. anscheinend monomolekular. Die Aktivierungsenergie beträgt 44 400 cal u. zeigt Übereinstimmung mit der für Äthylamin gefundenen. (Journ. physical Chem. **35**. 2658—66. Sept. 1931. New York, Univ. Nichols Chem. Labor.) ASCHERMANN.

G. Tammann und **A. Pape**, *Der Einfluß des Druckes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.* Vff. untersuchen den Druckeinfluß auf die Geschwindigkeitskonstante k der unimolekular verlaufenden Polymerisationen. Die hierfür aufgestellten Gleichungen sind für jeden Stoff verschieden. Beim *Styrol* wächst K mit dem Quadrat des Druckes, beim *Isopren* u. *Dimethylbutadien* wird der Einfluß des Druckes durch parabol. Formeln wiedergegeben u. beim Inden wächst K proportional dem Druck an. Auf den p-t-Linien der sich polymerisierenden Fll. wird der Beginn der Polymerisation durch ein Abweichen von der Geraden kenntlich gemacht. Dieser Abweichung folgt ein Absinken des Druckes infolge der Vol.-Kontraktion bei der Polymerisation. Nach Beendigung der Polymerisation beginnt wiederum ein lineares Ansteigen des Druckes. Mit wachsendem Druck sinkt die Temp. des Beginns der Polymerisation bei einer Drucksteigerung von 200 auf 2800 kg/qcm bei Dimethylbutadien um 75° u. bei den anderen Stoffen um etwa 30°. Die Polymerisationsprodd. des Isoprens u. Dimethylbutadiens sind kautschukartige Massen, die des *Vinylacetats* sind viscos u. klebrig. *Polystyrol* u. *Polyinden* sind abnorme Gläser, bei denen die Tempp. t_g u. t_w nicht miteinander übereinstimmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 113—132. 12/9. 1931. Göttingen, Physik.-chem. Inst.) ASCH.

Arthur F. Benton und **Raymond D. Cool**, *Kinetik der Umwandlungen in polymorphen festen Stoffen.* Die Umwandlungen von HgJ_2 u. TlJ werden in einem Dilatometer mit Gasfüllung untersucht; durch die Gasfüllung sollen die störenden Effekte durch Löslichkeit u. Adsorption, wie sie bei Fl.-Dilatometern möglich sind, vermieden werden. Als Gase werden Luft, CO_2 u. N_2 verwendet; die Ergebnisse sind in allen Fällen gleich. — Die Umwandlungen der beiden Stoffe sind autokatalyt. in beiden Richtungen. Oberhalb des Umwandlungspunktes, der für HgJ_2 zwischen 123 u. 129,5°, u. für TlJ zwischen 160 u. 170° liegt, wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch mit der Temp.; in umgekehrter Richtung wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit zunächst ebenfalls mit der Temp., geht durch ein Maximum u. wird bei der Temp. der fl. Luft sehr gering. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch die Vorbehandlung der Stoffe stark beeinflußt. (Journ. physical Chem. **35**. 1762—69. Juni 1931. Univ. of Virginia. Cobb Chem. Lab.) LORENZ.

A. Schulze, *Umwandlungserscheinungen an sogenannten Halbleitern.* Auf polymorphe Umwandlungen beim Si ist bisher aus unstetigen Änderungen des elektr. Widerstands bei steigender Temp. geschlossen worden. Die Messungen an sehr reinen Proben ergaben in Übereinstimmung mit der Unters. der therm. Ausdehnung keine Anzeichen für das Auftreten mehrerer Modifikationen. Die Widerstandsänderung von Ge u. Ti zeigt ebenfalls keine Unstetigkeit, sondern nur das für Halbleiter charakterist. Verh., das lediglich durch die zwischen den Krystalliten befindlichen Oberflächenschichten bedingt wird. Sind diese nicht vorhanden (Si-Einkrystall), so verhalten sich diese Stoffe vollkommen metall. u. zeigen positiven Temp.-Koeff. der Widerstandsänderung. (Ztschr. Metallkunde **23**. 261—64. Sept. 1931. Berlin-Charlottenburg, Physikal. Reichsanstalt.) TRÖMEL.

Zay Jeffries, *Die Plastizität der Metalle.* Histor. u. zusammenfassender Bericht über die plast. Deformation von Metallen. (Scient. Monthly **33**. 235—43. Sept. 1931. Cleveland, Ohio.) EISENSCHITZ.

W. Prager, *Über das bildsame Verhalten der Metalle.* Ein kurzer Überblick über die heutigen Kenntnisse vom plast. Verh. der Metalle wird gegeben. Auf ungeklärte Fragen wird hingewiesen. (Naturwiss. **19**. 681—85. 7/8. 1931. Göttingen.) SKALIKS.

A. Schob, *Begriffliche und prüfmethodische Beziehung zwischen Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit.* Vf. versucht aus den Begriffen der Formänderung, des Formänderungswiderstandes u. des Trennwiderstandes eine Definition der Sprödigkeit, Plastizität, Zähigkeit u. Elastizität abzuleiten. (Erste Mitt. Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe **D**. 56—62. 1930. Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt.) EISENSCHITZ.

P. Ludwik, *Begriffliche und prüfmethodische Beziehung zwischen Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit.* Vf. behandelt die Frage, durch welche Voraussetzungen es bedingt ist, daß derselbe Stoff manchmal ein großes Formänderungsvermögen besitzt, manchmal ein kleines, also schmeidig oder spröde sein kann. Er erörtert den Einfluß des Verhältnisses von Reiß- u. Gleitwiderstand, der Art des Spannungszustandes (ein- oder dreiachsige Spannungsbeanspruchung) u. der Art des Bruches. Höherer Reißwiderstand begünstigt das Formänderungsvermögen. Da bei steigender Formänderungsgeschwindigkeit der Gleitwiderstand meist stärker wächst als der Reißwiderstand, nimmt dann die Sprödigkeit zu. Bei 3-achsiger Zugbeanspruchung erfolgt der Bruch nach um so geringerer Formänderung, je mehr sich die größte und die kleinste Hauptspannung einander nähern. Ein Stoff wird um so kerbspröder sein, je höher der Gleit-, je geringer der Reißwiderstand u. die Differenz der Hauptspannungen ist. Bei oftmals wechselnder Beanspruchung (Dauerbruch) verhalten sich auch solche Stoffe spröde, die im Zugvers. eine hohe Dehnbarkeit zeigen. (Erste Mitt. Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe **D**. 63—71. 1930. Wien, Techn. Vers.-Anstalt d. Techn. Hochsch.) EISENSCHITZ.

M. Rôs und **A. Eichinger**, *Begriffliche und prüfmethodische Beziehungen zwischen Elastizität, Plastizität, Härte und Zähigkeit.* (Vgl. C. **1931**. II. 2198.) Vff. schlagen folgende Definitionen mechan. Eigg. vor: die Verformung soll als elast. oder bleibend u. als plast. oder spröde bezeichnet werden; nach dem Verformungswiderstand wird zwischen hart u. weich unterschieden; die Zähigkeit soll durch die Abhängigkeit des Verformungswiderstandes von der Verformunggeschwindigkeit gekennzeichnet werden. (Erste Mitt. Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe **D**. 72—80. 1930. Zürich, Eidgen. Materialprüfungsanstalt.) EISENSCHITZ.

F. Tank, *Photoelastische Untersuchungen.* Da die Spannungen eines ebenen,

elast. Spannungszustandes von den Materialkonstanten unabhängig sind, können sie durch Messungen an Modellen aus durchsichtigen Substanzen (*Glas*, *Celluloid*) bestimmt werden. Für diese gibt es eine Messungsmethode, die auf der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Spannung beruht u. die prakt. mittels eines besonders konstruierten Interferometers in einfacher Weise durchgeführt werden kann. (Erste Mitt. Internat. Verbandes Materialprüfungen Gruppe **D**. 205—07. 1930. Zürich, Phys. Inst. d. Eidgen. Techn. Hochsch.) Eisenschitz.

K. H. Heinz Müller, *Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben.* Die Zerreißfläche von Glasstäben zerfällt fast stets in 2 Teile von charakterist. verschiedener Oberflächenbeschaffenheit, ein spiegelnd glattes Flächenstück („Spiegel") u. ein Gebiet, das uneben ist u. eine vom Spiegel ausgehende, strahlenförmige Furchung aufweist. Wenn man die gewöhnliche Zerreißfestigkeit von Glasstäben bestimmt, erhält man einen breiten Streubereich (ca. 13%); ordnet man aber nach dem Verhältnis des Spiegels zum Querschnitt der Bruchfläche, so erhält man eine gesetzmäßige Abhängigkeit mit einer Streuung von nur 3%, die die Meßgenauigkeit (2,5%) nur wenig übersteigt. Man muß deshalb die Festigkeit von Glasstäben gegen Zugbeanspruchung mindestens durch 2 Materialkonstanten kennzeichnen, die untere Zerreißgrenze für den Fall vollkommen spiegelnder Bruchflächen u. die obere Zerreißgrenze für nicht spiegelnde Bruchfläche, die für mittlere Größen der Spiegelfläche in einfacher Weise aus der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit berechnet werden kann. Für 6 *Glas*sorten wird die Abhängigkeit der oberen Zerreißgrenze vom Stäbchenquerschnitt, der Temp. (bis ca. 100°) u. der Vorbehandlung durch Abätzen mit *HF* untersucht. Die Abnahme der oberen Zerreißgrenze mit der Temp. ist um so größer, je stärker der Elastizitätsmodul von der Temp. abhängt; sie ist größer als die nach der Formel von Griffith berechnete (vgl. Trans. Roy. Soc. Serie A. **221**. [1921]. 163); die Gültigkeit dieser Theorie dürfte auf die untere Bruchgrenze beschränkt sein. (Ztschr. Physik **69**. 431—55. 28/5. 1931. Halle, Inst. f. theoret. Phys.) Eisenschitz.

A. K. Gerhard Schulze, *Über die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Glassorten.* Zur Prüfung der Griffithschen Theorie der Zerreißfestigkeit (vgl. vorst. Ref.) ist die Kenntnis des Temperaturganges des Elastizitätsmoduls erforderlich. Vf. mißt an 5 *Glas*arten den Elastizitätsmodul bei 20, 100 u. 200° u. zwar am unvorbehandelten u. an getempertem Material. (Ztschr. Physik **69**. 456—57. 28/5. 1931. Halle, Inst. f. theoret. Phys.) Eisenschitz.

Adolf Smekal, *Untersuchungen zur Physik der Realkrystalle.* Zusammenfassender Vortrag über einen Teil der im Hallenser Institut für theoret. Physik im Gange befindlichen experimentellen Arbeiten. — Die Prüfung der bisherigen theoret. Ansätze für ideal reine Realkrystalle bleibt prinzipiell ungewiß, weil eine eindeutige funktionelle Unterscheidbarkeit zwischen „physikal." u. „chem." bedingten Lockerstellen noch fehlt. Wegen der Richtungsunabhängigkeit der Wärmeausdehnung kub. Krystalle kann das Auftreten von „Tempereffekten" an irgendwelchen strukturabhängigen Krystalleigg. unverformter Krystalle mit genügend langsamer Selbstdiffusion als sicheres Kriterium für Beimengungswrkgg. benutzt werden. — Der *Verteilungszustand der Fremdatome* in natürlichen, absol. störungsfrei entstandenen Tieftemperaturkrystallen ist wesentlich verschieden von dem der synthet., aus der Schmelze gezogenen Hochtemperaturkrystalle. Der allmähliche Übergang der räumlich konzentrierteren, ungleichmäßigen Verteilung im Tieftemperaturkrystall (mit ultramikroskop. „grober" mechan. Fehlstruktur) zu der homogeneren (mit ultramikroskop. nicht mehr auflösbarem Spaltennetz) des Hochtemperaturkrystalls kann durch schrittweises Tempern für alle Zwischenstadien verfolgt werden. — Es wird versucht, die *Festigkeits*werte für den ideal reinen Realkrystall durch Extrapolation auf die Menge Null der Fremdatome festzulegen. Die extrapolierten Werte für Streckgrenze u. Zerreißfestigkeit sind größenordnungsmäßig kleiner als die der besten hochgereinigten Realkrystalle. — Die Richtungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen wird an hochgereinigten, von Temperwrkgg. freien, synthet. KCl-Krystallen sowie an bewässerten, natürlichen Steinsalzkrystallen untersucht. Für den Plastizitätsbeginn gilt mit großer Schärfe das Schmidsche Schubspannungsgesetz. (Physikal. Ztschr. **32**. 581—83. 1/8. 1931. Halle a. d. S., Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

G. Welter, *Krystallisationsversuche bei Drucken bis zu 20 000 Atmosphären.* (Ztschr. Metallkunde **23**. 255—60. Sept. 1931. Luxemburg. — C. **1931**. II. 1100.) Tröm.

Allen Sloat und **Alan W. C. Menzies**, *Durch Kräfte an den Krystallflächen bedingte Erscheinungen, untersucht an der gegenseitigen Orientierung.* Einige Differenzen

in den Ergebnissen von ROYER (C. **1926**. I. 2318) u. von BARKER (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **45** [1908]. 1) veranlassen Vff., die Verss. über die gegenseitige Orientierung zu wiederholen. Die Verss. werden so angestellt, daß ein Tropfen einer wss. Lsg. des Salzes auf einer reinen, frischen Schnittfläche des Substrats verdampfen gelassen wird; danach wird mkr. auf Orientierung untersucht.

Orientierung der Alkalihalogenide einschließlich der Cyanide, AgCl u. AgBr auf NaCl, KCl u. PbS. — NaCl (Parameter 5,628 Å) als Substrat. Orientiert werden die Salze, deren Parameter zwischen denen des LiCl (5,14) u. des KJ (7,05) einschließlich liegen, ausgenommen RbCl (6,60) u. RbBr (6,86). — KCl (6,28) als Substrat. Orientiert werden alle Salze zwischen LiBr (5,49) u. RbBr einschließlich. — PbS (5,97) als Substrat. Orientiert werden alle Salze zwischen AgCl (5,54) u. RbBr. — Die Tatsache, daß RbCl u. RbBr von NaCl nicht orientiert werden, ist nicht einfach zu erklären; Vff. glauben, daß die Orientierung um so leichter vor sich geht, je größer die Differenz der Ionenradienverhältnisse des Substrates u. des zu orientierenden Salzes ist; dies würde bedeuten, daß Fehlen von Symmetrie oder Gleichförmigkeit des Feldes an der Kugelfläche über einem Ionenpaar die Orientierung begünstigt. Diese Beziehung zwischen Unsymmetrie u. Leichtigkeit der Orientierung kann dazu dienen, die Überlegenheit von NaCl als Substrat über KCl zu erklären. — Mit abnehmender DE. des Lösungsm. nimmt die Orientierbarkeit des gel. Stoffes auf dem Substrat zu. Verss. aus Lsgg. in Furfurol, CH_3OH, A., Aceton mit den gleichen Salzen auf den gleichen Substraten, sowie der NH_4-Halogenide aus dem Dampf, zeigen, daß die Parametergrenzen, zwischen denen Orientierung eintritt, größer sind; NaCl kann noch RbJ orientieren, dessen Parameter 30% größer ist.

Nun wird Ag (4,07) als Substrat verwendet u. NH_4Cl (3,87), NH_4Br (4,05), CsCl (4,11) u. CsBr (4,29) aus alkoh. Lsgg. auf einen Ag-Einkrystall verdampfen gelassen; NH_4Br u. CsCl werden orientiert. Die Differenz der Parameterwerte, bei denen noch Orientierung eintritt, ist also viel geringer als bei Salzsubstraten. Wenn obige Erklärung, daß Unsymmetrie des Ionenpaares die Orientierung erleichtert, richtig ist, dann wäre das Verh. von Ag damit gleicherweise erklärt.

Die Krystalltrachtänderung von NaCl beim Auskrystallisieren zusammen mit Harnstoff, Formamid u. ä. Stoffen wird durch gegenseitige Orientierung erklärt (GAUBERT, C. **1925**. I. 2143). Um dies nachzuprüfen, wird ein oktaedr. NaCl-Krystall, der durch Auskrystallisieren aus formamidhaltiger Lsg. gewonnen wurde, als Substrat verwendet; unter keinen Bedingungen werden Harnstoff u. Formamid auf diesem Substrat orientiert. — Es folgen noch eine Reihe von Einzelergebnissen, bzgl. derer auf das Original verwiesen werden muß; hervorgehoben seien nur: auf PbS werden $KClO_3$ u. $KClO_4$ orientiert in zwei verschiedenen Typen, von denen die eine das Spiegelbild der andern ist; $NaClO_3$ wird auf PbS nicht orientiert. — Naphthalin, Chinon, p-Dichlorbenzol werden auf NaCl, KCl, PbS oder $CaCO_3$ nicht orientiert, trotzdem der Parameterunterschied sehr gering ist. Auf Carborund werden die Alkalihalogenide nicht orientiert. (Journ. physical Chem. **35**. 2005—21. Juli 1931. Princeton, N. J., Univ. Frick Chem. Labor.) LORENZ.

Allen Sloat und **Alan W. C. Menzies**, *Adsorption aus Lösungen durch Krystalle in Beziehung zur Kompatibilität des Raumgitters.* Die gegenseitige Orientierung (vgl. vorst. Ref.) u. die Adsorption sind durch ähnliche Kräfte bedingt; Vff. untersuchen, ob Beziehungen zwischen den Gitterdimensionen u. der Adsorbierbarkeit bestehen. An gefälltes PbS werden die Alkalibromide aus Lsgg., die mit $PbSO_4$ u. H_2S versetzt sind, adsorbiert. Die Salzkonzz. werden konduktometr. bestimmt. Es ergibt sich, daß die Adsorption der Löslichkeit der Salze in W. antibat geht, aber keine Beziehungen zu den Gitterdimensionen oder andern Gittereigg. aufweist. (Journ. physical Chem. **35**. 2022—25. Juli 1931. Princeton, N. J., Univ. Chem. Labor.) LORENZ.

A. Tschermak, *Studien über elektrische Erscheinungen beim Krystallisieren.* Um aus übersätt. Lsgg. oder unterkühlten Schmelzen *Natriumacetat* mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisieren zu lassen, ist ein Keim dieser Substanz erforderlich. Die wasserärmeren Hydrate sind ebenso indifferent wie Krystalle einer fremden Substanz. Beim Fortschreiten der Krystallisation in der übersätt. Lsg. tritt eine wellenförmig ablaufende Potentialschwankung auf. Gleichzeitige Thermo- u. Konz.-Ströme bedingen unwesentliche Komplikationen. Krystallisieren bedeutet demnach nicht nur Energieabgabe in Form von Wärme, sondern ebenso in Form von Elektrizität. Die Grenzphase des Krystallmagmas gegen die Lsg. trägt positive Ladung. Die Grenze

Lsg. gegen Luft ist doppelsinnig: positiv-negativ geladen. Zur Messung dient ein EDELMANNsches Saitengalvanometer oder ein Capillarelektrometer. Die Ausschläge werden auf dem Film eines Photokymographions registriert. Die Krystallisation der übersätt. Lsg. wird durch elektr. Ströme nicht ausgel. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **79**. 465—94. Aug. 1931. Prag, Physiolog. Inst. d. dtsch. Univ.) TRÖMEL.

G. E. Muchin und **S. S. Urasowski**, *Wirkung des elektrischen Feldes auf die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von unterkühltem Salol.* Es wird der Einfluß von elektr. Feldern auf die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von unterkühltem *Salol* untersucht. Es zeigt sich, daß dieser Einfluß sowohl in Gleichstrom- als auch in Wechselstromfeldern sich in einer Verringerung der Krystallisationsgeschwindigkeit äußert u. daß diese Erscheinung verbunden ist mit einem Resteffekt der Einw., welche auch nach dem Aufhören der Einw. der elektr. Felder bestehen bleibt. Zur Aufklärung des Einw.-Mechanismus wurde die Leitfähigkeit von fl., unterkühltem u. festem Salol zwischen 10 u. 50° mit u. ohne Einw. der elektr. Felder gemessen. Es ließen sich jedoch dabei keine Veränderungen in den Leitfähigkeiten feststellen. Als Erklärung für die Verringerung der Krystallisationsgeschwindigkeit wird angenommen, daß das elektr. Feld eine Vermehrung der Krystallisationszentren hervorruft, wodurch das Wachstum derselben behindert u. gleichzeitig die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit verringert wird. Für den Resteffekt werden als Arbeitshypothese zwei Modifikationen mit verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeiten angenommen. Das elektr. Feld begünstigt dabei die Entstehung der zweiten Form, welche beim Schmelzen nicht nur nicht verschwindet, sondern auch auf das restliche Salol einwirkt, wobei sie es zwingt sich umzulagern. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 419—25. 1930. Charkow, Inst. f. angewandte Chem.) KLEVER.

I. N. Stranski, *Zur Deutung der Versuchsergebnisse von Spangenberg und Neuhaus beim Wachstum kugelförmig geschliffener NaCl-Krystalle.* Eine Erklärung für die Ergebnisse von SPANGENBERG u. NEUHAUS (C. **1928**. II. 2447), daß außer (100) nur (210), (110) u. (111) erscheinen u. daß diese Flächen verschieden schnell vergröbern, fehlt bisher. — Folgende Begriffsbldg. wird, ohne neue Annahmen, eingeführt: „Eine Krystallfläche ist vollständig, wenn ihre Oberflächennetzebene von der größtmöglichen Anzahl Bausteine besetzt ist u. im übrigen unvollständig. Die Flächen, welche beim Wachstum ihre äußere Gestaltung bewahren, sind wiederholbar u. die übrigen nicht wiederholbar. Je nachdem, ob die Subindividuen, von welchen die (unvollständigen) Flächen bedeckt gedacht werden können, alle gleich oder verschieden groß sind, soll von gleichförmigen bzw. nicht gleichförmigen Flächen gesprochen werden. — Beim NaCl-Krystall sind alle Flächen außer (100) nur als unvollständige Flächen möglich. Die Subindividuen an diesen Flächen werden durch Würfelflächen begrenzt. Nicht wiederholbare Flächen vergröbern zwangsläufig beim Weiterwachsen. Wiederholbare Flächen vergröbern hingegen nur durch Schwankungserscheinungen u. daher bedeutend langsamer. Nicht gleichförmige Flächen können nicht wiederholbar wachsen. Wiederholbare Flächen haben durchweg größere Hemmungen beim Wachsen zu überwinden u. wachsen daher langsamer.“ — Hiernach werden diejenigen Flächen am langsamsten wachsen u. vergröbern, bei welchen wiederholbare Flächenelemente am wahrscheinlichsten auftreten können. Aus einem Vergleich der Flächen der Zone [100] ergibt sich als am langsamsten wachsende u. vergröbernde Fläche (210), in zweiter Linie (110). (Naturwiss. **19**. 689—90. 7/8. 1931. Berlin, Inst. f. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

Irena Manteuffel, *Die Entwicklung des Asterismus in Steinsalzkrystallen.* LAUE-Aufnahmen von Steinsalz bei wachsender Belastung. Die Entw. des Asterismus erfolgt nicht kontinuierlich; bei einer gewissen Belastung spaltet der Fleck der abgebeugten Röntgenstrahlen zuerst in 2, dann bei steigender Belastung in mehrere einzelne Punkte auf. Weitere Steigerung der Belastung hat zur Folge, daß die einzelnen Flecken verwischt werden u. sich nach 2 Richtungen ausbreiten, dabei stärker in Richtung des Primärfleckes. — Erklärung: Für eine gegebene Familie krystallograph. Flächen gibt es eine bestimmte Belastung, bei welcher die kleinen (Mosaik-)Krystalle ihr Gleiten u. Drehen beginnen. Bei etwas größerer Belastung erfolgt eine plötzliche Drehung größerer Krystallgruppen. Bei weiterer Steigerung der Belastung füllt sich der Raum zwischen den großen, gegeneinander um bedeutende Winkel gedrehten Krystallblöcken mit kleinen Gruppen sich drehender Krystalle, u. größere Konglomerate zerfallen. (Ztschr. Physik **70**. 109—13. 20/6. 1931. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) SKALIKS.

A. Ferrari, *Die Isomorphie im Zusammenhang mit röntgenographischen Untersuchungen betrachtet.* Die lückenlose Mischkrystallbldg. hängt vorherrschend nicht von der chem. Natur der Verbb. ab, sondern von der Größe ihrer Elementarbestandteile, ihrer Atome oder Ionen. Sie kann auch zustandekommen, wenn sich die beiden Gitter auf Elementargebiete mit einer zwischen den beiden Krystallformen liegenden Struktur u. mit kaum verschiedenem Volumen zurückführen lassen. Die Toleranzgrenze für die Gleichheit der Form u. des Volumens der Elementarzellen beträgt bzgl. der Winkel u. der Parameter 5—6%. Vielfach ist die Grenze, bei der die Mischbarkeit aufhört, 9—10%. In der Nähe dieser Grenze bilden sich feste Lsgg. in bestimmten Zuss., wie z. B. Dolomit. Bei ihm sind die Parameter von $CaCO_3$ 6,35% Å, von $MgCO_3$ 5,89 Å. Die Differenz von 0,46 Å entspricht also 7,81% des Parameters von $MgCO_3$. (Gazz. chim. Ital. **61**. 358—69. Mai 1931. Mailand, Inst. f. allgem. u. physikal. Chem. d. Univ.) Schnurmann.

Joseph Albert Babor and others, Elements of general chemistry. New York: Crowell 1931. (611 S.) 8°. fab., § 3.75; laboratory manual § 2.—.

W. Foster, An Introduction to general chemistry. London: Oxford U. P. 1931. 8°. 17 s. 6 d. net.

Albert Willy Mayer, Chemisches Fachwörterbuch. (Chemical Dictionary. Dictionnaire du chimiste.) Deutsch-Englisch-Französisch. Für Wissenschaft, Technik, Industrie u. Handel. Bd. 2. Leipzig: Spamer 1931. 4°. 2. Englisch-Deutsch-Französisch. (943 S.) nn. M. 70.—; Lw. nn. M. 75.—.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

David L. Watson, *Quantelung makroskopischer Vorgänge (large scale events).* Krit. Bemerkungen zu dem von Einstein, Tolman u. Podolsky (C. **1931**. I. 3087) angegebenen Gedankenexperiment. Insbesondere weist Vf. darauf hin, daß die Voraussetzungen des Experiments im Widerspruch zum 2. Hauptsatz stehen. (Physical Rev. [2] **38**. 1072—74. 1/9. 1931. Washington, D. C.) Leszynski.

Wolfgang Berg, *Über eine röntgenographische Methode zur Untersuchung von Gitterstörungen an Krystallen.* Die Arbeit ist in der C. **1931**. I. 15 referierten Mitt. ausführlicher dargestellt. (Naturwiss. **19**. 391—96. 8/5. 1931. Berlin.) Skaliks.

Haakon Bräkken, *Die Krystallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram.* (Vorläufige Mitt.) Die Trioxyde des Cr, Mo u. W wurden röntgenograph. durch Dreh-, Goniometer- u. Laue-Aufnahmen untersucht u. die Strukturen bestimmt. — CrO_3: Gitterkonstante $a = 8{,}46$, $b = 4{,}77$, $c = 5{,}70$ Å. Die Elementarzelle enthält 4 Moll. Die Struktur weicht wenig von der hexagonalen Symmetrie ab. Die Gitterkonstanten deuten auf eine Koordinationsstruktur, jedoch ist es wahrscheinlich, daß die Struktur zwischen einem reinen Ionenkoordinationsgitter u. einem Molekülgitter liegt. — MoO_3: Struktur rhomb.; Raumgruppe V_h^{16}. Die Gitterkonstanten sind $a = 3{,}954$, $b = 13{,}825$, $c = 3{,}694$ Å. Die Elementarzelle enthält 4 Moll. Sämtliche Atome liegen in der Spiegelebene; die Metallatome besetzen eine, die O-Atome 3 vierzählige Lagen. Die gemessenen Gitterkonstanten sind mit einer Koordinationsstruktur gut vereinar. — WO_3: Die Struktur ist triklin, pseudomonoklin; Raumgruppe C_i. Zwei Winkel sind sehr genau $\pi/2$, der dritte weicht wenig davon ab. Die Gitterkonstanten sind $a = 7{,}28$, $b = 7{,}48$, $c = 3{,}82$ Å. Die Elementarzelle enthält 4 Moll. Die Metallatome besetzen 2 zweizählige Lagen, die O-Atome 4 einzählige u. 4 zweizählige Lagen. Die Abstandsverhältnisse deuten an, daß auch das WO_3 eine Koordinationsstruktur besitzt. — Von allen 3 Oxyden werden die Atomlagen u. Atomabstände angegeben. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 484—88. Juli 1931. Trondhjem, Techn. Hochsch., Physikal. Inst.) Klever.

F. Halla und **E. Mehl**, *Das Raumgitter des Kobalt-(II)-Ammoniumsulfathexahydrats, $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.* Zwei auf verschiedenem Wege erhaltene Krystalle der Verb. $Co(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, deren Zuss. etwas voneinander abwichen, wurden krystallograph. u. röntgenograph. untersucht. Die krystallograph. Unters. ergab die Zugehörigkeit der Krystalle zur monoklin-prismat. (holoedr.) Klasse. Die Best. des Elementarkörpers aus Drehkrystall- u. Schwenkaufnahmen ergab die Kantenlängen $a = 9{,}23$, $b = 12{,}49$ u. $c = 6{,}23$ Å. Er enthält 2 Moll. angegebener Zus. Die Raumgruppe ist C^5_{2h}, das Translationsgitter das einfach-monokline. Die Punktlagen werden besprochen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 379—83. 11/8. 1931. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) Klever.

S. J. Broderick und **W. F. Ehret**, *Röntgenographische Untersuchungen an Legierungen des Silbers mit Wismut, Antimon und Arsen.* I. Die maximale Löslichkeit von Bi in Ag beträgt etwa 5,5%. Der Gitterabstand wächst von 4,076 Å bei reinem Ag bis 4,087 Å bei der Sättigung mit Bi. Die röntgenograph. Unters. steht nicht in Übereinstimmung mit dem therm. Diagramm von PETRENKO. Die maximale Löslichkeit von Sb in Ag beträgt etwa 6%. Der Gitterabstand wächst von 4,076 Å bis 4,109 Å bei der Sättigung mit Sb. In dem Gebiet von 11—16% Sb befindet sich eine homogene, hexagonale, dicht gepackte Phase. Die Abmessungen des Elementarkörpers bei 89% Ag betragen: $a_1 = 2{,}920$ Å, $a_3 = 4{,}774$ Å u. $a_3/a_1 = 1{,}632$. Eine andere homogene Phase mit entweder rhomb. oder deformiert kub. Gitter befindet sich in dem Gebiet zwischen 72 u. 78% Ag. Die Abmessungen des Elementarkörpers bei 74,2% Ag betragen: $a_1 = 3{,}000$ Å, $a_2 = 5{,}178$ Å u. $a_3 = 4{,}830$ Å. (Journ. physical Chem. **35**. 2627—36. Sept. 1931. New York, Univ. Washington Square Coll.) ASCHERMANN.

O. Nial, **A. Almin** und **A. Westgren**, *Röntgenanalyse der Systeme Gold-Antimon und Silber-Zinn.* Die Legierungen werden aus reinen Metallen in evakuierten Quarz- oder Glasröhren zusammengeschmolzen u. bei etwa 300° vor der Aufnahme rekrystallisiert. Es wird die Pulvermethode in einer Fokussierungskamera nach PHRAGMÉN mit Fe-K-Strahlung benutzt. Im System Au-Sb wird bestätigt, daß nur eine neue Phase, $AuSb_2$, auftritt. In Übereinstimmung mit OFTEDAL (vgl. C. **1929**. II. 2974) wird für diese Krystallart Pyritstruktur gefunden mit der Kantenlänge 6,647 ± 0,005 Å. Verschiebungen der Interferenzlinien werden nicht beobachtet. Auch die reinen Komponenten besitzen bei der angewandten Rekrystallisationstemp. kein merkliches Lösungsvermögen für einander. Bei höherer Temp. kann Gold Antimon bis zu 1 Atom-% aufnehmen. Die Unters. des Systems Ag-Sn bestätigt das von MURPHY (C. **1926**. II. 2220) gegebene Zustandsbild. Die beiden intermediären Phasen ε u. ε' sind in ihrer Struktur sehr ähnlich. Sie sind ein neues Beispiel für den mehrfach beobachteten Fall (Ag-Sb- u. Fe-N-System), daß Phasen mit hexagonal dichtester Kugelpackung gefunden werden, die als Nachbar im Diagramm eine Krystallart haben, die eine nur wenig deformierte Struktur der gleichen Art besitzt. Die Symmetrie ist dann von hexagonal zu rhomb. erniedrigt. Das Verhältnis $a_2 : a_1$ der beiden Kantenlängen der Basisfläche ist bei der ε'-Phase nicht 1,732 : 1, wie es für hexagonale Gitter gilt, sondern 1,723 : 1. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **14**. 81—90. Sept. 1931. Stockholm, Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) TRÖMEL.

Sten Stenbeck und **A. Westgren**, *Röntgenanalyse der Gold-Zinnlegierungen.* Pulveraufnahmen in Fokussierungskamera von im Vakuum erschmolzenen Legierungen, die durch längeres Glühen homogenisiert u. zuletzt rekrystallisiert werden. Außer den bekannten Verbb. AuSn, $AuSn_2$ u. $AuSn_4$ tritt noch eine weitere Phase von etwa 12 bis 16 Atom-% Sn homogen auf, deren Atome in hexagonal dichtester Kugelpackung angeordnet sind. Die Photogramme enthalten keine überschüssigen Linien, weshalb es wahrscheinlich ist, daß die beiden Atomarten auf die Gitterpunkte statist. verteilt sind. Die Gitterdimensionen nehmen mit steigendem Sn-Geh. innerhalb des Homogenitätsgebietes stetig zu. Für die Verb. AuSn mit Struktur vom Nickelarsenidtypus ergaben sich die Gitterparameter zu $a_1 = 4{,}314$ Å u. $a_3 = 5{,}512$ Å. Die Photogramme von $AuSn_2$ u. $AuSn_4$ sind sehr linienreich, ihre quadrat. Formen konnten nicht festgestellt werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **14**. 91—95. Sept. 1931. Stockholm, Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) TRÖMEL.

W. Mund, **P. Capron** und **J. Jodogne**, *Über die anfängliche Ladung der Atomspaltprodukte bei der Zersetzung des Radiums.* Vff. bestimmen so direkt wie möglich die anfängliche Ladung der Spaltprodd. des Ra, also die Ladung des Ra A, bevor dieses mit irgendwelchen anderen Partikeln (Atomen, Molekülen, Elektronen) zusammenstößt. Zwei Elektroden, die auf verschiedene Potentiale gehalten werden, befinden sich in einem Raum, der ein Gas von niedrigem Druck u. Ra enthält. Der Druck des Gases ist so niedrig (10^{-6} at), daß die freie Weglänge der Moleküle groß ist (10 cm) gegenüber dem Abstand der Elektroden (1 cm). Das angewendete Feld hat 3000 V/cm. Infolge der angelegten Spannung wird auf einer Elektrode ein größerer akt. Nd. vorhanden sein als auf der anderen. Die Menge dieses Nd. wird nach Herausnehmen der Elektroden gemessen, so daß man nun die Ladung der Atome berechnen kann, da man ihre M. u. ihre Geschwindigkeit kennt. Die Dauer der Exposition der Elektrode gegenüber dem Ra muß klein gewählt werden gegenüber der mittleren Lebensdauer des Ra A-Atoms. Die verwendete experimentelle Anordnung wird von den Vff. in ihren Einzelheiten beschrieben. Die sehr ausführliche Berechnung führt zu dem Wert

$2 \times 4,77 \times 10^{-10}$ ESE. (Bull. Soc. chim. Belg. **40**. 35—74. Jan. 1931. Louvain, Lab. de Chimie Physique de l'Univ.) JUZA.

Alicja Dorabialska, *Mikrocalorimetrische Bestimmung der Halbwertszeit des Poloniums.* Die Halbwertszeit des *Po* wurde durch Beststt. der Strahlungswärme mit dem Mikrocalorimeter (C. **1928**. I. 380) gemessen. Die Halbwertszeit ergab sich bei Messungen an 2 Orten mit einer Höhendifferenz von 800 m zu $137,6 \pm 0,4\%$ Tagen; ein Einfluß der geograph. Lage wurde nicht beobachtet. (Roczniki Chemji **11**. 469—76. 1931. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

G. Gamow, *Über die Theorie des radioaktiven α-Zerfalls, der Kernzertrümmerung und die Anregung durch α-Strahlen.* Vortrag. A) Normaler α-Zerfall (Definition u. Best. des Kernpotentials). B) Weitreichende α-Teilchen. C) Feinstruktur der α-Teilchen (Diskussion der experimentellen Ergebnisse von ROSENBLUM u. RUTHERFORD über die Komplexität der α-Strahlen eines Elementes). D) Kernzertrümmerung u. Anregung durch α-Strahlen (Anwendung der Wellenmechanik auf das Kernpotentialbergmodell). a) Zertrümmerung ohne Einfangen; b) Zertrümmerung mit Einfangen des α-Teilchens. (Physikal. Ztschr. **32**. 651—55. 1/9. 1931. Kopenhagen.) G. SCHMIDT.

E. Guth und **Th. Sexl**, *Zur Theorie der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen an leichten Kernen.* Vortrag A) Exkurs über die Theorie der normalen Streuung von α-Teilchen u. ihre experimentelle Bestätigung (Problem der Einzelstreuung). B) Übersicht über das Beobachtungsmaterial bei der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen. C) Mängel der bisherigen theoret. Ansätze zur Deutung der anomalen α-Streuung (klass. u. wellenmechan. Ansätze). D) Skizzierung der wellenmechan. Theorie der anomalen α-Streuung. E) Vorläufiger qualitativer Vergleich mit der Erfahrung. (Physikal. Ztschr. **32**. 655—59. 1/9. 1931. Wien u. Zürich.) G. SCHMIDT.

K. Diebner, *Über die Kolonnenionisation einzelner α-Strahlen.* Vf. untersucht die Richtungsabhängigkeit des Sättigungsgrades der Ionisation einzelner α-Teilchen vom Winkel zwischen dem Einfallsstrahl u. elektr. Feld in Luft u. CO_2. Die Messung der vom einzelnen α-Teilchen in der mit dem Versuchsgas gefüllten Ionisationskammer erzeugten Ionen erfolgte mit dem Vakuumduantenelektrometer. Die große Empfindlichkeit des Elektrometers gestattete die experimentelle Unters. einzelner Kolonnen u. eine sehr enge Ausblendung des in die Ionisationskammer gelangenden α-Strahlenbündels. Die Messungen des Vfs. stellen eine exakte Bestätigung der JAFFÉschen Theorie dar, nach der Sättigungscharakteristiken bei beliebiger Orientierung einzelner Ionensäulen gegen die Richtung des elektr. Feldes berechnet werden können. Aus der Gesamtzahl der im Sättigungsfall erzeugten Ionenmengen konnte die Konstante k_0 in der GEIGERschen Beziehung $k = k_0 R^{2/3}$, wo k die Gesamtzahl der von einem α-Teilchen mit der Reichweite R erzeugten Ionen darstellt, berechnet werden. Sie ergibt sich zu $6,26 \cdot 10^4$ für Luft, u. zu $8,31 \cdot 10^4$ für CO_2. Für die Anzahl der pro Sek. u. pro g Ra emittierten α-Teilchen wird der Wert von $3,71 \cdot 10^{10}$ in guter Übereinstimmung mit den auf direktem Wege ermittelten Daten erhalten. Bei der Umrechnung der Ionenmengen in CO_2 auf Luftäquivalent zeigt sich, daß bei den betrachteten α-Strahlgeschwindigkeiten in CO_2 1% mehr Ionen erzeugt werden als in Luft. (Ann. Physik [5] **10**. 947—82. 24/8. 1931. Halle, Univ.) G. SCHMIDT.

O. Berg und **W. Ernst**, *Zur Frage der Teilabsorption von Röntgenstrahlen.* Auf den von RAY (C. **1931**. I. 895) reproduzierten Spektralaufnahmen von durch Teilabsorption entstandenen Linien erscheint am deutlichsten die Linie, die beim Durchgang von CuK durch Kohle entsteht. Vff. versuchten mit einem BRAGG-Spektrographen u. Steinsalzkrystall diese Linie in der Strahlung eines Elektronenrohres mit Cu-Antikathode, nach Absorption durch Ruß oder Kohle von Mikrophonmembranen oder Retortengraphit in Schichten von 1 bis 5 mm Dicke, wiederzufinden. Trotzdem die Cu-Linien in etwa gleicher Stärke überexponiert erschienen wie bei RAY, war von der Teilabsorptionslinie 1,592 Å nichts zu bemerken. Auch Verss. mit möglichst kleiner u. konstanter Betriebsspannung verliefen negativ. — Die von RAY beobachteten Teilabsorptionslinien fallen mit bestimmten Emissionslinien nahezu zusammen. Es wäre daher wünschenswert, wenn RAY den Beweis führte, daß eine Deutung der beobachteten Linien als Emissionslinien unmöglich ist. (Naturwiss. **19**. 401. 8/5. 1931. Berlin, SIEMENS & HALSKE A.-G., Strahlenlab. d. Wernerwerkes M.) SKALIKS.

Heinz Kiessig, *Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen.* Es wird eine Apparatur zur Unters. der Totalreflexion von monochromat. Röntgenstrahlen nach der photograph. u. ionometr. Methode beschrieben. Wellenlängen 1—2 Å; Antikathoden: Fe, Cu, Ni, W u. Au. Ni-Spiegel auf Glas. Die D. der durch Verdampfung

hergestellten Ni-Schichten ist um mindestens 10% geringer als die n. D. von Ni. — Es wird die Güte der Abbildung durch Glas- u. Ni-Spiegel untersucht u. nachgewiesen, daß auch für Röntgenstrahlen gute opt. Abbildung erreicht werden kann. Messungen der reflektierten Intensität an Ni-Spiegeln mit mehreren Wellenlängen zu beiden Seiten der K-Absorptionskante ergeben im großen u. ganzen den von der Theorie geforderten Verlauf der Kurven. — Die Abhängigkeit der Reflexionskurven von der Dicke der auf Glas niedergeschlagenen Ni-Schicht wird untersucht. Bei dünnen Ni-Ndd. können 2 Erscheinungen auftreten. Nachdem der Grenzwinkel der Totalreflexion überschritten ist, kann bei dünnen Schichten die an der Unterseite der Schicht stattfindende Reflexion des im Ni verlaufenden gebrochenen Strahls mit merklicher Intensität wieder herauskommen, so daß ein dünnerer Spiegel größere reflektierte Intensität liefert als ein dicker. Bei noch geringeren Dicken reicht die Spiegeldicke nicht mehr aus zum Zustandekommen der n. Totalreflexion, u. die Reflexionsbeträge sind geringer als bei einem n. Spiegel. — Da die gemessenen Reflexionskurven sich im wesentlichen mit den FRESNELschen Reflexionsformeln darstellen lassen, ist die Totalreflexion zur Best. des *Brechungsindex* geeignet. Die *Dispersionskurve* für Ni in der Nähe der K-Absorptionskante wurde aufgestellt; sie zeigt qualitative Übereinstimmung mit der theoret. Dispersionskurve von KALLMANN u. MARK. (Ann. Physik [5]. **10**. 715—68. 11/8. 1931. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

E. Nähring, *Reflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten.* Das Reflexionsvermögen dünner, durch Kathodenzerstäubung hergestellter *Ag*- u. *Pt*-Spiegel für *CuKα*-Strahlung wurde in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel untersucht. Da die Unters. nur qualitativ orientierenden Charakter hatte, wurde als Verf. der Monochromatisierung einfach Filterung durch Ni-Folie angewandt; die Intensität wurde photograph.-photometr. gemessen. — Bei kleinen Reflexionswinkeln ist das Reflexionsvermögen dünner Schichten größer als das der dicken. Andererseits ergeben für die Best. der Dispersion der Röntgenstrahlen aus der Totalreflexion kathodenzerstäubter Spiegel nur hinreichend dicke Schichten den Brechungsindex des massiven Metalls. — Der Einfluß der Politur auf das Reflexionsvermögen wird an *Glas* untersucht. Durch Verschlechterung der Politur (die opt. gar nicht merklich zu sein braucht) wird das Reflexionsvermögen bedeutend herabgesetzt. (Physikal. Ztschr. **32**. 730—33. 15/9. 1931. Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

G. v. Hevesy und **E. Alexander**, *Fluorescenzausbeute im L-Gebiet.* Die Primärstrahlung wurde durch Reflexion am feststehenden Krystall monochromatisiert; ein Teil der Strahlung fiel unmittelbar auf einen LAUE-Film, der andere Teil fiel auf den Sekundärstrahler, der in der Achse des zylindr. Films angebracht war. Die Primärstrahlung wurde durch eine rotierende Blende auf $^1/_{1000}$ geschwächt. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Best. der *K*-Fluorescenzausbeute des Fe kontrolliert (gefunden 31% in ausreichender Übereinstimmung mit der Ionisationsmethode). — Für die Ausbeute der *L*-Strahlung des *Nd* wurde 29% gefunden u. für die von *ZrL* 6%. Die Fluorescenzausbeute im *L*-Gebiet ist also bereits bei Elementen von mittlerer Atomnummer (40) eine sehr mäßige. Das erklärt die Feststellung der Vff., daß bei der röntgenspektroskop. Best. sehr geringer Zr-Mengen mit Kathodenstrahlerregung die weicheren *L*-Linien günstigere Resultate bieten als die *K*-Linien, bei Erregung mit Röntgenstrahlen aber die *L*-Strahlen überhaupt nicht in Betracht kommen. (Naturwiss. **19**. 825—26. 2/10. 1931. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chem.) SKALIKS.

J. Gibson Winans, *Neue Emissionsbanden im Quecksilberdampf.* (Vgl. C. **1931**. II. 1979.) Banden mit kurzwelliger Grenze bei 2494, 2488, 2482, 2476, 2470, 2464, 2458, 2450 Å wurden in der elektrodenlosen Entladung in Hg beobachtet. In Absorption u. Fluorescenz treten sie nicht auf. Durch Temperaturerhöhung werden sie wenig beeinflußt. Als Träger wird Hg_2^+ vermutet. (Physical Rev. [2] **38**. 583. 1/8. 1931. Univ. of Wisconsin.) BORIS ROSEN.

G. M. Dreosti, *Absorption und Zerstreuung des Lichtes in Milchglas.* (Kolloidchem. Beih. **33**. 1—94. 15/6. 1931. — C. **1931**. I. 3540.) WAJZER.

S. Imanishi, *Ultraviolettabsorption und Ramaneffekt des Hydrazins.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1931**. II. 1536 ref. Arbeit. (Nature **127**. 782. 23/5. 1931. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) DADIEU.

R. Bär, *Über die Polarisation der Ramanlinien von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefeltrioxyd.* Neben den schon C. **1931**. II. 1253 referierten Verss. wird über Messungen an *Schwefeltrioxyd* berichtet. Bei Erregung mit linear polarisiertem Hg-Licht,

bei dem das Streulicht in der BÄRschen Anordnung in einer um 180° gegen das Erregerlicht geänderten Richtung beobachtet wird, kann der Befund BHAGAVANTAMS, der an einer SO_3-Linie einen Depolarisationsgrad $\varrho \sim 2$ findet (C. **1930**. II. 2230), nicht bestätigt werden. Die betreffende Linie — $\Delta \nu = 1403$ — ist unpolarisiert. (Helv. phys. Acta **4**. 130—35. 25/6. 1931. Zürich, Univ.) DADIEU.

G. B. Bonino und **L. Brüll**, *Ramanspektrum und chemische Konstitution einiger Chloräthylene.* MECKE (C. **1930**. II. 3372) unterscheidet im Ultrarotspektrum des C_2H_4 zwischen Valenz- u. Deformationsschwingungen. Die ersten entsprechen den Schwingungen der Atome oder der Substitutionsgruppen parallel zur Richtung der Valenzkräfte, die andern hängen hauptsächlich von den Kräften ab, die eine Gestaltsänderung des Mol. bewirken, Valenzkräfte aber weniger beanspruchen. Nach MECKE hat das C_2H_4 vier Deformationsfrequenzen. Eine davon soll eine reine Frequenz der C=C-Bindung sein, unabhängig von den Substitutionsgruppen. Nach Angabe der Vff. weicht die entsprechende Frequenz für C_2Cl_4 (1570 cm^{-1}) von der für C_2H_4 (1623 cm^{-1}) ab. Zur Klärung dieser Abweichung haben die Vff. die Ramanspektren der beiden Isomeren des Dichloräthylens untersucht. Zwischen den C—H-Valenzschwingungen im C_2H_4 u. im symm. $C_2H_2Cl_2$ wurde ein vollständiger Parallelismus gefunden.

C_2H_4 (MECKE): $\nu_1 = 1342$, $\nu_2 = 3107$, $\nu_3 = 3019$, $\nu_4 = 2988$, $\nu_5 = 2880$
$C_2H_2Cl_2$ (trans): $\nu_1 = 1279$, $\nu_2 = 3142$, $\nu_3 = 3076$, $\nu_4 = 3051$, $\nu_5 = 2952$.

Als Valenzschwingung der C—Cl-Bindung wird die Frequenz $\nu' = 847$ bei trans u. $\nu' = 873$ bei cis gedeutet. Mit einem Näherungsverf. berechnet sich für diese Schwingung $\nu' = 840$ cm^{-1}. In allen CH_2-Gruppen enthaltenden Verbb. tritt die RAMAN-Linie $\nu' = 1440$ cm^{-1} auf. Sie wird den Schwingungen der beiden H senkrecht zur Valenzrichtung C—H zugeschrieben. Die Abschätzungsmethode nach der Größe der schwingenden Massen ergibt die Verhältnisse der Schwingungszahlen für C_2H_4: $C_2H_2Cl_2$ (cis): C_2Cl_4 = 1,415 : 1,015 : 0,237, während aus den RAMAN-Linien in derselben Reihenfolge gefunden wurde: 1,41 : 1,15 : 0,227. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**. 275—81. 15/2. 1931. Bologna, Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHNURM.

G. B. Bonino und **P. Cella**, *Ramanspektrum der hydrierten Naphthalinderivate.* Um die Wrkg. von CH_2-Gruppen in geschlossenen Ketten auf den Ramaneffekt zu untersuchen, wurden $C_{10}H_{18}$ u. $C_{10}H_{12}$ gewählt. Die gefundenen Linien wurden mit denen von $C_{10}H_8$ u. C_6H_{12} verglichen. Das $C_{10}H_{18}$-Spektrum zeigt 2 Linien (2922 cm^{-1}, 2856 cm^{-1}), die für die CH-Bindung in den CH_2-Gruppen charakterist. sind. Die Linie 1448 cm^{-1} rührt von den Deformationsschwingungen der CH_2-Gruppen im Mol. her. Die Linien 1360, 1260, 1165, 1046, 990 u. 593 cm^{-1} sind analog den entsprechenden im $C_{10}H_8$- u. im C_6H_{12}-Spektrum. $C_{10}H_{12}$ hat der aromat. Doppelbindungen wegen ein verwickelteres Spektrum. Hier entsprechen die Linien 3049 cm^{-1} dem aromat. CH, 1583 cm^{-1} dem aromat. C=C. Letztere ist doppelt (1583 u. 1602 cm^{-1}). Ebenso die Linie um 1450 cm^{-1} (1456 u. 1433 cm^{-1}). Noch einige andere Linien treten doppelt auf. Die Doppellinien treten auf, sobald im Mol. 2 verschieden gebundene CH_2-Gruppen enthalten sind. In den Deformationsschwingungen des CH_2 besteht ein Unterschied, je nachdem, ob die CH_2-Gruppe an dem C=C des nicht hydrierten Kerns ist, oder ob sie weiter davon entfernt ist. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**. 784—89. 17/5. 1931. Bologna, Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

G. B. Bonino und **L. Brüll**, *Über das Ramanspektrum des Dichlorbrommethans.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Ramanspektrum des $CHCl_2Br$ wird mit den von KOHLRAUSCH u. DADIEU (C. **1930**. I. 2361) für $CHCl_3$ u. $CHBr_3$ erhaltenen verglichen. Während die beiden letzteren durch je 6 Frequenzen darzustellen sind, enthält das $CHCl_2Br$ eine Frequenz mehr. Diese erklärt sich wahrscheinlich durch die Möglichkeit von Cl-Br-Schwingungen. Die der CH-Bindung entsprechende 3020 cm^{-1} stimmt in den 3 Verbb. gut überein. Die anderen sind von Verb. zu Verb. verschieden. Sie werden mit wachsendem Molekulargewicht kleiner. $\nu' = 1181$ cm^{-1} des $CHCl_2Br$ liegt in der Mitte zwischen den entsprechenden des $CHCl_3$ u. des $CHBr_3$. Dagegen haben die Frequenzen 720 cm^{-1} u. 225 cm^{-1} des $CHCl_2Br$ den halben Abstand von $CHCl_3$ bezogen auf den von $CHBr_3$. Nach DENNISON werden die Bindungskräfte längs der Tetraederseiten, sowie die Größe des Winkels β an der Spitze des Tetraeders für $CHCl_3$, $CHCl_2Br$ u. $CHBr_3$ berechnet. Bemerkt wird, daß für $CHCl_3$ u. $CHBr_3$ die Quadrate von cos β sich umgekehrt verhalten wie die elektr. Momente. Diese Beziehung wird auf $CHCl_2Br$ angewandt, indem die Vergleichsdaten von $CHBr_3$ benutzt werden. Das

elektr. Moment ergibt sich so zu $1{,}25 \cdot 10^{-18}$. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**. 789—93. 17/5. 1931. Bologna, Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

Augustin Boutaric und **Jean Bouchard**, *Einfluß des Lichtes auf die Ausflockung kolloidaler Lösungen im fluorescierenden Medium. Die Wirkung gefärbter Inhibitoren und der Viscosität des Mediums.* (Vgl. C. **1931**. I. 2180. II. 205.) Versetzt man 20 ccm eines As_2O_3-Sols (3,1 g im Liter) mit 3 ccm einer 2,5‰ig. Fluoresceinlsg. u. flockt diese durch 17 ccm einer KCl-Lsg. von solchem Geh. aus, daß die Flockung im Dunkeln 75 Min. dauert, so sinkt diese Zeit bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf 15 Min. Wiederholt man den Vers. in Ggw. von *Eosin*, *Erythrosin* oder *Rocellin*, also von Farbstoffen, deren Absorptionsbanden in Lsg. denen des Fluoresceins benachbart sind (Inhibitoren), so wird der Unterschied Δt zwischen der Flockungsdauer im Dunkeln u. im ultravioletten Licht wesentlich kleiner. Bestimmt man das Fluorescenzvermögen P einer Mischung von 20 ccm W., 3 ccm Fluoresceinlsg. u. 17 ccm einen Inhibitor enthaltender KCl-Lsg., so läßt sich ein Parallelismus zwischen Δt u. log P beobachten. — Der photosensibilisierende Einfluß von Rhodamin B auf die Ausflockung von $Fe(OH)_3$ durch Elektrolyte wird merklich verringert, wenn man die Flockung durch $KMnO_4$ hervorruft, da $KMnO_4$ das Fluorescenzvermögen des Rhodamins herabsetzt. — Erhöhung der Viscosität einer Lsg. setzt deren Fluorescenzvermögen herab; Vff. haben deshalb untersucht, ob Zusatz von Glycerin oder konz. Saccharoselsg. auch den photosensibilisierenden Einfluß fluorescierender Stoffe verringert. Es hat sich dabei ein Parallelismus zwischen Δt, log P u. der relativen Viscosität η ergeben. (Ohne Zusatz: $\Delta t = 60$ Min., log $P = 10{,}0$, $\eta = 1{,}0$; mit Saccharose: $\Delta t = 45$ Min., log $P = 7{,}8$, $\eta = 1{,}5$; mit Glycerin: $\Delta t = 40$ Min., log $P = 7{,}1$, $\eta = 2{,}6$.) (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 45—46. 6/7. 1931.) HARTNER.

R. Fleischmann, *Selektiver Photoeffekt und Lichtabsorption.* Für die Deutung des selektiven Oberflächenphotoeffektes sind folgende Fragen entscheidend: Absorbieren dünne Absorptionsschichten von Alkalimetallatomen das Licht dichroit.? Zeigen sie eine selektive opt. Absorptionsbande n u r dann, wenn der elektr. Lichtvektor eine parallel zur Einfallsebene schwingende Komponente besitzt? Liegt eine solche opt. Absorptionsbande in dem Spektralbereich, in dem man den selektiven Oberflächeneffekt des Metalles beobachtet? — Vf. hat nach langen Verss. diese Fragen experimentell (dünne K-Häute auf Glas- u. Quarzunterlagen in Durchsicht) in positivem Sinne beantworten können. Wesentlich neu ist besonders der Nachweis, daß die maßgebenden Schichten Licht, dessen elektr. Vektor keine Komponente parallel zur Einfallsebene besitzt, überhaupt nicht absorbieren. (Naturwiss. **19**. 826. 2/10. 1931. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

Léon Brillouin, Atome de Bohr. Paris: Presses Universitaires de France 1931. (364 S.) cart.: 100 fr.

A. W. Marke, Atomer og Molekyler. Traek af den moderne Fysik. Kopenhagen: Haase 1931. (204 S.) 3.50, indb. 4.50.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

E. P. Linton und **O. Maass**, *Die Dielektrizitätskonstanten von Wasserstoffperoxyd-Äther- und Wasserstoffperoxyd—Wasser—Äther-Gemischen.* Vff. bestimmen die DE. von H_2O_2-Lsgg. in Ä. über ein Konz.-Bereich von 0—58,2% H_2O_2, sowie von Lsgg. eines Gemisches von 87% H_2O_2 u. 13% W. in Ä über einen Bereich von 0—49,3%. Gleichzeitig werden die D.D. bestimmt. Die D.-Kurve der *H_2O_2-Ä.-Lsgg.* zeigt eine ziemlich erhebliche Volumkontraktion, die ihr Maximum etwa bei dem Mol-Verhältnis 1 : 1 besitzt. Jedoch ist hieraus kaum auf die Bldg. einer Verb. zu schließen, denn die DE.-Konz.-Kurve verläuft vollkommen gleichmäßig. Man erhält gerade Linien, wenn man a) die DE.-Werte gegen die Gramm H_2O_2 in der Volumeneinheit oder b) den Logarithmus der DE. gegen den Molenbruch aufträgt. Die Extrapolation für die DE. von reinem H_2O_2 liefert nach den beiden Linearbeziehungen 93,4 u. 93,7, während früher 93,7 direkt gemessen waren. Damit ist noch einmal gezeigt, daß die Einwände, die gegen die früheren Messungen an H_2O_2 u. W. wegen der Leitfähigkeit der verwendeten Lsgg. gemacht worden sind u. die Vff. bereits an anderer Stelle (vgl. C. **1931**. I. 3334) widerlegt hatten, hinfällig sind; denn die verwendeten äth. Lsgg. sind schlechte Leiter. — Für die *H_2O—H_2O_2-Lsgg.* in Ä. ergab sich ebenfalls Linearität zwischen log DE. u. dem Molenbruch. Die Extrapolation für das ätherfreie Gemisch von 87% H_2O_2 u. 13% W. ergab 107, während früher direkt 103 gemessen wurde. Die geringe

Differenz kann auf Vers.-Fehler zurückzuführen sein; es ist aber auch möglich, daß eine eventuelle Verb.-Bldg. zwischen H_2O_2 u. W. in der Ä.-Lsg. besonders stark zur Geltung kommt; die Annahme von Verbb. zwischen H_2O_2 u. W. wird durch den Befund nahegelegt, daß die DE. von Gemischen der beiden Stoffe über einen großen Konz.-Bereich größer sind als die der beiden Komponenten. (Canadian Journ. Res. **4.** 322—29. April 1931. Montreal [Canada], Mc GILL Univ.) KLEMM.

R. Weber, *Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen.* Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, unter Luftabschluß reines *W.* zu dest., Lsgg. herzustellen u. in den Meßkondensator einer Schwebungsapparatur einzufüllen. Von folgenden Stoffen wird die DE. in wss. Lsg. gemessen: *KCl*, $BaCl_2$, $La(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$, *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Methylorange, Sulfanilsäure, o-, m-, p-Kresol, Harnstoff, Schwefelharnstoff, Mannit.* Bei allen untersuchten Elektrolyten wurde eine mit der Konz. lineare Abnahme der DE. beobachtet. Der Vergleich der Ergebnisse an anorgan. Salzen mit den bereits bekannten, zeigt Diskrepanzen auf, die vermutlich weniger auf method. Fehler als auf eine starke Frequenzabhängigkeit zurückzuführen sind. Die Messungen an den 3 homologen organ. Säuren ergeben untereinander prakt. dieselben Zahlen, ebenso die an den Lsgg. der 3 *Kresole.* Bei *Harnstoff* u. *Schwefelharnstoff* wird eine Zunahme der DE. mit der Konz. gefunden. Ferner wird die Temp.-Abhängigkeit der DE. von *W.* u. Lsgg. von *Harnstoff* u. $La(NO_3)_3$ bestimmt. (Ztschr. Physik **70.** 711—22. 29/7. 1931. Frankfurt a. M., Phys. Inst.) EISENSCHITZ.

W. N. Stoops, *Die elektrischen Momente von fetten vegetabilischen Ölen.* Die DEE. u. D.D. von Tungöl, Leinöl u. Ricinusöl werden über ein größeres Temp.-Bereich bestimmt u. die Polarisationen berechnet. Die elektr. Momente dieser drei Öle u. von Tristearin werden aus Messungen der verd. Lsgg. in Bzl. zu $2{,}8 \cdot 10^{-18}$ (Tungöl), 3,0 (Leinöl), 3,7 (Ricinusöl) u. 2,7 (Tristearin) berechnet. (Journ. physical Chem. **35.** 1704—11. Juni 1931. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Co. Research. Labor.) LOR.

R. Weber, *Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dämpfung von festen Isolatoren.* Mit einer bereits beschriebenen Schwebungsapparatur (vgl. C. **1931.** I. 576) wird die Frequenzabhängigkeit der DE. u. der Dämpfung an verschiedenen Isolierstoffen gemessen; die Wellenlänge wird zwischen 200 u. 1000 m variiert. Bei *Glas, Hartgummi, Vulkanfiber* u. einer *Elektrophormasse* ergaben sich zum Teil recht komplizierte Änderungen der dielektr. Eigg. mit der Frequenz. (Ztschr. Physik **70.** 706—10. 29/7. 1931. Frankfurt a. M., Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Y. Toriyama, *Staubfigur in flüssigem Isolator.* In einigermaßen wasserfreies Transformatoröl (2—3 Stdn. auf 105—110° erwärmt u. durch Papier filtriert) wurde eine Ebonitplatte eingetaucht. Die Ebonitplatte ruhte in dem Öl auf einer Elektrodenplatte u. wurde auf der Oberseite von einer Elektrodenspitze berührt. Nach Anlegen einer Spannung an die Elektroden wurde die Ebonitplatte aus dem Öl herausgenommen u. mit einem feinen Pulver bestreut (Gemisch aus Mennige u. Kolophonium). Nach Waschen mit Gasolin ergab sich die Staubfigur. Bei 35 kV war das Radienverhältnis der positiven zu den negativen Staubfiguren 1,54. Sowohl die Radien der positiven u. der negativen Staubfiguren, als auch ihr Verhältnis nehmen mit wachsender Temp. ab. Während in dem Temp.-Bereich von —10° bis 70° die Durchschlagsspannung des Öls mit der Temp. wächst, nimmt die Größe der Staubfigur mit wachsender Temp. ab. Die Durchschlagsspannung des Öls nimmt mit abnehmendem Druck ab, die Größe der Staubfigur nimmt dagegen zu. Mit Wechselspannung wurden ebenfalls Staubfiguren erhalten, deren Radius nahezu linear mit der angelegten Spannung ansteigt. Auch hierbei nahm die Größe der Staubfigur mit abnehmendem Druck zu. (Physical Rev. [2] **37.** 619—24. 1/3. 1931. Univ. Hokkaido.) SCHNURMANN.

E. Badareu, *Versuche über das Pseudohochvakuum.* Vf. bringt neue Verss. bei zur Erklärung des Pseudohochvakuums. Danach wird die Erscheinung des Pseudohochvakuums in erster Linie durch Wandladungen verursacht. Letztere treten teils als Folge n. Entladung, teils als Folge kurzdauernder Entladungsstöße auf, die mit gewöhnlichen Vers.-Anordnungen nicht beobachtet werden können. (Ztschr. techn. Physik **12.** 298—303. 1931. Cernăuţi, Inst. f. Experimentalphysik.) DÜSING.

Katsuji Nakanishi, *Über Oberflächenglimmentladung.* Vf. untersucht die durch hochfrequente Schwingungen bedingten Oberflächenglimmentladungen u. ihre Wrkgg. auf Isolationsmaterialien wie Glas, Ölleinen u. Glimmer. Außerdem berichtet Vf. über Studien mit der BRAUNschen Röhre u. Glimmentladungen im Raum. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo **1928.** Nr. 239. 1—32. Sept.) ASCHERMANN.

Willard H. Bennett, *Kalte Emission von Oberflächen unbestimmter Beschaffenheit.* Untersucht wurde, wie eine Metalloberfläche behandelt werden muß, ohne sie auf hohe Tempp. zu bringen, um die Emission von Elektronen herabzudrücken. Kugelförmige Elektroden wurden in Abstände gebracht, die klein gegen den Radius der Elektroden waren. Die Kathode wurde festgehalten, während die Anode im Vakuum in Richtung auf die Kathode u. um sie herum bewegt werden konnte. Zunächst wurden die Wrkgg. des Polierens, der Reinheit, des galvan. Überziehens, der Härte u. der Bearbeitbarkeit auf die Emission geprüft. Messungen wurden an Armco-Eisen, Gußeisen, Stahl, vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen, Mg (2 Reinheitsgrade), Al, Cu, Messing, Zn, vergoldetem Cu, vernickeltem Messing, verchromtem Messing u. „Plymite" (einer besonders harten Verb. von W u. C) angestellt. Ein eindeutiges Ergebnis wurde damit nicht erzielt. Festgestellt wurde, daß die sich vor der emittierenden Oberfläche ausbildende Raumladung die Emission nach dem Durchschlag nicht wesentlich beeinflußt. Entladungen durch H_2 zeigten, daß die Beschießung mit positiven Ionen das Feld, bei dem der Durchschlag zunächst einsetzt, nicht beeinflußt, daß jedoch bei einer bestimmten Stromstärke u. nach einer bestimmten Zeit die emittierende Oberfläche wieder in den Zustand kommt, in dem sie vor dem Durchschlag war. Messungen mit Cu-Kathoden u. verschiedenen Anoden (Cu, Fe, Mg, Zn, Plymite, Al, Cr u. Mo) ergaben Ermüdungserscheinungen der emittierenden Oberflächen bei Verwendung von Mo-, Al-, Cr-, Mg-Anoden, nicht dagegen bei Verwendung von Cu-, Plymite- oder Fe-Anoden. Das Ergebnis mit Zn war unsicher. Häufig wurden Vorläufer von Durchschlägen, plötzliche starke Stromanstiege, die bald verschwanden, beobachtet. Der Vf. deutet diese Beobachtungen so, daß von der Anode oder von der Rohrwand Fremdteilchen zur Kathode fliegen, dort festgehalten werden, Emission geben u. schließlich die Kathode verlassen, ohne sie in einer zur Emission ausreichenden Weise zerkratzt zu haben. Die Ermüdungserscheinungen mit Mo-, Al-, Cr- oder Mg-Anoden werden erklärt durch autelektron. Entladung von einem von der Anode stammenden, auf der Kathode sitzenden Teilchen. Wenn der Durchschlag andererseits mit der Aufrauhung der Kathodenoberfläche zusammenhängen würde, wäre anzunehmen, daß die positiven Ionen von den 4 ermüdenden Anodenmetallen die aufgerissenen Ecken vernichten würden, so daß auch bei dieser Erklärung die Emission vom Anodenmetall bestimmt würde. (Physical Rev. [2] **37**. 582—90. 1/3. 1931. Pasadena, Norman Bridge Lab. of Physics.) SCHNURMANN.

Wakasabro Ogawa, Chujiro Nemoto und **Seiji Kaneko**, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Empfindlichkeit von Bleiglanz als Detektor und die kalte Emission von Krystallen.* Vff. untersuchen die Beziehungen zwischen der chem. Zus. u. der Empfindlichkeit von PbS als Detektor. Es wird eine Reihe von Elementen bzw. Verbb. gefunden, die die Empfindlichkeit von PbS-Detektoren erhöhen u. zwar sind es in der Hauptsache die Elemente der 1., 3. u. 6. Gruppe des period. Systems, wenn sie an NO_3, SO_4, PO_4 gebunden sind; negative Wrkg. zeigen alle untersuchten Halogenverbb. Vff. erklären die Erhöhung der Sensibilität durch die Zunahme der Elektroaffinität bei Zusatz geringer Mengen der erwähnten Elemente u. vergleichen sie mit der Veränderung der Eigg. von W-Drähten beim Zusatz von ThO_2 bzw. Th. Das Wesen des Krystalldetektors wird diskutiert. Vakuumröhre mit auswechselbaren Elektroden, veränderlichem Elektrodenabstand, Stromrichtungsanzeiger u. Oscillograph werden zu einer geeigneten Apparatur zusammengebaut u. ermöglichen den Nachweis, daß ein Detektor mit einer Vakuumröhre mit k. Kathode verglichen werden kann; die Gleichrichtung wird bedingt durch die Differenz der Elektronenemission der beiden schlecht isolierten Elektroden. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo **1928**. Nr. 230. 1—28. Juni.) ASCHERMANN.

Guy S: Son Frey, *Über das elektrische Leitvermögen bei binären Aggregaten.* (Vgl. C. **1930**. II. 879 u. LICHTENECKER, C. **1924**. II. 918.) Für die Aufstellung von Formeln für das elektr. Leitvermögen von Aggregaten aus 2 Komponenten a u. b, deren spezif. Leitvermögen $\varkappa_a : \varkappa_b = n$ ($\varkappa_a > \varkappa_b$) ist, müssen, um auch für größere Werte von n gültige Werte zu erhalten, 3 Typen unterschieden werden: **1.** Beide Komponenten stellen in sich zusammenhängende Ganze dar, die zwei zusammengeflochtene Netzwerke im Aggregat bilden. **2.** Die besser leitende Komponente bildet ein zusammenhängendes Ganzes, das die Teilchen der anderen Komponenten umschließt u. voneinander trennt. **3.** Umkehrung von Typ **2.** Unter Anwendung der Gesetze von RAYLEIGH-MAXWELL u. von OHM u. Annahme kub. Struktur mit Elementarwürfeln, deren spezif. Leitvermögen gleich dem des Aggregats ist, werden folgende Näherungsformeln für die Ab-

hängigkeit des spezif. Leitvermögens von der Zus. abgeleitet, die sich bis zu $n = \infty$ aus brauchbar erweisen:

$$\text{Typ } \mathbf{1}.\ \varkappa_l = \varkappa_a \left[1 - \frac{(4/3)(1-v)}{[(2-\alpha)/\alpha] + (2/3)(1-v)} - \frac{1}{3}\alpha(1-v)\right]$$

$$\text{Typ } \mathbf{2}.\ \varkappa_l = \varkappa_a \left[1 - \frac{3(1-v)}{[(3-\alpha)/\alpha] + (1-v)}\right]$$

$$\text{Typ } \mathbf{3}.\ \varkappa_l = \varkappa_b \left[1 + \frac{3v}{[(3-2\alpha)/\alpha] - v}\right]$$

Hierbei ist $\varkappa_l$ das spezif. Leitvermögen des Aggregats, v die Vol.-Konz. an Komponente a, $(1-v)$ die Vol.-Konz. an b, $\alpha = (\varkappa_a - \varkappa_b)/\varkappa_a$. Bei Typ **3** kann das Verh. des Leitvermögens leicht Mischkrystallbldg. vortäuschen, wie an prakt. Beispielen, die früher so gedeutet wurden, gezeigt wird. Aus den Formeln läßt sich der Einfluß von Verunreinigungen auf das Leitvermögen berechnen. (Ark. Kemi, Mineral., Geol. Serie A. **10**. Nr. 14. 1—33. 1931. Stockholm, T. H., Elektrochem. Lab.) R. K. MÜLLER.

W. K. Ssementschenko, *Physikalische Grundlagen der Aktivitätstheorie.* Es wird gezeigt, daß die stat. Mechanik zur selben Definition des Aktivitätskoeff. wie die reinen energet.-thermodynam. Überlegungen führt. (Journ. physical. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 427—32. 1930.) KLEVER.

L. Dede, *Die Existenz undissoziierter Salzmolekeln in wässerigen Lösungen starker Elektrolyte.* Die Kurve der molaren Leitfähigkeit, bezogen auf die Verdünnung (λ, v-Kurve), zeigt bei hohen Konzz. einen anomalen Verlauf, besonders bei KBr u. KJ. Diese Anomalie, die bei Berücksichtigung der inneren Reibung noch stärker hervortritt, ist darauf zurückzuführen, daß die DE. der konz. Lsg. größer ist, als die der verd. Lsg., u. auch größer als die reinen W. Dies kommt dadurch zustande, daß der Elektrolyt in der konz. Lsg. zu einem Dipol wird (DEBYE). Die Frage, ob dieser Dipol durch ein assoziiertes Ionenpaar, oder durch ein undissoziiertes Mol. gebildet wird, will Vf. auf Grund folgender Überlegung entscheiden: Die Größe des Dipolmoments ist abhängig von der Größe der Ionen. Wenn nun zwei Elektrolyten aus gleichgroßen Ionen, von denen ein Elektrolyt A im undissoziierten Zustande ein schwacher Dipol ist, verglichen werden, dann darf bei Ionenassoziation kein Unterschied in der λ, v-Kurve beider Elektrolyte bestehen, beim Vorhandensein undissoziierter Moll. aber muß für den Elektrolyten A die Anomalie der λ, v-Kurve verschwinden, da das geringe Dipolmoment der undissoziierten Moll. A nur eine geringe Änderung der DE. der Lsg. hervorruft. Ein geeignetes Elektrolytenpaar ist RbBr u. OH_3Br, $OH_3^{\cdot}$ ist nach GRIMM etwa ebenso groß wie $Rb^{\cdot}$. — Die Leitfähigkeit von HBr wurde bis zu einer Konz. von mehr als 11-fach n. gemessen. Die λ, v-Kurve zeigt — auch nicht bei Berücksichtigung des Einflusses der inneren Reibung — keine Abweichung von dem Verlauf einer Exponentialkurve, während beim KBr, das einen schwächeren Dipol als RbBr darstellt, die λ, v-Kurve bereits eine deutliche Ausbuchtung zeigt. — Die Dipolwrkg. der undissoziierten Moll. zeigt sich auch ganz charakterist. bei der relativen inneren Reibung von Lsgg. Die innere Reibung wss. Lsgg. von Nitraten, Halogeniden u. Chloraten der größeren Alkalimetalle ist bei n. Konzz. kleiner als die des W.; bei größerer Verdünnung werden beide gleich, dann übersteigt die Reibung der Lsg. die des W., u. nähert sich schließlich dieser wieder bei ganz großen Verdünnungen an. Bei hoher Konz. hebt der Dipol des undissoziierten Mol. die gegenseitige Beeinflussung der Ionen weitgehend auf, bei abnehmender Konz. verschwindet mit der Dissoziation des Mol. diese Dipolwrkg., u. die gegenseitige Beeinflussung der Ionen macht sich in der Vergrößerung der inneren Reibung bemerkbar. Wenn die Ionenassoziation den Effekt bedingen würde, dann müßte auch bei HBr-Lsgg. die innere Reibung einen ähnlichen Verlauf nehmen. HBr-Lsgg. besitzen aber bei allen Konzz. eine größere innere Reibung als W. — Die opt. Drehung organ. Substanzen wird durch Elektrolytzusatz geändert. Aus Verss. von **Treusch** über diese Beeinflussung bei Rohrzucker zeigt sich, daß eine Zunahme der Feldstärke des Kations ebensoviel ausmacht, wie die Zunahme der Feldstärke des Anions. Dies deutet darauf hin, daß es sich um die Wrkg. einer undissoziierten Mol. oder eines assoziierten Ionenpaares handelt. Bei Salzen mit gleichen Anionen u. verschiedenen Kationen von möglichst gleicher Feldstärke, wie sie im $K^{\cdot}$ u. $NH_4^{\cdot}$ vorliegen, ergibt sich, daß der Effekt vollkommen dem Mol.-Gew. proportional ist. Diese Tatsache wird ebenfalls dahin interpretiert, daß auch hier undissoziierte Moll. zur Wrkg. kommen. Der Parallelismus mit dem Mol.-Gew. deutet auf die Anlagerung an polare Gruppen des opt. akt. Mol. hin. Würden nun durch

elektrostat. Kräfte assoziierte Ionenpaare herangeführt werden, so müßte durch die Inanspruchnahme des Feldes des einen Partners seine Bindung zum anderen Partner gelockert werden. Es ist zweifelhaft, ob dann noch ein Parallelismus bestehen bliebe. (Helv. chim. Acta **14**. 743—51. 1/7. 1931. Bad Nauheim, Staatl. Hess. Inst. f. Quellenforsch.) LORENZ.

Augusta Unmack, E. Bullock, D. M. Murray-Rust und **Harold Hartley**, *Die Leitfähigkeiten von Tetraäthylammonium- und Ammoniumsalzen in Methylalkohol.* Vff. messen die Leitfähigkeiten von einigen Tetraäthylammoniumsalzen in Methylalkohol, um Aufschluß über deren Ionenbeweglichkeit zu erhalten. Überdies werden die Leitfähigkeiten von einigen einfachen Ammoniumsalzen gemessen u. deren Ionenbeweglichkeit mit der der tetrasubstituierten Ionen verglichen. Es werden *Tetraäthylammoniumbromid, Jodid, Nitrat, Chlorid, Thiocyanat, Perchlorat* u. *Pikrat* untersucht; überdies *Ammoniumperchlorat, Nitrat, Chlorid, Thiocyanat* u. *Na-Pikrat.* Die Leitfähigkeit wird bei $25 \pm 0{,}005^0$ über das Konz.-Gebiet 0,0001—0,002 n. gemessen. Die Leitfähigkeiten lassen sich genau durch die Gleichung $\Lambda_c = \Lambda_0 - x\sqrt{c}$ wiedergeben. Nur das Tetraäthylammoniumperchlorat bildet eine Ausnahme, die Λ_c-$\sqrt{c}$-Kurve ist etwas durchgebogen. Λ_0 für das Tetraäthylammoniumperchlorat weicht von den Angaben von WALDEN, ULICH u. LAUN (C. **1925**. I. 2057) ab. Die Ionenbeweglichkeit für das Tetraäthylammoniumion ergibt sich zu 62,1, die des NH_4^+ zu 58,1. Es ist anzunehmen, daß das Tetraäthylammoniumion nur sehr wenig solvatisiert ist, dagegen scheint das NH_4^+ in Methylalkohol stärker solvatisiert zu sein als in W. Die Werte für x in der obigen Gleichung werden mit den nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie berechneten verglichen. Die NH_4-Salze stimmen mit der Theorie gut überein, dagegen weichen die Tetraäthylammoniumsalze meist beträchtlich von der Theorie ab. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **132**. 427—41. Aug. 1931.) JUZA.

J. H. de Boer und **W. de Groot**, *Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse von Natrium durch Glas.* Bei der Elektrolyse von Na durch Glas kann eine vor der Elektrolyse auf der Innenseite der Glasglocke angebrachte Salzschicht (CaF_2) zu gewissen Streifungen Veranlassung geben, die vom die Kathode verlassenden Elektronenbündel gebildet werden u. aus adsorbiertem Na bestehen. Das Na kann in Ionenform die Glasglocke durchqueren u. an gegenüberliegenden Wänden ebenfalls Streifungen verursachen. Schon früher von MÁRTON u. ROSTÁS beobachtete Schattenerscheinungen, die bei Abwesenheit von adsorbierenden Schichten auftreten, werden positiven Ionen zugeschrieben, die in der Nähe des negativen Glühdrahtendes gebildet werden. (Ztschr. techn. Physik **12**. 303—05. 1931. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabr.) DÜSING.

M. Sem, *Die Söderbergelektrode, rechteckige Elektroden und andere Neuerungen.* Vf. beschreibt die techn. u. wirtschaftlichen Vor- u. Nachteile von Elektroden mit verschiedenen Querschnitten, ihr mechan. u. elektr. Verh. Der Nachschub bei der SÖDERBERG-Elektrode erfolgt durch Einschütten einer M., deren Bindemittel schmilzt, wodurch die Bldg. einer homogenen Kohle ermöglicht wird. Der Vorschub der Kohle wird durch eine automat. Vorr. geregelt, die Stromzuführung erfolgt durch wassergekühlte biegsame Hohlkabel, die gleichzeitig als Kühlwasserzuführung zu den Elektrodenhaltern dienen. Verwendung findet die Elektrode insbesondere für Carbid-, Ferrosilicium-, Ferromangan- u. Ferrochromherst. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **60**. 12 Seiten. 1931. Sep.) ASCHERMANN.

Frederick H. Getman, *Über die Zinkelektrode.* (Vgl. C. **1931**. I. 2442.) Vf. untersucht die EK. der Zelle Zn, $ZnCl_2$(M), Hg_2Cl_2, Hg (25^0). Als Elektroden werden sowohl Einkrystall- als auch Polykrystallaggregate verwendet, die $ZnCl_2$-Lsg. wird zwischen 0,002 Mol/l u. 1,0 Mol/l variiert. Das Potential $Zn : Zn^{++}$ wird aus den Messungen nach 3 verschiedenen Methoden berechnet u. zu $E_0 = 0{,}7613$ V gefunden. (Journ. physical Chem. **35**. 2749—57. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

W. Kemula, *Polarographische Untersuchungen. I. Überspannung des auf Quecksilberelektroden aus Quecksilbersalzlösungen abgeschiedenen Quecksilbers.* (Roczniki Chemji **11**. 379—92. 1931. — C. **1931**. I. 2177.) WAJZER.

W. Kemula, *Polarographische Untersuchungen. II. Untersuchung der Diskontinuitäten und Maxima bei Polarisationskurven von Mercuricyanidlösungen.* (Roczniki Chemji **11**. 393—406. 1931. — C. **1931**. I. 3657.) WAJZER.

A. Press, *Thermodynamische Studien.* Der 1. Teil behandelt die Aufstellung einer allgemein gültigen Zustandsgleichung für einfache Körper, ohne Anwendung

spezieller molekulartheoret. Vorstellungen. Vf. führt eine empir. Hilfsgröße ϑ ein, die Differenz des Druckes auf der Adiabate eines realen Gases gegen die des idealen Gases gleichen Volumens. Unter Verwendung des Energiesatzes ergibt sich eine strenge Gleichung zwischen Druck, Volumen, Energie, Molekularwärme u. einer Funktion von ϑ, die die Bedeutung einer Kohäsionsenergie hat. Nach dem 2. Hauptsatz muß ein integrierender Faktor der Energiegleichung existieren; gewöhnlich wird er gleich der reziproken Temp. angesetzt, man kann ihn aber auch durch andere thermodynam. Größen ausdrücken. Vf. läßt den Ansatz für diesen Faktor offen u. erhält aus dem Energiesatz u. seiner zuerst abgeleiteten universellen Gleichung die „fundamentale Zustandsgleichung", mit der alle empir. Zustandsgleichungen vereinbar sein müssen, wenn sie eine rationelle thermodynam. Interpretation gestatten sollen; die VAN DER WAALSsche Gleichung ist mit der Gleichung des Vf. verträglich. — Im 2. Teil zeigt Vf., daß man unter Verwendung eines zuerst unbestimmten integrierenden Faktors an Stelle der reziproken Temp. zu einer besonders einfachen Formulierung der techn. thermodynam. Kreisprozesse gelangt. (Ztschr. Physik **69**. 483—94. 28/5. 1931. New York.) EISENSCHITZ.

B. Kedrow, *Das Daltonsche Gesetz und das Paradoxon von Gibbs.* Es wird gezeigt, daß die Additivität des Gasdruckes in Systemen idealer Gase in der Thermodynamik anders zu verstehen ist, als in der streng mechan. Theorie der Gase. Diese Einführung der mechan. Definition des Gasdruckes in die Thermodynamik führte zu dem Paradoxon von GIBBS, welches in diesem Zusammenhang ausführlich diskutiert wird. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 433—47. 1930.) KLEVER.

E. A. Holm, *Über den sogenannten Samazustand.* III. 2. *Versuche am Dampf der Dimethylacetonxylose und einer Lösung von 80% dieser Substanz und 20% Monomethylacetonxylose.* (III. 1. vgl. C. **1930**. I. 181.) Vf. untersucht mit der von ihm schon früher beschriebenen Apparatur den gravimolekularen Druck bei gewöhnlicher Temp. im Dampf der Dimethylacetonxylose, u. zwar in nahezu gesätt. u. in überhitztem Dampf, u. in einem Gemisch von 20% Mono- u. 80% Dimethylacetonxylose. Als Vergleichsgas, benutzt zur approximativen Elimination des thermomolekularen Druckes, wurde bei den ersten beiden Verss. Luft, bei dem dritten H_2 verwendet. Der gravimolekulare Druck des Monomethylacetonxylosedampfes liegt oberhalb 22% seines theoret. wahrscheinlichen Maximums. Der Wert für Dimethylacetonxylosedampf liegt zwischen 22 u. 32%. Die auftretenden Adsorptionserscheinungen werden gedeutet. (Ark. Matemat. Astron. Fysik. Abt. A. **22**. Nr. 20. 1—65. 1931.) JUZA.

A. Bonhoure und **Al. Zmaczyński**, *Die Siedetemperatur des Wassers als Funktion des Drucks.* Kp. des W. wurde mit Hilfe des Ebullioskops von ŚWIĘTOSŁAWSKI (C. **1929**. I. 1714) u. Widerstandsthermometer für 683—832 mm Hg bestimmt. Eine empir. Gleichung wird angegeben, die den Kp. bis auf 0,003° widergibt. (Roczniki Chemji **11**. 354—61. 1931. Sèvres, Intern. Bureau f. Maße u. Gewicht.) WAJZER.

J. H. Mathews und **Philip R. Fehlandt**, *Die Verdampfungswärmen von einigen organischen Verbindungen.* (Vgl. C. **1926**. I. 2887; MATHEWS, RAMSDELL u. THOMPSON.) Aus einem an einer Waage hängenden u. von einem Dampfmantel umgebenen

Substanz	Kp.	cal/g	Substanz	Kp.	cal/g
Acetylbromid . .	75,1°	58,99 ± 0,08	Furan	31,2°	95,50 ± 0,02
Acetylchlorid . .	50,4°	87,14 ± 0,09	Furfurylacetat . .	181,2°	77,90 ± 0,12
n-Amylchlorid . .	105,0°	74,41 ± 0,03	i-Amylbromid . .	121,6°	57,84 ± 0,30
tert. Amylchlorid .	83,2°	68,89 ± 0,09	i-Propylbromid . .	58,6°	55,19 ± 0,09
n-Butylbromid . .	99,4°	56,76 ± 0,08	i-Propylchlorid . .	34,0°	80,68 ± 0,11
n-Butylchlorid . .	76,5°	79,77 ± 0,04	Methylamylketon .	149,2°	82,70 ± 0,02
n-Butyläther . .	141,3°	67,80 ± 0,03	Methylanilin . .	193,6°	101,20 ± 0,23
Cyclohexanol . .	158,7°	108,58 ± 0.03	Methylfuroat . .	181,8°	84,18 ± 0,13
Diäthylanilin . .	215,2°	74,15 ± 0,28	n-Propylbromid .	68,8°	58,02 ± 0,12
Diisobutylen . .	101,3°	67,93 ± 0,12	n-Propylchlorid .	45,7°	84,32 ± 0,26
Dimethylanilin . .	192,7°	87,48 ± 0,06	Triisobutylen . .	174,4°	57,54 ± 0,15

Glasapp. mit elektr. Heizung werden 10 g Fl. verdampft, wobei die Stromstärke konstant gehalten wird u. nur die genaue Zeit bestimmt zu werden braucht. Der frühere App. wird in bezug auf die Konstanz des Widerstandes u. der Stromzuführung verbessert, das Ganze verkleinert. Für Bzl. (Kp. 80,2°) werden wie früher 94,34 cal/g gefunden.

(Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3212—17. Sept. 1931. Madison, Wisconsin, Lab f. physik. Chem.) W. A. ROTH.

Fusao Ishikawa und **Hosaku Murooka**, *Thermodynamische Daten einiger Metallsulfate.* Teil II. (I. vgl. C. **1930**. I. 1604; vgl. auch C. **1931**. I. 237.) Aus Dampfdruckmessungen hydratwasserhaltiger Systeme der Sulfate von Zn, Cu u. Cd werden unter Verwendung anderer bekannter Daten folgende thermodynam. Daten ermittelt. $CuSO_4$: freie Bildungsenergie —158,898 kcal, Bildungswärme —182,172 kcal, Entropie 29,1; $ZnSO_4$: freie Bildungsenergie —207,038 kcal, Bildungswärme —231,322 kcal, Entropie 34; $CdSO_4$: freie Bildungsenergie —194,712 kcal, Bildungswärme —219,604 kcal, Entropie 34. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **14**. Nr. 271—73. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **9**. Nr. 10. 81. Okt. 1930.) KLEVER.

William Edward Garner, **Katharine van Bibber** und **Annie Mullicent King**, *Die Schmelzpunkte und Krystallisationswärmen der normalen Kohlenwasserstoffe mit langer Kette.* (Vgl. C. **1927**. I. 35. **1930**. I. 21.) Die KW-stoffe mit 22, 26, 30, 34 u. 35 C-Atomen werden untersucht. Alle fünf existieren in zwei festen Modifikationen Die α-Form ist glasig, die β-Form weiß.

Anzahl der C-Atome	F.	Umwandl.-Punkt	Krystall.-Wärme α-Form	Krystall.-Wärme β-Form	Umwandl.-Wärme
22	43,8°	40,2°	11,70	18,60	6,90 kcal/Mol
26	56,1°	50,1°	14,04	22,41	8,37 „
30	65,5°	59,0°	16,45	25,17	8,72 „
34	72,4°	67,9°	19,11	30,59	11,48 „
35	74,0°	71,5°	20,65	30,47	9,82 „

Ist n die Anzahl der C-Atome, so ist die Krystallisationswärme $Q = 0{,}6085 \cdot n - 1{,}75$. Die Differenz für 2 CH_2-Gruppen ist für gerade u. ungerade n deutlich verschieden, während bei den Säuren der Unterschied klein ist. Die Umwandlungswärme $\beta \longrightarrow \alpha$ ist für beide Körperklassen etwa dieselbe. Die Ergebnisse werden mit denen der Röntgenographie verglichen. Für den F. gilt $T = (0{,}6085 \cdot n - 1{,}75)/(0{,}001491 \cdot n + 0{,}00404)$. Die Konvergenztemp. für $n = \infty$ ist 135°, während man für ein- u. zweibas. Säuren ca. 115° gefunden hatte. Obige Formel gilt nur für große Werte von n. Die beim F. stabile Form ist für große u. kleine n verschieden. Die KW-stoffe werden durch Elektrolyse der entsprechenden K-Salze dargestellt. Die spezif. Wärme der fl. KW-stoffe steigt etwas mit n an. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1533—41. Juni. London, Univ. Coll.; Bristol, Univ.) W. A. ROTH.

Luigi Piatti, Dampfdrucke binärer Gemische und ihre Bedeutung für die Absorption flüchtiger Stoffe. Stuttgart: Enke 1931. (53 S.) 4°. = Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. N. F. H. 7. M. 4.80; Subskr.-Pr. M. 4.—.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Heinrich Thiele, *Die Micellarstruktur der Graphitsäure.* (Vgl. C. **1930**. II. 365.) Bei der Oxydation des Graphits zu Graphitsäure bleibt die ausgeprägte laminare Struktur erhalten, wobei die Struktur des Graphits diejenige der daraus erhaltenen Graphitsäure bestimmt. Die Lamellen mit den dazwischenliegenden Fl.-Schichten bilden einen WIENERschen Schichtenmischkörper mit stark negativer *Doppelbrechung* (wohl Form- bzw. Plättchendoppelbrechung). Eine eventuelle Eigendoppelbrechung der Graphitsäure konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Die Struktur ist gegen mechan. Einww. sehr empfindlich, besonders bei gequollenen Proben. Dabei geht die bei der Graphitsäure schon an sich geringe *Diffusionsgeschwindigkeit* weiter erheblich zurück, so daß es nicht möglich ist, durch eine mechan. Bewegung, welche die Struktur beschädigt, die Diffusion zu beschleunigen. Verschiedenheiten der krystallinen Struktur bedingen große Unterschiede in der *Quellbarkeit.* Graphitsäureproben mit großen regelmäßigen parallelen Flächen quellen in W. auf das 10-fache ihres ursprünglichen Vol. u. geben dann starke Doppelbrechung, während solche mit kleinen ungeordneten u. unregelmäßigen Flächen eine viel geringere *Quellung* ohne Doppelbrechung zeigen. Die Quellung ist reversibel. Sie ist am stärksten in reinem W., — NH_3 u. niedere Amine wirken beschleunigend. Außerdem tritt Quellung in allen Fll. mit höherer DE. ein; Fll. mit niedriger DE. u. alle Flockungsmittel (starke Säuren, hochmolekulare mehrwertige Basen, Salze, organ. Fll.) wirken dagegen entquellend. Es wird die Solbldg.

in W. u. Fll. mit höherer DE. beschrieben. Die Sole sind sehr empfindlich gegen Elektrolyte. Ihre Farben u. deren Änderungen unter dem Einfluß von Licht u. OH'-Ionen entsprechen denen der festen Graphitsäure. — Die Teilchen haben negative Ladung, die im p_H-Bereich 3.5—12,0 unabhängig von der H'-Konz. ist. Dementsprechend wirken Sole mit positiver *Teilchenladung* flockend. Das *Koagulationsvermögen* der Säuren steigt mit ihrer Stärke, das der Kationen bei Salzen in der Reihenfolge H < K < Ca < Al < Ce. Es wird auf den peptisierenden Einfluß von NH_3 u. niederen Aminen in allen Konzz. u. von Spuren Alkalihydroxyd, dagegen auf die koagulierende Wrkg. von größeren Alkalimengen, sowie von organ. Basen mit höherem Mol.-Gew., Alkaloiden, bas. Farbstoffen u. Eiweißstoffen hingewiesen. Saure Stoffe flocken nicht. — Es lassen sich 2 Arten von kolloiden Lsgg. der Graphitsäure unterscheiden: 1. Suspensionen, 2. micellare Lsgg. Die Unterschiede scheinen auf Dispersionsverschiedenheiten der Teilchen zu beruhen. Im Gegensatz zu den micellaren Lsgg., die vornehmlich aus „krystallinen" Graphitsäuren in W. entstehen, zeigen die Suspensionen einen starken TYNDALL-Kegel, lassen sich leicht durch Zentrifugieren von der Fl. trennen, sedimentieren schneller, haben geringere Viscosität u. keine merkliche Strömungsdoppelbrechung. Die micellaren Lsgg. haben eine mit der Flächenausdehnung der Teilchen wachsende hohe Viscosität u. positive Strömungsdoppelbrechung; sie zeigen im elektr. u. magnet. Feld hohe opt. Anisotropie (KERR- u. MAJORANA-Effekt). — Aus dem Solzustand kann die Graphitsäure nicht wieder durch Flockung in ihren ursprünglichen strukturellen Zustand zurückverwandelt werden. — Es wird auf die Bldg. amorpher Flocken durch rasche Koagulation u. die Entstehung einigermaßen geordneter Lamellen von häutiger Struktur bei sehr langsamer Koagulation eingegangen. Im Gegensatz zum hydrophoben Graphit ist Graphitsäure ein hydrophobes Adsorbens. Die Adsorption ist eine hydrolyt. (Austauschadsorption) mit einem starken Adsorptionsvermögen für W., Kationen, hochmolekulare organ. Basen, Alkaloide, bas. Farbstoffe, dagegen einer schlechten Adsorbierbarkeit für Anionen u. KW-stoffe. (Kolloid-Ztschr. **56**. 129—38. Aug. 1931.) COHN.

M. A. Rabinowitsch und **P. Shiwotinski**, *Quecksilber als Dispersionsmedium. Kolloidnatur des Eisenamalgams.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 523—31. 1930. Kiew. — C. **1930**. II. 2110.) KLEVER.

K. Jabłczyński, **S. Zalc** und **I. Ejbeszyc**, *Über die Stabilisatoren des kolloidalen Eisenhydroxyds.* Die Koagulationsgeschwindigkeit K des $Fe(OH)_3$-*Sols* mit n. KCl wurde spektrophotometr. gemessen. Durch H_2SO_4-Zusatz wurde K für undialysiertes Sol gesteigert; bei dialysiertem Sol fällt K mit steigender H_2SO_4-Konz. bis zu einem Minimum, um dann schnell anzuwachsen. Dialysiertes $Fe(OH)_3$-Sol wird durch HCl stabilisiert. Essigsäure hatte nur geringe stabilisierende Wrkg. Das Verh. wird durch die konkurrierenden Einflüsse des Anions u. Kations erklärt. (Roczniki Chemji **11**. 259—68. 1931. Warschau, Univ.) WAJZER.

K. Jabłczyński und **S. Zalc**, *Alterung kolloidaler Lösungen.* Ein 8 Tage lang dialysiertes $Fe(OH)_3$-Sol zeigte binnen 26 Tagen keine wesentliche Änderung der Lichtabsorption. Die spektrophotometr. gemessene Koagulationsgeschwindigkeit durch KCl (4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol + 1 ccm W. + 5 ccm 0,09-n. KCl) nahm während 12 Tagen stetig ab. Die Abnahme der Elektrolytempfindlichkeit wird durch Wanderung der Cl'-Ionen vom Innern der Micelle nach außen erklärt. (Roczniki Chemji **11**. 254—58. 1931. Warschau, Univ.) WAJZER.

F. M. Schemjakin, *Über die Morphologie chemischer Reaktionen in Gelen.* IV. (III. vgl. C. **1931**. I. 240.) In Fortsetzung seiner Arbeiten untersucht Vf. den Einfluß der Konz. des inneren u. äußeren Elektrolyten [$K_4Fe(CN)_6$—$AgNO_3$] auf das Rk.-Bild in Gelatine, wobei es sich ergab, daß mit zunehmender Konz. des inneren bzw. mit abnehmender Konz. des äußeren Elektrolyten die Meniscuskrümmung (Tropfen-Gel) wächst, u. das Diffusionsfeld sich verringert. Weiterhin werden der Mechanismus der „Faltenbldg." in den Gelen sowie des Zurückbleibens der Farbstoffe bei der Diffusion besprochen u. die Frage einer allgemeinen Erklärung sämtlicher period. Erscheinungen aufgeworfen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 1885—94. 1930.) GURIAN.

Dallas S. Dedrick, *Reduktionen in Kieselsäuregelen.* Die Red. von Cu''-Ion in Kieselsäuregelen verschiedener Konz. wird untersucht. Die Gele werden hergestellt durch Mischen von Natriumsilicatlsgg. der D. 1,10 oder 1,06 mit soviel schwefelsauren $CuSO_4$-Lsgg., daß das Gel alkal. bleibt. Die $CuSO_4$-Konzz. waren 1 g, 0,5 g u. 0,25 g in 30 ccm Gel. Zu dem Gel wird nach einem Tage 10 ccm der Lsg. zugegeben, die das Red.-Mittel enthält. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens wird durch das Fort-

schreiten der Rk.-Zone gemessen. — Hydroxylamin reduziert $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ u. Cu; in 1%ig. Lsg. bilden sich LIESEGANG-Ringe, in 2%ig. Lsg. nicht; Änderung der Gel- u. Cu-Konz. ändern dies nicht (vgl. auch HOLMES, Journ. Amer. Chem. Soc. **40** [1918]. 1187). — 5%ig. Glucoselsg. dringt in das Gel aus der Na-Silicatlsg. der D. 1,10 nicht ein; in dem Gel aus der verd. Na-Silicatlsg. bildet sich ein Nd. aus gelbem Cu_2O. — 1-n. wss. SO_2-Lsg. dringt rasch in das Gel ein; es bildet sich ein bräunlich gelber Ring, der im Gel weiterwandert. Im Gel aus der konzentrierteren Natriumsilicatlsg. ist die Diffusionsgeschwindigkeit zunächst größer als in dem Gel aus der verd. Lsg. Nach 24 Stdn. sind die Diffusionsgeschwindigkeiten gleich geworden. Dies zeigt, daß die Struktur des verd. u. des konz. Gels zunächst verschieden ist, dann aber ähnlich wird. Die Diffusionsgeschwindigkeitskurven sind denen von MORAVEC (C. **1930**. I. 656) ähnlich. — Nach 4 Tagen bilden sich in dem Teil des Gels, durch das die H_2SO_3 bereits hindurchgewandert ist, rote Krystalle von Cu_2O, die faserig sind u. dem orthorhomb. System angehören. — Nur die Änderung der Natriumsilicatkonz. ändert die Diffusionsgeschwindigkeit; Änderung der übrigen Konzz. ist ohne Einfluß. (Journ. physical Chem. **35**. 1777—83. Juni 1931. State Univ. of Iowa, Physical Chem. Labor.) LORENZ.

A. de Waele, *Die Thixotropie von pseudo-plastischen Systemen.* Die Diskontinuität des Verhältnisses Druck/Scheren ($= P/V$) nimmt mit wachsender Schergeschwindigkeit fortschreitend ab, bis von einem krit. Wert an eine für jedes System charakterist. Konstanz der Fließverhältnisse erreicht ist. Es ergibt sich dann: $P/V^{\varphi} = a$ const (φ = Materialkonstante). Die Diskontinuität bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten wird dem fortschreitenden Wachsen der spezif. Oberfläche der Primärzellen zugeschrieben. Es wird angenommen, daß dieses Wachstum vollkommen ist, sobald ein bestimmter Wert der spezif. Oberfläche erreicht ist. Das Phänomen der negativen Plastizität der pseudoplast. Fll. wird an *Solen von Nitrocellulose, Celluloid, Kautschuk* u. feinverteilten *Mineralölemulsionen* gezeigt. Es wird auf die besondere Stellung der als Emulsoide angesehenen gelatinierenden *Gelatinesole* u. *Petroleumgallerten* in der Reihe der durch Scheren solvatisierbaren Systeme hingewiesen. Es ergibt sich, daß Capillaren mit verschiedenem Scherwert verschiedene Werte für die Materialkonstante φ geben, indem dieser Faktor mit wachsender Schergeschwindigkeit der Capillaren steigt. Petroleumgallerten zeigen die φ-Thixotropie des Gelatinesols beim Scheren durch eine Capillare nur in so schwachem Grade, daß dieser Effekt nicht genau plastometr. bestimmbar ist. Auch die geringe Hysteresis beim Schmelzen der Petroleumgallerte beruht wahrscheinlich darauf, daß der Effekt im Vergleich zu Gelatinesol sehr klein ist. — Daß bei groben Emulsionen des Öl-in-W.-Typs keine Thixotropie auftritt, schreibt Vf. der Kleinheit oder der Abwesenheit von lyosorbierten Schichten zu. (Journ. Rheology **2**. 141—59. April 1931.) COHN.

E. L. Lederer, *Zur flüssig-flüssigen Entmischung der Natronseifen mit Natriumsulfat.* Ausgehend von den Unterss. von WO. OSTWALD u. ERBRING (C. **1931**. I. 207) versucht Vf. einen Zusammenhang zwischen den bei der Entmischung von *Na-Stearat* u. *-Oleat* durch Hinzufügen von Na_2SO_4-Lsgg. auftretenden Größen zu geben. Es wird für den Zusammenhang zwischen der angewandten Gesamtkonz. an Elektrolyt c, dem Schwellenwert (Elektrolytkonz., bei welcher eben die Trennung in Unterlauge u. Leimschicht beginnt) c_0, der Grenzlaugenkonz. (wo eben die Bldg. der dritten „Kern"-Schicht beginnt) g, der Gesamtseifenkonz. s, der Seifenkonz. in der Leimschicht x, dem in der Leimschicht möglichen Höchstwert der Seifenkonz. a die empir. Formel: $(x - s)/(a - s) = [(c - c_0)/(g - c_0)]^m$ aufgestellt, wo m eine Konstante ohne angebbare physikal. Bedeutung ist. Diese Formel wird an den experimentellen Daten von OSTWALD u. ERBRING für *Na-Stearat* u. *-Oleat* bei 80° geprüft. Mit guter Annäherung lassen sich nach der Formel aus der angewandten Na_2SO_4-Konz. die Seifengehh. der ausgeschiedenen Leimschicht berechnen, wenn Schwellenwert u. Grenzlaugenkonz. bekannt sind. Es wird die bekannte Beobachtung, daß der Schwellenwert mit sinkender Temp. fällt, bestätigt. Quantitativ lassen sich aber auf Grund der bisherigen Versuchsdaten der Einfluß von Seifenart u. Temp. auf c_0, a u. m noch nicht deuten. (Kolloid-Ztschr. **56**. 204—06. Aug. 1931.) COHN.

H. E. Devaux, *Die sehr dünnen Schichten und ihre physikalischen Eigenschaften.* Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über unsere Kenntnisse der monomolekularen Schichten. Es wird auf die Bedeutung derselben für die experimentelle Best. der Mol.-Dimensionen hingewiesen. Die opt. u. mechan. Eigg. (Kohäsion, Vol.-Begrenzung, Ausdehnbarkeit, Festigkeit, Durchlässigkeit usw.) der monomolekularen Schichten

u. ihre wichtigsten Beziehungen zu ihrer Unterlage (Adhäsion, Adsorption, Benetzbarkeit) werden besprochen. In einem weiteren Abschnitt wird auf Grund der Theorie von LANGMUIR u. HARKINS über die Orientierung der Moll. an der Oberfläche von Fll. die Struktur der monomolekularen Schichten diskutiert u. am Beispiel der verschiedenen Benetzbarkeit einer auf der Lsg. gebildeten Ag-Haut auch auf die Polarität der Atome hingewiesen. — Zum Schluß beschäftigt sich Vf. mit der Bldg. von Albuminhäutchen auf W. u. der molekularen Struktur der lebenden Zellen. (Journ. Physique Radium [7] **2**. 237—71. Aug. 1931.) COHN.

Hans Kautsky, *Energieumwandlungen an Grenzflächen.* II. Mitt.: **H. Kautsky, A. Hirsch, W. Baumeister**, *Photoluminescenz fluorescierender Farbstoffe an Grenzflächen.* (I. vgl. C. **1931**. II. 1531.) Vff. untersuchen allgemein das Verh. adsorbierter, emissionsfähiger Farbstoffmoll. unter ganz einfachen Bedingungen an Grenzflächen. Vff. beschränken sich dabei auf die Fluorescenz u. Phosphorescenz evakuierter Farbstoffadsorbate an *Aluminiumhydroxydgel* als bas. Adsorbens u. gereinigtem *Silicagel E*, weitporig, Korngröße 1—2 mm, der I. G. FARBENINDUSTRIE als saurem Adsorbens. Für die Verss. wurden 10 g des lufttrockenen Gels in 100 ccm Lsg. der verschiedensten organ. Farbstoffe (0,005—0,1 Millimol) eingetragen u. unter öfterem Umschütteln einige Stdn. zum Adsorptionsausgleich belassen. Die Adsorbate wurden dann gewaschen, getrocknet u. 2 Stdn. im Hochvakuum bei 150° ausgepumpt. — An allen evakuierten Adsorbaten, besonders an denen sehr hell fluorescierender Farbstoffe, trat Fluorescenz schon bei Tageslicht auf. Vergleichende Beobachtungen wurden mit der Analysenquarzlampe gemacht. Mit einem besonders konstruierten *Phosphoroskop*, das die Beobachtung von Phosphorescenzen bis hinab zu ca. 0,001—0,0001 Sek. gestattet, wird die Phosphorescenz zahlreicher Farbstoffadsorbate untersucht. Dabei gleicht die Farbe der Phosphorescenz der Fluorescenz der entsprechenden Adsorbate. Jedoch stehen Helligkeit u. Dauer des Nachleuchtens in keinem Zusammenhang mit der Helligkeit der Fluorescenz der Farbstoffe. Vff. nehmen an, daß die oft lange Lebensdauer verschiedener Anregungszustände der adsorbierten belichteten Farbstoffmoll. durch die Konst. der an der Grenzfläche isolierten Farbstoffmoll. bedingt ist, u. nicht der Art der chem. Bindung an ihre Grenzfläche zuzuschreiben ist. Diese Phosphore unterscheiden sich in ihrem Bau wesentlich von den bekannten Farbstoffphosphoren. Die Kieselsäure- u. Aluminiumhydroxydgrenzflächen werden als Energieisolatoren angesehen, die den angeregten Farbstoffmoll. kaum Schwingungsenergie zu entziehen vermögen. — Es zeigt sich ferner eine sehr starke Abhängigkeit der Phosphorescenzhelligkeit u. -dauer der evakuierten Adsorbate von der Temp., aber auch von der Konz. des Farbstoffs. Beim Abkühlen nimmt Dauer u. Helligkeit der Phosphorescenz zu, u. bei —180° erscheint eine völlig neue, viel langwelligere Emissionsfarbe mit gleichzeitiger Erhöhung der Phosphorescenzdauer auf das Doppelte u. Dreifache gegenüber Zimmertemp., während die bei 20° emittierten Banden bei —180° fast völlig verschwinden. Bei Adsorbaten mit geringem Farbstoffgeh. leuchten die Gelstücke bei Fluorescenz u. Phosphorescenz in ihrer ganzen Masse, während bei hohen Konzz. das Leuchten auf die äußere Oberfläche der Teilchen beschränkt u. nach längeren Wellenlängen verschoben ist, unter gleichzeitiger Abnahme der Helligkeit bei der Fluorescenz, bzw. starker zeitlicher Verkürzung der Phosphorescenz. — Vff. weisen noch auf die viel hellere Fluorescenz von Gelstückchen im Vergleich mit gleich großen Tropfen fluorescierender Lsgg., auch wenn die Gelstückchen mit Fl. getränkt sind, hin, u. berühren in diesem Zusammenhang die Frage der Bindung der Farbstoffmoll. an die Grenzflächen u. ihrer Beweglichkeit in derselben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2053—59. 16/9. 1931.) COHN.

Gius. Fachini, *Über Photophorese in Suspensionen und Suspensoiden.* Vf. verwirklicht experimentell die Photophorese an in W. suspendierten Rußteilchen (Kolophoniumruß). Als Schutzkolloid wurden dem Dispersionsmittel kleine Mengen Casein zugesetzt. Zur Homogenisierung der dispergierten Teilchen wurde fraktioniert zentrifugiert. Die Behälter mit je 5 ccm Suspension waren auf der Achse eines Beleuchtungssystems angebracht, mit schwarzem Papier bedeckt u. in einem Glase untergebracht, das ebenfalls schwarz ausgekleidet, mit einer äußeren Spiegelfläche u. mit einer doppelten W.-Wand versehen war. Der Lichtstrom wurde durch laufendes W. von 22 cm Schichtdicke u. durch 2 mm dickes Krystallglas filtriert. Die Temp. der Suspension wurde auf $^1/_{50}$° genau kontrolliert. Von 17 Verss. kam es 11-mal zur Bldg. der typ. kegelförmigen, wolkigen Anordnung der Teilchenverdichtungen. Das zeitliche Optimum zur Kegelbldg. lag bei 14 Stdn. u. bei 250 von der Lichtquelle absorbierten Watts. Die ungleiche Verteilung der dispersen Phase könnte mit einer photophoret. Wrkg. in

Zusammenhang gebracht werden. (Kolloid-Ztschr. **56**. 40—45. Juli 1931. Mailand, Physiolog. Inst. d. Univ.) DÜSING.

L. D. Mahajan, *Der Einfluß von Licht auf die Oberflächenspannung von Boys Seifenlösung.* Vf. mißt die Oberflächenspannung von *Boys' Seifen*lsgg. (2,5% Na-Oleat + 25% Glycerin u. die Verdünnungen 1 : 2 u. 1 : 10) nach der Gleichgewichtsmethode von WARREN (C. **1927**. II. 1800) u. der Methode der Tropfengewichtsbest. Es werden die zeitlichen Veränderungen der Oberflächenspannung untersucht. Dabei ergibt sich, daß unter dem Einfluß von Licht die Oberflächenspannung mit der Zeit stark abfällt, u. zwar anfangs sehr schnell, später langsamer. Werden dagegen die Lsgg. in einem dunklen u. kühlen Raum aufbewahrt, so ist der zeitliche Einfluß auf die Oberflächenspannung prakt. Null. — Es scheint, daß unter dem Einfluß von Licht- u. Wärmestrahlen eine chem. Rk. stattfindet, daß es sich aber nicht um ein Adsorptionsphänomen handelt. (Indian Journ. Physics **6**. 147—54. 31/7. 1931.) COHN.

J. L. Shereshefsky, *Oberflächenspannung gesättigter Dämpfe und die Regel von Eötvös.* (Vgl. C. **1930**. II. 2501; **1931**. I. 2323.) Es wird nun auf Grund einiger von SUGDEN zu den vom Vf. (l. c.) verwendeten Gleichungen angegebenen Korrekturen folgende Gleichung für die Oberflächenspannung des gesätt. Dampfes in Abhängigkeit von der Temp. angegeben:

$$\sigma = \frac{K\,T_c}{d_c^{1/3} \cdot M^{2/3}}\,(1 - T/T_c)^{0,9} \cdot d$$

(K = Konst. für alle nichtassoziierten Fll., T = Temp., d = D., M = Mol.-Gew., Index c für die krit. Daten.) Die Gleichung wird an den gesätt. Dämpfen von Bzl., Chlorbenzol, Ä., CCl_4, Methylformiat u. Äthylacetat geprüft. T geht in der Nähe von T_c durch ein Maximum. — Ausgehend von den Grundannahmen, die Vf. zur Aufstellung der obigen Gleichung führten, wird diese umgeformt in:

$$\sigma \left(\frac{M}{d_1 - d_2}\right)^{2/3} = K\,T_c \left(\frac{d_1 - d_2}{d_c}\right)^{1/3} (1 - T/T_c)^{0,9}$$

Diese Gleichung entspricht der EÖTVÖSschen Gleichung vom Standpunkt des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Für die oben erwähnten Stoffe wird nun σ berechnet u. mit den Literaturwerten verglichen. Die Übereinstimmung ist bis zu hohen Tempp. ausgezeichnet. K ist für die vier ersten Stoffe 1,39, für Methylformiat 1,31 u. für Äthylacetat 1,43. — Zum Vergleich wird noch die ähnliche Formel von KATAYAMA (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **4** [1916]. 373) herangezogen, bei der die Übereinstimmung nicht ganz so gut ist. (Journ. physical Chem. **35**. 1712—20. Juni 1931. Washington, D. C., Howard Univ. Chem. Labor.) LORENZ.

I. N. Beall, *Absorption: das Studium der Oberfläche.* Vf. bespricht die verschiedenen Einflüsse bei der Absorption von Dämpfen durch Fll.: Oberflächenspannung, Mol.-Gew., Form des Mol. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer **10**. No. 6. 80—85. Juni 1931.) LORENZ.

E. W. R. Steacie, *Löslichkeit als Komplikationsfaktor bei Adsorptionsmessungen an der Grenzfläche Gas-fester Körper.* TAYLOR (C. **1931**. I. 1733. 2851; II. 2414) glaubte aus Komplikationen u. irreversiblen Prozessen bei Adsorption von Gasen an feste Körper auf die Existenz einer Aktivierungsenergie des Adsorptionsprozesses schließen zu müssen. Ohne die Möglichkeit eines solchen Aktivierungsprozesses bei der Adsorption widerlegen zu wollen, will Vf. nachweisen, daß viele langsam verlaufende oder irreversible Vorgänge bei Adsorptionsverss. durch die Löslichkeit der Gase in festen Körpern bedingt sind. Es wird allgemein angenommen, daß die Löslichkeit der Gase im Verhältnis zur Adsorption gering ist u. langsam verläuft. Aus den Verss. von STEACIE u. JOHNSON (C. **1927**. I. 3) über die Löslichkeit von O_2 in Ag geht aber hervor, daß die Lösungsgeschwindigkeit bei höherer Temp. sehr groß ist, u. daß bei tiefer Temp. die Löslichkeit recht groß ist. BENTON u. ELGIN (C. **1927**. I. 1654) wiesen nach, daß bei 110° $^4/_5$ des insgesamt aufgenommenen O_2 sehr rasch adsorbiert wird, das letzte Fünftel erst nach 24 Stdn.; dies dürfte auf der Löslichkeit beruhen. Annahme eines Aktivierungsprozesses oder einer besonderen Art von Adsorption wäre daher nicht nötig. — Die Geschwindigkeit der „langsamen" Adsorption ist zwar größer als die Lösungsgeschwindigkeit im kompakten Material; doch ist die Lösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Schichtdicke, so daß bei Katalysatoren u. andern fein verteilten Materialien die Lösungsgeschwindigkeiten auch bei tieferen Tempp. erhebliche Werte annehmen, die wohl der Geschwindigkeit der „langsamen" Adsorption entsprechen. Bei sehr tiefer Temp. allerdings dürfte die Lösungsgeschwindigkeit zu gering sein, als daß ein

Gleichgewicht in meßbarer Zeit eintritt. Die Menge des in experimentell zugänglichen Zeiten gel. Gases hängt dann hauptsächlich von der Größe der Oberfläche des festen Körpers ab; Messungen bei wechselndem Oberfläche/Vol.-Verhältnis werden daher nicht mehr eine Unterscheidung zwischen Löslichkeit u. Adsorption gestatten.

Da die Löslichkeit in komplizierter Weise temperaturabhängig ist, kann die Gesamtsorption ebenfalls eine komplizierte Temp.-Abhängigkeit aufweisen. So dürften die eigentümlichen Adsorptions-Temp.-Kurven von Pd-H_2, Pt-H_2 u. Cu-H_2 durch Überlagerung einer komplizierten Löslichkeits-Temp.-Kurve über die Adsorptions-Temp.-Kurve zu erklären sein. Da O_2 in Au prakt. unl. ist, dürfte in diesem Fall das Ansteigen der Adsorption mit steigender Temp. auf Aktivierung der Adsorption im Sinne der TAYLORschen Theorie beruhen. Die Adsorptionsisotherme wird im großen u. ganzen durch die Löslichkeit kaum beeinflußt werden; der Haupteinfluß dürfte der sein, daß die Sättigungsgrenze der Adsorption verwischt wird; desgleichen dürfte Hysterese auf Löslichkeit zurückzuführen sein. Auch die „irreversible" Adsorption mag z. T. auf der geringen Lösungsgeschwindigkeit beruhen; ein weiterer Grund für die irreversiblen Prozesse mag in der Herst.-Art mancher Katalysatoren liegen. Wenn z. B. ein Metallkatalysator durch Red. des Oxyds mit H_2 hergestellt wird, dann enthält das Metall auch nach Evakuieren bei tiefer Temp. noch H_2 gel. Wenn nun an einem solchen Metall Adsorptionsverss. mit O_2 angestellt werden, dann wird der dauernde O_2-Verlust von der Rk. zwischen H_2 u. O_2 herrühren. Besonders bei akt. C können Adsorptionsanomalien solcher Art häufig vorkommen. Die Adsorptionsverss. von BENTON u. WHITE (C. **1930**. II. 1206) — H_2 an Ni — u. von GARNER u. KINGMAN (C. **1930**. II. 2752) — H_2 an ZnO-Cr_2O_3 — lassen sich vollkommen durch Löslichkeitserscheinungen deuten. (Journ. physical Chem. **35**. 2112—17. Juli 1931. Montreal, Canada, Mc Gill Univ. Physical-chem. Labor.) LORENZ.

A. J. Allmand und **L. J. Burrage**, *Die Bestimmung der Sorptionsisothermen an aktiver Kohle nach der Retentionstechnik — Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.* Nach Mitt. der Ergebnisse neuer Verss. mit der von BURRAGE (C. **1931**. I. 39) beschriebenen Methode werden die Fehlerquellen diskutiert. Die verschiedenen Knickpunkte in den von Vff. bestimmten Isothermen dürften z. T. nicht reell sein; andrerseits wird vermutet, daß mit einer verbesserten Technik eine detailliertere u. komplexere Struktur der Isothermen erhalten werden dürfte. (Journ. physical Chem. **35**. 1692—1703. 1931. London, Univ., Kings Coll.) LORENZ.

F. E. T. Kingman, *Das kritische Inkrement der Wasserstoffadsorption an amorpher Kohle bei 400—520°.* (Vgl. C. **1931**. II. 974.) Die Adsorption von H_2 an amorpher Kohle wurde bei Drucken von 1 cm bis 10^{-3} cm Hg gemessen. Sie folgt der Gleichung: $-d\,p/d\,t = k\,(A\,p + p^2)$, wo k die Geschwindigkeitskonstante u. A eine, von der Temp. abhängige Konstante ist, welche der Oberfläche Rechnung trägt. Das Diagramm $\log k - 1/T$ ergibt eine Gerade, aus deren Neigung das krit. Inkrement zu 30 000 cal errechnet wurde. Die Bldg. einer chem. Verb. zwischen H_2 u. Kohle wird bestritten, dagegen erscheint es möglich, daß die H_2-Moll. während des Adsorptionsvorganges dissoziieren. — Die H_2-Adsorption bei 450° gleicht in ihrer Art der Adsorption von H_2 u. CO an ZnO-Cr_2O_3 (GARNER u. KINGMAN, C. **1930**. II. 2752) bei Zimmertemp. u. derjenigen von H_2 an MnO_2 bei 400° (TAYLOR u. WILLIAMSON, C. **1931**. I. 2852). Der untersuchte Fall scheint eine Zwischenstufe zu sein zwischen der VAN DER WAALSschen Adsorption u. Chemosorption. (Nature **128**. 272. 15/8. 1931. Bristol, Abt. f. physikal. Chemie d. Univ.) GURIAN.

T. A. White und **Arthur F. Benton**, *Die Adsorption von Wasserstoff an Nickel, das durch Kohlenmonoxyd vergiftet ist.* Vff. untersuchen, inwieweit sich die vergiftende Wrkg. von CO auf katalyt. Rkk. bei Adsorptionsvorgängen bemerkbar macht. Verwendet wird ein Ni-Katalysator, an den H_2 adsorbiert wird (vgl. BENTON u. WHITE, C. **1930**. II. 1206). Bei 0° bewirken kleine CO-Zugaben eine beträchtliche Zunahme der adsorbierten H_2-Menge; die Zunahme ist am größten bei einem frisch dargestellten Katalysator, was wahrscheinlich auf die unvollkommene Entfernung von CO beim Evakuieren nach jedem Vers. zwecks Regenierung des Katalysators zurückzuführen ist. Die Steigerung der adsorbierten H_2-Menge geht bis zu einem Maximum bei Zugabe von 0,038 ccm CO auf rund 23 g Katalysator. Mengen von 0,1 ccm rufen nur noch eine geringe Erhöhung der Adsorption hervor; größere Mengen CO beeinflussen die adsorbierte Menge überhaupt nicht mehr, sondern vermindern nur noch die Adsorptionsgeschwindigkeit. Bei —183° nimmt die adsorbierte H_2-Menge durchweg etwa proportional der CO-Menge ab. Das Anwachsen der H_2-Adsorption bei Ggw. kleiner CO-

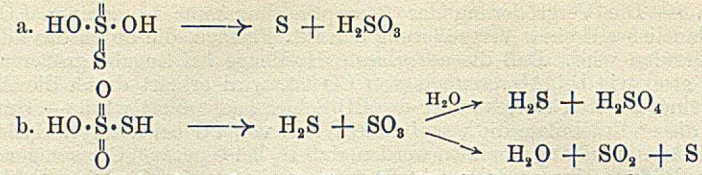
Mengen wurde bereits von SIEVERTS (Ztschr. physikal. Chem. **60** [1907]. 170) an Cu beobachtet. — Die Vergrößerung der Adsorptionskapazität bei kleinen CO-Mengen beruht vermutlich auf einer Vergrößerung der akt. Flächen, die durch das adsorbierte CO hervorgerufen wird. Daß die adsorbierte H_2-Menge bei Zugabe größerer Mengen CO ebenso groß wie bei Abwesenheit von CO ist, wird erklärt durch die Annahme, daß H_2 in einer zweiten Schicht über der CO-Schicht adsorbiert wird. — Um auf der Grundlage dieser Ergebnisse die vergiftende Wrkg. von CO bei katalyt. Hydrierungen an Ni zu erklären, muß angenommen werden, daß H_2 bei Ggw. von CO weniger aktiviert wird infolge Bildung eines stabilen Oberflächenkomplexes mit CO. Diese Erklärung ist nicht allgemeingültig, da z. B. mit Hg vergiftetes Cu auch weniger H_2 adsorbiert (vgl. PEASE, C. **1924**. I. 2327). (Journ. physical Chem. **35**. 1784—89. Juni 1931. Virginia, Univ. Cobb Chem. Labor.) LORENZ.

Sabine Filitti, *Über die Bestimmung der Micellenladung.* Die Ladung von Koll.-Micellen in einem Dispersionsmittel wird bestimmt, indem die Veränderung des p_H des reinen Dispersionsmittels bei Zugabe abgewogener Mengen der zu untersuchenden Substanz in gel. oder dispergiertem Zustande gemessen wird. Die Messungen wurden ausgeführt mit Kongorot, Eosin, Rose Bengale u. Tierkohle, wobei als Dispersionsmittel NaOH u. KOH dienten. Das p_H der KOH-Lsg. fiel von 11,6 bei Zusatz von 0,4 g Kongorot (auf 100 ccm) auf 9,6, von 0,3 g Eosin auf 9,1 u. von 0,5 g Rose Bengale auf 8,3. An Tierkohle werden, infolge ihres relativ niedrigen Dispersitätsgrades, wenige Ionen adsorbiert, so daß noch 1 g Kohle eine minimale p_H-Erniedrigung verursachte. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1731—33. 29/6. 1931.) GURIAN.

P. D. Watson und **A. L. Kibler**, *Die Verwendung des Ultramikroskops zur Beobachtung von Rauchteilchen auf flüssigen Filmen.* Zur Unters. des Verh. von Rauchteilchen auf fl. Filmen wurde folgende Einrichtung entwickelt: ein Mkr. wird senkrecht auf einen horizontalen Fl.-Film fokussiert, der durch einen unter dem Winkel von 45° einfallenden Lichtstrahl erleuchtet wird. Der Fl.-Film wird durch eine kleine Drahtschleife gehalten. Die Drahtschleife wird in einer Kammer befestigt, durch die Rauch hindurchströmen kann. Wenn der Rauch nicht allzu dicht, können die Rauchteilchen bei der Annäherung an den Film beobachtet werden. — W.-Filme sind nicht ganz einfach herzustellen; Ölfilme müssen vor Feuchtigkeit geschützt werden. Das Zusammentreffen von Rauchteilchen, das in Luft selten stattfindet, ist auf dem Film häufig zu beobachten. Wenn eine größere Zahl unl. Teilchen auf den Film gefallen ist, dann bilden die Teilchen Ketten u. Haufen. Mit Cl_2 reagierende Teilchen auf dem Film wurden der Wrkg. von Cl_2 ausgesetzt. Die BROWNsche Bewegung wird dadurch sehr stark vermehrt. Allmählich sinkt die Geschwindigkeit der Teilchen unter die n. ab, u. die Teilchen lösen sich nun infolge ihrer geänderten Löslichkeit in dem Film. Die Löslichkeit der Rauchteilchen im Film ist stark abhängig von der Ggw. bestimmter Substanzen im Film. (Journ. physical Chem. **35**. 2125—28. Juli 1931. Edgewood Arsenal, Md. Chem. Warfare Serv. Techn. Div.) LORENZ.

B. Anorganische Chemie.

Priyadaranjan Rây und **Sailendra Nath Maulik**, *Thiosulfato-Pentacyanokobaltisäure und ihre Salze. Konstitution und Isomerie der Thioschwefelsäure.* (Vgl. C. **1931**. II. 1116.) Vff. stellten Li-, Na-, NH_4-, Rb-, Cs-, Tl-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba- u. das bas. Pb-Salz der Thiosulfatopentacyanokobaltisäure, sowie die freie Säure dar. Die komplexe Säure erweist sich als starke Säure, ihre wss. Lsg. als ziemlich stabil. Beim Erhitzen zers. sie sich unter Abscheidung von S u. Entw. von SO_2. Beim Eindampfen der wss. Lsg. der Säure über H_2SO_4 im Vakuum werden rotorangefarbene Krystalle erhalten, die beim Aufbewahren unter Entw. von SO_2 geringe Zers. erleiden. Sie lösen sich in H_2O, aber ihre Lsg. zeigte andere Eigg. als die ursprüngliche Lsg. der Säure. Vff. nehmen an, daß zwei isomere Formen der Thiosulfatokobaltisäure vorliegen, die n. Form I. $H_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot O \cdot S_2O_2]$, in der der S_2O_3-Rest dem zentralen Co-Atom durch ein O koordiniert ist, in der ursprünglichen Lsg. der Säure u. in den gelbgefärbten Salzen, u. die iso-Form II. $H_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot S \cdot SO_3]$ in der festen Säure u. in ihrer Lsg. In ihr ist der S_2O_3-Rest über ein S-Atom koordiniert. Vff. nehmen ferner an, daß aus I. u. II. durch Hydrolyse Thioschwefelsäure in zwei isomeren Formen entsteht, die nach a u. b zerfallen u. bei denen die negative Ladung einmal an einem O-Atom u. einmal an einem S-Atom sitzt. Es zeigte sich, daß die ursprüngliche Lsg. der Säure erst beim Krystallisieren im Vakuum eine Umwandlung erfährt, u. daß diese nicht umkehrbar ist. Bei Verss., bei



denen die ursprüngliche Säurelsg. mit Ca- oder Mg-Carbonat neutralisiert wurde, entstanden braune Salze, wie sie die Lsg. der krystallisierten Säure lieferte. Sie lösten sich in H_2O zu tiefroten Lsgg., die beim Behandeln mit verd. Säuren H_2S abgaben. Das bas. Pb-Salz, $PbO \cdot Pb_2[(CN)_5 \cdot Co \cdot S_2O_3]$, wurde dadurch erhalten, daß zu einer Lsg. des K-Salzes (vgl. C. **1928**. I. 667) bei gutem Rühren tropfenweise eine k. Pb-Acetatlsg. hinzugefügt wurde. In die Aufschlämmung des Pb-Salzes wurde H_2S geleitet, der Nd. wurde abfiltriert u. das überschüssige H_2S entfernt u. so eine Lsg. der freien Säure erhalten. Beststt. der F.-Erniedrigung ergaben für die n. u. die Iso-Form für das Mol.-Gew. übereinstimmende Ergebnisse u., daß beide gleich stark dissoziiert sind. Zur Darst. des NH_4-, Li-, Rb-, Cs- u. Tl-Salzes wurde das fein gepulverte Pb-Salz mit einer Lsg. der entsprechenden Carbonate behandelt. Zur Darst. des Mg-, Ca-, Sr- u. Ba-Salzes gingen Vff. von der Lsg. der freien Säure aus u. neutralisierten diese mit den entsprechenden Carbonaten. $Na_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot S_2O_3] \cdot 2H_2O$ wurde dargestellt, indem Thiosulfatopentamminkobaltichlorid fein gepulvert mit einer starken Lsg. von NaCN behandelt wurde. Verss., bei denen Lsgg. der festen Isosäuren mit NH_3, Alkalihydroxyd oder Erdalkalicarbonaten neutralisiert wurden, führten infolge teilweiser Zers. durch Hydrolyse zu unreinen Prodd. Mit Lsgg. des n. K- u. Ca-Salzes u. mit Lsgg. der mit KOH u. $CaCO_3$ aus der Lsg. der festen Säure erhaltenen Salze wurden mit Lsgg. von $AgNO_3$, $CuSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $MnCl_2$, $HgCl_2$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$ u. $CoSO_4$ charakterist. Ndd. erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 353—66. 11/8. 1931. Calcutta, Univ.) ELSTNER.

Fusao Ishikawa und **Hiroshi Hagisawa**, *Studien über Ammoniumsulfit und -bisulfit.* III. *Über das Gleichgewicht des Systems Schwefeldioxyd-Ammoniak-Wasser.* (II. vgl. ISHIKAWA u. MUROOKA, C. **1929**. I. 2028.) Krit. Überprüfung der von Vff. als unrichtig bezeichneten Ergebnisse von TERRES u. HAHN (C. **1927**. II. 996). Das System $(NH_4)_2SO_3$-NH_3-H_2O wurde äußerst sorgfältig bei 25° untersucht. 3 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Die Löslichkeit von Ammoniumsulfit in Ammoniakwasser verschiedener Konzz. läßt sich genau durch die lineare Gleichung:

$$C_{(NH_4)_2SO_3} = 39{,}45 - 1{,}346\, C_{NH_3}$$

ausdrücken, wo C = g Substanz in 100 g Lsg. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **15**. Nr. 286—87; Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **10**. Nr. 2. 10—13. 15/2. 1931.) KUNO WOLF.

Fusao Ishikawa und **Toyosaku Murooka**, *Studien über Ammoniumsulfit und -bisulfit.* IV. *Über die Lösungswärme von Ammoniumsulfit und -bisulfit.* (III. vgl. vorst. Ref.) Für die Lösungswärme von $(NH_4)_2SO_3$ mit verschiedenem W.-Geh. bei 20° wurden folgende Werte gefunden: —4,66 kcal für $(NH_4)_2SO_3 \cdot 1{,}02\, H_2O$; —4,69 kcal für $(NH_4)_2SO_3 \cdot 1{,}26\, H_2O$ u. —4,61 kcal für $(NH_4)_2SO_3 \cdot 1{,}63\, H_2O$. Das einzig bestimmte Hydrat ist demnach das Monohydrat. Die Lösungswärme von $(NH_4)_2S_2O_5$ war bei 20°: —5,84 kcal. Vorstehende Lösungswärmen beziehen sich auf den Endzustand von 1 Mol wasserfreies Salz + 400 Mol W. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **15**. Nr. 286—87; Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **10**. Nr. 2. 13. 15/2. 1931.) KUNO WOLF.

H. B. Dunniclife, **Sardar Mohammad** und **Jai Kishen**, *Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser.* Ergebnisse: Prodd. der Rk. zwischen NO u. H_2S (vgl. C. **1929**. II. 2989): $(NH_4)_2S_2O_3$, NH_4NO_2, S, NO_2 u. N_2. — Einw. von NO auf $(NH_4)_2S$-Lsg. Prodd.: NH_4-Polysulfide, $(NH_4)_2S_2O_3$, N_2O u. N_2. Bei Überschuß von $(NH_4)_2S$ entsteht reiner N_2, bei Überschuß von NO steigt die Ausbeute an N_2O. — Gesätt. H_2S-Lsg. in W. reduziert N_2O zu N_2 u. NH_3. — In verd. Lsg. entsteht aus $NH_4S_2O_3$ unter der Einw. von NO $(NH_4)_2SO_4$ u. geringe Menge N_2. — Wie in der früheren Mitt. (l. c.) wird versucht, die Rk.-Prodd. aus der Einw. der Reduktionsmittel auf $H_2N_2O_3$ (H_2O + 2NO) u. auf $H_2N_2O_2$ ($N_2O + H_2O$) zu erklären. (Journ. physical Chem. **35**. 1721—34. Juni 1931. Lahore, Indien, Government Coll., Punjab Univ. Dept. of Chem.) LORENZ.

Leo Lehrman, *Der Einfluß einiger Ionen auf die Umwandlung von orangefarbenem Antimontrisulfid in die schwarze Form.* Vf. studiert den Übergang der orangefarbenen Modifikation des Sb_2S_3 in eine bzw. zwei schwarze Modifikationen bei Zimmertemp. u. 75° u. bei Zusatz der verschiedenartigsten Elektrolyten. (Journ. physical Chem. **35**. 2763—65. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

Donat Langauer, *Der Übergang vom quaternären zum quinären System der Meeressalze und seine Beziehungen zur Untersuchung über die Verarbeitung des Langbeinits.* Bei einer Unters. über die Verarbeitung des *Langbeinits* ergab sich die Frage nach der Beeinflussung seiner Auflösung u. Krystallisation durch den *NaCl*-Geh. Ausgehend vom ternären System K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O wurde der Übergang zu quaternären u. quinären Systemen in mit NaCl zu 10—15% gesätt. Lsgg. dargestellt. Die Zus. der Lsgg. u. festen Phasen ergab sich folgendermaßen: bei 25°: a) *Schönit*, K_2SO_4, *Astrakanit*; b) *Schönit, Reichhardit, Astrakanit*; bei 55°: a) *Leonit*, K_2SO_4, *Loeweit*; b) *Leonit*, $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$, *Loeweit*; bei 83°: a) *Leonit*, K_2SO_4, *Loeweit*; b) *Leonit, Langbeinit, Loeweit.* (Roczniki Chemji **11**. 477—89. 1931. Lwow, Polytechn.) WAJZER.

A. P. Rostkowski, *Über den Polymorphismus von Rubidiumnitrat und das System Rubidiumnitrat—Rubidiumchlorid.* Die Unters. von zwei Proben $RbNO_3$ weist auf die Existenz von drei polymorphen Umwandlungen hin: 1. bei 164° bei der Abkühlung, u. bei 166° beim Erhitzen; 2. bei 222° bzw. 229° u. 3. bei 290° bzw. 292° (neu). Der F. bzw. E. liegen bei 316—317°. — Die Unters. des Systems $RbNO_3$—RbCl ergab eine aus 4 Ästen bestehende Liquiduskurve. Der erste, sehr kurze Ast entspricht dem reinen $RbNO_3$; der zweite u. dritte entsprechen 2 Komplexverbb. u. der vierte dem reinen RbCl. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 2067—70. 1930. Chem. Inst. d. Akad. d. Wissensch.) GURIAN.

A. P. Rostkowski, *Binäres System Kaliumnitrat-Calciumnitrat.* Im Gegensatz zu den Ergebnissen von MENZIES u. DUTT (C. **1911**. II. 1577) stellt Vf. die Existenz eines Doppelsalzes, $4 KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$, fest, welches bei 174° unter Zers. schm. — Das System neigt zur Bldg. stark viscoser Schmelzen von niedrigem F., welche bei Abkühlung in eine glasartige, bei Zimmertemp. beständige M. übergehen. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 2055—59. 1930. Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.) GUR.

Nelson R. Trenner und **H. Austin Taylor**, *Die Löslichkeit von Bariumsulfat in Schwefelsäure.* Analyt. u. konduktometr. Unters. des Systems: $BaSO_4$-H_2SO_4-H_2O bei 25° ergibt, daß die Löslichkeit von $BaSO_4$ in 100%ig. Säure 15,89 Gew.-% ist u. mit wechselndem W.-Geh. rasch abnimmt. Bei 25° bestehen 2 feste Phasen: $BaSO_4$ u. wahrscheinlich $BaSO_4 \cdot H_2SO_4$ mit einem Übergangspunkt bei etwa 85%ig. Säure. (Journ. physical Chem. **35**. 1336—44. Mai 1931. New York, N. Y., Univ. Nichols Chem. Labor.) LORENZ.

Harold Simmons Booth und **Gilberta G. Torrey**, *Beiträge zur Chemie des Beryllioms. Beryllium* I. *Elektrolyse in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.* Vff. lösen verschiedene reine Be-Verbb., deren Herst. beschrieben wird, in N-freien, nichtwss. Lösungsmm. u. unterwerfen sie der Elektrolyse. Bei fast allen ist die Leitfähigkeit sehr schlecht u. eine brauchbare Be-Abscheidung ist nicht zu bekommen. (Journ. physical Chem. **35**. 2465—77. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

Harold Simmons Booth und **Gilberta G. Torrey**, *Beiträge zur Chemie des Beryllioms. Beryllium* II. *Elektrolyse von Berylliumverbindungen in organischen Stickstoffderivaten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Lsgg. verschiedener Be-Salze werden der Elektrolyse in organ. Ammoniakderivv. unterworfen. Während einige Lsgg. absol. Nichtleiter sind, haben Lsgg. in Piperidin u. Pyrrol geringe Leitfähigkeit u. es läßt sich auch aus ihnen mit sehr geringer Ausbeute Be abscheiden. In den meisten Fällen bilden die Lsgg. gelatinöse, kolloidale Stoffe, welche die Trennung des metall. Be nicht gestatten. (Journ. physical Chem. **35**. 2492—97. Sept. 1931.) ASCHERMANN.

P. A. Thiessen und **R. Köppen**, *Ein krystallisiertes Ferrioxyd-4-Hydrat.* (Vgl. C. **1930**. II. 2246.) Bei der Darst. von Ferrioxydhydraten konnten die Schwierigkeiten, die sich der Bldg. eines Bodenkörpers von genügender Korngröße u. der Vermeidung bas. Eisensalzbldg. entgegenstellten, am besten bei vorsichtiger Hydrolyse einer absol. alkoh. Lsg. von sehr reinem Ferriäthylat vermieden werden. Es zeigte sich, daß die Krystallisationsregeln von TAMMANN auch für die Abscheidung eines krystallisierenden Körpers aus verd. übersätt. Lsgg. anzuwenden sind. Für die Voraussetzung der kleinen Kernzahl u. großen Wachstumsgeschwindigkeit ist geringe Übersättigung, bzw. geringe Konz. u. möglichst hohe Temp. notwendig. Es gelang, Ferrioxydhydrate herzustellen, die durch Aufnahme von p-x-Diagrammen einwandfrei

definiert u. isoliert werden konnten. Durch Hydrolyse von Ferriäthylat bei 20° konnte $Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$, bei 270° in W.-Dampfatmosphäre $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ erhalten werden. Beim Kp. des A. gelang es, das $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ zu fassen. Das Ferriäthylat wurde am Rückflußkühler mit absol. A. erhitzt, der an der oberen Kühleröffnung aus der Atmosphäre den notwendigen H_2O-Dampf aufnahm. Es entstanden Krystalle mit einem Durchmesser von einigen Hundertstel mm. Ihr p-x-Diagramm zeigt nach anfangs steilem Druckabfall eine scharfe Stufe bei $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$. Das Raumgitter ist wahrscheinlich kub. Die D., bestimmt nach der Schwebemethode in Methylenjodid, beträgt 3,0—3,1. $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ ist in W.-Dampfatmosphäre sehr haltbar, ebenso ist es bei Aufbewahrung unter 96% A. ziemlich beständig. Bei Tempp., bei denen die H_2O-Dampfspannung 9 bis 10 mm beträgt, in ein Vakuum gebracht, werden die Krystalle durch den plötzlichen H_2O-Dampfausbruch völlig zu feinem Pulver zersprengt. Vorsichtige stufenweise Entwässerung führte zu den zwischen $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ u. $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ liegenden Hydraten, während die alte Krystallform erhalten blieb. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 18—22. 28/8. 1931.) Elstner.

Norman J. Harrar und **Frank E. E. Germann**, *Eine Untersuchung der Eisenlösungen in organischen Säuren.* I. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ wird in 1-n. Lsgg. (bzw. wenn die Löslichkeit der Säuren zu gering, in gesätt. Lsgg.) ein- u. zweibas. aliphat. u. aromat. Säuren gel.; die Konz. des Fe wird so gewählt, daß für 250 ccm 1 g vorhanden ist. Die aufgenommene Fe-Menge nimmt, soweit die Löslichkeit der Säuren den Vergleich gestattet, proportional mit der Dissoziationskonstante der Säure ab. Die Farben der Lsgg. werden nun in der Art bestimmt, daß die Lsgg. immer auf das Doppelte verd. werden so lange, bis die Lsg. fast farblos erscheint. Die Lsgg. mit roter bis orangeroter Farbe werden erst nach 12-facher Verdünnung farblos, d. h. bei einem Fe-Geh. von 0,00043 g in 250 ccm (ber. von 1 g) u. bei einer Säurekonz. von gleicher Größe. Die Lsgg. mit grüner Farbe werden nach der 6. Verdünnung farblos, also bei einem Fe-Geh. von 0,03125 g. Bei Chloressigsäure u. bei Maleinsäure schlägt die Farbe der Lsg. beim Verdünnen von Rot nach Grün um. Wahrscheinlich ist die Stärke der Säure der Hauptfaktor bei der Best. der Farbe u. damit der Struktur der gebildeten Komplexe: starke Säuren geben grüne Fe-Lsgg., schwache Säuren rote. (Journ. physical Chem. **35**. 1666—73. Juni 1931. Univ. of Colorado. Dept. of Chem.) Lorenz.

Gustav F. Hüttig und **Herbert Kittel**, *Oxydhydrate und aktive Oxyde.* XLIII. *Die magnetische Susceptibilität von Präparaten des Systems Eisenoxyd-Wasser.* (XLII. vgl. C. **1931**. II. 1813.) Es wird versucht, an einem umfassenden Material (58 Fe_2O_3-Präparaten) festzustellen, in welcher Weise sich die nach anderen Methoden ermittelten Alterungsvorgänge (vgl. C. **1931**. I. 2596) in den magnet. Eigg. widerspiegeln. Die Messung der magnet. Susceptibilität erfolgte prinzipiell nach der von Wedekind u. Mitarbeitern (vgl. C. **1928**. I. 176) angegebenen Methode. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen läßt sich die Vielheit der Zustände beim reinen W.-freien Fe_2O_3 nach folgenden Einteilungsprinzipien ordnen: a) Unterschiede, die durch zwei verschiedene Modifikationen (α- u. γ-Fe_2O_3) bedingt sind; b) Unterschiede, welche dadurch bedingt sind, daß verschiedene Präparate verschieden vollständig krystallisiert sind u. c) Unterschiede, die von einer mehr oder minder starken Abweichung von der stöchiometr. Zus. abhängig sind. Die unter a) u. b) angegebenen Unterschiede stellen ihrem Wesen nach Unterschiede in der Festigkeit der Bindung des O an das Fe dar, so daß in der magnet. Auswrkg. sich eine Bindung, welche der idealen Hämatitbindung entspricht, um viele Größenordnungen anders verhält als die gelockerte oder durch therm. Kräfte zeitweise vollständig gel. Bindung. Dementsprechend verstärken sich die magnet. Eigg., wenn die Zahl der von O nicht vollständig abgesätt. Fe-Atome sich vermehrt. Demnach ist der streng definierte, für das α-Fe_2O_3 zuständige Susceptibilitätswert derjenige, welcher an einem mit einem bestimmten O_2-Druck der Gasphase im Gleichgewicht stehenden stabilen Präparat von genauester stöchiometr. Zus. gemessen wurde. Dieser Wert beträgt $22{,}1 \cdot 10^{-6}$. — Bei den Hydrohämatiten kann mit Rücksicht auf den kontinuierlich variablen W.-Geh. ein solcher Grundtypus nur als eine kontinuierliche Reihe von Präparaten gedacht werden, wobei die Möglichkeit besteht, daß der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5H_2O$ eine bevorzugte stöchiometr. Stellung eingeräumt ist. Die Werte für die Susceptibilitätskonstanten werden bei den Hydrohämatiten erheblich höher gefunden als bei den α-Fe_2O_3, den Goethiten u. auch als bei den frisch bereiteten amorphen Ndd. Die Hydrohämatite erweisen sich dabei im Gegensatz zum α-Fe_2O_3 als ferromagnet. Vermutlich sind, falls kein W. in chem. Bindung beteiligt ist, die instabilen Zustände der Fe(III)-Oxyde alle ferromagnet. — Beim paramagnet. Eisen(III)-oxyd-

monohydrat (Goethit) bewegt sich der Absolutwert für die Susceptibilitätskonstante in den Grenzen von 30,7 bis $43,7 \cdot 10^{-6}$. Es ist ähnlich wie beim Fe_2O_3 anzunehmen, daß bei stöchiometr. richtiger Zus. u. Abwesenheit von Verunreinigungen das Präparat mit der niedrigsten Susceptibilitätskonstante dem durch größte Stabilität ausgezeichneten Goethit entspricht. — Es werden ferner die durch Fällungen von Fe(III)-Salzen mit NH_3 entstandenen Präparate in Beziehung zur Alterung untersucht u. die Übergangsmöglichkeiten von den paramagnet. zu den ferromagnet. Zuständen besprochen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 129—48. 8/7. 1931. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. techn. Chem.) KLEVER.

Gustav F. Hüttig und **Béla Steiner**, *Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLIV. Über die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxyds und seiner Löslichkeit.* (XLIII. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der systemat. Unters. der verschiedenen ZnO-Arten (vgl. C. **1931**. II. 1812), ihrer Eigg., der gegenseitigen Umwandlungsmöglichkeiten u. der Deutung der Ursachen ihrer Verschiedenheiten werden die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des ZnO u. seiner Löslichkeit untersucht. Als Kennzeichnung eines Präparates gegenüber einem Lösungsm. (KOH) wurden folgende Größen herangezogen: Die Löslichkeit, die physikal. Einheitlichkeit u. die Auflösungsgeschwindigkeit. Der hohe Löslichkeitswert des bei 300° aus $ZnCO_3$ durch Erhitzen hergestellten Präparates gegenüber dem bei 400° hergestellten entspricht der höheren thermodynam. Aktivität des ersteren. Der Unterschied zwischen den bei 400 u. den bei 500° hergestellten Präparaten ist in allen zum Vergleich herangezogenen Eigg. nur noch verhältnismäßig klein. Die Präparate, deren Herst.-Tempp. zwischen 500 u. 1000° lagen, unterscheiden sich untereinander nur in ihren Lösungsgeschwindigkeiten. Demnach lassen sich aus $ZnCO_3$ bei niederen Tempp. sehr akt. Zinkoxyde herstellen, welche aber sehr rasch an Aktivität verlieren, wenn die Herst.-Temp. merklich über 300° steigt. Während die Verschiedenheiten der Lösungsgeschwindigkeiten bei den über 400° erhitzten ZnO-Präparaten auf eine geringere Aggregation, bzw. größere Oberflächenentw. bei niederen Tempp. zurückgeführt wird, ist bei den auf 300° erhitzten Präparaten außerdem noch eine andere, u. zwar lockerere Bindungsart der Moll. anzunehmen. Da sämtliche erwähnten Präparate als physikal. einheitliche Stoffe zu betrachten sind, muß angenommen werden, daß an dem Zustandekommen der katalyt. Wirksamkeit prakt. sämtliche Moll. in gleicher Weise teilnehmen. — Für die aus Zn-Oxalaten hergestellten Präparate ergibt sich als wesentlicher Unterschied die höhere Minimaltemp. für die Zers. u. der geringere Grad der physikal. Einheitlichkeit. — In bezug auf die übrigen untersuchten ZnO-Präparate läßt sich feststellen, daß diejenigen Präparate, die den größten katalyt. Wirkungsgrad besitzen, auch die größte thermodynam. Aktivität, die größte pyknometr. bestimmte Räumigkeit u. eine maximale Lösungsgeschwindigkeit aufweisen. Die bisherigen Erfahrungen lassen vermuten, daß eine Steigerung der katalyt. Aktivität leicht auf Kosten der physikal. Einheitlichkeit des Katalysators bewerkstelligt wird, wie bei Mischkatalysatoren, bei denen nur die in den Phasengrenzflächen liegenden Moll. katalyt. wirksam, die anderen dagegen aber prakt. gegenüber keiner Rk. wirksam sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 149—64. 8/7. 1931. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. techn. Chem.) KLEVER.

Wilhelm Feit, *Die spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen von Perrheniumsäure.* Für 13 Lsgg. von Perrheniumsäure, deren D. zwischen 1,0275 u. 2,15 liegt, u. deren $HReO_4$-Geh. durch Titration mit NaOH u. Methylorange als Indicator bestimmt wird, gibt Vf. $D.^{17}$ u. den %-Geh. an $HReO_4$ an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 271—72. 21/7. 1931. Berlin-Zehlendorf, Privatlab.) ELSTNER.

Wilhelm Feit, *Über die Monosulfoperrheniumsäure.* Beim Einleiten von H_2S in Perrhenatlsgg. entstehen die Monosulfosalze nach:

$$Me(I)ReO_4 + H_2S = Me(I)ReO_3S + H_2O$$

wobei die Umsetzung um so schneller u. vollständiger abläuft, je konzentrierter die Lsgg. sind. Die fortschreitende Umsetzung kann annähernd verfolgt werden durch Titration mit $^1/_{20}$-n. $TlNO_3$-Lsgg., da sich bei kräftigem Schütteln das Tl-Salz gut absetzt; allerdings ist auch $TlReO_4$ nur wenig leichter l. als das Monosulfosalz. Die gelben Monosulfoperrhenatlsgg. zersetzen sich beim Stehen; dabei entstehen dunkelgefärbte Lsgg. höher geschwefelter Säuren, teilweise unter Abscheidung gallertartiger Ndd. Die höher geschwefelten Säuren bilden unl. Tl-Salze u. können durch Fällung mit $^1/_{10}$-n. $TlNO_3$-Lsg. entfernt werden. Vf. empfiehlt, bei der Reindarst. von Salzen einen Teil der Lsg. bis zur völligen Ausscheidung des Monosulfosalzes mit $TlNO_3$-Lsg. zu versetzen, den Nd. auszuwaschen u. in die Lsg. einzurühren, um durch doppelte

Umsetzung die mehrfach geschwefelte Säure zu entfernen u. Lsgg. zu erhalten, die frei von Tl· sind. Hg-, Pb- u. Cu-Ionen bilden mit den mehrfach geschwefelten Perrheniumsäuren ebenfalls Ndd. Die Monosulfoperrhenate reagieren mit $AgNO_3$ nach $Me(I)ReO_3S + 2AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + Me(I)ReO_4 + 2HNO_3$. Mit H_2O_2 oder Br-W. werden Perrhenat u. H_2SO_4 gebildet. Unter dem Einfluß verd. Säuren entsteht nach einiger Zeit Re_2S_7. Die freie Säure kann mit Ä. ausgeschüttelt werden. Sie bildet sich auch, wenn in eine Lsg. von Perrheniumsäure H_2S eingeleitet wird. Vf. stellte $KReO_3S$, $RbReO_3S$, $CsReO_3S$, NH_4ReO_3S u. $TlReO_3S$ dar u. bestimmte ihre Löslichkeit in H_2O bei 20°, die mit steigendem At.-Gew. des Kations stark abnimmt. K, Rb u. Cs-Salz sind im Gegensatz zu den Perrhenaten in A. l., wobei die Löslichkeit auch mit steigendem At.-Gew. kleiner wird. Das Na-Salz konnte nicht rein erhalten werden, ebenso führte ein Vers., das Ba-Salz zu erhalten, nicht zum Ziel. Durch die Substitution eines O-Atoms durch S wird die Stabilität der Perrheniumsäure verringert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 262—70. 21/7. 1931. Berlin-Zehlendorf, Privatlab.) ELSTNER.

Rai Parmatma Prasad Mathur und **N. R. Dhar**, *Löslichkeit von Silberoxyd in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Das zur Best. der Löslichkeit verwandte Ag_2O wurde durch Mischen von 0,1-n. NaOH-Lsg. u. $AgNO_3$ im Dunkeln dargestellt. Die Löslichkeitsbestst. erfolgten nach 3 Verff.: a) gravimetr., b) durch Messung der EK. u. c) durch Messung der Leitfähigkeit. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte stimmen miteinander gut überein. Die Löslichkeitswerte in Äquivalenten Ag pro Liter zwischen 20 u. 80° werden angegeben. Für 20° beträgt die Löslichkeit 1,2, für 50° 3,68 u. für 80° $4,81 \cdot 10^{-4}$. Es wird gezeigt, daß LAUEs logarithm. Ausdruck (vgl. C. **1927**. II. 2211) für den Temp.-Einfluß auf die Löslichkeit nicht anwendbar ist. — Es wurde ferner beobachtet, daß bei der Diffusion von $AgNO_3$ in Gelatine mit NaOH-Zusatz period. Ringe von Ag_2O erhalten werden, die aber im Licht zerstört werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 387—91. 11/8. 1931. Allahabad [Indien], Univ. Chem. Lab.) KLEVER.

G. Spacu und **I. G. Murgulescu**, *Über die Silberthiosulfate des Ammoniums, Kaliums und Natriums.* I. Mitt. *Die Ammoniumsilberthiosulfate.* Die Unters. der potentiometr. Titration von mit A. versetzten $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsgg. verschiedener Konz. mit $AgNO_3$-Lsgg. zeigt, daß die komplexen Silberammoniumthiosulfate I. $[Ag_4(S_2O_3)_3](NH_4)_2 \cdot H_2O$, II. $[Ag(S_2O_3)]NH_4$, III. $[Ag_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot H_2O$ u. IV. $[Ag(S_2O_3)_3](NH_4)_5$ bestehen u. führt zu Darst.-Methoden für diese Salze. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 273—82. 21/7. 1931. Klausenburg, Univ.) ELSTNER.

John Hume und **James Colvin**, *Die Entwässerung von Kupfersulfatpentahydrat.* Die Entwässerung von gleichgroßen $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Krystallen wird bei $20,20 \pm 0,02°$ im Vakuum über P_2O_5 durchgeführt u. der Gewichtsverlust mit der von Vff. beschriebenen Methode (C. **1930**. I. 199) durch Wägung festgestellt. Es wird die Kinetik der Rk. gemessen u. die lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den Krystallen berechnet. Sie ist in dem Gebiete von 20—75% zers. Substanz konstant. Die Anwesenheit von Luft bis zu 2,7 mm in dem Rk.-Raum ist ohne Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Rk., bei Anwesenheit von 4,3 mm macht sich ein schwacher, verzögernder Einfluß bemerkbar. Weitere Entwässerungsverss. werden bei Ggw. von verd. H_2SO_4 durchgeführt. Die Zers. im Vakuum geht bis zum Monohydrat; es ist anzunehmen, daß primär das Trihydrat entsteht u. daß diese Rk. geschwindigkeitsbestimmend ist, während die Entwässerung des Trihydrates zu dem Monohydrat prakt. momentan verläuft. Die angegebene lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit bezieht sich also auf die Phasengrenzfläche Penta-Trihydrat. Bei den Entwässerungsverss. über H_2SO_4 werden Andeutungen des Trihydrates festgestellt. Verss. über die Wiederbewässerung der entwässerten Präparate werden mitgeteilt. — Vff. besprechen die Unterss. von GARNER u. TANNER (C. **1930**. I. 3539) über die Entwässerung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ u. berechnen aus diesen Verss. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Zers. nach der von Vff. angegebenen Formel. Aus diesen berechnet sich eine Aktivierungsenergie von 11 400 cal. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **132**. 548—60. Aug. 1931. Leeds, Univ.) JUZA.

L. Debucquet und **L. Velluz**, *Schwefelhaltige organische Verbindungen des Wolframs und des Molybdäns.* Vff. haben WO_3 bzw. MoO_3 in der fünffachen Menge Piperidin bzw. Piperazinhydrat gel., die Lsgg. mit dest. W. auf das Zehn- bis Zwanzigfache verd. u. dann einen langsamen H_2S-Strom eingeleitet. (Bei WO_3 war es notwendig, von aus Na-Wolframatlsg. frisch ausgefälltem u. durch Dialyse gereinigtem Hydrat

auszugehen, um glatte Lsg. zu erzielen.) Es entstand sehr bald bei den Mo-Verbb. eine rubinrote, bei den W-Verbb. eine kanariengelbe Färbung, worauf sich krystallisierte Ndd. abschieden. Nach 2—3-tägigem Stehenlassen in H_2S-Atmosphäre wurden die Ndd. isoliert, mit absol. A. u. Ä. gewaschen u. an freier Luft getrocknet. Vff. haben so die 4 Verbb.: 1. $[WS_3,C_4H_{10}N_2]_2 \cdot H_2S$, 2. $WS_3[C_4H_{10}N_2]_2 \cdot H_2S$, 3. $MoS_3[C_5H_{11}N]_2 \cdot H_2S$, 4. $MoS_3 \cdot C_4H_{10}N_2 \cdot H_2S$ dargestellt, beschrieben u. die angegebenen Formeln analyt. belegt. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 58—60. 6/7. 1931.) HARTNER.

A. Sieverts und **A. Gotta**, *Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. III. Titanwasserstoff.* (II. vgl. C. **1930**. I. 2529.) Das zur Unters. verwandte prakt. reine Ti (99,9%) wurde durch Red. von $TiCl_4$ mit Na in einer H_2-Atmosphäre hergestellt. Das so erhaltene Ti wurde mit H_2 bei Atmosphärendruck beladen u. das aufgenommene Gasvol. gemessen. Die Sättigungswerte für das Hydrid stimmen mit den von KIRSCHFELD u. SIEVERTS (vgl. C. **1930**. I. 957) gefundenen überein. Die Verbrennung des Ti u. $TiH_{1,73}$ erfolgte in der Mikrobombe von W. A. ROTH. Es ergaben sich daraus für die Verbrennungswärme von Ti 220,1 kcal u. von 1 Mol $TiH_{1,73}$ 247,8 kcal. Die Bildungswärme von $TiH_{1,73}$ aus Ti u. H_2 ergibt sich zu 31,1 kcal. 1 Mol H_2 wird von 1,16 g-Atom Ti mit einer Wärmetönung von 36,0 kcal aufgenommen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 384—86. 11/8. 1931. Jena, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

Erich Lehmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende der Landwirtschaft, der Forstwirtschaft und des Gartenbaues. Berlin: Parey 1931. (VIII, 248 S.) gr. 8°. Lw. M. 12.60.

James Riddick Partington, A text-book of inorganic chemistry: for university students; 3rd ed. New York: Macmillan 1931. (1091 S.) 12°. $ 4.75.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

N. L. Bowen und **E. Posnjak**, *Magnesiaamphibol aus einer trockenen Schmelze: Eine Berichtigung.* BOWEN (Journ. Washington Acad. Sciences **10** [1920]. 411) erhielt wie auch frühere Autoren aus Schmelzen faserige Kryställchen von $MgSiO_3$, welche er auf Grund der opt. Konstanten für das Endglied der Amphibolreihe hielt. Eine Unters. mittels Röntgenstrahlen an dem Pulver ergab, daß das Diagramm des „Amphibols" vollkommen dem des Forsterits entspricht. Die Amphibolform ist auf eine submikr. Verwachsung von Forsterit mit Glasmasse zurückzuführen, wobei die Lichtbrechung sehr gut mit der des Kupfferits übereinstimmt. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] **22**. 193—202. Sept. 1931. Washington, Geophysikal. Lab. d. Carnegie Inst.) ENSZLIN.

Georg O. Wild, *Spektroskopische Untersuchungen an brasilianischen Turmalinen.* Die roten u. rosa Turmaline stammten aus den Gruben bei der Brücke zwischen Arassuahy u. Itinga, die grünen Steine von der Barra de Salinas, beides Minas Geraes. Die Unters. geschah im Kohlelichtbogen mit Quarzspektrograph im Sichtbaren u. Ultraviolett. In den roten Steinen fehlt Mg, während Ga, Sn, Na, Ca, Li einwandfrei nachweisbar waren. Als Pigment käme Ga in Frage, während Sn nur als „Koppelungselement" wirken soll. Der grüne Turmalin zeigt die Ga-Linie nicht, dagegen alle Haupt-Eisenlinien. Starke Linien zeigten auch Mn, Li, Ca u. Mg. Ein rosa Stein zeigte kein Mg. Ein hellgrüner Turmalin von dem Fundpunkt der roten Steine ergab sehr stark Li, sehr schwach Ga, Mn, Ca, Fe u. nur angedeutet Mg. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1931**. 327—30. Idar, Inst. f. Edelsteinforsch.) ENSZLIN.

R. E. Head, *Die Spaltflächenumrisse des Bleiglanz.* Vollkommen homogene Bleiglanzwürfel treten in der Natur nur selten auf. Meist sind die Würfel aus einer großen Anzahl feinster Lamellen zusammengesetzt. Es wurden symm. Anordnungen von natürlichem Kochsalz auf den Bleiglanzflächen beobachtet. Diese Vorkk. scheinen in Missouri sehr häufig zu sein. (Amer. Mineralogist **16**. 345—51. Sept. 1931.) ENSZ.

V. L. Eardley-Wilmot, *Diatomit.* (Vgl. C. **1931**. II. 697.) Entstehung, Zus., Vork., Unters., Bewertung, Verwendung, Behandlung u. Preis von Diatomit unter besonderer Berücksichtigung der canad. Vorkk. (Canadian Mining Journ. **52**. 701—06. Sept. 1931.) R. K. MÜLLER.

J. E. Hibsch, *Richtigstellung, betreffend die chemischen Analysen des Essexits von Rongstock und des „Andesin" vom Kelchberge im Böhmischen Mittelgebirge.* Berichtigung eines Rechenfehlers bei Berechnung des Mittelwerts für FeO im Essexit von Rongstock in der „Erläuterung zur geolog. Karte des böhm. Mittelgebirges" u. einer Analysen-

angabe im „Geolog. Führer durch das böhm. Mittelgebirge", welche sich auf einen dem Andesin nahestehenden Felspat, nicht auf Andesin bezieht. (Ztschr. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1931**. 330—31.) ENSZLIN.

L. Dolar-Mantuani, *Zur Charakteristik der Feldspate des Syenites vom Gröbatypus.* Nach den opt. Konstanten ist der „Wesentlich-Kalifeldspat" als Anorthoklas zu bezeichnen. Die Mittelwerte der Konstanten betragen $2\,V = -56^0$, $N_g - N_p = 0{,}0042$ bis 0,0054. Auslöschungsschiefe auf (010) = 4° u. auf (001) = 3°. Im triklinen Kalinatronfeldspat des Gröba-Typus beträgt nach BELJANKIN das Verhältnis der Kali- zur Natronkomponente 79 : 21 Gew.-%. Die Zus. der Plagioklase schwankt von 37 bis 44% An. Einzelne Zonen des zonaren Plagioklas zeigen bis 29% An. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B. der Ztschr. Kristallogr. etc. **41**. 272—307. 1931. Ljubljana.) ENSZLIN.

Frank L. Hess, *Radioaktiver Flußspat von Wilberforce, Ontario.* In einem Pegmatit bei Haliburton, Ontario, wurde neben anderen Mineralien ein hochradioaktiver, purpurfarbener Flußspat gefunden. Die Radioaktivität kommt nicht von Einschlüssen, denn das Mineral ist vollkommen rein, auch ist die Intensität nicht gleichmäßig über das Mineral verbreitet. In frischem Zustand zeigt der Flußspat einen stinkenden Geruch. Radioakt. Begleitmineralien sind Uraninite. Die Radioaktivität dürfte durch RaF_2 kommen, welches dem CaF_2 isomorph beigemengt ist. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] **22**. 215—21. Sept. 1931. Washington, D. C.) ENSZLIN.

B. E. Warren und **D. I. Modell**, *Die Struktur des Vesuvians* $Ca_{10}Al_4(Mg,Fe)_2 \cdot Si_9O_{34}(OH)_4$. (Vgl. hierzu MACHATSCHKI, C. **1930**. II. 2115.) Aus chem. Analysen u. der röntgenograph. Unters. des *Vesuvians* wird für die wahrscheinliche Zus. die Formel: $Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2Si_9O_{34}(OH)_4$ angenommen. Aus Drehkrystall- u. Schwenkaufnahmen werden die Gitterdimensionen der 4 Moll. enthaltenden Elementarzelle zu $a = 15{,}63$, $c = 11{,}83$ Å, $c/a = 0{,}757$ u. als Raumgruppe $D^4_{4\,h}$ ermittelt. Die Struktur des Vesuvians wird ausführlich diskutiert u. die Beziehungen zwischen dem tetragonalen Vesuvian u. dem kub. *Granat*, insbesondere bezüglich den Dimensionen der Elementarzellen, der Raumgruppensymmetrie u. der chem. Zus. besprochen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **78**. 422—32. Juli 1931. Cambridge, Mass., U. S. A.) KLEVER.

K. Kobayashi und **K. Yamamoto**, *Entstehung des japanischen sauren Tones.* (Vgl. C. **1931**. I. 3551.) Die Bldg. der sauren Tone (Zus. $Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot x\,H_2O$) wird auf die Zers. von Na-Feldspat u. Na-Silicat zwischen prätertiären Schichten u. Liparit zurückgeführt; die Zers. dürfte in der Hauptsache durch nachvulkan. Einw. von CO_2, SO_2, H_2S u. Wasserdampf erfolgt sein. Fe_2O_3, CoO, MgO usw. können teils als zufällige Verunreinigung, teils infolge absorbierender Wrkg. des sauren Tones vorhanden sein. (Chem. News **142**. 116. 20/2. 1931.) R. K. MÜLLER.

Hans Nieland, *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie des Katzenbuckels i. O.* Die Gesteine des Katzenbuckels werden nach der Tatsache, daß Sanidin ein Hauptgemengteil ist, der in den primären Gesteinen immer vorhanden ist, Sanidinnephelinite genannt. Diese lassen sich in 2 scharfe Gruppen unterteilen: eine Leuzit- u. eine Plagioklas-führende. Das zweite Hauptgestein des Katzenbuckels bildet der Shonkinit, welcher hier der Natronreihe angehört u. daher Natronshonkinit benannt werden müßte. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A **63**. Beilage-Band. 83—140. 21/8. 1931. Heidelberg, Mineralog. petrogr. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Heinrich Müller, *Über die quantitative mineralische Zusammensetzung tertiärer Sande im Untergrunde von Hamburg und Umgebung.* Ein feinsandiges Tertiärprofil wurde in Korngrößen zerlegt u. durch schwere Lsgg. mit Hilfe der Zentrifuge quantitativ in Mineralkomponenten zerlegt. Der prozentuale Feldspatgeh. der einzelnen Horizonte ließ einen Sedimentationszyklus erkennen. Unter Zugrundelegung der Mineralvergesellschaftungen der schweren spezif. Gewichtsfraktionen wurden folgende Sedimentgesteinstypen aufgestellt: a) Pyrit-Ilmenit-Korundsediment, b) Rutil-Ilmenit-Korundsediment, c) Disthen-Ilmenit-Korundsediment, d) Amphibol-Ilmenit-Korundsediment. Ein Vergleich dieser Sedimentationstypen mit dem gefundenen Sedimentationszyklus ergab gute Übereinstimmung. — Schlüsse auf die Ursprungsgesteine: Für das Amphibol-Ilmenit-Korundsediment auf Alkaligesteine, für den darüberliegenden Teil des Profils auf kontakt- u. dynamometamorphe Gesteine. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. **1931**. 278—96. Hamburg, Mineralog.-Geolog. Staatsinst.) SKALIKS.

P. Petrescu, *Beiträge zur Kenntnis der Salzwässer der Erdöllagerstätten.* (Petroleum **27**. 653—55. 2/9. 1931.) NAPHTALI.

Wilhelm Salomon-Calvi, *Radiumreiche Erdölsolen und das Problem der Herkunft ihres Radiums.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1931**. II. 980 referierten Arbeit. (Petroleum **27**. 652—53. 2/9. 1931.) NAPHTALI.

Charles Merrick Nevin, Principles of structural geology. London: Chapman & Hall 1931. (303 S.) 8°. 17 s. 6 d. net.

[russ.] **Felix Nikolajewitsch Schachow**, I. Assoziation von Erzmineralien und Eisenerzen im Telbessker Bezirk. II. Assoziation von Manganerzmineralien in den Masulsker und Nikulinsker Lagerstätten. Tomsk: Sibir. Abt. des Geolog. Kommit. 1930. (36 S.). Rbl. 1.50.

D. Organische Chemie.

J. Böeseken und **G. C. C. C. Schneider**, *Über den Verlauf der Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure und Perbenzoesäure.* Veranlaßt durch die Mitt. von ARBUSOW u. MICHAILOW (C. **1930**. II. 1541), haben Vff. die früheren Unterss. (C. **1929**. II. 716 u. früher) teilweise wiederholt. Bei diesen Unterss., aus denen geschlossen worden war, daß sich *Peressigsäure* (I) an eine Doppelbindung unter Bldg. eines Diolmonoacetats anlagert, *Perbenzoesäure* (II) dagegen ein Oxyd bildet, war I in Eg.-, II in Chlf.-Lsg. angewandt worden. Obige Autoren haben nun in äth. Lsg. gearbeitet, wobei sich zeigte, daß auch I Oxyde bildet, u. daß der Unterschied durch die schnelle Öffnung des Dreiringes in der Eg.-Lsg. vorgetäuscht worden ist. Auch das unterschiedliche Verh. von I u. II gegen aromat. Jodverbb. (C. **1931**. I. 773) ist nicht von prinzipieller Art, denn bei längerer Einw. von I auf das Jodosoacetat entsteht die Jodoverb. Der Unterschied beruht nur auf dem bas. Charakter der Jodosoverb. gegenüber der Essigsäure. — Vff. haben jetzt die Oxydation mit hochprozentiger (65—75) I in Chlf. vorgenommen u. gefunden, daß *Cyclohexen* u. die beiden *Stilbene* hierbei die *Oxyde* liefern, ferner daß die Stilbenoxyde in Eg.-Lsg. langsam in die *Hydrobenzoinacetate* übergehen. *Jodbenzol* liefert mit hochprozentiger I in Chlf. einerseits, mit II in Eg. andererseits ein Gemisch von *Jodosobenzoldiacetat* u. *Jodobenzol*. Die Auffassung obiger Autoren ist also richtig: I u. II bilden mit ungesätt. Verbb. Oxyde; die Bldg. von Diolmonoacetaten ist eine sekundäre Rk., hervorgerufen durch das Lösungsm. (Journ. prakt. Chem. [2] **131**. 285—88. Aug. 1931. Delft, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

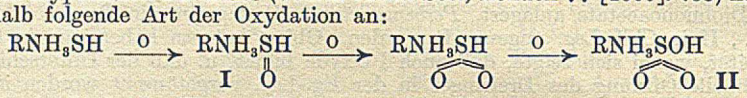
A. J. Mueller, **L. I. Pugsley** und **J. B. Ferguson**, *Das System n-Butylalkohol-Methylalkohol-Wasser.* Das System wird bei Tempp. zwischen 0—105° untersucht. (Journ. physical Chem. **35**. 1314—27. Mai 1931. Toronto, Univ., Dept. of Chem.) LOR.

Prafulla Chandra Rây, **Nadiabehari Adhikari** und **Amarendra Nath Ray**, *Komplexe von Antimonhalogeniden mit Sulfoniumhalogeniden.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. **1930**. II. 1218) prüfen Vff., ob Halogenide eines nicht zur Hg-Gruppe gehörenden Metalles mit Alkylsulfiden u. Alkylhalogeniden ähnlich reagieren wie HgJ_2. Gewählt wurde das Sb, erstens wegen seines schwach elektropositiven Charakters, zweitens weil Verbb. vom Typus SbX_3,MX u. $SbX_3,3MX$ (X = Halogen, M = Alkalimetall) wohlbekannt sind u. als $M[SbX_4]$ u. $M_3[SbX_6]$ formuliert werden. Es wurden mehrere Verbb. von der Zus. SbX_3, R_2S, RX dargestellt, welche auch aus SbX_3 u. R_3SX erhältlich sind. Verwendet man R_2S_2 anstatt R_2S, so entstehen dieselben Verbb. unter S-Abspaltung. Die Verbb. sind farbig, krystallin, meist zwl. in Aceton, unl. in anderen Solvenzien. Sie sind zweifellos Komplexe vom Typus $M[SbX_4]$, welche in konz. Lsg. in die Ionen M^+ u. SbX_4^- zerfallen, u. demnach als $[R_3S]\,[SbX_4]$ zu formulieren. Ihre farbigen Acetonlsgg. werden auf Zusatz von W. allmählich farblos, u. schließlich fällt ein Oxyhalogenid aus. Die Best. der molekularen Leitfähigkeit in Aceton hat ergeben, daß die Verbb. bei niedriger Verdünnung in 2 Ionen dissoziieren, während bei höherer Verdünnung die Leitfähigkeit infolge Zers. des Komplexes zunimmt. Der komplexe Charakter der Verbb. folgt auch daraus, daß aus SbJ_3 u. überschüssigem $(C_2H_5)_3SBr$ einerseits, $SbBr_3$ u. überschüssigem $(C_2H_5)_3SJ$ andererseits die gleiche Verb. entsteht, welche somit als $[(C_2H_5)_3S]_3[SbBr_3J_3]$ zu formulieren ist. Bekanntlich sind auch die Verbb. 3 KBr, $SbCl_3$ u. 3 KCl, $SbBr_3$ ident. u. werden als $K_3[SbCl_3Br_3]$ formuliert.

Versuche. $[(C_2H_5)_3S]SbJ_4$. 1. Aus je 1 Mol. SbJ_3, $(C_2H_5)_2S$ u. C_2H_5J (W.-Bad). 2. Ebenso mit $(C_2H_5)_2S_2$; teeriges Prod. in Aceton lösen, mit A. fällen. 3. Aus SbJ_3 u.

$(C_2H_5)_3SJ$. Reinigung durch Lösen in viel sd. Aceton u. Einengen. Rot, krystallin, F. 169°. — $[(CH_3)_3S]SbJ_4$. Analog. Rötlichgelb, F. 194°. — $[(C_2H_5)_3S]SbBr_4$. Ausnahmsweise ll. in Aceton, daraus durch Ä. nicht fällbar. Aus Aceton grünlich, F. 68°. — $[(C_2H_5)_3S]SbCl_3J$. Aus $SbCl_3$ mit $(C_2H_5)_2S$ u. C_2H_5J oder mit $(C_2H_5)_3SJ$ (W.-Bad, einige Min.). Aus Aceton + Ä., dann Aceton gelb, krystallin, F. 156°. — $[(CH_3)_3S]SbCl_3J$. Analog. Aus Aceton gelb, krystallin, F. 189°. — $[(C_2H_5)_3S]_3SbBr_3J_3$. Darst. in viel Aceton, schließlich erwärmen. Aus Aceton rötlichgelb, F. 182—183°, den anderen Verbb. ähnlich. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 251—55. April/Mai 1931. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

Marvin Achterhof, Rollin F. Conaway und **Cecil E. Boord**, *Die Schwefelderivate einfacher Amine.* I. *Hydrosulfide von Aminen.* Vff. stellten eine Anzahl von Aminhydrosulfiden dar durch Einw. eines Überschusses von trockenem H_2S auf das freie, trockene Amin bei Tempp. unter 0° u. völliger Abwesenheit von Luft. Die Aufarbeitung wurde in H_2S-Atmosphäre vorgenommen. Die festen Hydrosulfide werden an der Luft schnell zersetzt, hauptsächlich durch Oxydation, die der leicht flüchtigen Amine werden spontan fast quantitativ zu Schwefel oxydiert, die der schwerer flüchtigen liefern unter gleichen Bedingungen Thiosulfate. Bei beiden Vorgängen tritt nur die gelbe Farbe des Schwefels auf, rotes Polysulfid war nicht zu bemerken. Im Gegensatz zu früheren Hypothesen BLOXANS (Journ. chem. Soc., London **77** [1900]. 753) nehmen Vff. deshalb folgende Art der Oxydation an:



Bei den leicht flüchtigen Hydrosulfiden dissoziiert **I** in das Amin u. H_2SO, welches in H_2O u. S zerfällt. Bei den schwer flüchtigen geht die Oxydation weiter nach **II**. Das Bisulfit **II** kann ein weiteres Mol. Amin aufnehmen unter Bldg. des normalen Sulfits $(RNH_3)_2SO_3$, woraus durch die leicht erfolgende Anlagerung von freiem Schwefel Thiosulfat entsteht. Die Aminhydrosulfide scheiden sich als weiße Nadeln oder Blättchen ab, sie sind ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. Bzl. Die frischen wss. Lsgg. scheiden Cadmium- u. Bleisulfid aus deren Acetaten ab. Die wss. Lsgg. werden beim Stehen bald gelb, scheiden Schwefel ab u. bilden blutrote Polysulfide. — *Hydrosulfide*: des *Methylamins*, CH_7NS, Nadeln F. 40—44°, in geschlossenem Röhrchen 90—92°, des *Dimethylamins* C_2H_9NS, Nadeln u. Blättchen, F. 34—40°, nach 2-tägigem Stehen an der Luft war ein Rückstand von freiem Schwefel vorhanden, der 97,1% der Theorie betrug; des *Trimethylamins*, $C_3H_{11}NS$, Blättchen, F. 15—20°, in geschlossenem Röhrchen 28—30°, des *Äthylamins* C_2H_9NS, Nadeln, F. 50—55°, in geschlossenem Röhrchen 55—57°, des *Diäthylamins* $C_4H_{13}NS$, in geschlossenem Röhrchen F. 55—62°, des *Triäthylamins* $C_6H_{17}NS$, Nadeln, F. 25—27°, des *n-Propylamins*, $C_3H_{11}NS$, Nadeln, F. 38—42°, in geschlossenem Röhrchen 40—42°, des *Di-n-propylamins*, $C_6H_{17}NS$, Nadeln, F. 58—62°, in geschlossenem Röhrchen 76—78°, des *n-Butylamins*, $C_4H_{13}NS$, F. 18—20°, wird beim Stehen an der Luft zu *Di-n-butylammoniumthiosulfat* oxydiert, $C_8H_{24}O_3N_2S_2$, weiße Krystalle aus W. F. 180—193° unter Zers., sublimiert bei 175°; des *Di-n-butylamins*, $C_8H_{21}NS$, F. 25—30°, in geschlossenem Röhrchen 28—32°, des *Isoamylamins*, $C_5H_{15}NS$, F. 62—67°, an der Luft Oxydation zu *Diisoamylammoniumthiosulfat*, $C_{10}H_{28}O_3N_2S_2$, Krystalle aus W., F. 192—196° unter Zers., sublimiert bei 176°; des *Dibenzylamins*, $C_{14}H_{17}NS$, F. 32—34°. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2682—88. Juli 1931. Columbus, Ohio, Chem. Lab. of the Ohio State Univ.) STOLPP.

Stephen Arnold Bryant und **George Roger Clemo**, *Die Synthese von n-Propyl-n-amylketon durch Karrer und Mitarbeiter.* Über das genannte Keton existieren widersprechende Angaben. Nach BOUVEAULT u. LOCQUIN (Darst. aus Äthylcapronylessigester; Ia) liegt der Kp.$_{10}$ bei 75—76°, das Semicarbazon hat F. 73—74°. KARRER u. Mitarbeiter (C. **1929**. I. 538) (Abbauprod. von Lupinin; Darst. aus $n\text{-}C_5H_{11}\cdot COCl$ u. $n\text{-}C_3H_7\cdot ZnJ$; Ib) geben F. des Semicarbazons 60—61° an u. nehmen an, daß BOUVEAULT u. LOCQUIN in Wirklichkeit Isopropyl-n-amylketon gehabt haben. Allerdings betrugen die Ausbeuten bei der Synthese von Ib nur ca. 20%, u. es wurden stets 2% C zu wenig gefunden. Vff. haben nun beide Synthesen wiederholt u. gefunden, daß die Angaben von BOUVEAULT u. LOCQUIN richtig sind. Das KARRERsche Semicarbazon schm. nach mehrmaliger Krystallisation aus PAe. bei 72° u. gibt mit dem von Ia keine Depression, wohl aber mit Isopropyl-n-amylketonsemicarbazon. KARRER hat die niedrigen Analysenresultate auf W.-Geh. zurückgeführt; in Wirklichkeit enthält das Prod. *Äthylcapronat*; es liefert mit methylalkoh. KOH Kaliumcapronat (Capronamid,

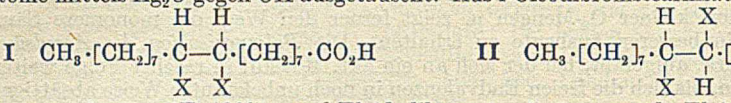
F. 101—102°), gibt nach dieser Behandlung richtige C-Werte u. liefert ein Semicarbazon vom F. 73°, das aber wieder aus unbekannten Gründen zu wenig C gibt. Das KARRERsche Semicarbazon (F. 61°, nach neueren Beobachtungen 64—65°) ist vielleicht eine stereoisomere Form; Vff. konnten es jedenfalls nicht erhalten. — Die *p-Nitrophenylhydrazone*, $C_{15}H_{23}O_2N_3$, von Ia u. Ib sind ident. u. geben richtige Analysen. Gelbe Tafeln aus Lg., F. 84—85°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2080—82. Aug. Newcastle-upon Tyne, Univ. of Durham.) OSTERTAG.

H. Staudinger und **H. W. Kohlschütter**, *Über hochpolymere Verbindungen.* 55. Mitt. *Über Polyacrylsäure.* (54. vgl. C. **1931**. II. 2142.) Aus Verss. über die Lichtpolymerisation der Acrylsäure bei Ggw. verschiedener Gase (N_2, CO_2, O_2) ergibt sich, daß O_2 analog wie bei der Lichtpolymerisation des Vinylacetates (vgl. STAUDINGER u. SCHWALBACH, C. **1931**. II. 1670) antikatalyt. wirkt. Dies erklärt die früher gemachte Beobachtung (vgl. STAUDINGER u. URECH, C. **1930**. I. 1141), daß bei der Dest. der aus β-Chlorpropionsäure dargestellten monomeren Acrylsäure manchmal faste keine, in anderen Fällen fast vollständige Polymerisation eintrat, je nach An- oder Abwesenheit kleiner O_2-Mengen u. zeigt ferner den Weg, die monomere Säure bei der Dest. in besserer Ausbeute zu erhalten. Die *Polymerisation der Acrylsäure* wird als Kettenrk. aufgefaßt, bei der sich an ein akt. Molekül in rascher Folge weitere solange anlagern, bis sich die freien Endvalenzen in noch unbekannter Weise absättigen. Ein langsames Molekülwachstum unter Wasserstoffwanderung ist darum auszuschließen, weil in einem Polyacrylsäure-Acrylsäuregemisch keine Zwischenstufen nachweisbar sind. In *wss. Lsg.* zeigt die Polyacrylsäure folgende Eigg. Die Säurestärke ist geringer als die der monomeren Säure. Durch Titration mit NaOH u. Phenolphthalein lassen sich ca. 96% der COOH-Gruppen erfassen. Die elektrometr. Titration ergibt das Bild einer schwachen Säure mit deutlich erkennbarem Potentialsprung am Äquivalenzpunkt. Die Leitfähigkeit der polymeren Säure u. ihrer Salze ist bis zu den geringsten Konzz. kleiner als die der monomeren Stoffe. Die *Viscosität der Polyacrylsäurelsgg.* ist stark vom p_H abhängig. Sie zeigt beim Neutralpunkt einen Maximalwert, der um viele 100% größer ist als der Wert für die Säure. Aus den extrem hohen Viscositäten der Lsgg. polyacrylsaurer Salze (heteropolares Molekülkolloid) kann nicht in einfacher Weise auf das Mol.-Gew. geschlossen werden wie bei den homöopolaren Molekülkolloiden, weil hier durch die starke Ionisierung Schwärme vorliegen. Die Analogie im Viscositätsverh. von Polyacrylsäure- u. Eiweißlsgg. macht es wahrscheinlich, daß auch bei diesen polymere Stoffe vorliegen. *Polymerhomologe Reihen* von Polyacrylsäuren u. polyacrylsauren Salzen können durch verschieden hohes Erhitzen von wss. Lsgg. hochmolekularer Acrylsäure bzw. ihrer Salze hergestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2091—98. 16/9. 1931. Freiburg i. Br., Univ.) SIGNER.

G. Rankoff, *Die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure.* Bei Nachprüfung der Methode von HOLDE u. ZADECK (C. **1923**. III. 1452) zur Umwandlung von Erucasäure in Brassidinsäure durch HNO_2 hat Vf. festgestellt, daß man nicht mehr als 2 g $NaNO_2$ auf 10 g Erucasäure anwenden darf. Methode: In 250 ccm 30%ig. HNO_3 von 56° werden 10 g Erucasäure („KAHLBAUM", F. 33,5°) geschmolzen, dann bei dieser Temp. körnchenweise (1,5 bis) 2 g $NaNO_2$ zugegeben. Die erstarrte M. ergibt, aus h. W. u. 96%ig. A. umkrystallisiert, eine Ausbeute von (75 bis) 91% der Theorie an *Brassidinsäure*, F. 61,5° (korr.), $n_D^{100} = 1,4347$. — Dibromid, F. 54°. — Bei Anwendung von mehr als 2 g $NaNO_2$ auf 10 g Erucasäure tritt neben geringer Elaidinierung Oxydation der Rk.-Prodd. ein. Es wurden isoliert: *Arachinsäure*, $C_{20}H_{40}O_2$, Krystalle aus A., F. 75°, *Brassylsäure*, $C_{13}H_{24}O_4$, F. 112,6°, *Pelargonsäure*, $C_9H_{18}O_2$, F. 12°, u. eine Substanz vom F. 90—91°, vermutlich Behenoxylsäure. (Journ. prakt. Chem. **131**. 293—300. Sept. 1931. Sofia, Univ.) PANGRITZ.

Yoshiyuki Inoue und **Bunsuke Suzuki**, *Ungesättigte Fettsäuren und ihre Derivate.* III. *Vier Stereoisomere von Dioxy- und Dibromstearinsäuren.* (II. vgl. C. **1931**. I. 2740.) Nach BERTRAM (C. **1927**. II. 1241) dargestellte Ölsäure (F. 15,5—16°) wurde wie üblich in Elaidinsäure (F. 45°) u. darauf jede Säure wie folgt in die zugehörige Dioxystearinsäure übergeführt: 5 g Säure mit 5 g KOH in 500 ccm W. gel., in 4 l W. + Eis gegossen, 400 ccm 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. auf einmal eingegossen (Temp. 1—3°, stark gerührt), MnO_2 durch SO_2-Gas gel. *d,l-Elaidodioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, aus Aceton, F. 100°. *d,l-Oleodioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, nach Auskochen mit PAe. aus Ä. (im Soxhletapp.), dann A., F. 130°. — Die opt. Spaltung der Säuren erfolgte mittels der Strychninsalze. *Strychnin-d,l-elaidodioxystearat*, $C_{18}H_{36}O_4$, $C_{21}H_{22}O_2N_2$. Darst. in Chlf. Aus Aceton, Zers. 84,5—85°, $[\alpha]_D = -44,30°$. Zerlegung durch häufige fraktionierte Krystalli-

sation aus Chlf.-Aceton, wobei sich das Salz der l-Säure als schwerer l. erwies. Die entgegengesetzten Endfraktionen zeigten $[\alpha]_D = -124{,}60^0$ u. $+2{,}00^0$. Daraus in Chlf. mit H_2SO_4 die *freien Säuren* mit $[\alpha]_D^{22} = -27{,}45^0$ u. $+27{,}60^0$ in CH_3OH. — *Strychnin-d,l-oleodioxystearat*, $C_{18}H_{36}O_4$, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, Zers. 118°, $[\alpha]_D = -30{,}20^0$. Zerlegung mit Chlf.; Salz der l-Säure wieder schwerer l. Endfraktionen: $[\alpha]_D = -132{,}23^0$ u. $+0{,}50^0$. *Freie Säuren*: $[\alpha]_D = -23{,}60^0$ u. $+23{,}20^0$ in CH_3OH. — Diese 4 akt. Säuren racemisieren sich sehr leicht, z. B. in sd. A. (30 Min.). Auch die wss. Lsg. der K-Salze ist inakt. — *d,l-Oleo-* u. *d,l-Elaidodibromstearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, erstere fl., letztere F. 27 bis 28°, wurden aus Öl- u. Elaidinsäure in PAe. mit Br bei tiefer Temp. dargestellt. Zerlegung wieder mittels der Strychninsalze. Nur die Salze der l-Säuren wurden krystallisiert erhalten, weil die an den Salzen der d-Säuren reichen Fraktionen sirupös waren. *Strychnin-l-elaidodibromstearat*, $[\alpha]_D = -128{,}00^0$; *freie Säure*, $[\alpha]_D = -27{,}75^0$. *Strychnin-l-oleodibromstearat*, $[\alpha]_D = -122{,}00^0$; *freie Säure*, $[\alpha]_D = -18{,}50^0$. Zur Ermittlung der konfigurativen Zusammengehörigkeit wurden in diesen Säuren die Br-Atome mittels Ag_2O gegen OH ausgetauscht. Aus l-Oleodibromstearinsäure wurde Oleo-



dioxystearinsäure (F. 130°), aus l-Elaidodibromstearinsäure wurde Elaidodioxystearinsäure (F. 100°) erhalten. Die resultierenden Säuren waren inakt. — Vff. nehmen an, daß die Derivv. der Ölsäure die Konfiguration **I**, die der Elaidinsäure die Konfiguration **II** besitzen (X = OH bzw. Br). (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **7**. 261—64. Juli 1931.) LB.

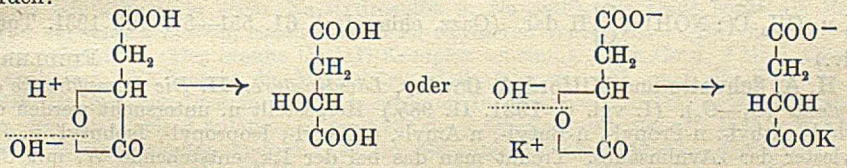
Tsutomu Maruyama und **Bunsuke Suzuki**, *Ungesättigte Fettsäuren und ihre Derivate.* IV. *Mechanismus der Bildung von Stearolsäure aus Dichlorstearinsäure.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bekanntlich bildet sich *Stearolsäure*, wenn Dibrom- oder Dichlorstearinsäure aus Ölsäure mit alkoh. KOH auf ca. 150° erhitzt wird. Nimmt man an, daß das Halogen mit dem konfigurativ auf derselben Seite stehenden benachbarten H austritt, so müßten die Oleodihalogenstearinsäuren die trans-Konfiguration (nebenst.) besitzen. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß eine Verb. vom Typus —CH : CH · CH : CH— bei hoher Temp. in eine solche vom Typus $—CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2—$ übergeht. Vff. haben 10 g Oleodichlorstearinsäure mit 10 g KOH in 50 ccm A. 12 Stdn. auf 100° erhitzt u. die Methylester der resultierenden Säuren nach ARMSTRONG u. HILDITCH (C. **1925**. II. 575) oxydiert. Es wurden Oxal-, Kork-, Azelain-, Capryl- u. Pelargonsäure erhalten, woraus sich die Anwesenheit der Säure $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ (**I**) ergibt. In einem anderen Vers. wurden die Methylester dest., wobei ein großer Teil scharf bei 192—193° (4 mm) überging. Dieser wurde verseift u. in das *Zn-Salz*, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Zn$, aus CH_3OH, F. 85°, übergeführt. Die aus demselben hergestellte freie Säure, $C_{18}H_{32}O_2$, zeigte keine definierte JZ., aber H-Zahl 155,9 (ber. 157,6 für **I**). Der Methylester lieferte, wie oben oxydiert, Kork-, Capryl- u. Oxalsäure. Die neue Säure ist folglich *Octadekadien-(8,10)-säure-(1)* (**I**). Stearolsäuremethylester lieferte, ebenso oxydiert, Azelain- u. Pelargonsäure. Durch Erhitzen von **I** mit 20%ig. alkoh. KOH auf 150° entstand fast quantitativ Stearolsäure, womit die wie oben vermutete Umlagerung bewiesen ist. — Letztere konnte auch in einem einfacheren Beispiel verwirklicht werden. *Sorbinsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, lieferte, mit alkoh. KOH auf 170° erhitzt, eine neue isomere Säure von F. 128°, H-Zahl 408,2, u. deren Methylester, wie oben oxydiert, Malon-, Propion- u. Oxalsäure, letztere wohl infolge Oxydation der Malonsäure. Aus der Sorbinsäure wurden in gleicher Weise Oxal- u. Essigsäure erhalten. Die neue Säure ist folglich *Hexin-(3)-säure-(1)*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **7**. 265—68. Juli 1931. Kyoto, Univ.) LINDENBAUM.

K. G. Naik und **N. T. Talati**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Substanzen mit reaktionsfähiger Methylengruppe.* II. (I. vgl. C. **1927**. II. 409.) Die früheren Unterss. wurden mit weiteren *substituierten Malon-* u. *Methylmalonamiden* fortgesetzt. Folgende Fälle sind zu unterscheiden: 1. Umwandlung von CH_2 in CCl_2 bzw. $CH_3 \cdot CH$ in $CH_3 \cdot CCl$. Beispiele: $CH_2(CO \cdot NHR)_2$ mit R = o-, m- u. p-Nitrophenyl, C_2H_5, i-C_4H_9, C_7H_{15}, p-Xylyl u. H; $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NHR)_2$ mit R = C_2H_5, i-C_4H_9 u. $C_6H_5 \cdot CH_2$. — 2. Umwandlung von CH_2 in CHCl. Beispiel: $CH_2[CO \cdot N(C_6H_5)_2]_2$. — Aus den Verss. folgt wieder, daß die Rk.-Fähigkeit derartiger Methylenverbb. gegen SO_2Cl_2 vom elektronegativen Charakter der anhängenden Gruppen bestimmt wird. Z. B. nimmt die Heftigkeit der

Einw. in der Reihenfolge $CH_2(CO \cdot NH_2)_2 \longrightarrow CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \longrightarrow CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ zu.

Versuche. *Malonbis-m- u. -p-nitroanilid*, $C_{15}H_{12}O_6N_4$. Aus Malonester u. den Nitroanilinen; Prod. mit A. extrahiert. Körnig, FF. 196 u. 243°. — *Malonbis-o-nitroanilid*, $C_{15}H_{12}O_6N_4$. Aus Malonsäure, o-Nitroanilin u. $POCl_3$; mit Bzl. extrahiert. Aus A. gelbliche, federige Nadeln, F. 182°. — Umsetzung mit SO_2Cl_2 in Bzl. wie früher. — *Dichlormalonbis-m-nitroanilid*, $C_{15}H_{10}O_6N_4Cl_2$, aus A. graue Blättchen, F. 166°. — *p-Nitroanilid*, $C_{15}H_{10}O_6N_4Cl_2$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 178°. — *o-Nitroanilid*, $C_{15}H_{10}O_6N_4Cl_2$, aus A. gelbliche Prismen, F. 152°. — *Äthylamid*, $C_7H_{12}O_2N_2Cl_2$, aus A. Nadeln, F. 131°. — *Isobutylamid*, $C_{11}H_{20}O_2N_2Cl_2$, aus W. Nadeln, F. 84°. — *Heptylamid*, aus Bzl. Nadeln, F. 90° (vgl. C. **1930**. II. 1212). — *p-Xylidid*, aus A. Nadeln, F. 170° (vgl. l. c.). — *Dichlormalonamid*. Mit SO_2Cl_2 ohne Lösungsm. bis zur beendeten Gasentw. erhitzt, mit Eg. verd., h. filtriert, Nadeln mit PAe. gewaschen. Aus Eg., F. 203°. — *Chlormalonbis-[diphenylamid]*, aus Bzl. Krystalle, F. 204° (vgl. WEST, C. **1923**. III. 1000). — *Methylmalonbisäthylamid*, $C_8H_{16}O_2N_2$. Aus dem Ester u. 33%ig. $C_2H_5 \cdot NH_2$ bei Raumtemp. Aus Bzl. Nadeln, F. 151°. — *Chlorderiv.*, $C_8H_{15}O_2N_2Cl$, aus A. Nadeln, F. 108°. — *Methylmalonbisisobutylamid*, $C_{12}H_{24}O_2N_2$. Aus dem Ester u. $i\text{-}C_4H_9 \cdot NH_2$. Aus Bzl., dann A. Nadeln, F. 133°. — *Chlorderiv.*, $C_{12}H_{23}O_2N_2Cl$, aus A. Nadeln, F. 102°. — *Chlormethylmalonbisbenzylamid*, $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl$, aus Bzl. perlige Platten, F. 159°. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 203—07. April/Mai 1931. Baroda, Coll.) LINDENBAUM.

Wilder D. Bancroft und **Herbert L. Davis**, *Reagentienkonzentration der Waldenschen Umkehrung*. Nach Diskussion der Ergebnisse der Unterss. von WALDEN u. von HOLMBERG (C. **1929**. I. 2867) wiederholen Vff. die Verss. HOLMBERGs über die Hydrolyse von Chlorbernsteinsäure in Abhängigkeit vom p_H. In Glykokoll-NaOH-Pufferlsgg. von p_H 9,10 ,12 u. 13 wird die Hydrolysengeschwindigkeit polarimetr. bestimmt. In allen diesen Lsgg. wandelt sich die l-Chlorbernsteinsäure in d-Äpfelsäure um; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist proportional der $[OH^-]$, ebenso die Ausbeute an d-Äpfelsäure. Auf Grund dieser Erfahrungen wird folgende Darst.-Methode für d-Äpfelsäure angegeben: Die Lsg. von l-Chlorbernsteinsäure wird mit NaOH neutralisiert u. nach Erhitzen auf dem W.-Bad durch weitere Zugabe von NaOH alkal. gegen Phenolphthalein gehalten. Nach 1,5 Stdn. ist die Rk. beendet. — Bei der Hydrolyse von l-Brombernsteinsäure mit Ag_2O geben Ag_2O-Mengen von weniger als 2,7 Äquivalenten/Mol Säure mehr als 50% l-Äpfelsäure, während größere Ag_2O-Mengen mehr als 50% d-Säure geben. — Folgender Mechanismus zur Erklärung der verschiedenen Wrkg. von verschiedenem p_H wird vorgeschlagen: Nach den früheren Feststellungen (C. **1930**. II. 716. 3260) bildet sich ein α-Lacton u. dies kann nun in folgender Weise umgesetzt werden:



(Journ. physical Chem. **35**. 1253—69. Mai 1931. Cornell Univ.) LORENZ.

Wilder D. Bancroft und **Herbert L. Davis**, *Rotation und Konfiguration bei der Waldenschen Umkehrung*. Vff. suchen an Hand der VAN'T HOFFschen Kriterien opt. Drehung u. Struktur organ. Verbb. in Beziehung zu setzen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Feststellung, ob die freie Säure den gleichen Drehungssinn wie ihre Salze u. Ester aufweist, u. um die Berücksichtigung des Einflusses der Massen der Substituenten. Die Diskussion des bekannten Tatsachenmaterials, die in Einzelheiten wegen des ungenügend bekannten Einflusses der Konzz. (vgl. vorst. Ref.) noch Unsicherheiten birgt, führt zu folgenden Ergebnissen: In der Äpfelsäure- u. Milchsäurereihe haben die Verbb. l(—)-Äpfelsäure, l(—)-Chlorbernsteinsäure, l(+)-Asparaginsäure, l(+)-Milchsäure, l(+)Alanin u. l(—)-Chlorpropionsäure die gleiche Konfiguration (vgl. FFREUDENBERG u. LUX, C. **1928**. II. 437) (das Zeichen l zeigt für jede Säure an, daß sie linksdrehende Salze u. Ester gibt, während [+] oder [—] den wirklich in wss. Lsg. beobachteten Drehungssinn bedeuten). In diesen beiden Reihen bewirken HNO_2, Ag_2O (Unterschuß) u. NOCl direkten Eintritt des Substituenten, während PCl_5, $SOCl_2$, KOH u. NH_3 WALDENsche Umkehrung bewirken. Bei andern Oxysäuren

ist das Verh. der genannten Reagentien anders wie in der Milch- u. Äpfelsäurereihe. In nachstehender Zusammenstellung bedeutet *n*, daß direkte Substitution, u. *u*, daß WALDENsche Umkehrung bei der Einw. der Reagentien erfolgt:

	HNO_2	Ag_2O	NOCl	PCl_5	$SOCl_2$	KOH	NH_3
Äpfelsäure	*n*	*n*	*n*	*u*	*u*	*u*	*u*
Milchsäure	*n*	*n*	*n*	*u*	*u*	*u*	*u*
3-Oxybuttersäure	*u*	*u*	*u*	*u*			
Mandelsäure	*u*	*u*	*u*	*u*	*n*	*n*	*u*
2-Oxy-2-phenylpropionsäure	*u*	*u*		*u*	*n*		
3-Oxy-3-phenylpropionsäure	*u*	*u*	*u*	*u*	*n*		
Phenylmethylcarbinol	*u*	*u*	*n*	*u*	*n*	*u*	

Weiter wird gezeigt, daß l(+)-Milchsäure, l(—)-Mandelsäure, l(—)-Äpfelsäure u. l(—)-Weinsäure gleiche Konfiguration haben. (Journ. physical Chem. **35**. 1624—47. Juni 1931. Cornell Univ.) LORENZ.

I. de Paolini, *Über die Bildung von Bromnitrosoderivaten aus Oximinoverbindungen.* (Vgl. C. **1931**. I. 442.) Vf. stellt Verss. an, um das Anwendungsgebiet der PILOTYschen Rk., nach der Oxime durch Einw. von Brom in Bromnitroso-KW-stoffe überführt werden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 3093), zu begrenzen. Es werden ca. 40 Oxime mit verschiedenen Radikalen geprüft u. letztere nach der Möglichkeit, Bromnitrosoverbb. zu liefern, in 3 Klassen eingeteilt: I: C_nH_{2n+1}, RC_nH_{2n}, $COOC_2H_5$; II: COC_nH_{2n+1}, COC_6H_5; III: C_6H_4R, COOH, CN. Aus den Verss. geht hervor, daß für die Oxime $\frac{A}{B}>C:NOH$ die Rk. positiv ist, wenn beide, A u. B, der Klasse I angehören, oder eins von ihnen der Klasse I, das andere der Klasse II. Negativ ist die Rk. in allen Fällen, bei denen eins der Radikale der Klasse III, oder beide der Klasse II zugehören. Der Mechanismus der Überführung der Oxime in Bromnitrosoverbb. wurde vom Vf. schon früher erklärt (vgl. C. **1930**. I. 1284). Eine Sonderstellung nimmt die *Oximinopropionsäure* ein. Wie Vf. bereits früher zeigte (vgl. C. **1928**. I. 492) entsteht eine besondere Form dieser Säure bei der Einw. von Brom auf eine wss. Lsg. von *Methyloxyglyoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$, wobei sich eine *molekulare Additionsverb.* dieser Form mit *Oximinopropionsäureoxyamid* bildet. Diese besondere Form der Oximinopropionsäure reagiert anders mit Brom als die gewöhnliche Oximinopropionsäure, indem sie eine Bromnitrosoverb. liefert: $CH_3 \cdot C(NO)(Br) \cdot COOH$, während die gewöhnliche Oximinopropionsäure gegen Brom negativ reagiert. Die beiden Formen der Oximinopropionsäure stellt Vf. durch die beiden Formeln: $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:O) \cdot OH$ u. $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}H$ dar. (Gazz. chim. Ital. **61**. 551—57. Juli 1931. Turin, Univ.) FIEDLER.

H. A. Schuette und **Milford A. Cowley**, *Lävulinsäure.* II. *Die Dampfdrucke der Alkylester* (C_1—C_6). (I. vgl. C. **1931**. II. 985.) Hergestellt u. untersucht werden der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, Isopropyl-, Isobutyl- u. Isoamylester der Lävulinsäure. Trennt man das bei der Rk. entstehende W. mit CCl_4 ab, so steigt die Ausbeute an Ester von 74 auf 85%. — n_D^{20} u. $D.^{20}_4$ werden bestimmt. Ist *c* die Anzahl der C-Atome in der Alkylgruppe, *d* die D., so gilt die Formel $c = 488{,}12\,d^2 - 1029{,}1 \cdot d + 543{,}34$ recht genau. Die Dampfdrucke zwischen 3 u. 740 mm gehorchen genügend genau der Formel $\log p = A + B \cdot \log T + C/T$. Die $Kpp._{760}$ u. die Verdampfungswärmen für eine Dampfkonz. von 0,00507 Molen/Liter (HILDEBRAND) werden berechnet, ferner L/T, was für n. Fll. 27,3 sein soll, für die hier untersuchten Ester aber zwischen 29,2 u. 29,9 liegt: Die Ester sind also etwas assoziiert. n_D^{20} zeigt für den Äthylester ein flaches Minimum. Die Ester mit verzweigter Kette haben einen kleineren Brechungsindex u. kleinere D., als die mit gerader Kette. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3485—89. Sept. 1931. Madison, Wisconsin, Lab. of Foods a. Sanitation.) W. A. ROTH.

Hugo Krause, *Über die Herstellung von Glykokoll.* Eine gegenüber älteren Verff. rationellere Darst.-Methode für *Glykokoll* besteht in der Einw. von 9%ig. NH_3 in $^1/_3$ Überschuß auf eine wss. Lsg. von monochloressigsaurem Cu. Die Rk. erfolgt erst bei gewöhnlicher, dann bei Siedetemp. Nach Eindampfen der Lsg. scheidet sich reines Glykokollkupfer in einer Ausbeute von 70%, bei A.-Zugabe 75—78% der Theorie aus.

Das Cu-Salz wird wie üblich zerlegt. (Chem.-Ztg. **55**. 666. 29/8. 1931. Aschaffenburg.) HELLRIEGEL.

B. Sjollema, *Über Nitratbildung aus Aminosäuren.* Löst man aliphat. Aminosäuren in W. u. setzt bei Zimmertemp. $KMnO_4$-Lsg. zu, so entsteht unter Temp.-Steigerung ein brauner Nd. Entfernt man nach einigen Stdn. den $KMnO_4$-Überschuß mit H_2O_2, so läßt sich in der Fl. *Nitrat* nachweisen (mit Nitron oder mit Phenoldisulfonsäure). Bei *Glykokoll* u. *Alanin* wird etwa die Hälfte des NH_2-Stickstoffs zu NO_3' umgesetzt, bei *Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin, Isoleucin* u. *Valin* ca. 20 bis 30%, bei *Cystin* u. *Cystein* 10—20%, bei *Tyrosin* (bei 70—80°) 10%; aus Glycylglycin erhält man 20%, aus Benzoylalanin 3% des N an NO_3'; Benzoylglykokoll liefert Spuren. Die leichte Oxydierbarkeit der Aminosäuren scheint auch physiol. wichtig zu sein, da höhere Pflanzen oft Nitrate enthalten. Von Bedeutung ist auch, daß Amide (Acetamid, Lactamid, Oxamid, Harnstoff, Cyanamid) u. Amine (Äthylamin, Di- u. Trimethylamin), sowie Kreatin, Alloxan, Allantoin u. Betain nur wenig NO_3' liefern. Nur das *Sarkosin* verhält sich wie die Aminosäuren u. liefert ca. 30% NO_3'; β-Aminopropionsäure gibt 1—2%, Kreatinin ca. 11%. — Bei höheren Tempp. bildet Glykokoll mehr Nitrat, u. zwar bei 38° 45%, bei 120° 60%. — Bei allen Rkk. wurde festgestellt, daß nebenher etwas Nitrit entsteht. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **34**. 468—70. 1931. Utrecht, Reichsuniv.) OSTERTAG.

Edward C. Kendall und **James E. Holst**, *Die Oxydation von Kobaltocystein.* Vff. schließen an Verss. von MICHAELIS u. BARRON (C. **1930**. I. 2902; vgl. MICHAELIS u. YAMAGUCHI, C. **1930**. I. 3217) an, die zeigten, daß *Co(II)-Cystein* (I) mit Luft-O_2, K-Ferricyanid oder Phenolindophenol zu einem braunen *Co(III)-Cysteinkomplex* (II) oxydiert werden kann, wobei sie vor allem die quantitative Seite der Oxydation untersuchten. Zur Überführung von I in II ist gerade ein Äquivalent eines Oxydationsmittels erforderlich. Der Verbrauch an Oxydationsmittel wurde durch potentiometr.Titration festgestellt (vgl. KENDALL, Proc. Staff Meetings of the Mayo Clinic **5** [1930]. 199; KENDALL u. NORD, C. **1926**. II. 2413). — *Indigodisulfonat* ist das einzige Oxydationsmittel, welches eine quantitative Oxydation von I zu II bewirken kann. — H_2O_2 u. O_2 sind dazu nicht imstande. In letzteren beiden Fällen wird die quantitative Umsetzung durch eine Nebenrk. verhindert, die zur Bldg. von Cystin aus I führt. H_2O_2 u. O_2 setzen nur 77% von I in II u. 23% in Cystin um. — Die Oxydation von I mit *K-Ferricyanid* bewirkt deshalb keinen vollständigen Umsatz zu II, weil das bei der Rk. entstehende K-Ferrocyanid Co(II)-Cystein unter Bldg. von Co-Ferrocyanid u. Cystein ausschaltet. Cystein kann dann seinerseits, wenn kein I mehr vorhanden ist, weiter zu Cystin oxydiert werden. — Auch Formaldehyd, Acetaldehyd u. NaCN vermögen I zu zers. u. seine Oxydation zu II verhindern. — Bei der Oxydation mit *Dibromphenolindophenol* besteht die Nebenrk. in der Anlagerung von Cystein an den Farbstoff. — Selbst Cystin u. oxydiertes Glutathion, ja sogar Na-Hydrosulfit u. Na-Sulfit, die beide sonst als Red.-Mittel verwendet werden, sollen I zu II zu oxydieren vermögen. — Die Struktur von II ist unbekannt. Der braune Co(III)-Komplex scheint 1 Atom Co u. 2 Moll. Cystein zu enthalten. Es besteht die Möglichkeit, daß außer der SH- auch die NH_2- u. die COOH-Gruppe von Cystein an der komplexen Bindung von Co(III) beteiligt sind. — Was den Rk.-Verlauf anlangt, so wird für die 4 Oxydationsmittel O_2, H_2O_2, K-Ferricyanid u. Dibromphenolindophenol, ein gemeinsamer Mechanismus diskutiert. Die Oxydation soll hier über Co(III)-Tricystein verlaufen, welches sich unter Abspaltung eines negativ geladenen Cysteinrestes [$—S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$] in den stabileren Co(III)-Dicysteinkomplex umwandelt. Die quantitativen Beziehungen zwischen I u. den verschiedenen Oxydationsmitteln können Vff. durch Unterschiede in den Geschwindigkeiten von 4 Teilrkk., in welche sie den Gesamtvorgang zerlegen, erklären. (Journ. biol. Chemistry **91**. 435—74. 1931. Rochester, Minnesota, Division of Chemistry, The Mayo Foundation.) SCHÖBERL.

P. A. Levene und **R. Stuart Tipson**, *Acetylmonosen.* VII. *Die isomeren Triacetylmethyl-d-riboside.* (VI. vgl. C. **1931**. II. 39.) Ebenso wie Rhamnose, Mannose u. Lyxose gibt auch die Ribose bei der Umsetzung von Acetobromribose mit CH_3OH ein γ-Triacetylmethyl-d-ribosid, in welchem eine Acetylgruppe gegen verd. Alkalien stabil ist u. das offenbar nach der Auffassung von FREUDENBERG u. BRAUN die in Stellung 2 befindliche Acetylgruppe in Form eines Orthocarbonsäureesters gebunden enthält. — *Tetracetylribose*, $C_{13}H_{18}O_9$, aus krystallisierter Ribose mit Acetanhydrid in Pyridin bei 0°, aus gewöhnlichem A. Krystalle vom F. 110°, $[\alpha]_D^{24} = —52,0°$ (Chlf.; c = 2,960). — *Acetobromribose*, $C_{11}H_{15}O_7Br$, aus vorst. Verb. mit HBr-Eg. 1 Stde. bei Zimmer-

temp. aus Ä. mit PAe. Krystalle vom F. 96°, $[\alpha]_D^{25}$ = —209,3° (Chlf.; c = 1,804). Gibt mit Ag-Acetat in Toluol die Tetracetylribose vom F. 110° zurück. *γ-Triacetylmethyl-d-ribosid*, $C_{12}H_{18}O_8$, aus Acetobromribose, CH_3OH u. Ag_2CO_3 30 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt. Aus Ä. mit PAe., lange rechteckige Platten vom F. 77—78°, $[\alpha]_D^{26}$ = +2,4° (Chlf.; c = 1,025). Die Hydrolysengeschwindigkeit in saurer Lsg. entspricht derjenigen der übrigen γ-Acetylmethylglykoside. — Zum Vergleich versuchen Vff. die Darst. der n. Triacetylmethylriboside durch Umsetzung von d-Ribose mit methylalkoh. 1%ig. HCl. Nach 56 Stdn. bei 27° erreicht die Drehung einen anscheinend konstanten Wert mit $[\alpha]_D^{27}$ = —41,5°, mit 1,5%ig. HCl bei Siedetemp. in 105 Min. $[\alpha]_D^{23}$ = —39,5°. Das nach dem letzten Verf. gewonnene Gemisch der Methylriboside (hauptsächlich α- u. β-Methylribopyranoside) blieb sirupös u. lieferte auch bei Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin ein Gemisch der sirupösen *Triacetylmethylriboside* vom $Kp._{0,05}$ 120°, n_D^{24} = 1,4523, $[\alpha]_D^{26}$ = —17,4° (Chlf.; c = 2,879). (Journ. biol. Chemistry **92**. 109—15. Juni 1931. New York, Rockefeller-Inst. for Medical Research.) OHLE.

Edmund Langley Hirst und **Clarence Sydney Woolvin**, *Die Struktur des Glucals.* Vff. bestätigen die pyroide Struktur des Glucals durch Umwandlung von Triacetylglucal in *Glucaltrimethyläther* u. weiterhin in *2-Desoxyglucosetrimethyläther*, sowie durch Oxydation zum *3,4,6-Trimethyläther der Glucose* u. dessen Methylierung zur 2,3,4,6-Tetramethylglucopyranose. Der entsprechende Mannoseäther wird bei der Einw. von Benzopersäure auf Glucaltrimethyläther nicht erhalten. Die *3,4,6-Trimethyläther-2-desoxyglucose* u. die daraus gewonnene *3,4,6-Trimethyläther-2-desoxygluconsäure* war ident. mit den auf anderem Wege erhaltenen Präparaten von LEVENE u. MIKESKA (C. **1931**. I. 1596). Die Hydrolysengeschwindigkeit des *3,4,6-Trimethyläther-2-desoxygluconsäurelactons* ist geringer als die des *2,3,4,6-Tetramethyläthergluconsäurelactons.* Der Ersatz der Methylgruppe 2 durch H bewirkt also hier eine Stabilisierung des Lactonringes im Gegensatz zu den entsprechenden Methylglykosiden. Die Befunde von LEVENE u. RAIMOND sowie von TANAKA bzgl. der Einw. von Benzopersäure auf *Triacetylglucal* werden dahin ergänzt, daß in Ggw. von W. auch *Triacetylmannose* neben *Triacetylglucose* gebildet wird. Ihr Nachweis erfolgte nach Verseifung der Acetylgruppen als Phenylhydrazon, Ausbeute 20% d. Th.

Versuche. *Glucaltrimethyläther*, $C_9H_{16}O_4$, aus Triacetylglucal in Aceton durch gleichzeitige Desacetylierung u. Methylierung mit Dimethylsulfat u. 30%ig. NaOH bei 47°, u. Nachmethylierung mit CH_3J u. Ag_2O. Öl vom $Kp._{0,03}$ 45°, n_D^{20} = 1,4558, $[\alpha]_D^{18}$ = +19,6° (W.; c = 1,1). *Glucose-3,4,6-trimethyläther*, aus vorst. Verb. mit Benzopersäure in W. bei 18°, Sirup, $[\alpha]_D^{19}$ = +64° ⟶ 58° (W.; c = 0,9), in einem andern Falle $[\alpha]_D^{18}$ = +75° ⟶ +70° (W.; c = 1,9). Enthält noch geringe Mengen von Umwandlungsprodd. des ψ-Glucals. — *2-Desoxyglucose-3,4,6-trimethyläther*, $C_9H_{18}O_5$, $Kp._{0,01}$ 102—105°, n_D^{18} = 1,4622, aus Ä. + PAe. Nadeln vom F. 59—60°, $[\alpha]_D^{18}$ = +61° ⟶ +35° (W.; c = 1,1; Gleichgewicht in 3 Stdn.). — *2-Desoxygluconsäurelacton-3,4,6-trimethyläther*, Sirup vom $Kp._{0,04}$ 120°, n_D^{17} = 1,4606. $[\alpha]_D^{20}$ = +87° (Chlf.; c = 0,7), $[\alpha]_D^{19}$ = +106° ⟶ +49° (W.; c = 1,2; Gleichgewichtswert nach 180 Stdn.). Die aus dem Na-Salz bereitete freie Säure zeigt $[\alpha]_D^{19}$ = +24° ⟶ +49° (W.; c = 0,8; Gleichgewicht nach 240 Stdn.). Gleichgewichtskonz. des Lactons 30%. — *Phenylhydrazid der 3,4,6-Trimethyläther-2-desoxygluconsäure*, $C_{15}H_{24}O_5N_2$, aus Essigester seidige Nadeln vom F. 125°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1131—37. Mai. Edgebaston, Univ.) OHLE.

H. Colin und **A. Chaudun**, *Die Hydrolyse von Rohrzucker durch starke Säuren in Gegenwart ihrer Salze.* Bekanntlich wird die Hydrolysengeschwindigkeit von Rohrzucker in Lsgg. verd. Mineralsäuren durch Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt. Vff. zeigen nunmehr, daß bei geeigneter Rohrzuckerkonz. (5%) u. Säurekonz. (1/10-n. HCl) durch Zusatz kleiner Mengen von Salzen mit gleichem Anion die Hydrolysengeschwindigkeit zunächst herabgedrückt wird. Alkalisalze mit anderem Anion, z. B. KBr, haben diesen Effekt nicht. Er ist nicht nur abhängig von der Konz. des Neutralsalzes, sondern auch von der Konz. des Rohrzuckers u. nimmt mit steigender Konz. des Zuckers ab. Dieselben Beobachtungen macht man bei Anwendung von HNO_3 u. Nitraten. Diese Herabdrückung der Hydrolysengeschwindigkeit beweist die Zurückdrängung der elektrolyt. Dissoziation einer starken Säure durch ihre Salze. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1229—31. 18/5. 1931.) OHLE.

Kosaku Masaki, *Die Löslichkeiten der Metallrhodanide.* (Vgl. C. **1931**. II. 2145.) Die Löslichkeiten von $Pb(SCN)_2$ u. $Cd(SCN)_2$ wurden potentiometr. zu $1,57 \cdot 10^{-2}$ bzw.

$2,51 \cdot 10^{-5}$ Mol/l bestimmt. Die Löslichkeiten von $Ni(SCN)_2$ u. $Co(SCN)_2$ wurden konduktometr. zu $1,44 \cdot 10^{-1}$ bzw. $3,41 \cdot 10^{-1}$ Mol/l bestimmt. (Bull. chem. Soc. Japan **6**. 163—65. Juli 1931. Yokohama, Techn. Hochsch.) LORENZ.

C. Paal und **Christian Müller-Lobeck**, *Über das verschiedene Verhalten der α- und β-Chlorpropionsäure und des α- und β-Chloräthylbenzols bei der katalytischen Hydrierung.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1929**. II. 2433.) Die freien α- u. β-Chlorpropionsäuren werden wie die entsprechenden Chlorbuttersäuren durch akt. H nur wenig angegriffen. Während das Ca-Salz der α-Säure, besonders in Ggw. von MgO (zur Bindung der freiwerdenden Säure), quantitativ zu $CaCl_2$ u. Propionsäure reduziert wird, reagiert die β-Säure nur sehr schwach. Ebenso blieb der Ester der β-Säure fast unverändert, während der der α-Säure quantitativ in Äthylpropionat überging. Im Gegensatz zu den gesätt. Säuren konnten die cis- u. trans-β-Chlorcrotonsäuren sogar ohne die Ggw. von MgO mittels Palladium als Katalysator leicht zu Buttersäure reduziert werden (PAAL, SCHIEDEWITZ u. RAUSCHER, C. **1931**. II. 411). Vff. führen das unterschiedliche Verh. der gesätt. u. ungesätt. Säuren auf die auflockernde Wrkg. zurück, die die in den β-Chlorcrotonsäuren vorhandene Äthylenbindung auf das am β-C-Atom haftende Cl auswirkt. α- u. β-Chloräthylbenzol verhalten sich wie die gesätt. Fettsäuren; dabei wird das α-Deriv. schneller als das Ca-Salz der α-Chlorpropionsäure reduziert. Das β-Deriv. wird nur bei stärkster Hydrierung in Äthylbenzol übergeführt. Hier wird der auflockernde Einfluß von der Phenylgruppe ausgeübt (vgl. hierzu KELBER, C. **1921**. III. 1403).

Versuche. *α-Chlorpropionsaures Ca*, $C_6H_8O_4Cl_2Ca \cdot {}^1/_2H_2O$, aus der in A. gel. Säure u. $CaCO_3$ beim Eindunsten im Vakuum. Krystallin. Krusten. — *β-Chlorpropionsaures Ca*, $C_6H_8O_4Cl_2Ca \cdot {}^1/_2H_2O$, analog vorst. Verb. — *β-Chlorpropionsaures Ag*, $C_3H_4 \cdot O_2ClAg$, aus vorst. Verb. u. $AgNO_3$; unbeständiger krystallin. Nd. — *α-Chlorpropionsäureäthylester*, $C_5H_9O_2Cl$, aus der in A. gel. Säure u. gasförmiger HCl. Kp.$_{13}$ 42,5 bis 43,5°. — *β-Chlorpropionsäureäthylester*, $C_5H_9O_2Cl$, durch Umsetzung des Säurechlorids mit absol. A. Kp.$_{15}$ 61,5°. — *Hydrierung des α-chlorpropionsauren Ca.* 1. Bei Zimmertemp. wurden ohne MgO-Zusatz mit $BaSO_4$—Pd-Katalysator 93,12% u. 98,2% reduziert, wie die Best. des gebildeten $CaCl_2$ mittels $AgNO_3$ ergab. Zeit: 8 Stdn. 2. Mit Zusatz des Doppelten der berechneten Menge MgO erfolgte quantitative Red. innerhalb 6 Stdn. — *Hydrierung des β-chlorpropionsauren Ca.* 1. Ohne MgO-Zusatz: es wurden nur 14,5 bzw. 9,6% der berechneten Menge H aufgenommen. 2. Mit MgO-Zusatz: es wurden 19,5 bzw. 17,2 bzw. bei Verwendung nicht dest. käuflicher Säure 14,9% der berechneten Menge H aufgenommen. — *Hydrierung des α-Chlorpropionsäureäthylesters.* In Ggw. von $BaSO_4$—Pd-Katalysator u. von MgO zur Bindung der freiwerdenden Säure quantitative Red. innerhalb $8^1/_2$ Stdn. — *Hydrierung des β-Chlorpropionsäureäthylesters.* Aufnahme von nur 3,2 bzw. 5,2% der berechneten Menge H. — *α-Chloräthylbenzol*, C_8H_9Cl, aus Phenylmethylcarbinol u. HCl (ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7** [1874]. 1227), Kp.$_{12}$ 67,5°. — *β-Chloräthylbenzol*, C_8H_9Cl, aus β-Phenyläthylalkohol u. PCl_5 (nach BARGER, C. **1910**. I. 660) oder Thionylchlorid, Kp.$_{12}$ 79°. — *Hydrierung von α-Chloräthylbenzol.* In Ggw. von MgO u. ${}^1/_3$% Pd erfolgt innerhalb einer Stde. quantitative Red., bei steigender Katalysatorenmenge mit steigender Geschwindigkeit. — *Hydrierung von β-Chloräthylbenzol.* In Ggw. von MgO u. ${}^1/_3$% Pd innerhalb von mehreren Stdn. wurden 4,3 bzw. 4,8% der berechneten Menge H aufgenommen, mit 1% Katalysator 54,8%, in Ggw. von ${}^5/_3$% Katalysator erfolgt innerhalb 3 Tagen quantitative Hydrierung, die mit $3^1/_3$% schon innerhalb $1^1/_2$ Tagen stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2142—50. 16/9. 1931. Leipzig, Univ.) A. HOFF.

G. Semerano, *Stereokinetische Untersuchungen.* I. *Die Verseifung der Chloracetanilide.* Vf. untersucht vom kinet. Gesichtspunkt aus die Verseifung von *Acetanilid, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2,4-Dichlor-, 2,5-Dichlor-, 3,5-Dichlor-, 2,4,5-Trichlor-* u. *2,4,6-Trichloracetanilid* in wss.-alkoh. NaOH-Lsg. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Verseifungskonstanten werden benutzt, um den Einfluß von Stellung u. Zahl der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Acetanilids zu bestimmen. Verschiedene Theorien zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit aromat. Derivv. werden diskutiert; es wird festgestellt, daß die bei den Verss. gemachten Beobachtungen mit den Ergebnissen von LAPWORTH, ROBINSON übereinstimmen. (Gazz. chim. Ital. **61**. 501—19. Juli 1931. Padova, Univ.) FIEDLER.

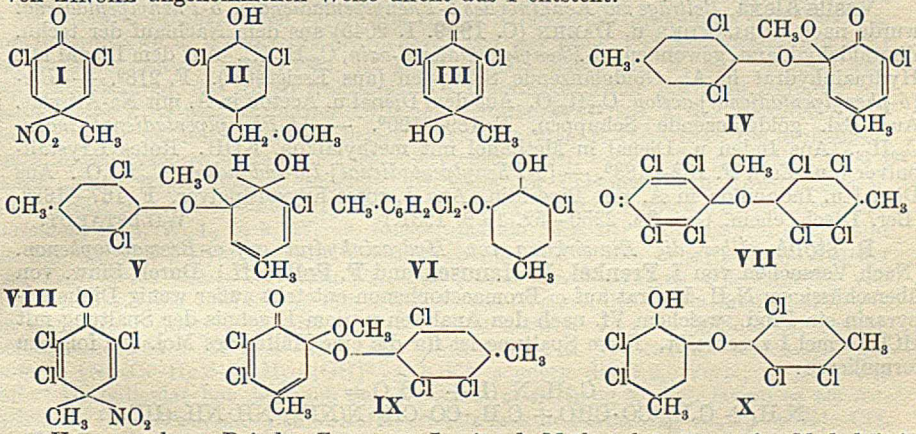
Zvi Jolles, *Über die Konstitution einiger neuer Bisazoxyphenole.* (Vgl. C. **1930**. II. 43.) Vf. unterwirft α- u. β-3-Benzolazo-4-oxyazoxybenzol der Oxydation mit Peressigsäure u. erhält die 4 theoret. vorauszusehenden Prodd., von denen drei identifiziert

werden. — *3-α'-Benzolazoxy-4-oxy-α-azoxybenzol*, $C_{18}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_3 \cdot (4)OH(3) \cdot N(:O):N \cdot C_6H_5$, aus α-3-Benzolazo-4-oxy-azoxybenzol (vgl. BIGIAVI, C. **1929**. II. 161) durch ca. 40-std. Erhitzen auf 80—85°. Gelbe Nadeln, F. 136°. *3-α'-Benzolazoxy-4-oxy-β-azoxybenzol*, $C_{18}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_3(4) \cdot OH \cdot (3)N(:O):N \cdot C_6H_5$, analog der vorigen Verb. aus β-3-Benzolazo-4-oxyazoxybenzol. Gelbe Nadeln, F. 121—122°. — *Acetylderiv. des α-3-Benzolazo-4-oxyazoxybenzols*, $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_3 \cdot (4)\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \cdot (3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, orangerote Nadeln, F. 138 bis 140°. — *3-β'-Benzolazoxy-4-acetyloxy-α-azoxybenzol*, $C_{20}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_3 \cdot (4) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot (3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_5$, durch Oxydation des vorigen Acetylderiv. mit Peressigsäure. F. 150—151°. Durch Verseifen mit methylalkoh. oder wss. Kali wird das *freie Phenol* gewonnen, $C_{18}H_{14}O_3N_4$. Dunkelrote Nadeln, F. 140°. *5-Bromverb.*, $C_{18}H_{13}O_3N_4Br$, durch Behandeln des Phenols mit Brom. Dunkelgelbe Nadeln, F. 177°. Wird ebenfalls beim Bromieren des Acetylderiv. erhalten. — *5-Nitroverb.*, $C_{18}H_{13}O_5N_5$, aus dem Disazoxyphenol mit Na-Nitrit in Eg. F. 175°. Das Acetylderiv. bleibt, wenn es auf dieselbe Weise mit Na-Nitrit behandelt wird, unverändert. — *β-3-Benzolazo-4-acetyloxyazoxybenzol*, $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_3 \cdot (4) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot (3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, orangegelb, F. 123—124°. Bei der Oxydation mit Peressigsäure entsteht *3-β'-Benzolazoxy-4-acetyloxy-β-azoxybenzol*, $C_{20}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_3 \cdot (4) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \cdot (3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_5$, F. 124°. Das durch Verseifen erhaltene *freie Phenol* ist ein orangegelbes amorphes Pulver, F. 145—148°. Es wurde nicht ganz rein erhalten. (Gazz. chim. Ital. **61**. 543—50. Juli 1931. Florenz, Univ.) FIEDLER.

Bertie Kennedy Blount, *Die behauptete Existenz von Triphenyldialkylpentaphosphinen.* Diese Verbb. von der Formel $(C_6H_5)_3PR_2$ wollen GRIGNARD u. SAVARD (C. **1931**. I. 3230) aus Triphenylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$, über Triphenylphosphindichlorid, $(C_6H_5)_3PCl_2$, erhalten haben. Als Vf. die Darst. zu wiederholen versuchte u. zunächst $(C_6H_5)_3PO$ nach Vorschrift mit PCl_5 umsetzte, erhielt er nicht die als $(C_6H_5)_3PCl_2$ beschriebenen Krystalle von F. 176°, sondern $(C_6H_5)_3PO$ zurück. Um zu erfahren, ob eine Verb. vom Typus $(C_6H_5)_3PCl_2$ die Einw. von W. u. $NaHCO_3$-Lsg. verträgt, wurde dieselbe auf anderem Wege dargestellt. Schon MICHAELIS u. SODEN (LIEBIGS Ann. **229** [1885]. 302) haben durch Einw. von Cl auf $(C_6H_5)_3P$ einen gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Sirup erhalten. Vf. hat eine CCl_4-Lsg. von $(C_6H_5)_3P$ mit 1 Mol. in CCl_4 gel. Cl versetzt, wobei sich unter Erwärmung ein krystallin. Prod. oder ein bald erstarrendes Öl abschied. Man kann auch Cl auf die Oberfläche einer Bzl.-Lsg. von $(C_6H_5)_3P$ leiten; die Verb. scheidet sich dann ölig ab. Die reinste Probe zeigte F. 90—100°. Obwohl die Verb. wegen ihrer riesigen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nicht analysiert werden konnte, liegt zweifellos das echte $(C_6H_5)_3PCl_2$ vor, da erstens $(C_6H_5)_3P$ nicht mehr als 1 Cl_2 aufnimmt u. zweitens die Verb. durch Schütteln mit W. oder durch die Luftfeuchtigkeit glatt zu $(C_6H_5)_3PO$ (F. 154°) hydrolysiert wird. Die Verb. von F. 176° obiger Autoren kann also nicht $(C_6H_5)_3PCl_2$ gewesen sein. — $(C_6H_5)_3PO$ reagiert mit C_2H_5MgJ in sd. Bzl. nicht. Die Rk. zwischen $(C_6H_5)_3PCl_2$ u. C_2H_5MgJ in sd. Bzl. verlief sehr komplex. Nach Zers. mit verd. Säure wurden eine Bzl.-Schicht, eine wss. Schicht u. ein schweres Öl erhalten. Aus der Bzl.-Schicht wurden $(C_6H_5)_3PO$ u. ein stechend riechendes Öl isoliert. Das schwere Öl lieferte aus A. + Ä., dann Aceton-PAe. Prismen, F. 162—163°, deren wss. Lsg. mit $AgNO_3$ einen Nd. von AgJ gab. Ihre Natur ist noch unbekannt. — Anzeichen für die Bldg. einer Verb. $(C_6H_5)_3PR_2$ wurden nicht wahrgenommen. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1891—94. Aug. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) LINDENBAUM.

Edward Charles Snell Jones und **James Kenner**, *Die Umsetzung von 2,6-Dichlor-4-methylchinitrol mit Methyl- und Äthylalkohol.* Vff. haben vor kurzem gezeigt, daß bei der der Zers. von Chinitrolen analogen Zers. von 4-Nitro-2,6-diphenylphenol ein hochmolekulares Nebenprod. auftritt (C. **1931**. II. 2450); es erschien deshalb von Interesse, die Konst. der von ZINCKE (LIEBIGS Ann. **328** [1903]. 261) durch Einw. von Methanol auf 2,6-Dichlor-4-methylchinitrol (**I**) erhaltenen *Verb.* $C_{15}H_{11}O_3Cl_3$ (im Original irrtümlich mit $C_{15}H_9O_3Cl_3$ angegeben) aufzuklären. SUHL (Dissertation, Marburg 1906) hat die Anwesenheit einer OCH_3-Gruppe festgestellt. Bei einer Wiederholung des ZINCKEschen Vers. wurde festgestellt, daß neben der Verb. $C_{15}H_9O_3Cl_3$ nicht weniger als 4 Prodd. auftreten, die im Methanol gelöst bleiben, u. zwar eine bisher nicht identifizierte starke Säure, die mit den schwächsten Alkalien purpurfarbene Lsgg. gibt, ferner 2,6-Dichlor-4-nitrophenol (l. in $NaHCO_3$), 3,5-Dichlor-4-oxybenzylmethyläther (**II**) (l. in Na_2CO_3) u. das Chinol **III** (l. in NaOH). Ferner ergab sich, daß die ZINCKEsche Verb. 2 H mehr enthält, als ZINCKE angenommen hat. Diese Verb. macht aus

HJ u. HBr J bzw. Br frei, enthält also Chinon-O u. läßt sich als **IV** formulieren, wonach bei der Red. zunächst **V** entsteht, das bei weiterer Red. größtenteils in Methanol u. **VI**, zum kleineren Teil in 3,5-Dichlor-4-oxytoluol u. 5-Chlor-4-oxy-3-methoxytoluol zerfällt. **VI** wurde als Benzoat identifiziert, das Chloroxymethoxytoluol, das offenbar nur in geringer Menge auftritt, konnte nicht isoliert werden. — Bei der Einw. von A. auf **I** spielen sich dieselben Rkk. ab wie bei der Einw. von Methanol. — Die Formulierung der ZINCKEschen Verb. als **IV** stimmt, abgesehen von der o- bzw. p-chinoliden Bindungsverteilung mit der Konst. **VII** überein, die PUMMERER u. CHERBULIEZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 2964. **52** [1919]. 1395) für eine analoge Verb. aufgestellt haben. Di- u. Tetrachlorchinitrole verhalten sich demnach gleich, nur greifen die Radikale an anderen Stellen ein. Die o-chinolide Gruppierung wird bevorzugt, wie sich aus dem Verh. des 2,3,6-Trichlorchinitrols (**VIII**) ergibt. Das aus **VIII** erhaltene krystalline Prod., das SUHL als $C_{15}H_9O_3Cl_5$ formuliert u. mit HJ in $C_{14}H_9O_2Cl_5$ umgewandelt hat, ist wohl mit 2 H-Atomen mehr als **IX**, das daraus erhaltene Phenol als **X** zu formulieren. — Bei der Bldg. der Dehydrophenole **IV**, **VII** u. **IX** aus Chinitrolen erfolgt wahrscheinlich, da solche Rkk. meist von der Abspaltung von H aus Phenolen u. Bldg. eines Radikals mit ungerader Elektronenzahl abhängig sind, primär eine Dissoziation in NO_2 u. ein derartiges Radikal. Der erhebliche Unterschied zwischen diesen Dehydrophenolen u. den bei der Zers. der Nitrophenole (l. c.) auftretenden Chinonen läßt darauf schließen, daß diese letztere Rk. nicht auf dem Wege über eine direkte Dissoziation verläuft. — Die Bldg. von 2,6-Dichlor-4-nitrophenol aus **I** stellt einen Ersatz von CH_3 durch H dar; ein auf solche Weise verlaufender Übergang aus dem chinoiden in den aromat. Zustand ist bisher nicht beobachtet worden. Vff. nehmen an, daß der Methyläther **II** sich aus 2,6-Dichlor-4-methylenchinon bildet. **IV** zeigt nicht die von PUMMERER u. CHERBULIEZ bei **VII** beobachtete Dissoziationsneigung; es ist daher wahrscheinlich, daß das für die Bldg. von **II** nötige Methylenchinon in der von ZINCKE angenommenen Weise direkt aus **I** entsteht.



Versuche. Bei der Zers. von **I** mit sd. Methanol treten auf: *Methylnitrit* (Kp. —12°); *2,6-Dichlor-4-nitrophenol* (Krystalle aus Lg., F. 127° [Zers.]; l. in $NaHCO_3$-Lsg.), *3,5-Dichlor-4-oxybenzylmethyläther*, $C_8H_8O_2Cl_2$ (**II**); cremefarbige Tafeln aus Lg., F. 68—71°, l. in Sodalsg.), *2,6-Dichlor-4-methyl-ψ-chinol* (**III**; F. 123° aus Lg., l. in NaOH) u. die *Verb.* $C_{15}H_{13}O_3Cl_3$ (**IV**) ($C_{15}H_{11}O_3Cl_3$ von ZINCKE). Krystalle aus Methanol, F. 157°. Entwickelt bei 250° Gas. Liefert beim Kochen mit HBr (Kp. 125°), besser beim Erwärmen mit HJ (D. 1,7) auf 80° (beides im CO_2-Strom; Entw. von Br bzw. J u. CH_3Br bzw. CH_3J) wenig 3,5-Dichlor-p-kresol (Benzoat, F. 91°) u. als Hauptprod. *5,3,5'-Trichlor-6-oxy-3,4'-dimethyldiphenyläther* („3,3',5'-Trichlor-5-p-tolyloxy-p-kresol"), $C_{14}H_{11}O_2Cl_3$ (**VI**), Prismen mit Krystallmethanol aus CH_3OH, F. 78—80° (lufttrocken) bzw. 98—100° (methanolfrei). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{15}O_3Cl_3$, Prismen aus A., F. 173°. — Die Zers. von **I** durch sd. A. liefert: *Äthylnitrit* (Kp. 18,5°), *2,6-Dichlor-4-nitrophenol* (F. 127°), *3,5-Dichlor-4-oxybenzyläthyläther*, $C_9H_{10}O_2Cl_2$ (analog **II**; Tafeln aus Lg., F. 86°; vgl. METTLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 2940), *2,6-Dichlor-4-methyl-ψ-chinol* (**III**) u. *5-Chlor-3-aethoxy-3-[3',5'-dichlor-p-tolyloxy]-cyclohexadien-(1,5)-on-(4)*, $C_{16}H_{15}O_3Cl_3$ (analog **IV**; Tafeln aus

Lg., F. 125°). Dieses liefert mit HJ (D. 1,7) im CO_2-Strom bei 110° neben J, C_2H_5J u. 3,5-Dichlor-p-kresol **VI** als Hauptprod. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1943 bis 1950. August. Manchester, Coll. of Technology.) OSTERTAG.

Florence, *Pharmakodynamische Untersuchungen über einige Kondensationsprodukte des Chlorals mit Benzol.* Zur Unters. kamen folgende Verbb.: *Trichlormethylphenylcarbinol*: Nach DINESMANN (Thèse d. l. Fac. d. Sciences d. Paris, Juni 1909) hergestellt. — *Trichloracetophenon*: Oxydation des obigen Alkohols mit K-Bichromat nach Angaben DINESMANNS. Das Keton wird durch verd. Alkali in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in Chlf. u. Benzoesäure gespalten. — *Trichlormethylphenylcarbinol*: *p-Nitrobenzoat* aus der Carbinolverb. u. p-Nitrobenzoylchlorid. Aus A. Krystalle, F. 109°. *p-Aminobenzoat*: Nitroverb. mittels $SnCl_2$ reduzieren, aus Bzl. Krystalle, F. 131°. *Hydrochlorid*, Nädelchen, F. 118°. *m-Nitrobenzoat* aus m-Nitrobenzoylchlorid u. dem Carbinol. Krystalle aus A., F. 90°. *m-Aminobenzoat*: m-Nitroverb. wie oben reduzieren. Krystalle aus Bzl. *o-Nitrobenzoat*: aus dem Säurechlorid u. dem Carbinol Gelbliche Krystalle. F. 119°. *o-Aminobenzoat*: Red. wie oben. Aus Bzn. Krystalle F. 141°. — Alle diese Verbb., Kaninchen u. Meerschweinchen intraperitoneal injiziert, sind pharmakolog. völlig wirkungslos. Selbst das durch verd. Alkali leicht aufspaltbare Trichloracetophenon ist ohne jede hypnot. Wrkg. (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 925—29. Juni 1931. Lyon, Labor. Chim. thérap. d. l'Inst. Pasteur et d. Labor. Chim. biolog. d. l. Faculté d. Méd.) MAHN.

James R. Pound, *Bemerkung über einige Eigenschaften des Benzaldehyds.* Vf. bestimmt $D.^{30}_4$, innere Reibung η bei 30° u. n_D^{20} von Benzaldehyd von bekanntem Benzoesäuregeh. Extrapolation ergibt für $D.^{30}_4$ von reinem Benzaldehyd 1,0365, für η^{30} = 0,01296; der Brechungsindex der Lsgg. ändert sich sehr wenig, n_D^{20} von reinem Benzaldehyd dürfte etwa 1,5460 sein. (Journ. physical Chem. **35**. 1496—97. Mai 1931. Ballarat, Australien, School of Mines.) LORENZ.

Vasile Alexa, *Beiträge zur Kenntnis des 5-Phenylpentadienals. 5-Phenylpentadienal* wurde nach VORLÄNDER u. DAEHN (C. **1929**. I. 2045) aus dem Nachlauf der techn. Zimtaldehyddarst. gewonnen. *5-Phenylpentadienal-azin*, $C_{22}H_{20}N_2$. Aus dem Dienal mit Hydrazinhydrat in A. Goldglänzende Schuppen (aus Essigester). F. 218°. — *Bis-[5-phenylpentadienal]-aceton*, $C_{25}H_{22}O$. Aus dem Dienal u. Aceton in A. mit Na-Äthylat. Aus Bzl. goldglänzende Schuppen, F. 189—190°. — *[5-Phenylpentadienal]-inden*, $C_{20}H_{16}$. Aus Inden u. Dienal in Methanol mit methylalkoh. KOH. Rotes Krystallpulver (aus Eg.), F. 182—183°. — *[5-Phenylpentadienal]-1,3-indandion*, $C_{20}H_{14}O_2$. Aus Dienal u. Indandion in A. mit Piperidin. Aus A. rotes Krystallpulver. F. 167—168°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2250—52. 16/9. 1931.) WILLSTAEDT.

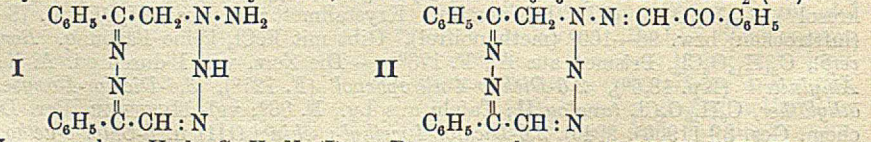
R. Stollé, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω-Bromacetophenon.* (Nach Versuchen von **I. Frenkel**, **F. Hanusch** und **F. Pollecoff**.) Durch Einw. von überschüssigem N_2H_4-Hydrat auf ω-Bromacetophenon entsteht außer wenig Diphenylpyrazin ein Prod., welchem Vf. nach den Analysen u. dem Ergebnis der Spaltung mit HCl Formel **I** zuschreibt. Diese Spaltung ist für die eine Hälfte des Mol. wie folgt zu formulieren:

$$C_{16}H_{16}N_6\ (\mathbf{I}) + 3\ H_2O =$$
$$N_2H_4 + C_6H_5\cdot CO\cdot CHO + C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(NH_2)\cdot NH\cdot NH_2\ (\mathbf{III}).$$

Das hierbei gebildete Phenylglyoxal kondensiert sich mit der anderen Hälfte von **I** zu **II**, welches auch aus **I** u. Phenylglyoxal dargestellt werden kann. Das andere Spaltprod. (**III**) konnte bisher nicht gefaßt werden. Die Bldg. von **I** verläuft offenbar so:

$$2\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Br + 7\ N_2H_4 = C_{16}H_{16}N_6\ (\mathbf{I}) + 2\ N_2H_4,\ HBr + 4\ NH_3 + 2\ H_2O.$$

Damit steht auch die abgespaltene NH_3-Menge im Einklang. Das N_2H_4 wirkt dehydrierend. — BUSCH u. FOERST (C. **1928**. II. 1218) haben aus ω-Bromacetophenon u. N_2H_4 im Kältegemisch Phenacylhydrazin, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$, erhalten, welches, mit N_2H_4 gekocht, ebenfalls **I** liefert. — Bei längerem Kochen von Phenylglyoxal mit N_2H_4-Hydrat entsteht ein Hydrazon, wahrscheinlich $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot NH_2$ (**IV**).



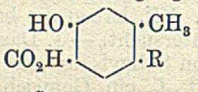
Versuche. Verb. $C_{16}H_{16}N_6$ (**I**). ω-Bromacetophenon mit 3 Moll. N_2H_4-Hydrat

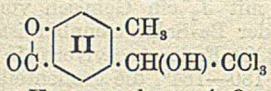
in absol. A. 70—80 Stdn. gekocht, eingeengt, Nd. mit W. u. A. gewaschen, mit alkoh. HCl behandelt, wobei Diphenylpyrazin (F. 191°) zurückblieb, Filtrat mit Soda gefällt. Aus viel A. Nädelchen, F. 208°, wl. in h. W., A. u. Bzl., kaum in Ä., leichter in Chlf., l. in verd. HCl. — *Acetylderiv.*, $(C_{18}H_{18}ON_6)_2$, C_2H_5OH. Mit k. Acetanhydrid. Aus A. Nädelchen, F. 175°. Das A.-freie Prod., $C_{18}H_{18}ON_6$, bildet aus W. Nädelchen, F. ca. 210°. Aus Chlf. u. Bzl. die Verbb. $(C_{18}H_{18}ON_6)_2$, $CHCl_3$ u. $(C_{18}H_{18}ON_6)_2$, C_6H_6. — *Triacetylderiv.*, $C_{22}H_{22}O_3N_6$. Durch längeres Stehen oder kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Kryställchen, F. 273°. Aus Bzl. Krystalle der Zus. $(C_{22}H_{22}O_3N_6)_3$, C_6H_6. Durch längeres Kochen mit wss.-alkoh. Soda werden 2 Acetyle abgespalten. — *Benzylidenderiv.*, $C_{23}H_{20}N_6$. Lsg. von **I** in A. + n. HCl bei 0° mit wss. Emulsion von Benzaldehyd versetzt. Aus A. Nädelchen, F. 212°. — *Isopropylidenderiv.*, $C_{19}H_{20}N_6$. Lsg. von **I** in Aceton verdampft, Rückstand im Vakuum auf 110° erhitzt. Aus Aceton gelbe Nädelchen, F. 202°. Mit alkoh. $AgNO_3$ Nd. — *Phenacylidenderiv.*, $C_{24}H_{20}ON_6$ (**II**). 1. Aus **I** u. Phenylglyoxal in sd. A. 2. Durch die h., tiefgelbe Lsg. von **I** in A. + 2,5%ig. HCl ca. 1/2 Stde. W.-Dampf geleitet, Nd. mit W. u. A. gewaschen. Aus absol. A. kanariengelbe Nädelchen, F. 246°. — Durch längere Einw. von k. alkoh.-wss. HCl auf **I** entsteht wenig einer Verb. $C_{16}H_{16}N_4$, F. 262°, desgleichen aus **I** u. HgO in Bzl., hier außerdem eine Verb. $C_{16}H_{12}N_4$, Nädelchen, F. 166°. — Verb. $C_{16}H_{14}ON_2$ (?). **I** mit starkem alkoh. KOH gekocht, CO_2 eingeleitet, im Vakuum stark eingeengt, mit W. u. Ä. behandelt, Ä.-Rückstand im Hochvakuum dest. Bei ca. 130° zähes, erstarrendes Öl. Aus A. gelbe Kryställchen, F. 121°, unl. in W. u. verd. Säuren. — Durch Einw. von $NaNO_2$ u. HCl auf **I** in A. entsteht unter N_2O-Entw. ein gelber, flockiger Nd. von F. 90°, sll. — *Phenylglyoxalhydrazon*, $C_8H_8ON_2$ (**IV**), aus A. gelbe Nädelchen, F. 118°. — Verb. $C_8H_{10}ON_2$, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Benzoylcarbinol mit N_2H_4-Hydrat in A. länger gekocht, im Vakuum verdampft, mit W. u. Ä. gewaschen. Aus A. gelbe Nädelchen, F. 102°. (Journ. prakt. Chem. [2] **131**. 275—84. Aug. 1931. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

P. Brenans und **B. Rapilly**, *Über das Quecksilbersalicylat.* Vff. haben die beiden in der Literatur beschriebenen Verbb. von Hg mit Salicylsäure untersucht. — 1. Das u. a. von BOEDECKER u. WUNSTORF bearbeitete Prod. der Einw. von Salicylsäure auf HgO (sogenanntes „altes" Darst.-Verf. (C. **1926**. I. 60) liefert mit J_2 ein Gemisch von Dijodsalicylsäuren, das durch fraktionierte Krystallisation der Ba-Salze trennbar ist. Das schwerer l. Ba-Salz ist das der 3,5-Dijodsalicylsäure (F. 228°, F. der Acetylverb. 154 bis 155°); das leichter l. Ba-Salz liefert eine Säure vom F. 180—184°, die großenteils aus 5-Jodsalicylsäure besteht (F. der Acetylverb. 165°). — Aus 7,4 g KCN u. 33,6 g dieses „alten" Hg-Salicylats erhielten Vff. nach der Vorschrift von BOEDECKER u. WUNSTORF 20 g eines reinen, H_2O-freien, in stark lichtbrechenden Flittern krystallisierenden, in h. W. l., in k. W. wl. Salzes, das die Rkk. der Salicylsäure, aber nicht die des Hg u. der Cyanide gab. Durch kochende HCl wurde es gespalten. Aus der wss. Lsg. dieses Salzes erhielten Vff. auf Zusatz eines geringen Überschusses von Jodjodkalilsg. nach Entfärbung mit SO_2 5-Jodsalicylsäure, die durch ihren F. (198°) u. die Eigg. ihrer Acetylverb. identifiziert werden konnte. Das wl. K-Salz der Cyanomercurosalicylsäure ist also nicht, wie BOEDECKER u. WUNSTORF annehmen, das Isomere $(N{\equiv}C{-}Hg)^3{-}C_6H_3{-}(OH)^2{-}COOK^1$, sondern die 1,2,5-Verb., u. auch das „alte" Hg-Salicylat hat demnach das Hg-Atom in Stellung 5. Vff. fassen es als Anhydrid der Oxymercurisalicylsäure auf u. erteilen ihm die Formel $\underbrace{Hg{-}C_6H_3{-}(OH){-}CO}_{O}$. — 2. Einw. von 5 g KCN auf 22,4 g des von RUPP u. GERSCH beschriebene (C. **1927**. II. 607) Prod. der Umsetzung von Hg-Sulfat mit Salicylsäure oder Na-Salicylat ergab 18 g einer N-haltigen Verb., deren Lsg. in h. W. beim Erkalten erstarrte u. nach einigen Tagen farblose Krystalle eines K-Salzes lieferte. Die wss. Lsg. desselben gab zwar die Rkk. der Salicylsäure, aber nicht die des Hg u. der Cyanide; letztere traten erst nach Hydrolyse mit HCl in der Wärme ein. Durch Einw. von Jodjodkalilsg. auf die wss. Lsg. erhielten Vff. 3,5-Dijodsalicylsäure; auf Grund seines Verh. u. der Analysendaten erteilen sie ihm die Formel eines K-Dicyanomercurisalicylates $(N{\equiv}C{-}Hg)^5{-}C_6H_2{-}(Hg{-}CN)^3{-}(OH)^2{-}(COOK)^1$ u. nehmen an, daß es sich durch die Einw. des KCN auf die dimere Verb. $HO{-}C_6H_4{-}CO_2{-}Hg^5{-}\underbrace{C_6H_2{-}(OH){-}(CO_2)}_{Hg^3}$ bildet. — Auf die Einw. von KCN haben Vff. eine Methode zur Best. des Gesamt-Hg dieser Verbb. begründet; sie geben einen Überschuß von 0,1-n. KCN-Lsg. zu einer abgewogenen Menge (0,1—0,2 g) Salicylat, versetzen mit 40 ccm H_2O, 10 ccm NH_3 u. einem Krystall KJ u. titrieren mit 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. zurück. Dabei entspricht 1 ccm 0,1-n. KCN-Lsg.

0,03366 g Salicylat u. 0,020066 g Hg. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 55—58. 6/7. 1931.) HARTNER.

Narshinh Muljibhai Shah und **Rupchand Lilaram Alimchandani**, *Kondensation des Chlorals mit m-Kresotinsäure.* MELDRUM u. ALIMCHANDANI (C. **1929**. II. 874) haben gezeigt, daß sich Chloral mit m-Kresotinsäuremethyläther in der p-Stellung zum OCH_3 kondensiert, da sie schließlich α-Coccinsäure erhalten haben. Dagegen soll sich nach SCHLEUSSNER u. VOSWINCKEL (C. **1921**. I. 787) Chloral mit freier m-Kresotinsäure in der m-Stellung zum OH kondensieren, da als Endprod. γ-Coccinsäure erhalten wurde. Vff. haben letztere Kondensation eingehend untersucht u. gefunden, daß das Chloral auch hier in die p-Stellung zum OH eintritt. Es wurden 3 Prodd. isoliert, nämlich **I**, dessen Lacton, dem Vff. Formel **II** zuschreiben, u. **III**. **I** liefert durch Hydrolyse **IV** u. dieses durch Oxydation **V**, ident. mit α-Coccinsäure (l. c.). **V** kann auch direkt durch Oxydation von **I** erhalten werden. Durch Red. von **I** entsteht **VI**, dessen Methyläther mit der l. c. beschriebenen Verb. ident. war. Durch H_2SO_4 wird **VI** hydrolysiert u. oxydiert zu **VII**, dessen Methyläther wieder mit dem l. c. beschriebenen ident. war. Der Methyläther von **VI** lieferte mit NaOH den Methyläther von **VIII**. — **II**, welches bei obiger Kondensation nur in geringer Menge entsteht, kann auch durch Erhitzen von **I** dargestellt werden. Es wird, wie **I**, zu **IV** hydrolysiert u. zu **VI** reduziert. — **III** ist zu **IX** reduzierbar u. gibt ein Diacetylderiv., aber keine CO-Derivv., reagiert also nur in der Enolform, im Gegensatz zu einer von CHATTAWAY u. PRATS (C. **1927**. I. 2985) beschriebenen analogen Verb. — Wird die ursprüngliche Kondensation unter Zufuhr von HCl vorgenommen, so bildet sich **X**, welches durch Hydrolyse bzw. Red. ebenfalls **IV** u. **VI** liefert. — Auch unter veränderten Bedingungen verlief die Kondensation des Chlorals mit m-Kresotinsäure nicht anders. Durch Hydrolyse u. Oxydation wurde immer α-, nie γ-Coccinsäure erhalten. Offenbar haben SCHLEUSSNER u. VOSWINCKEL mit unreinem Ausgangsmaterial gearbeitet.





I R = $CH(OH)\cdot CCl_3$	III R = $C(OH):CCl_2$
IV R = $CH(OH)\cdot CO_2H$	V R = CO_2H
VI R = $CH_2\cdot CHCl_2$	VII R = $CH_2\cdot CO_2H$
VIII R = $CH:CHCl$	IX R = $CH_2\cdot CH_3$
X R = $CHCl\cdot CCl_3$	

Versuche. *4-Oxy-5-carboxy-2-methyl-1-[α-oxy-β,β,β-trichloräthyl]-benzol,* $C_{10}H_9O_4Cl_3$ (**I**). Gemisch von 10 g m-Kresotinsäure, 11 g Chloralhydrat u. 50 ccm konz. H_2SO_4 nach 3 Tagen auf Eis gegossen (Nd. vgl. unten), Filtrat eingeengt. Ausbeute 4 g. Aus CH_3OH-Bzl. Platten, F. 218° (Aufschäumen). Mit $FeCl_3$ in A. tief violett. *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{13}O_6Cl_3$, aus Bzl., F. 160°. — *Lacton,* $C_{10}H_7O_3Cl_3$ (**II**). 1. Obigen Nd. (12 g) aus Eg. (Mutterlauge vgl. unten), dann Ä.-PAe. u. Aceton umkrystallisiert. 2. **I** auf 220—223° erhitzt, aus Eg., dann Aceton umkrystallisiert. Platten, F. 340° (Zers.), langsam l. in h. NaOH. Keine Färbung mit $FeCl_3$. *Acetylderiv.*, $C_{12}H_9O_4Cl_3$, aus Essigester, F. 315°. — *4-α-Dioxy-5-carboxy-2-methyl-β,β-dichlorstyrol,* $C_{10}H_8O_4Cl_2$ (**III**). Aus obiger Eg.-Mutterlauge mit W., ersten Nd. verworfen. Aus Ä.-PAe., dann CH_3OH, F. 165° (Zers.). Mit $FeCl_3$ in A. violett. *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{12}O_6Cl_2$, aus Chlf., F. 216 bis 217° (Zers.). — *4-Oxy-5-carboxy-2-methylmandelsäure,* $C_{10}H_{10}O_6$ (**IV**). **I** oder **II** mit 10%ig. NaOH 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzt oder **X** mit 20%ig. KOH gekocht, Filtrat mit verd. H_2SO_4 gefällt, Rohprod. über das Ba-Salz gereinigt. Prismen, F. 227° (Aufschäumen). *$C_{10}H_8O_6Ba, 4\,H_2O$*; gibt bei 115—120° 2 H_2O ab. *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{14}O_8$, H_2O, aus W., F. 168—170° (Aufschäumen). — *α-Coccinsäure* (**V**). 1. **IV** in 20%ig. KOH mit $KMnO_4$-Lsg. auf W.-Bad erhitzt, Filtrat eingeengt, mit Säure gefällt. 2. **I** in 10%ig. NaOH 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, nach Zusatz von mehr NaOH u. $KMnO_4$ weiter erhitzt usw. Aus Eg., F. 316—318° (Zers.). — *4-Oxy-5-carboxy-2-methyl-1-[β,β-dichloräthyl]-benzol,* $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ (**VI**). Aus **I**, **II**, dessen Acetylderiv. oder **X** mit Zn-Staub in sd. Eg.; Filtrat mit W. gefällt. Aus Eg., dann verd. A. seidige Nadeln, F. 206°. *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_4Cl_2$, aus Bzl., F. 170°. Darst. des *Methyläthers* mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Lauge bei nicht über 45°. — *4-Oxy-5-carboxy-2-methylphenylessigsäure,* $C_{10}H_{10}O_5$ (**VII**). **VI** mit konz. H_2SO_4 auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen, Prod. über das Ba-Salz gereinigt. Aus W. Nadeln, F. 251°. *$C_{10}H_8O_5Ba, 2\,H_2O$*; gibt bei 115—120° 1 H_2O ab. — *4-Methoxy-5-carboxy-2-methyl-β-chlorstyrol,* $C_{11}H_{11}O_3Cl$ (nach **VIII**). Durch Erhitzen des Methyläthers von **VI** mit 20%ig. NaOH, wobei sich das wl. Na-Salz abscheidet. Bildet sich auch, wenn man bei der Methylierung von **VI** die Temp. steigen

läßt. Aus Eg. Doppelpyramiden, F. 163°. — *4-Oxy-5-carboxy-2-methyl-1-äthylbenzol*, $C_{10}H_{12}O_3$ (IX). Aus III mit Zn-Staub in sd. Eg.; Filtrat mit W. gefällt. Aus CH_3OH, F. 315° (Zers.). — *4-Oxy-5-carboxy-2-methyl-1-[α,β,β,β-tetrachloräthyl]-benzol*, $C_{10}H_8O_3Cl_4$ (X). In Gemisch von 15 g m-Kresotinsäure, 27 g Chloralhydrat u. 120 ccm H_2SO_4 3 Stdn. HCl geleitet, nach 3 Tagen auf Eis gegossen. Aus Eg., dann Bzl. Platten, F. 227 bis 228° (Aufschäumen). *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{10}O_4Cl_4$, aus Toluol, dann A., F. 197°. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 261—70. April/Mai 1931. Dharwar, KORNATAK Coll.) LB.

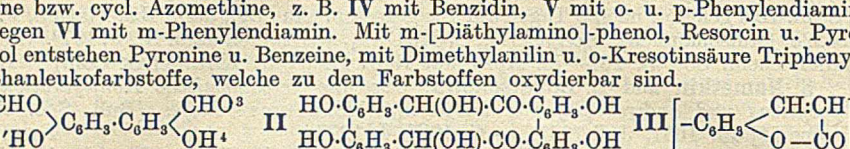
S. Nametkin und **L. Bogatschewa**, *Über die stereochemische Konfiguration des Apocyclens und anderer einfacher tricyclischer Kohlenwasserstoffe.* (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 1031. Juli 1931. — C. **1931**. I. 1277.) TAUBE.

L. Mascarelli und **D. Gatti**, *Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls und seiner Derivate.* VIII. Mitt. *Neue 2,2'-disubstituierte Derivate des Diphenyls.* (VII. vgl. C. **1931**. II. 1413.) Die Methode zur Gewinnung von 2,2'-Dihalogenderivv. des Diphenyls durch Einw. von Thionylhalogenid auf die entsprechenden Dinitroderivv., durch welche die Chlorderivv. leicht erhalten werden, ist nicht allgemein anwendbar. 2,2'-Dibromdiphenyl konnte nicht durch Thionylbromid gewonnen werden. Die SANDMEYERsche Rk. liefert die geringsten Ausbeuten bei Anwendung in der Reihe der 2,2'-disubstituierten Derivv. des Diphenyls. Vff. wenden deshalb Naturkupfer nach ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 2176) an. Es wurden folgende Verbb. hergestellt: *2-Nitro-2'-aminodiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, nach der früher (vgl. C. **1930**. I. 1469) angegebenen Methode. *2-Nitro-2'-chlordiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, wurde erhalten nach DOBBIE, FOX u. GAUGE (Journ.chem. Soc., London **99** [1911]. 1615) u. in besserer Ausbeute durch Einw. von Naturkupfer auf ein Gemisch von o-Chlorjodbenzol u. o-Nitrojodbenzol bei 210—225°. Gelbe Prismen, F. 71°. — *2-Nitro-2'-bromdiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, ebenfalls nach DOBBIE (l. c.), aus dem entsprechenden diazotierten Nitroaminodiphenyl. In besserer Ausbeute nach ULLMANN durch Einw. von Naturkupfer auf ein Gemisch von o-Nitrojodbenzol u. o-Bromjodbenzol. Hellgelbe Prismen, F. 66—67°. — *2-Nitro-2'-joddiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot J$, wird in guter Ausbeute aus dem entsprechenden Diazoderiv. u. KJ in schwefelsaurer Lsg. erhalten. Hellgelbe Prismen, F. 81—82°. — *2-Nitro-2'-oxydiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, konnte aus dem entsprechenden Diazoderiv. nicht erhalten werden. Wenn die Zers. jedoch nach der Vorschrift von D. R. P. 95 339 ausgeführt wird, erhält man etwas OH-haltige Verb., die aber nur als *Acetylverb.* isoliert werden kann. Blättchen, F. 102°. — *2-Amino-2'-chlordiphenyl*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, durch Red. von 2-Nitro-2'-chlordiphenyl mit Zinn u. HCl. F. 56—57°, bräunt sich am Licht. — *2-Amino-2'-bromdiphenyl*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, durch Red. von 2-Nitro-2'-bromdiphenyl. Geht bei der Dest. mit W.-Dampf als Öl über, das bei niedriger Temp. fest wird, F. ca. 46—50°. — *2-Amino-2'-joddiphenyl*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot J$, aus der entsprechenden Nitrojodverb. durch Red. mit Sn + HCl. Zeigt keine Tendenz, fest zu werden. *Diacetylderiv.*, F. 129—130°. — *2-Chlor-2'-joddiphenyl*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot J$, durch Behandeln des diazotierten 2-Amino-2'-chlordiphenyls mit KJ. F. 63—64°. — *2-Chlor-2'-bromdiphenyl*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, wird in geringer Ausbeute nach der SANDMEYERschen Rk. aus 2-Amino-2'-chlordiphenyl erhalten. F. 58°. *2-Jod-2'-bromdiphenyl*, $J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, aus diazotiertem 2-Amino-2'-bromdiphenyl mit KJ. F. 90°. — Ein Vers., durch Einw. von Thionylbromid auf 2,2'-Dinitrodiphenyl *2,2'-Dibromdiphenyl* zu erhalten, führte nicht zum Ziel. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **13**. 887—93. 5/6. 1931. Turin, Univ.) FIEDLER.

Frank Bell, *5-Brom- und 5,4'-Dibrom-3-nitro-4-acetaminodiphenyl. Eine Berichtigung.* BELL u. ROBINSON (C. **1927**. II. 927) haben angegeben, daß bei der Bromierung von 3-Nitro-4-acetaminodiphenyl die beiden genannten Verbb. entstehen. Hier liegt ein durch Analysenfehler verursachter Irrtum vor; in Wirklichkeit entstehen die nicht acetylierten Basen, die auch von HINKEL u. HEY (C. **1928**. II. 1209) als Acetylverbb. angesehen worden sind. Diese lassen sich aus Acetanhydrid unverändert umkrystallisieren, werden aber bei Ggw. von etwas H_2SO_4 sofort acetyliert. *5-Brom-3-nitro-4-acetaminodiphenyl*, $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$, Nadeln aus Eg., F. 223°. *5,4'-Dibrom-3-nitro-4-acetaminodiphenyl*, $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_2$, fast farblose Nadeln aus Eg., F. 251°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2227. August. Battersea Polytechnic.) OSTERTAG.

Rajendra Nath Sen und **Sorojendu Dutt**, *4,4'-Dioxydiphenyl-3,3'-dialdehyd (Bissalicylaldehyd) und seine Derivate.* Genannter Aldehyd (I) wurde durch Übertragung der REIMER-TIEMANNschen Synthese auf 4,4'-Dioxydiphenyl dargestellt. Er liefert die üblichen Aldehydderivv., ist auch der Benzoinkondensation fähig (Bldg. von II) u. kondensiert sich mit Aceton in alkal. Lsg. Er läßt sich ferner in bekannter

Weise in *6,6'-Dicumaryl* (III) überführen, ident. mit dem Prod. aus 6-Jodcumarin u. Cu (Privatmitt.). — Durch Kondensation von I mit aromat. NH_2- u. OH-Verbb. erhält man Farbstoffe mit mehreren Chromophoren (analoge Farbstoffe vgl. C. **1930**. I. 63 u. früher). Mit 2 Moll. eines Monoamins bzw. 1 Mol. eines geeigneten Diamins bilden sich offene bzw. cycl. Azomethine, z. B. IV mit Benzidin, V mit o- u. p-Phenylendiamin, dagegen VI mit m-Phenylendiamin. Mit m-[Diäthylamino]-phenol, Resorcin u. Pyrogallol entstehen Pyronine u. Benzeine, mit Dimethylanilin u. o-Kresotinsäure Triphenylmethanleukofarbstoffe, welche zu den Farbstoffen oxydierbar sind.



Versuche. *4,4'-Dioxydiphenyl-3,3'-dialdehyd* (*Bissalicylaldehyd*), $C_{14}H_{10}O_4$ (I). In Lsg. von 15 g 4,4'-Dioxydiphenyl u. 30 g NaOH in 70 ccm W. bei 40—50° unter Rühren Gemisch von 100 ccm A. u. 25 ccm Chlf. eingetropft, noch 12 Stdn. erwärmt, Chlf. abdest., mit W. verd., mit Eg. gefällt, Nd. getrocknet, mit Ä. extrahiert. Aus Aceton-A. (6 : 1) gelb, mikrokrystallin, F. 185°, ll. in Aceton, Pyridin, sonst wl. oder unl., l. in Alkalien (rot). *Bisphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$, aus verd. Pyridin gelb, mikrokrystallin, F. 215°. *Disemicarbazon*, $C_{16}H_{16}O_4N_6$, aus Pyridin gelbes Pulver, F. > 300°. *Dioxim*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, aus absol. A. dunkelgelbes Pulver, F. > 300°. *Dibenzoylderiv.*, $C_{28}H_{18}O_6$, aus Essigester federige Krystalle, F. 100°. — Verb. $C_{28}H_{20}O_8$ (II). I in A. mit 1%ig. wss. KCN-Lsg. 6 Stdn. erhitzt, mit HCl gefällt. Aus A. rötlichbraun, mikrokrystallin, F. > 300°, l. in Alkalien. Reduziert FEHLINGsche Lsg. — Verb. $C_{20}H_{18}O_4$. Gemisch von I, Aceton u. 40%ig. NaOH über Nacht stehen gelassen. Aus Eg. tief rotes Pulver, F. > 300°. — *6,6'-Dicumaryl*, $C_{18}H_{10}O_4$ (III). Gemisch von 4 g I, 10 ccm Acetanhydrid, 3 g Na-Acetat, einigen J-Krystallen u. 1 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 120—130°, 8 Stdn. auf 190—200° erhitzt, mit W. u. Soda gewaschen, in NaOH gel., CO_2 eingeleitet, Filtrat mit verd. HCl gefällt, Nd. in Pyridin gel., in viel W. gegossen. Aus verd. Pyridin gelbbraunes Pulver, Zers. oberhalb 200°. — Darst. der folgenden Azomethine in A. (W.-Bad), event. unter Zusatz von etwas Na-Acetat; Nd. mit verd. Säure gewaschen. — $C_{26}H_{20}O_2N_2$. Mit Anilin. Aus Amylalkohol rotbraunes Pulver, F. > 300°. — $C_{28}H_{24}O_2N_2$. Mit p-Toluidin. Aus Pyridin rote Nädelchen, Erweichen 175°. — $C_{38}H_{28}O_2N_6$. Mit p-Aminoazobenzol. Aus Pyridin rot, mikrokrystallin, F. 260°. — $C_{26}H_{18}O_2N_2$ (IV), aus Anilin rotbraunes Pulver, F. > 300°. — $C_{20}H_{14}O_2N_2$ (V), aus Anilin dunkelrotes bzw. rotbraunes Pulver, F. > 300°. — $C_{26}H_{22}O_2N_4$ (VI), F. > 300°, diazotierbar. — *Pyronin* $C_{54}H_{62}O_6N_4$. I mit 4 Moll. m-[Diäthylamino]-phenol u. konz. H_2SO_4 auf 120—130° erhitzt (SO_2-Entw.), in W. gegossen. Aus verd. A. violettes Pulver, F. > 300°, l. in Säuren u. Alkalien. Färbt Wolle u. Seide violett. — Benzeine: $C_{38}H_{22}O_8$. Ebenso mit Resorcin (W.-Bad, 6 Stdn.). Aus verd. A. rot, mikrokrystallin, F. > 300°. Alkal. Lsg. fluoresciert grün. Färbt orange. *Tetra-K-Salz*, $C_{38}H_{18}O_8K_4$, rote Nadeln aus W. *Octabromderiv.*, $C_{38}H_{14}O_8Br_8$, tief rot, mikrokrystallin, F. > 300°; färbt rot. — $C_{38}H_{22}O_{12}$. Mit Pyrogallol. Aus A. grauschwarzes Pulver, F. > 300°. Beizenfarbstoff (Fe braunschwarz, Cr olivgrün). *Octa-K-Salz*, $C_{38}H_{14}O_{12}K_8$. — Triphenylmethanfarbstoffe: $C_{46}H_{50}O_2N_4$ (Leukoverb.). Mit 4 Moll. Dimethylanilin u. HCl (W.-Bad, 30 Stdn.). Aus A. sternförmige Krystalle, F. > 300°. Der durch Oxydation mit PbO_2 erhaltene Farbstoff färbt bläulichgrün. — $C_{46}H_{38}O_{14}$ (Leukoverb.). Mit o-Kresotinsäure u. konz. H_2SO_4 bei Raumtemp. (24 Stdn.). Aus Ä. + Bzl. braunes Pulver, Zers. 225°. Der mit Nitrosylsulfat erhaltene Farbstoff färbt Fe-, Al- u. Cr-gebeizte Faser gelbrot. — *4,4'-Dioxydiphenyl-3,3'-dicarbonsäure.* Darst. analog I mit CCl_4 statt Chlf. Rohprod. mit k. Eg. ausgezogen, Lsg. in W. gegossen. Aus Eg. gelbes Pulver, F. > 300° (vgl. BÜLOW u. REDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 2577). (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 223—29. April/Mai 1931. Calcutta, Presid. Coll.) LINDENBAUM.

G. E. Muchin und **I. I. Tschalenko**, *Löslichkeit der Naphthole in Wasser.* Krit. Lösungstemp. von *α-Naphthol* in W. = 210,5°, von *β-Naphthol* 192,0°. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] **6**. 117—18. 1931.) SCHÖNFELD.

E. Gebauer-Fuelnegg und **Eckhard Haemmerle**, *α-Naphtholsulfosäuren und ihre Derivate.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 217.) In Fortsetzung ihrer Verss. führten Vff. die Sulfochlorierung isomerer *1-Naphtholdisulfosäuren* mit Chlorsulfonsäure durch, um die Konst. der früher dargestellten isomeren *1-Naphtholtrisulfochloride* aufzuklären.

1-Naphthol-2,4- u. *2,7-disulfosäure* ergaben *1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid* vom F. 174°; *1-Naphthol-4,6-* u. *-6,8-disulfosäure* lieferten das *1-Naphthol-4,6,8-trisulfochlorid* vom F. 217°. Für die Konst. des aus *1-Naphthol-6-sulfosäure* erhaltenen *Trisulfochlorids* vom F. 203° nehmen Vff. die 2,6,8- oder die 3,6,8-Stellung u. für die des aus *1-Naphthol-5-sulfosäure* gewonnenen Trisulfochlorids vom F. 140° die 2,5,7- oder 3,5,7-Stellung an. Weiterhin wurden aus den 1-Naphthol-3,8- u. -4,8-disulfosäuren die entsprechenden *Naphtholsulfonmonosulfochloride* u. außerdem mehrere *Carbäthoxynaphtholdisulfochloride* sowie die analogen Anilide dargestellt. — *Naphtholsulfon-3-sulfochlorid*, $C_{10}H_5O_5S_2Cl$ aus 1-naphthol-3,8-disulfosaurem Na u. Chlorsulfonsäure, Krystalle aus CS_2, F. 190 bis 191°. — *Naphtholsulfon-4-sulfochlorid*, $C_{10}H_5O_5S_2Cl$, aus dem Na-Salz von 1-Naphthol-4,8-disulfosäure u. Chlorsulfonsäure, Krystalle aus CS_2, F. 195°. Beim Kochen mit Anilin geben beide Naphtholsulfonsulfochloride keine Anilide, sondern andere Prodd. — *Carbäthoxy-1-naphthol-4,7-disulfochlorid*, $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$, aus 1-naphthol-4,7-disulfosaurem Na in konz. KOH u. Chlorkohlensäureäthylester unter Kühlung, dann Umsetzen des getrockneten Rk.-Prod. mit PCl_5. Krystalle aus CS_2, F. 120°. Auf analoge Weise wurden dargestellt: *Carbäthoxy-1-naphthol-3,8-disulfochlorid*, $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$, Krystalle aus CS_2, F. 180—181°. — *Carbäthoxy-1-naphthol-3,6-disulfochlorid*, $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$, Krystalle aus Ä., F. 95°. — *Carbäthoxy-1-naphthol-4,8-disulfochlorid*, $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$, Krystalle aus CS_2, F. 177—179°. Bei der Darst. dieser Verb. müssen selbst Spuren von Feuchtigkeit ferngehalten werden, da sonst die Carbäthoxygruppe abgespalten u. das Naphtholsulfon-4-sulfochlorid erhalten wird. Beim Kochen der Carbäthoxy-1-naphtholdisulfochloride mit Anilin in Ä. entstehen die entsprechenden Anilide. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2648—53. Juli 1931. Wien, Univ.) STOLPP.

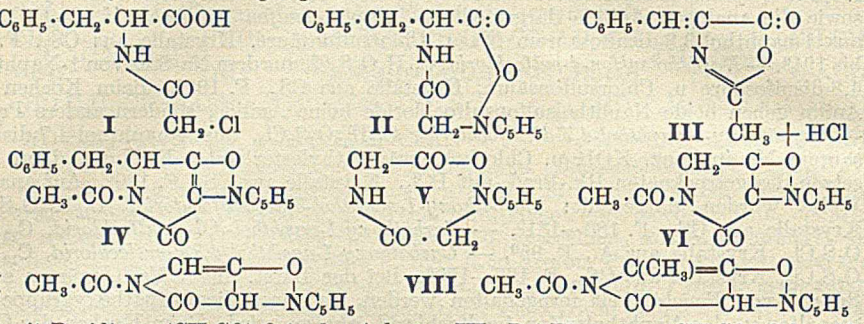
H. E. Fierz-David, *Die Anthrachinonsulfosäuren.* Gegenüber den Angaben von K. LAUER (vgl. C. **1931**. II. 1285) wird festgestellt: Die Überführung der β,β-Disulfosäuren des Anthrachinons in die Dichloranthrachinone muß durch starke Verdünnung unter entsprechendem Chlorat- u. HCl-Überschuß erzwungen werden, so daß dem Verf. ein techn. Interesse abgeht. Bei der α-Monosulfierung errechnet sich unter Berücksichtigung des in der Mutterlauge verbleibenden K-Salzes ein Umsatz von 95% Anthrachinon, was aber nicht gleichbedeutend mit der Ausbeute ist, die nur 86,7% beträgt. Hinsichtlich der Wirkungsweise des Hg bei der α-Sulfierung bleibt die Frage: Kernmercurierung oder Molekülverb. Anthrachinon-Hg-Salz? immer noch offen. (Journ. prakt. Chem. **131**. 373—74. Sept. 1931. Zürich, Techn. Hochsch.) HELLR.

K. Lauer, *Die Anthrachinonsulfosäuren.* Erwiderung an H. E. FIERZ-DAVID (vgl. vorst. Ref. u. C. **1931**. II. 1285). Die Darst. der Dichloranthrachinone gelingt nach D. R. P. 205195 in der l. c. angegebenen Ausbeute. Eine Ausbeute von 86,7% bei der α-Monosulfierung des Anthrachinons wird als unerreichbar angesehen. Dieser Betrag ist nur durch einen Geh. von 10% an Disulfosäuren zu erklären. Die l. c. angestellten Verss. zur Klärung der Wirkungsweise des Hg machen die Entstehung einer Molverb. unwahrscheinlich. (Journ. prakt. Chem. **131**. 375. Sept. 1931.) HELLR.

Josef Zehenter, *Über eine Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Sulfon.* Im Verfolg der Arbeit von DIELS u. BIBERGEIL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 312) hat Vf. festgestellt, daß bei Einw. geringer Mengen Vitriolöl auf einen Überschuß von o,o'-Diphenol (2,2'-Dioxydiphenyl) beträchtliche Mengen von *Diphenylenoxyd* (I), ferner eine *Diphenylenoxydmonosulfosäure* (II) u. ein *Bisdiphenylenoxydsulfon* (III) gebildet werden.

Versuche. 100 g o,o'-Diphenol, F. 109°, wurden mit 26,4 g Vitriolöl (17 bis 18% SO_3) 9 Stdn. lang auf 170—180° erhitzt. Die nach Erkalten erhaltene rotbraune, harzartige M. wurde so lange mit h. W. behandelt, als sich dieses noch trübte. — Die weißtrübe, wss. Lsg. wurde mit Ä. ausgeschüttelt, bis eine klare, wss. Lsg. zurückblieb. Der Ä.-Extrakt ergab III, die klare Lsg., im Vakuum eingedampft, Krystalle der sehr hygroskop. Säure II + 1 Mol H_2O, $C_{12}H_8O_4S$ (SO_3H wahrscheinlich in 5). F. der wasserhaltigen Säure 133—135°, der wasserfreien Säure 163—165° (Zers.). Ll. in W., A., Methylalkohol, swl. in verd. HCl, unl. in konz. HCl. K-, Na-, Ca-, Cu-Salz. Beim Erhitzen von II mit überschüssigem Vitriolöl auf 110—120° während 2 Stdn. entstand eine *Diphenylenoxyddisulfosäure*, die als Barytsalz, $C_{12}H_6O_7S_2Ba$, eliminiert wurde. — Der in h. W. unl. Teil wurde in sd. Pyridin gel. Die beim Erkalten resultierenden, mehrfach gereinigten Krystalle sind in W. fast unl., swl. in A. u. Aceton, u. entsprechen III, $C_{24}H_{14}O_4S$, F. 208—209° (Zers.). Aus der Mutterlauge von III wurde I isoliert, F. 81 bis 82° (Pikrat, F. 95—96°). (Journ. prakt. Chem. **131**. 331—36. Sept. 1931. Innsbruck, Univ.) PANGRITZ.

Max Bergmann, Leonidas Zervas und **Fritz Lebrecht**, *Über die Dehydrierung von Aminosäuren und einen Übergang zur Pyrrolreihe.* 34. Mitt. *über peptidähnliche Stoffe.* (33. vgl. C. **1930**. I. 3060.) Zur Klärung des Dehydrierungsvorganges, der sich unter dem Einfluß von $(CH_3CO)_2 \cdot O$ u. Pyridin beim Übergang von Chloracetylphenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ (**I**), in Acetyldehydrophenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, vollzieht (vgl. BERGMANN u. STERN, C. **1926**. II. 566), wurde Pyridin an **I** angelagert, wobei das Betain **II** entsteht. Dieses verwandelt



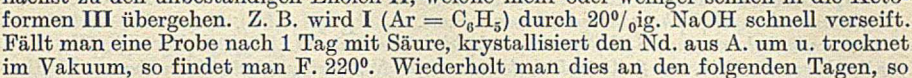
sich mit Pyridin u. $(CH_3CO)_2O$ in das Azlacton **III**. Bei Einw. von $(CH_3CO)_2O$ bei Abwesenheit von freiem Pyridin entsteht eine Verb. $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (**IV**), welche beim 1-std. Erhitzen mit konz. HCl auf 100° $CH_3 \cdot CO_2H$ abspaltet. Bei der Einw. von Pyridin u. $(CH_3CO)_2O$ auf Chloracetylglycin, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, oder von $(CH_3CO)_2O$ auf Pyridinacetylglycin (**V**) entsteht das **IV** analoge Pyrrolderiv. **VI**. Die CH_3CO-Gruppe von **VI** spaltet sich bei längerem Kochen mit HCl u. mit verd. Lauge in der Kälte ab. Beim Erhitzen von **VI** über den F. wird Pyridin abgespalten. Mit $H_2O_2 + NH_3$ entsteht neben Pyridin N-Oxalylglycin, $HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$, das sich mit Aceton als NH_4-Salz abscheidet. Aus $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ entsteht mit Pyridin $+ (CH_3CO)_2O$ in geringer Ausbeute auch eine dem Pyrrolderiv. **VI** isomere Verb. $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (**VII**), u. aus α-Brompropionylglycin u. Pyridinacetanhydrid *Verb.* $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (**VIII**). — *Betain* **II**. Hydrochlorid, $C_{16}H_{17}O_3N_2Cl$. Aus A. + Ä. Stäbchen, F. 205—206°. — *Pyrrolderiv.* $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (**IV**), Nadeln aus A., W. oder CCl_4, F. 159—160°. *Acetylfreie Verb.* $C_{16}H_{14}O_2N_2$, gelbe Prismen aus $C_5H_{11}OH$, F. 183—183,5°, nach Sintern von 177° an. Mit HCl entsteht ein Hydrochlorid. *Betain* **V**. Hydrochlorid, $C_9H_{11}O_3N_2Cl$. Aus A. glänzende Blättchen, F. 211—212°. *Pyrrolderiv.* $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (**VI**). Aus $C_5H_{11}OH$. Krystalle vom F. 239—240°. *Hydrochlorid der acetylfreien Verb.* $C_9H_9O_2N_2Cl$. Aus A. + Ä. Nadeln, F. 243—244°. *Base* $C_9H_8O_2N_2$. Krystalle aus A. + Benzol + PAe., F. 200—201°. — NH_4-*Salz des Oxalylglycins.* Lange Nadeln aus W. + Aceton, F. 196—197°. *Verb.* $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (**VII**). Zu Büscheln angeordnete gelbe Spieße aus $C_5H_{11}OH$, F. 255—256°. Sintern bei 243°, Zers. von 249° an. *Verb.* $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (**VIII**). Krystalle aus Essigester, F. 180—181°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2315—22. 16/9. 1931. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.) GUGGENH.

Tokuzo Yaginuma und **Kentaro Hayakawa**, *Physiko-chemische Untersuchungen über Aminosäuren.* VII. Mitt. (VI. vgl. C. **1930**. II. 3541.) *Histaminpikrat*, $C_5H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$, aus käuflichem Histamin u. aus zur Kultur von WELCH-FRÄNKELschen Bazillen benutzter Leberbouillon, krystallisiert aus W. in monoklin-sphenoid. Blättchen oder monoklin-hemiedr. Prismen. F. 232—233°. Krystallograph. Einzelheiten s. Original. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl] **34**. 215B—16B. Juni 1931.) OG.

Tokuzo Yaginuma, *Physiko-chemische Untersuchungen über Aminosäuren.* VIII. Mitt. (VII. vgl. vorst. Ref.) *d-Leucin* ($[\alpha]_D^{20} = +15,51°$ in HCl) u. *l-Leucin* (opt. nicht einheitlich; $[\alpha]_D^{20} = -11,16°$) bilden rhomb. Blättchen, deren Krystallkonstanten fast übereinstimmen. Bei *d-Norleucin* ($[\alpha]_D^{26,5} = -21,5°$ in HCl) u. *l-Norleucin* ($[\alpha]_D^{26,5} = +18,3°$) stimmen die Konstanten der Krystalle (rhomb. Blättchen) vollständig überein. Die Best. der Krystallkonstanten, namentlich der Brechungsexponenten, ist in vielen Fällen das einzige Mittel zur Identifizierung geringer Substanzmengen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl] **34**. 216B—218B. Juni 1931.) OSTERTAG.

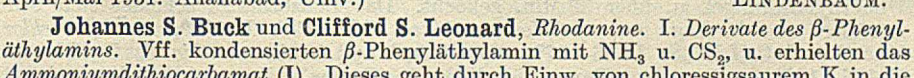
Vishnu Ganesh Namjoshi und **Sikhibhushan Dutt**, *Vom Thiohydantoin abgeleitete Farbstoffe.* II. (I. vgl. C. **1931**. I. 2058.) *2-Thiohydantoin* kondensiert sich unter der Wrkg. von Acetanhydrid leicht mit aromat. Aldehyden zu Acetylderivv.,

denen Vff. Formel I zuschreiben, weil sie tiefer gefärbt sind als die entacetylierten Verbb. (III). Die tiefere Färbung ist auf die C: N-Bindung zurückzuführen (vgl. C. **1927**. II. 1692 u. früher). Die Verbb. I werden durch Alkali leicht hydrolysiert, u. zwar zunächst zu den unbeständigen Enolen II, welche mehr oder weniger schnell in die Ketoformen III übergehen. Z. B. wird I (Ar = C_6H_5) durch 20%ig. NaOH schnell verseift. Fällt man eine Probe nach 1 Tag mit Säure, krystallisiert den Nd. aus A. um u. trocknet im Vakuum, so findet man F. 220°. Wiederholt man dies an den folgenden Tagen, so steigt der F. bis auf 259° (am 24. Tag) u. bleibt dann konstant. Krystallisiert man aber aus Eg. oder Amylalkohol um u. trocknet bei 120°, so findet man schon nach 1 Tag F. 259°. Sämtliche Proben besitzen die gleiche Zus. Offenbar ist das tiefstschm. Prod. reines II, das höchstschm. Prod. reines III. — Die Verbb. III färben Wolle u. Seide aus saurem Bade gelb bis orange, Baumwolle aus sodaalkal. Bade etwas schwächer. Sie werden in alkal. Lsg. allmählich oxydiert u. hydrolysiert, in stark saurer Lsg. zu Phenylalanin u. seinen Substitutionsprodd. aufgespalten.



Versuche. Darst. der Verbb. I aus je 1 Mol. der Komponenten in sd. Acetanhydrid (½—3 Stdn.); in W. gießen, meist aus Pyridin oder Eg. umkrystallisieren. Die Verbb. sind wl. — Verseifung von I durch Erwärmen mit 20%ig. NaOH bis zur Lsg.; mit verd. HCl fällen, aus Eg. oder Amylalkohol umkrystallisieren, bei 120° trocknen. Die Verbb. III sind leichter l. als I. — Verbb. I: *Acetyl-5-benzyliden-2-thiohydantoin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 260°. — Bei den folgenden Namen ist „*2-thiohydantoin*" fortgelassen. — *Acetyl-5-*[*o-, m-* u. *p-nitrobenzyliden*]-, $C_{12}H_9O_4N_3S$, orangene bzw. citronengelbe Nadeln, FF. 241, 263 u. 270°. — *Diacetyl-5-*[*o-, m-* u. *p-oxybenzyliden*]-, $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, tief gelbe Nadeln, FF. 237, 250 u. 265°. — *Chinolylen-(2,3)-thioharnstoff*, $C_{10}H_7N_3S$ (IV). Mit o-Aminobenzaldehyd. Hellgelbe Prismen, F. 213°. — *Diacetyl-5-*[*m-* u. *p-aminobenzyliden*]-, $C_{14}H_{13}O_3N_3S$, hellgelbe Nadeln, FF. > 285°. — *Triacetyl-5-*[*2',4'-dioxybenzyliden*]-, $C_{16}H_{14}O_6N_2S$, orangegelbe Nadeln, F. 240°. — *Acetyl-5-anisyliden-*, $C_{13}H_{12}O_3N_2S$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 265°. — *Acetyl-5-piperonyliden-*, $C_{13}H_{10}O_4N_2S$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 275°. — *Diacetyl-5-vanillyliden-*, $C_{15}H_{14}O_5N_2S$, gelbe Nadeln, F. 261°. — *Acetyl-5-cinnamyliden-*, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, tief gelbe Nadeln, F. 267°. — *Acetyl-5-*[*p-dimethylaminobenzyliden*]-, $C_{14}H_{15}O_2N_3S$, hellrote Nadeln, F. 272°. — Verbb. III: *5-Benzyliden-2-thiohydantoin*, $C_{10}H_8ON_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 259°. — *5-*[*o-, m-* u. *p-Nitrobenzyliden*]-, $C_{10}H_7O_3N_3S$, orangene bzw. hellgelbe Nadeln, FF. 249, 257 u. 266°. — *5-*[*o-, m-* u. *p-Oxybenzyliden*]-, $C_{10}H_8O_2N_2S$, hellgelbe Nadeln, FF. 231, 256 u. 270°. — *5-*[*m-* u. *p-Aminobenzyliden*]-, $C_{10}H_9ON_3S$, hellgelbe Nadeln, FF. > 285°. — *5-*[*2',4'-Dioxybenzyliden*]-, $C_{10}H_8O_3N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 210°. — *5-Anisyliden-*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 255°. — *5-Piperonyliden-*, $C_{11}H_8O_3N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 283°. — *5-Vanillyliden-*, $C_{11}H_{10}O_3N_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 240°. — *5-Cinnamyliden-*, $C_{12}H_{10}ON_2S$, hellgelbe Nadeln, F. 260°. — *5-*[*p-Dimethylaminobenzyliden*]-, $C_{12}H_{13}ON_3S$, hellrote Nadeln, F. 252°. — Im Original sind die Absorptionsmaxima aller Verbb. angegeben. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 241—46. April/Mai 1931. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

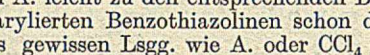
Johannes S. Buck und **Clifford S. Leonard**, *Rhodanine*. I. *Derivate des β-Phenyläthylamins*. Vff. kondensierten β-Phenyläthylamin mit NH_3 u. CS_2, u. erhielten das *Ammoniumdithiocarbamat* (I). Dieses geht durch Einw. von chloressigsaurem K in die entsprechende *Dithiocarbaminglykolsäure* (II) über, welche mit verd. Essigsäure erwärmt, das *Rhodanin* (III) liefert. Aus β-Phenyläthylamin u. CS_2 kann man über das *β-Phenyläthylammoniumdithiocarbamat* (IV) ebenfalls III erhalten. Es wurden Derivv. des β-Phenyläthylamins, sowie des entsprechenden Anisyl-, Piperonyl- u. Veratrylamins dargestellt.



Versuche. *Darst. der Ammoniumdithiocarbamate* aus der Lsg. des Amins in absol. A., einer gesätt. wss. Lsg. von NH_3 u. CS_2 unter Eiskühlung. Umkrystallisieren durch Lösen in k. A. u. Fällen mit Ä. Es tritt hierbei leicht Zers. ein. — *Ammonium-N-β-phenyläthyldithiocarbamat*, $C_9H_{14}S_2N_2$ (I), Krystalle, F. 132°. — *Ammonium-N-β-veratryläthyldithiocarbamat*, $C_{11}H_{18}O_2S_2N_2$ (vgl. I), Prismen, F. 138°. — *Ammonium-*

N-β-anisyläthyldithiocarbamat, $C_{10}H_{16}OS_2N_2$ (vgl. I), Blättchen, F. 139°. — *Ammonium-N-β-piperonyläthyldithiocarbamat*, $C_{10}H_{14}O_2S_2N_2$ (vgl. I), Krystallpulver, F. 138°. — *Darst. der β-Aryläthylammoniumdithiocarbamate* aus der Lsg. des Amins in absol. A. u. CS_2 unter Eiskühlung. Reinigen durch Lösen in k. A. u. Fällen mit Ä. — *β-Phenyläthylammonium-N-β-phenyläthyldithiocarbamat*, $C_{17}H_{22}S_2N_2$ (IV), Krystalle, F. 130°. — *β-Veratryläthylammonium-N-β-veratryläthyldithiocarbamat* $C_{21}H_{30}O_4S_2N_2$ (vgl. IV), Krystallpulver, F. 124°. — *β-Anisyläthylammonium-N-β-anisyläthyldithiocarbamat* $C_{19}H_{26}O_2S_2N_2$ (vgl. IV), Nadeln, F. 135°. — *β-Piperonyläthylammonium-N-β-piperonyläthyldithiocarbamat* $C_{19}H_{22}O_4S_2N_2$ (vgl. IV), Prismen, F. 133°. — *Darst. der Dithiocarbaminglykolsäuren* aus der Lsg. des Ammoniumdithiocarbamats in W. durch Einw. genau mit $KHCO_3$ neutralisierter Chloressigsäure. Obgleich die Verbb. in trockenem Zustand beständig sind, können sie nicht umkrystallisiert werden. — *N-β-Phenyläthyldithiocarbaminglykolsäure* $C_{11}H_{13}O_2S_2N$, II, Blättchen, F. 125°. — *N-β-Veratryläthyldithiocarbaminglykolsäure* $C_{13}H_{17}O_4S_2N$ (vgl. II), konnte in reinem Zustand nicht isoliert werden. — *N-β-Anisyläthyldithiocarbaminglykolsäure* $C_{12}H_{15}O_3S_2N$ (vgl. II), Blättchen, F. 128°. — *N-β-Piperonyläthyldithiocarbaminglykolsäure* $C_{12}H_{13}O_4S_2N$ (vgl. II), F. 132°. — *Darst. der Rhodanine* durch Erwärmen a) der essigsauren Lsgg. von Ammonium- oder β-Aryläthylammoniumdithiocarbamaten mit chloressigsaurem Kalium oder b) der Dithiocarbaminglykolsäuren mit verd. Essigsäure. Die Rhodanine werden aus A. umkrystallisiert; sie sind nur in reinem Zustand beständig. — *3-β-Phenyläthyl-2-thioketo-4-ketothiazolidin* III, $C_{11}H_{11}OS_2N$, gelbe Nadeln, F. 107°; mit k. H_2SO_4 keine Färbung. — *3-β-Veratryläthyl-2-thioketo-4-ketothiazolidin* $C_{13}H_{15}O_3S_2N$ (vgl. III), gelbe Blättchen, F. 154°; mit k. H_2SO_4 stark gelbe Färbung. — *3-β-Anisyläthyl-2-thioketo-4-ketothiazolidin* $C_{12}H_{13}O_2S_2N$ (vgl. III), gelbe Nadeln, F. 106°; mit k. H_2SO_4 keine Färbung. — *3-β-Piperonyläthyl-2-thioketo-4-ketothiazolidin* $C_{12}H_{11}O_3S_2N$ (vgl. III), fleischfarbige Krystalle, F. 126°; mit k. H_2SO_4 intensiv gelbe Färbung. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2688—92. Juli 1931. Tuckahoe, New York, Experim. Res. Lab., Burroughs Welcome a. Co.) STOLPP.

Herman P. Lankelma und **P. X. Sharnoff**, *Die Kondensation von Aldehyden mit o-Aminothiophenolen; Benzothiazoline und Benzothiazole.* Vff. haben zahlreiche aliphat. u. aromat. Aldehyde mit *2-Amino-4-chlorthiophenolhydrochlorid* kondensiert u. so *Benzothiazoline* (vgl. I) erhalten, im Gegensatz zu der Umsetzung mit Säurechloriden oder -anhydriden, die *Benzothiazole* (vgl. II) ergibt. Derivv. von I lassen sich durch Erwärmen mit Ferrichlorid in A. leicht zu den entsprechenden Benzothiazolen oxydieren. Die Oxydation kann bei arylierten Benzothiazolinen schon durch den Luftsauerstoff beim Umkrystallisieren aus gewissen Lsgg. wie A. oder CCl_4 eintreten. Vff. glauben auf Grund dieser Erscheinung Widersprüche in der Literatur erklären zu können (vgl. CLAASZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49** [1916]. 1141 u. BOGERT u. STULL, C. **1926** I. 1811).



$$\text{I}\ C_6H_4\langle{}^{S}_{NH}\rangle CH\cdot R \longrightarrow \text{II}\ C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C\cdot R + H_2.$$

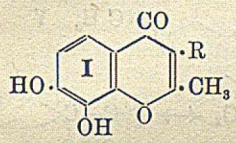
Versuche: Darst. von Benzothiazolen (II). 1 Mol. 2-Amino-4-chlorthiophenolhydrochlorid u. 1 Mol. des entsprechenden Säurechlorids oder -anhydrids werden in Dimethylanilin gel. u. über 30 Min. gekocht. Das Benzothiazol scheidet sich beim Ansäuern der k. Lsg. aus. *5-Chlorbenzothiazol* C_7N_4NClS, F. 106°; *2-Äthyl-5-chlorbenzothiazol* C_9H_8NClS, F. 56—57°; *2-(o-Chlorphenyl)-5-chlorbenzothiazol*, $C_{13}H_7NCl_2S$, F. 136—137°. — Darst. von Benzothiazolinen (I). Zu der w. Lsg. von 1 Mol 2-Amino-4-chlorthiophenol in Pyridin läßt man 1 Mol des entsprechenden Aldehyds zutropfen u. erwärmt. Nach dem Ansäuern scheidet sich das Benzothiazolin ab. *5-Chlorbenzothiazolin*, C_7H_6NClS, F. 168—169°; *2-Methyl-5-chlorbenzothiazolin*, C_8H_8NClS, F. 61°; *2-Äthyl-5-chlorbenzothiazolin*, $C_9H_{10}NClS$, F. 60°; *2-Hexyl-5-chlorbenzothiazolin*, $C_{13}H_{18}NClS$, F. 51—52°; *2-Phenyl-5-chlorbenzothiazolin*, $C_{13}H_{10}NClS$, F. 127°; *2-(o-Chlorphenyl)-5-chlorbenzothiazolin*, $C_{13}H_9NCl_2S$, F. 81°. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2654 bis 2657. Juli 1931. Cleveland, Ohio.) STOLPP.

I. de Paolini und **M. Baj**, *Über komplexe Salze des 1,2,4-Triazols. Komplexes Salz des 1-Phenyl-1,2,4-triazols mit Kupfersulfat*, $[(C_8H_7N_3)_2Cu(H_2O)_2]SO_4$, blaugrüne Nadeln. — *Komplexes Salz des 1-Phenyl-1,2,4-triazols mit Nickelsulfat* $[(C_8H_7N_3)_2\cdot Ni(H_2O)_2]SO_4$. Grünblaue Prismen. — *Komplexes Salz des 1-Phenyl-1,2,4-triazols mit Kobaltsulfat*, $[(C_8H_7N_3)_2Co(H_2O)_2]SO_4\cdot H_2O$, rote Prismen. — *Komplexes Salz des 1-Tolyl-1,2,4-triazols mit Kupfersulfat*, $[(C_9H_9N_3)_2Cu(H_2O)_2]SO_4$, grünliche Blättchen — *1,2,4-Triazol*, nach PELLIZZARI (vgl. Gazz. chim. Ital. **24** [1894]. II. 225), Nadeln,

F. 120—121°. *Komplexes Salz des 1,2,4-Triazols mit Kupfersulfat*, $[(C_2H_3N_3)_2Cu(H_2O)_2]\cdot SO_4$. Bläuliche Krystalle. (Gazz. chim. Ital. **61**. 557—60. Juli 1931. Turin, Univ.) FIEDLER.

Frederick W. Canter, Alfred R. Martin und **Alexander Robertson**, *Oxycarbonylverbindungen. IV. Darstellung von Cumarinen und 1,4-Benzopyronen aus Pyrogallol.* (III. vgl. C. **1931**. II. 853.) Die früheren Unterss. (III. Mitt.) wurden auf Pyrogallol ausgedehnt. Auch dieses kondensiert sich mit Acylessigestern in Ggw. von P_2O_5 zu den bereits bekannten Cumarinen u. nicht zu Chromonen. Die Ausbeuten sind geringer als beim Resorcin u. Phloroglucin. — Durch energ. Acetylierung des Gallacetophenons will VENKATARAMAN (C. **1929**. II. 3228) ein Gemisch von 7,8-Dioxy-2-methylchromon u. seinem O-Diacetat erhalten haben. Vff. fanden jedoch, daß das Rk.-Prod. mit dem nach BLUMBERG u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 2192) dargestellten genannten Chromon nicht ident. ist. Dasselbe gilt für das Diacetat u. den Dimethyläther. Vff. schreiben der Verb. die Konst. **I** (R = $CO\cdot CH_3$) zu. Ähnliche Fälle von Acetylierung in Stellung 3 vgl. II. u. III. Mitt. — Die durch Acetylierung von Gallpropiophenon entstehende Verb. dürfte aus früher (II. Mitt.) entwickelten Gründen Formel **I** (R = CH_3) besitzen.

Versuche. *7,8-Dioxy-4-methylcumarin*, $C_{10}H_8O_4$. Gemisch gleicher Teile Pyrogallol u. Acetessigester mit überschüssigem P_2O_5 versetzt, 10 Min. auf Dampfbad erhitzt, nach 1 Stde. mit W. ausgezogen. Aus verd. A. Nadelbüschel, F. 238°. *Diacetylderiv.*, aus A. rhomb. Platten, F. 178°. — *7,8-Dioxy-3,4-dimethylcumarin*, $C_{11}H_{10}O_4$.

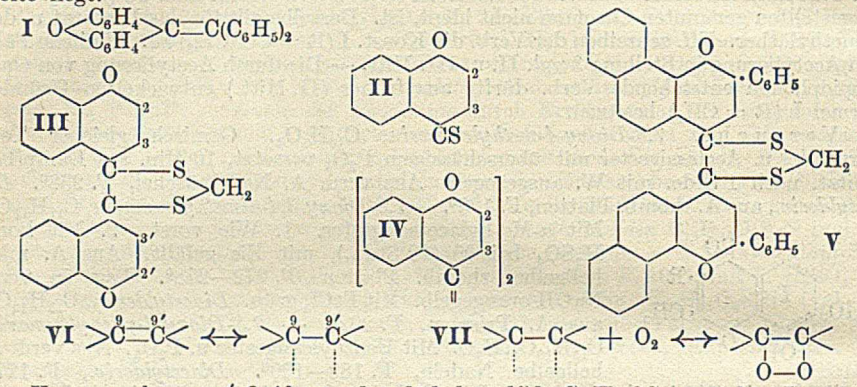


Mit α-Methylacetessigester. 1. Wie vorst. 2. Mit konz. H_2SO_4 bei 0° (12 Stdn.), mit Eis gefällt. Aus A. mkr. hellgelbe, rhomb. Platten, F. 272—273°. Lsg. in verd. NaOH orangegelb. Mit $FeCl_3$ grün. *Diacetylderiv.*, $C_{15}H_{14}O_6$, aus A. Prismen, F. 202°. — *7,8-Dioxy-4-phenylcumarin*, $C_{15}H_{10}O_4,H_2O$. Mit Benzoylessigester u. P_2O_5. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 189—190°. *Diacetylderiv.*, F. 127°. Mit CH_3J u. K_2CO_3 in sd. Aceton der *Dimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_4$, aus 70%ig. A. Prismen, F. 138°. — *7,8-Diacetoxy-3-acetyl-2-methylchromon*, $C_{16}H_{14}O_7$. Gallacetophenon u. Na-Acetat in Acetanhydrid 6 Stdn. auf 160—170° erhitzt, Anhydrid im Vakuum entfernt, in W. gegossen. Aus A. Platten, F. 132°. Die alkoh. Mutterlauge lieferte mit W. O-Triacetylgallacetophenon (aus verd. A., F. 85°). — *7,8-Dioxy-3-acetyl-2-methylchromon*, $C_{12}H_{10}O_5$ (**I**, R = $CO\cdot CH_3$). 1. Voriges mit konz. HCl in CH_3OH 1 Stde. gekocht, CH_3OH im Vakuum entfernt, mit W. verd. 2. Mit 5%ig. methylalkoh. KOH 3 Min. gekocht u. angesäuert. Aus A. Nadeln, F. 247°. Mit alkoh. $FeCl_3$ grün. Mit CH_3J u. K_2CO_3 in sd. Aceton der *Dimethyläther*, $C_{14}H_{14}O_5$, aus W. Prismen, F. 148°. — *7,8-Diacetoxy-2,3-dimethylchromon*, $C_{15}H_{14}O_6$. Durch Acetylierung von Gallpropiophenon (170—180°, 20 Stdn.). Aus verd. Eg. Prismen, F. 150°. — *7,8-Dioxy-2,3-dimethylchromon*, $C_{11}H_{10}O_4$ (nach **I**). Aus vorigem mit k. 5%ig. methylalkoh. KOH (2 Stdn.). Aus verd. A. Nadeln, F. 234°. Lsg. in verd. NaOH orangegelb. Mit $FeCl_3$ grün. — Durch Acetylierung des Gallbenzophenons bei 170—180° entsteht nur das Triacetylderiv. (F. 119°), dagegen bei 215° (20 Stdn.) das *Diacetylderiv. des Cumarins*, F. 127°; daraus das *Cumarin* selbst, F. 190°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1877—81. Aug. London, Univ.) LINDENBAUM.

F. Arndt und **L. Lorenz**, *Zur Einwirkung von Brom auf substituierte Äthylene.* Die Sonderstellung der *polaren* Bromaufnahme (vgl. ARNDT u. LORENZ, C. **1931**. I. 1110) durch Dipyrylene, Dixanthylen, p-Amino- u. -Oxyderivv. des Tetraphenyläthylens (vgl. WIZINGER u. FONTAINE, C. **1927**. II. 563) wird im Gegensatz zu BERGMANN (C. **1931**. II. 559) hervorgehoben; Vff. betrachten sie als Folge der Mitwrkg. der „einsamen Elektronenpaare" des O bzw. N bei dem Ausgleich des konjugierten Systems, durch den die Elektronenentziehung, d. h. die Kationbldg., erleichtert wird. Diese Auffassung wird mit der von DILTHEY u. WIZINGER verglichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2073—75. 16/9. 1931.) ARNDT.

Alexander Schönberg und **S. Nickel**, *Über die Dichromylene und die Valenztautomerie ungesättigter Systeme.* In Fortsetzung der Verss. von SCHÖNBERG u. SCHÜTZ (C. **1925**. II. 2154. **1928**. I. 1875) untersuchten Vff. eine Anzahl Tetraaryläthylene, u. zwar *Tetraphenyläthylen, Tetra-p-anisyläthylen* u. *N,N'-Octamethyltetra-p-aminotetraphenyläthylen*, konnten aber keine dem Dixanthylen analoge Thermochromieerscheinung oder Spaltbarkeit der zentralen Äthylenbindung in der Hitze durch S (event. Bldg. von Thioketonen) nachweisen, obwohl die Rk.-Prodd. zum Teil wärmebeständig sind. Eine

gewisse Ähnlichkeit zeigte das farblose *o,o'-Oxidotetraphenyläthylen* (I), dessen h. Lsgg. rotgelb sind. Vff. stellen sodann Analoga des Dixanthylens dar, für die sie den Namen *cis-* bzw. *trans-Dichromylene* vorschlagen. Sie ließen *4-Thiochromone* (vgl. II) auf Diazomethan einwirken, wobei sich Derivv. des *Trimethylen-1,3-disulfids* (vgl. III) bildeten, die durch Lithiumphenyl in *Dichromylene* (vgl. IV) übergeführt werden. Das gelbe *2,2'-Diphenyldichromylen* färbt sich in der Wärme rot u. löst sich in indifferenten Lösungsmm. mit roter Farbe. — Vff. vergleichen das Verh. der zentralen Äthylenbrücke im Dixanthylen mit der Dissoziationsfähigkeit entsprechender Äthanderivv., u. vermuten, daß Dixanthylen in einer Biradikalform reagiert, d. h. bei hoher Temp. in die Äthandiylform übergeht (VI). Die Luftbeständigkeit in der Hitze widerspricht dem nicht, wenn man annimmt, daß das Gleichgewicht (VII) sehr auf der linken Seite liegt.

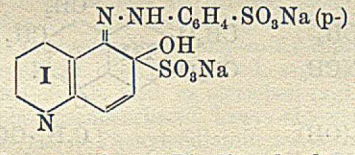


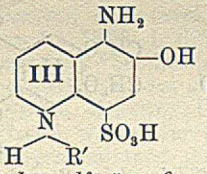
Versuche. *o,o'-Oxidotetraphenyläthylensulfid*, $C_{26}H_{18}OS$, aus den Lsgg. von Diphenyldiazomethan in Ä. u. von Xanthion in Bzl. Farblose Krystalle aus Bzn. F. 185—190°. Die Lsg. in Toluol mit Kupferbronze gekocht, gibt *o,o'-Oxidotetraphenyläthylen*, $C_{26}H_{18}O$ (I), farblose Prismen aus Bzn., F. 195—196°, orangerote Schmelze, die unterhalb der F.-Temp. farblos erstarrt. — *Di-γ-[(2,2'-diphenyl)-chromenyl]-dithiol-(4,4')-methylenäther*, $C_{31}H_{22}O_2S_2$ (vgl. III), durch Einw. der Lsg. von 4-Thioflavon in Ä.-Bzl. auf eine äth. Lsg. von Diazomethan. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die in Chlf. gel. u. mit PAe. gefällt werden. F. 182—183° unter Zers. Wird die Bzl.-Lsg. in N-Atmosphäre zu einer äth. Lsg. von Lithiumphenyl gegeben, scheiden sich leuchtendgelbe Krystalle von *2,2'-Diphenyldichromylen*, $C_{30}H_{20}O_2$ (vgl. IV), ab, die in Bzl. gel. u. mit PAe. gefällt werden, F. 224°, blutrote Schmelze, die fast farblos erstarrt. Die gelben Krystalle färben sich in der Wärme u. unter Druck rot u. zeigen gelbe Fluorescenz. — *α-Naphtho-4-thioflavon*, $C_{19}H_{12}OS$, durch Erhitzen von α-Naphthoflavon mit Phosphorpentasulfid auf 160°, gelbrote verfilzte Nadeln aus sd. A., F. 171—172°. Durch Einw. seiner Lsg. in Ä.-Bzl.-Aceton auf die äth. Lsg. von Diazomethan entsteht das hochmolekulare Rk.-Prod. $C_{39}H_{26}O_2S_2$ (V). Reinigen durch Lösen in k. Bzl. u. Fällen mit A., gelbe Krystalle, F. 165°, rotbraune Schmelze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2323—27. 16/9. 1931. Berlin, Techn. Hochsch.) STOLPP.

Biman Bihari Dey und **Tiruvenkata Rajendra Seshadri**, *Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in Cumarin-4-essigsäuren.* III. *Kondensation der 7-Methylcumarin-4-essigsäure mit m- und p-Oxybenzaldehyd.* (II. vgl. C. **1925**. II. 1763.) Vff. haben das auffallende Verh. des *[7-Methylcumaryl-(4)]-[3'-methoxy-4'-oxyphenyl]-äthylens* (I; vgl. II. Mitt.) gegen Alkalien näher untersucht. Das *Acetylderiv.* löst sich langsam in k., schneller in w. verd. Lauge infolge Verseifung, u. nun treten die Farbrkk. von I auf, welches durch Säure gefällt wird. Der *Methyläther* löst sich langsam erst in sd. verd. Lauge mit hellgelber Farbe (Öffnung des Pyronringes) u. wird durch Säure unverändert gefällt. Diese Befunde stützen die schon früher geäußerte Ansicht, daß in der zuerst tief roten alkal. Lsg. von I ein chinoides System vorliegt; nach Öffnung des Pyronringes bildet sich die n. Struktur zurück, u. die Farbe verschwindet. Diese Hypothese wird bestätigt durch die Kondensationsprodd. der 7-Methylcumarin-4-essigsäure mit p- u. m-Oxybenzaldehyd. Ersteres verhält sich gegen Alkalien ganz wie I, während letzteres nur hellgelbe alkal. Lsgg. gibt. Ein freies OH in p-Stellung ist demnach für die Farbrk. Bedingung.

Versuche. [*7-Methylcumaryl-(4)*]-[*3',4'-dimethoxyphenyl*]-*äthylen*. Aus **I** mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Aus Eg. hellgelbe Plättchen, F. 188°. — [*7-Methylcumaryl-(4)*]-[*3'-methoxy-4'-acetoxyphenyl*]-*äthylen*. Mit Acetanhydrid u. Tropfen Pyridin. Aus Eg. Platten, F. 172°. — [*7-Methylcumaryl-(4)*]-[*4'-oxyphenyl*]-*äthylen*, $C_{18}H_{14}O_3$. Aus 7-Methylcumarin-4-essigsäure u. p-Oxybenzaldehyd wie früher; Rohprod. in wenig A. gel. Nach Umfällen aus verd. NaOH + HCl goldgelbe Platten aus A., F. 218°. *Methyläther*, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 180°. *Acetylderiv.*, aus verd. Eg. Nadeln, F. 209°. — [*7-Methylcumaryl-(4)*]-[*3'-oxyphenyl*]-*äthylen*, $C_{18}H_{14}O_3$. Mit m-Oxybenzaldehyd. Aus Eg. Plättchen, F. 207°. Die hellgelbe alkal. Lsg. wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell farblos. Durch Säuren wird die gelbe Lsg. sofort, die farblose Lsg. viel langsamer gefällt. *Methyläther*, aus A. Nadeln, F. 146°. *Acetylderiv.*, aus Eg. Platten, F. 159°. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 247—49. April/Mai 1931. Madras, Presid. Coll.) LINDENBAUM.

J. M. Kogan, *Über einige Oxychinolinderivate, die durch Einwirkung von Natriumbisulfit erhalten werden.* (Vgl. C. **1930**. II. 2528.) Vf. untersucht die Einw. von Na-Bisulfit auf *Benzol-p-sulfosäureazo-6-oxychinolin* (vgl. MATHEUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21** [1888]. 1642). Es entsteht ein orangegelbes Additionsprod. (**I**), das mit Alkali den Farbstoff zurückliefert. Azoderivv. des 6-Oxychinolins bilden also analoge Bisulfitverbb. wie die β-Naphtholazofarbstoffe (l. c.). Die Bldg. solcher Additionsverb. ist als neuer Beweis dafür anzusehen, daß die Azogruppe bei der Kuppelung von den zwei freien Stellen 5 u. 7 nur die 5-Stellung wählt. — Bei der Einw. von H_2SO_4 auf das Bisulfitadditionsprod. des *5-Nitroso-6-oxychinolins* entsteht die *5-Amino-6-oxychinolin-8-sulfosäure* (**II**) ($C_9H_8N_2O_4S$, rote Nadeln), analog der 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure aus 1-Nitroso-2-naphthol (vgl. u. a. WOROSHTZOW u. BOGDANOW, C. **1929**. I. 1822). **II** ist fast unl. in W. (infolge Bldg. eines inneren Salzes). Mit Alkali entstehen l.Salze, die jedoch aus der alkal. Lsg. nicht isoliert werden können. Mit konz. HCl oder H_2SO_4 bildet **II** *Additionsprodd.* (die Verb. mit HCl, $C_9H_8N_2O_4S$ + HCl wurde isoliert), die Vf. nach **III** formuliert.





(R' = Cl, SO_4H)

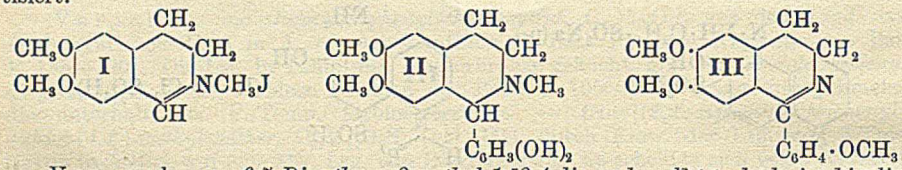
Versuche. *Bisulfitverb. des Benzol-p-sulfosäure-6-oxychinolins*, $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot SNa + NaHSO_3$ (**I**). Aus den Komponenten durch Erwärmen in W. auf 60—70° bis zur Lsg. u. Aussalzen. Aus 50%ig. A. gelbe Nadeln. — *5-Nitroso-6-oxychinolin*. Aus 6-Oxychinolinchlorhydrat u. $NaNO_2$ in wss. Lsg. bei 2—3°. Orangegelb. Mit NaOH entsteht grünes *Na-Salz*, mit $FeSO_4$ dunkelgrüner *Fe-Lack*. *Bisulfitverb. des 5-Nitroso-6-oxychinolins*, $C_9H_6O_2N_2 + NaHSO_3$. Aus den Komponenten in wss. Lsg. u. Aussalzen. Gelbe Krystalle. *Na-Salz von* **II**. **II** im Mörser mit Bisulfit bis zur Lsg. verreiben, filtrieren, aus dem Filtrat hellgelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2150 bis 2156. 16/9. 1931. Moskau, Techn. Inst.) WILLSTAEDT.

Hanns John, *Chinolinderivate.* XXVI. *Zur Kenntnis der 2-Phenylchinolin-3-carbonsäure und der 2-Phenylchinolin-4'-carbonsäure.* (XXV. vgl. C. **1931**. II. 2016.) Diese Säuren sind schon von v. BRAUN u. BRAUNS (C. **1927**. II. 829) dargestellt worden. Vf. hat unter Benutzung früherer Erfahrungen (C. **1930**. II. 3412) die Ausbeuten zu verbessern gesucht, wobei sich folgendes ergeben hat: *2-Phenylchinolin-3-carbonsäure* wird nach der Vorschrift genannter Autoren im Mittel mit 22,6% Ausbeute erhalten. Erhöhung der H_2SO_4-Konz. auf 30% ergab maximal 47,6%. Zusatz von MnO_2 steigerte die Ausbeute bei Verss. in 20%ig. H_2SO_4 bestenfalls auf 31,6%, in 30%ig. H_2SO_4 dagegen auf 66%. 2 Teile CrO_3 auf 1 Teil 2-Phenyl-3-methylchinolin geben die besten Resultate. Ersatz des MnO_2 durch andere Mn-Verbb. u. Änderung der Menge des MnO_2 sind ohne Einfluß, desgleichen Zugabe von NaCl, NaBr, KJ oder rotem Se. — *2-Phenylchinolin-4'-carbonsäure* wird nach der Vorschrift obiger Autoren, d. h. in Eg., im Mittel mit 23,8% Ausbeute, erhalten, auch bei Zusatz von MnO_2. Durch Verwendung von 40%ig. H_2SO_4 erhöht sich die Ausbeute auf 48% u. durch Zugabe von MnO_2 auf 70%.

Versuche. (Mit **Hermann Ottawa**.) Bzgl. der zahlreichen Einzelverss. sei auf das Original verwiesen. Hier werden nur die Verss. wiedergegeben, welche die

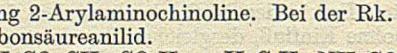
besten Resultate lieferten. — *2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäure.* Lsg. von 110 g Isatin in 500 g 33%ig. KOH mit 100 g Äthylphenylketon 30 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, mit W. verd., Filtrat mit konz. HCl neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern, im Eisschrank stehen lassen, Nd. aus 10%ig. Soda (Kohle) + Essigsäure umfällen. F. 299° (Zers.). Zahlreiche Metallsalze werden beschrieben. — *2-Phenyl-3-methylchinolin.* Vorige zum Schmelzen erhitzen, nach beendeter CO_2-Entw. dest. Aus Ä. gelbliche Krystalle, F. 43°. — *2-Phenylchinolin-3-carbonsäure.* 25 g des vorigen in 500 ccm 30%ig. H_2SO_4 lösen, nach Zusatz von 1 g MnO_2 unter Rückfluß kochen, Lsg. von 50 g CrO_3 in 250 ccm 30%ig. H_2SO_4 innerhalb 3 Stdn. unter Rühren eintropfen, noch 2 Stdn. kochen, mit 10 Liter h. W. verd., unter Kochen konz. NH_4OH im Überschuß zugeben, nach 2 Stdn. absaugen, Nd. nochmals aufschlämmen u. waschen, Gesamtfl. auf ca. 1 Liter eindampfen (muß alkal. bleiben), mit konz. Essigsäure schwach ansäuern, im Eisschrank stehen lassen. Ausbeute 19,2 g. Nach Umfällen aus 2%ig. Soda (Kohle) + Essigsäure F. 226°. Zahlreiche Metallsalze werden beschrieben. — *2-p-Tolylchinolin-4-carbonsäure.* Aus Isatin u. p-Tolylmethylketon wie oben. Reinigung durch Lösen in verd. NH_4OH, Verdampfen, Waschen mit Ä., Lösen in W. u. Fällen mit Essigsäure; F. 211°. Zahlreiche Metallsalze werden beschrieben. — *2-p-Tolylchinolin.* Aus voriger wie oben. Aus Ä., F. 83°. — *2-Phenylchinolin-4'-carbonsäure.* Aus 15 g der vorigen u. 1 g MnO_2 in 500 ccm 40%ig. H_2SO_4 mit 30 g CrO_3 in 250 ccm 40%ig. H_2SO_4 wie oben. Rohausbeute 11,8 g. Nach Umfällen F. 248°. Zahlreiche Metallsalze werden beschrieben. (Journ. prakt. Chem. **131**. 266—74. Aug. 1931. Prag, Dtsch. Hygien. Inst.) LINDENBAUM.

Gurcharan Singh Ahluwalla, Kartar Singh Narang und **Jñanendra Nath Rây**, *Versuche über die Synthese von Isochinolinderivaten.* I. Das Jodmethylat **I** kondensiert sich mit Resorcin in alkal. Lsg. zu **II**; analoge Prodd. entstehen aus Kotarnin u. Anisol oder **I** u. Anisol in Ggw. von $NaOC_2H_5$ in sd. Toluol. Das aus **I** u. Anisol in geringer Menge erhaltene Prod. wurde auch auf einem unabhängigen Wege über **III** synthetisiert.



Versuche. *6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-[2,4-dioxyphenyl]-tetrahydroisochinolin,* $C_{18}H_{21}O_4N$ (**II**), aus **I** u. Resorcin in alkoh. KOH. Krystalle aus verd. A., F. 188°. — *Kotarnin* gibt mit Anisol u. $NaOC_2H_5$ in sd. Toluol geringe Mengen einer Verb. vom F. 137° (Zers.). — *Anis-β-3,4-dimethoxyphenyläthylamid,* $C_{18}H_{21}O_4N$, aus Anisoylchlorid, 3,4-Dimethoxy-β-phenäthylamin u. Pyridin in Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 126°. Gibt mit $POCl_3$ in Toluol *6,7-Dimethoxy-1-p-methoxyphenyl-3,4-dihydroisochinolin,* $C_{18}H_{19}O_3N$ (**III**), Nadeln aus sehr verd. A., F. 107°. *Jodmethylat,* $C_{19}H_{22}O_3NJ$, gelbe Prismen aus Methanol beim Verdunsten, F. 194—195°. — *6,7-Dimethoxy-1-p-methoxyphenyl-2-methyltetrahydroisochinolin,* $C_{19}H_{23}O_3N$ (analog **II**), aus dem Jodmethylat von **III** durch Red. mit Al-Amalgam u. wenig konz. HCl in wss. Methanol. Nadeln aus verd. Methanol, F. 96—97°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2057—59. Aug. Lahore [Indien], Univ.) OSTERTAG.

Gurcharan Singh Ahluwalla, Muhammad Abdul Haq und **Jñanendra Nath Rây**, *Die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Malonanilsäure und ihren Derivaten.* Malonanilsäure (**I**) wurde mit aromat. Aldehyden in Pyridin zu Verbb. **II** u. **III** kondensiert. Die Verbb. **III** geben mit Na-Amalgam Dihydroderivv., die sich nicht zu Chinolonen, Indenochinolonen, Isoindenochinolonen oder Hydrindoncarbonsäureaniliden entwässern lassen. Die Verbb. **III** aus o-Nitroaldehyden geben bei der Red. u. Decarboxylierung 2-Arylaminochinoline. Bei der Rk. von **I** mit Salicylaldehyd entsteht Cumarin-3-carbonsäureanilid.



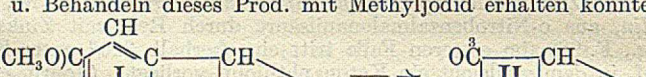
Versuche. *Malonanilsäure* (**I**). Die Ausbeute bei der Darst. nach CHATTAWAY u. OLMSTED (Journ. chem. Soc., London **97** [1910]. 940) wird verbessert, wenn man mehr Malonester verwendet (1/4 Mol Überschuß), 40 Min. erhitzt u. zur Hydrolyse des Äthylesters stärkere Sodalsg. nimmt. — **I** gibt mit Piperonal u. etwas Piperidin in

Pyridin bei 50—60° *3,4-Methylendioxyzimtsäureanilid*, $C_{16}H_{13}O_3N$ (II), Tafeln aus A., F. 158°; wird im Licht verändert; u. *Piperonylidenmalonanilsäure*, $C_{17}H_{13}O_5N$ (III), Krystalle aus 50%ig. A., F. 202° (Zers.). Mit Veratrumaldehyd bei 30° erhält man *3,4-Dimethoxyzimtsäureanilid*, $C_{17}H_{17}O_3N$ (II), F. 111°, u. *3,4-Dimethoxybenzalmalonsäure*, $C_{18}H_{17}O_5N$ (III), F. 222° (Zers.); $AgC_{18}H_{16}O_5N$. Ferner werden die folgenden Verbb. II u. III beschrieben: *p-Methoxyzimtsäureanilid*, $C_{16}H_{15}O_2N$, F. 140°; *3,4-Methylendioxyzimtsäure-o-toluidid*, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 181°. *p-Methoxybenzalmalonanilsäure*, $C_{17}H_{15}O_4N$, F. 213° (Zers.). *Piperonylidenmalon-o-toluidsäure*, $C_{18}H_{15}O_5N$, F. 213°. *Veratrylidenmalon-o-toluidsäure*, $C_{19}H_{19}O_5N$, F. 219°. *p-Methoxybenzalmalon-o-toluidsäure*, $C_{18}H_{17}O_4N$, F. 217°. *p-Methoxyzimtsäure-o-toluidid*, $C_{17}H_{17}O_2N$, F. 177°. — *α-Homopiperonylmalonanilsäure*, $C_{17}H_{15}O_5N$, durch Red. von Piperonylidenmalonanilsäure mit Na-Amalgam; man hält die Lsg. mit Essigsäure nahezu neutral. Nadeln aus verd. A., F. 172° (Zers.). Analog wurden dargestellt: *α-Homoveratrylmalonanilsäure*, $C_{18}H_{19}O_5N$, F. 173°. *α-Homopiperonylmalon-o-toluidsäure*, $C_{18}H_{17}O_5N$, F. 163° (Zers.). *α-Homoveratrylmalon-o-toluidsäure*, $C_{19}H_{21}O_5N$, F. 128°. Bei der Behandlung dieser Verbb. mit P_2O_5 in Bzl., 80%ig. H_2SO_4, $ZnCl_2$, H_2SO_4 in Eg., u. mit $POCl_3$ erfolgte entweder keine Veränderung oder tiefgreifende Zers., aber kein Ringschluß. Homopiperonylmalonanilsäure gab mit $POCl_3$ geringe Mengen einer bei 203° schm. Substanz. — *Cumarin-3-carbonsäureanilid*, $C_{16}H_{11}O_3N$, aus I u. Salicylaldehyd mit Piperidin in Pyridin. Gelbe Nadeln aus A., F. 247°. Analog aus Malon-o- u. m-toluidinsäure *Cumarin-3-carbonsäure-o-toluidid*, $C_{17}H_{13}O_3N$, F. 226°, u. *Cumarin-3-carbonsäure-m-toluidid*, F. 200°. — *o-Nitrobenzalmalonanilsäure* (III, R = C_6H_4·Na), aus I u. o-Nitrobenzaldehyd bei 100°. Fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 172° (Zers.). *o-Nitrobenzalmalon-o-toluidsäure*, $C_{17}H_{14}O_5N_2$, F. 221° (Zers.). *o-Nitropiperonylidenmalonanilsäure*, $C_{17}H_{12}O_7N_2$, F. 230°. — *2-Anilinochinolin*, aus o-Nitrobenzalmalonanilsäure durch Red. mit Zinkstaub oder $SnCl_2$ in h. Eg., F. 98°; im ersteren Falle tritt ein oberhalb 320° unter Zers. schm. Nebenprod. auf, in dem vielleicht ein Ketonaphthiolin vorliegt. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2059—62. Aug. Lahore [Indien], Univ.) OSTERTAG.

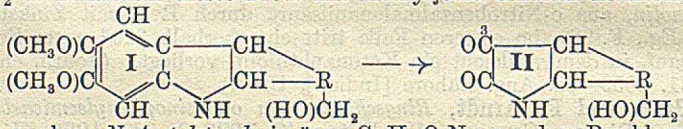
P. C. Guha und **F. Arndt**, *Ringschlüsse von o-Aminophenylsemicarbaziden zu Benzotriazinen.* Die von GUHA u. Mitarbeitern (C. **1926**. I. 683; **1928**. II. 2252) als farblose luftbeständige *Dihydro-1,2-benztriazine-1,2,4* beschriebenen, aus o-Aminophenylhydrazin oder durch Red. von Kohlensäurederivv. des o-Nitrophenylhydrazins erhaltenen Verbb. sind zu streichen (vgl. ARNDT u. EISTERT, C. **1928**. I. 517). Aus o-Nitrophenylsemicarbazid bzw. -thiosemicarbazid wurde durch Red. nach GUHAS Angaben nur o-Phenylendiamin erhalten, dagegen entstand durch vorsichtige Red. Dihydroamino-3-benztriazin-1,2,4, welches sich sofort zu gelbem Amino-3-benztriazin-1,2,4 oxydierte; dieses war ident. mit dem früher von ARNDT (C. **1913**. II. 2140; **1928**. I. 517) auf anderen Wegen erhaltenen. Die Dihydrobenztriazine besitzen also die ihnen von ARNDT zugeschriebene Luftoxydierbarkeit. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 199—202. Bangalore [India] u. Breslau.) ARNDT.

Hermann Leuchs und **Hans Beyer**, *Über die Oxydationsprodukte des Tetrahydrostrychnins und -brucins und ihrer Acetylderivate.* LXI. Mitt. über *Strychnosalkaloide.* (LX. vgl. C. **1931**. II. 450.) Die *Aminosäure*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$ (C. **1931**. I. 89) konnte als *Acetylstrychninsäure* erkannt werden, denn ihre saure Hydrolyse lieferte *Strychnin.* In der *Aminosäure* konnte der tertiäre Stickstoff durch ein *Jodmethylat*, das Carboxyl durch einen als Perchlorat abgeschiedenen *Monoäthylester* nachgewiesen werden. Die katalyt. Hydrierung öffnete eine C:C-Doppelbindung, wie die Verseifbarkeit des so erhaltenen Prod. zu *Dihydrostrychnin* (C. **1928**. I. 206) bewies. *Tetrahydrostrychnin* (l. c.) gab bei der Chromsäureoxydation das saure *Prod.* $C_{21}H_{22}O_4N_2$ mit einem bas. N-Atom u. einem Carboxyl [aus $CH_2(OH)$] das durch einen frei u. als Hydrochlorid erhaltenen *Monoäthylester* nachgewiesen wurde. Auch die C:C-Bindung von Strychnin war erhalten geblieben, wie die Reduzierbarkeit des Prod. zu $C_{21}H_{24}O_4N_2$ beweist. Vff. diskutieren die Möglichkeiten für den Verlauf der Oxydation. — Neben der *Säure* $C_{21}H_{22}O_4N_2$ hatte die Oxydation von *Tetrahydrostrychnin* ein *bas. Prod.* $C_{17}H_{20}O_4N_2$ geliefert, das Vff. in besserer Ausbeute aus *Tetrahydrobrucin* (GULLAND, PERKIN u. ROBINSON, C. **1927**. II. 1582) erhielten; das *saure Prod.* $C_{21}H_{22}O_4N_2$ wurde bei diesem Verf. nicht erhalten, dagegen ein zweites *bas. Prod.* $C_{19}H_{22}O_5N_2$, von dem durch Erhitzen ein *Anhydrid* $C_{19}H_{20}O_4N_2$, wohl auf dem Wege über ein cis, cis-trans-Isomeres von $C_{19}H_{22}O_5N_2$, entstand. $C_{19}H_{22}O_5N_2$ enthält neben der Carboxylgruppe 2 C:C-Bindungen, wie die Reduzierbarkeit zu $C_{19}H_{26}O_5N_2$ beweist. Ein drittes *Oxydat.-Prod.*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, ist offenbar ein *Anhydrid* von $C_{17}H_{20}O_4N_2$, dem *Anhydrid* $C_{19}H_{20}O_4N_2$

analog u. durch Umwandlung von : N·CH(OH)CH in : N·CH : CH entstanden. Der Theorie entsprechend nahm es bei der Red. 6 H-Atome auf unter Bldg. von *3-Oxy-2-oxodihydronucidin*. Es muß also außer einer Ketogruppe zwei C : C-Bindungen enthalten. — Verb. $C_{17}H_{20}O_4N_2$ ist offenbar analog *Dioxonucidin* durch Aboxydieren des methoxylierten Bzl.-Kerns entstanden. (I u. II.) $C_{17}H_{20}O_4N_2$ unterscheidet sich von *Dioxonucidin* durch einen Mehrgeh. von einem Atom O. Die 3-Ketogruppe war durch *Oxim-* u. *Semicarbazon*bldg. nachweisbar. Die Gruppierung CO·CO·N wurde durch H_2O_2 oxydiert, aber die dabei entstehende *Aminosäure* krystallisierte nicht. Die Gruppe CH_2OH, die bei der Chromsäureoxydation angegriffen wurde, muß als *Aldehyd* durch Ringschluß mit dem NH-Rest stabilisiert worden sein. Das so entstandene alkoh. Hydroxyl ist durch die Bldg. eines *Acetylderiv.* nachgewiesen worden, das als *Perchlorat* gefaßt wurde. Dieses *Perchlorat* spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab u. geht in das *Perchlorat* des oben beschriebenen *Anhydrids* über. Bei der katalyt. Red. wurden 4 (?) H-Atome aufgenommen unter Bldg. von *2',3-Dioxy-2-oxodihydronucidin*, von dem bisher nur ein *Monoacetylderiv.* gefaßt werden konnte, während die O-Acetylgruppe wohl bei der Aufarbeitung verseift wurde. Analog *3',2-Dibrom-2-oxynucin* u. *2-Oxynucin* (C. **1930**. I. 1941), die zu *Nucin* reduziert wurden, konnte $C_{17}H_{20}O_4N_2$ zu *3-Oxy-2-oxonucidin*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, reduziert werden. Die Rk. verläuft nach:



Tetrahydrobrucin gab ein nicht kryst. *Diacetylprod.*, dessen *Jodmethylat* in das *N-Monoacetyltetrahydrobrucinjodmethylat* übergeführt werden konnte, das Vff. auch durch Verseifen des *Diacetyltetrahydrobrucins* zum freien *N-Monoacetyltetrahydrobrucin*, $C_{25}H_{32}O_5N_2$ u. Behandeln dieses Prod. mit Methyljodid erhalten konnten.



Versuche. *N-Acetylstrychninsäure*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, aus dem Perchlorat (C. **1931**. I. 89) u. NaOH, Prismen aus W., sintern bei 180—200° u. zersetzen sich bei 210—220°. $[\alpha]_D^{16} = +130,6°/d$. — *Jodmethylat der Acetylstrychninsäure*, $C_{24}H_{29}O_4N_2J$, aus vorst. Verb. u. Methyljodid, Prismen aus W. F. 247—249° (Zers.). — *Acetylstrychninsäureäthylesterperchlorat*, $C_{25}H_{31}O_8N_2Cl$, aus der vorst. beschriebenen freien Säure u. alkoh. HCl. Krystalle. Gibt beim Zerlegen mit einem Mol Lauge Blättchen mit stark alkal. Rk. — *Dihydro-N-acetylstrychninsäure*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, aus der vorst. beschriebenen freien Säure $C_{23}H_{26}O_4N_2$ mit Pt-Oxyd als Katalysator; Krystalle aus W., F. 245—248° (Zers.). *Perchlorat*, $C_{23}H_{27}O_8N_2Cl$. $[\alpha]_D^{21} = +95,0°/d$. — *Dihydrostrychninsäure*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, aus vorst. Säure u. H_2SO_4. Nadeln aus Methylalkohol, F. 220—221°. — *Äthylester der Aminosäure* $C_{21}H_{22}O_4N_2$, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, aus der Säure u. 50%ig. alkoh. HCl. Nadeln aus A.; Sintern bei 173°, F. 178—180°. *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl$. *Jodmethylat* (?) $C_{24}H_{29}O_4N_2J$ bzw. $C_{25}H_{31}O_4N_2J$, krystallin., verfärbt sich bei 220—290°, schäumt bei 296°. — *Hydrierte Aminosäure* $C_{21}H_{22}O_4N_2$, $C_{21}H_{24}O_4N_2$, aus der in wenig NaOH gel. Säure in Ggw. von Pt-Oxyd. Beim Ansäuern Tafeln, F. 280—285°. — *Tetrahydrobrucin*, aus Brucin durch elektrolyt. Red. an der Bleikathode bei 15—20° neben Brucidin. *Perchlorat*, Krystalle aus h. W. $[\alpha]_D^{20} = -49,7°/d$. — *Perchlorat des Brucidins*, $C_{23}H_{29}O_7N_2Cl$, $[\alpha]_D^{20} = +3,4°/d$. — *Base* $C_{17}H_{20}O_4N_2$, aus Tetrahydrobrucin u. Chromschwefelsäure. Krystalle aus absol. A.; F. 245—247° (nach Sintern). *Perchlorat*, $C_{17}H_{21}O_8N_2Cl$, $[\alpha]_D^{20} = +76,3°/d$. — *Aminosäure*, $C_{19}H_{22}O_5N_2$, neben vorst. Verb. beim Aufarbeiten der ammoniakal. Lsgg. Tafeln aus h. W. Sintern bei 285°; F. 300—305° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +60,1°/d$ bzw. 62,4°/d bzw. 63,8°/d. *Perchlorat* $C_{19}H_{23}O_9N_2Cl$, Säulen u. Polyeder, $[\alpha]_D^{20} = +38,8°/d$, +38,7°/d; opt. Drehung ändert sich beim Erhitzen. — *Verb.* $C_{19}H_{21}O_8N_2Cl$, aus vorst. Salz beim längeren Erhitzen auf 135°—150°. Krystalle. $[\alpha]_D^{20} = +288°/d$ bzw. 285°/d. — *Verb.* $C_{19}H_{26}O_5N_2$; aus Aminosäure $C_{19}H_{22}O_5N_2$ durch Hydrierung mit Pt-Oxyd. Sintern oberhalb 315°, Blättchen aus Aceton. $[\alpha]_D^{25} = +69,7°/d$. — *Base*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, neben den vorst. beschriebenen Prodd. der Oxydation von Tetrahydrobrucin. Gelbe Krystalle, F. 298—300° (nach Sintern u. Verfärben unter Zers.); $[\alpha]_D^{24} = +297°/d$. *Perchlorat*, $C_{17}H_{19}O_7N_2Cl$, Prismen, $[\alpha]_D^{24} = +209,5°/d$. — *Dihydro-3-oxy-2-oxonucidin*, $C_{17}H_{24}O_3N_2$, aus vorst. Base durch Hydrierung mit Pt-Oxyd. Oktaeder aus W. F. 250—252° bzw. im Vakuum 257—259°. $[\alpha]_D = +65,7°/d$. — *Perchlorat der acetylierten Base* $C_{17}H_{20}O_4N_2$,

$C_{19}H_{23}O_9N_2Cl$, aus der Base u. 20 Tln. Acetanhydrid. Prismen, $[\alpha]_D^{20} = +60,6^0/d$ bzw. $+64,3^0/d$. Bei stärkerem Trocknen wird Essigsäure abgegeben unter Bldg. des Perchlorats der Base $C_{17}H_{18}O_3N_2$. — *Jodmethylat der Base* $C_{17}H_{20}O_4N_2$. Tafeln aus Methanol, Braunfärbung bei 285°, F. 291—293° (Zers.). — *Hydrochlorid des Oxims der Base* $C_{17}H_{20}O_4N_2$, $C_{17}H_{22}O_4N_3Cl$, Tafeln, $[\alpha]_D^{24} = +74,1^0/d$. — *2',3-Dioxy-2-oxonucidin*, $C_{17}H_{22}O_4N_2$, durch Red. der Base $C_{17}H_{20}O_4N_2$ mit Na-Amalgam. Krystalle aus Aceton; F. 271—273° (Zers.); $[\alpha]_D^{26} = -33,7^0/d$. — *3-Oxy-2-oxonucidin*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$ durch Red. der Base $C_{17}H_{20}O_4N_2$ mit Zn-Amalgam. Krystalle aus Aceton. F. 254° (braun), $[\alpha]_D^{24} = -21,3^0/d$. *Perchlorat*, $[\alpha]_D^{24} = +31,9^0/d$. — *Red.-Prod.* $C_{17}H_{24}O_4N_2$, aus Base $C_{17}H_{20}O_4N_2$ mit Pt-Oxyd als Katalysator. Säulen aus absol. A. F. 228 bis 230° (im Vakuum). $[\alpha]_D^{27} = +43,4^0/d$ bzw. $44,2^0/d$. — *Perchlorat des Monoacetylprod.* $C_{19}H_{27}O_9N_2Cl$; Tafeln aus W. — *Diacetyltetrahydrobrucin*, $C_{27}H_{34}O_6N_2$, aus Tetrahydrobrucin u. Acetanhydrid (+ Na-Acetat). Sintern ab 120°, F. 125—127°; CrO_3 u. 5 n-HSO_4 färbt rot. *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{35}O_6N_2Cl$, $[\alpha]_D^{20} = +95,4^0/d$. *Perchlorat*, $C_{27}H_{39}O_6N_2Cl$, Tafeln aus W., $[\alpha]_D^{20} = +85^0/d$. *Jodmethylat*, $C_{28}H_{37}O_6N_2J$. Nadeln aus Methanol, F. 285—290° (Aufschäumen). — *N-Monoacetyltetrahydrobrucinjodmethylat*, $C_{26}H_{35}O_5N_2J$, aus vorst. Methyljodid u. NaOH. Prismen aus Methanol, Rk. neutral, F. 305° (Zers.). — *N-Monoacetyltetrahydrobrucin*, $C_{25}H_{32}O_5N_2$, aus dem oben beschriebenen Diacetylprod. u. NaOH. Sintern ab 120°, Aufschäumen gegen 135°. *Hydrochlorid*, $C_{25}H_{33}O_5N_2Cl$, $[\alpha]_D^{20} = +95,3^0/d$. *Perchlorat*, $C_{25}H_{37}O_5N_2Cl$, aus W., $[\alpha]_D^{20} = +87,2^0/d$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2156—67. 16/9. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) A. HOFFMANN.

Robert Kenneth Callow, John Masson Gulland und **Cyril Joseph Virden**, *Physiologisch wirksame Bestandteile der Eibe, Taxus baccata.* I. *Taxin.* Frühere Arbeiten über *Taxin* (I), das giftige Alkaloid der Eibe, vgl. WINTERSTEIN u. Mitarbeiter (C. **1923**. III. 451 u. früher), ferner KONDO u. Mitarbeiter (C. **1926**. I. 1204 u. früher). Vff. haben I ebenfalls nicht krystallin, aber doch reiner erhalten als die früheren Untersucher. Ihr Präparat schm. höher, dreht stärker, gibt nicht die auffallenden violetten Färbungen mit Mineralsäuren, reduziert nicht FEHLINGsche Lsg., u. die letale Dosis für Kaninchen (intravenös) ist ca. 40% geringer, als von WINTERSTEIN (l. c.) u. PFENNINGER (C. **1923**. I. 553) angegeben. Die Bruttoformel $C_{37}H_{51}O_{10}N$ wird bestätigt, u. die von WINTERSTEIN vorgeschlagene partielle Konst.-Formel $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{24}H_{34}O_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ wird übernommen. — Vff. haben ihre Unterss. auf die bei der sauren Hydrolyse von rohem I gebildeten N-freien Prodd. beschränkt. Es ist ihnen gelungen, aus dem hierbei ausfallenden Harz eine Substanz zu isolieren, welche in rohem Zustand kleine Mengen eines Aldehyds oder Ketons (Bldg. eines Semicarbazons) enthielt. Diese CO-Verb. ist aber kein Hydrolysenprod., da rohes I dasselbe Semicarbazon liefert. Sie verursacht offenbar die Red. von FEHLINGscher Lsg. durch rohes I. Nach Entfernung dieser Verunreinigung besaß das Hydrolysenprod. die Zus. $C_{24}H_{32}O_7$ (vielleicht auch $C_{24}H_{34}O_7$). Vff. nennen es *Anhydroxatin* (II), indem sie für den Mol.-Teil $C_{24}H_{34}O_6(OH)_2$, dessen Acetyl- u. β-Dimethylamino-β-phenylpropionylderiv. I selbst ist, den Namen *Xatin* vorschlagen. II wäre durch Hydrolyse dieser Acyle, Abspaltung von H_2O u. (nach der 1. Formel) auch von H_2 entstanden. II u. folglich auch I enthält kein OCH_3. Der Befund von $^1/_2$ OCH_3 durch die früheren Untersucher ist auf die Unbeständigkeit der $N(CH_3)_2$-Gruppe zurückzuführen. II enthält auch keine CO-Gruppe, wird durch sd. FEHLINGsche Lsg. nicht oxydiert, reduziert aber TOLLENSsches Reagens (ammoniakal. Ag-Lsg. + NaOH), ist ungesätt. gegen $KMnO_4$ u. verhält sich gegen Alkalien wie ein Lacton, ist demnach eine Verb. vom Typus des Angelicalactons. Auch I reduziert TOLLENSsches Reagens u. ist ein ungesätt. Lacton. Da ferner das ZEREWITINOW-Verf. 4OH erkennen läßt, so sind sämtliche O-Atome definiert, u. die Formel von I kann wie nebenst. aufgel. werden. — I ist zwar konstitutionell dem Cevadin (Veratrin) ähnlich, dagegen in seiner letalen Wrkg. auf das Herz u. in seinem Charakter als ungesätt. Lacton den Herzgiften der Digitalis-, Strophantus- u. Krötengiftgruppen verwandt.

$$C_{23}H_{30}\left\{\begin{array}{l} -O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_5 \\ -O \cdot CO \cdot CH_3 \\ -O \\ | \\ -CO \\ \equiv(OH)_4 \end{array}\right.$$

Versuche. *Taxin*, $C_{37}H_{51}O_{10}N$ (I). Getrocknete u. zerkleinerte Eibenblätter mit k. 1%ig. H_2SO_4 4 Tage extrahiert, Filtrat mit Kohle 12 Stdn. gerührt, Filtrat mit NH_4OH alkalisiert, ausgeäthert, äth. Lsg. wieder mit 1%ig. H_2SO_4 ausgezogen,

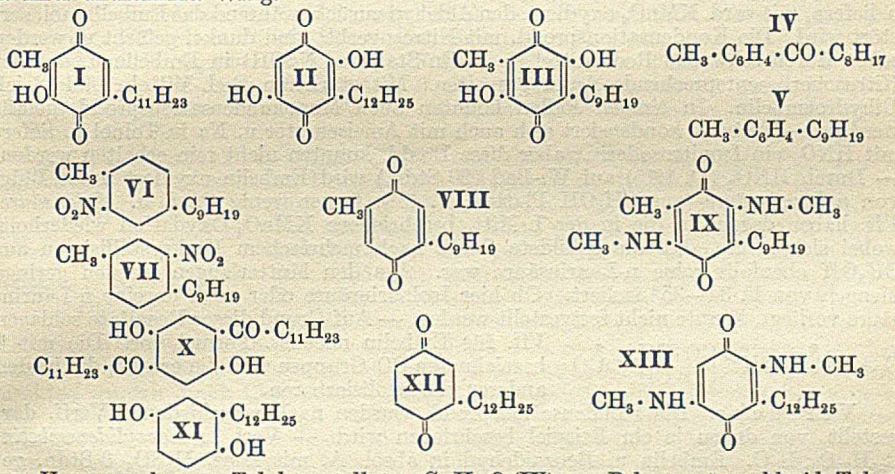
alkalisiert, ausgeäthert. Reinigung durch Lösen in Ä., Ausschütteln mit eiskalter n. H_2SO_4, Ausfällen mit NH_4OH, Aufnehmen in Ä., Einengen, Fällen mit PAe. u. öfteres Wiederholen dieser Operationen. Aus Ä. + PAe. farbloses, körniges Pulver, Erweichen 87°, F. 108—115°, dagegen nach Umfällen aus 1%ig. H_2SO_4 + NH_4OH, Waschen mit W. u. Trocknen im Vakuum Erweichen 115°, F. 121—124°, $[\alpha]_D^{17}$ = + 95,7°. Dieses Präparat lieferte, in Bzl. gel., im Vakuum verdampft, im Hochvakuum getrocknet, ein Prod. von F. 85° u. letzteres durch Umfällen aus saurer Lsg. u. Ausäthern wieder ein Prod. von F. 110—115°. Lsg. in konz. H_2SO_4 tief rot. SALKOWSKIsche Rk.: Säure rotorange, Chlf. hellrot. LIFSCHÜTZsche Rk. rot, schnell dunkelblau, langsam dunkelgrün, grün fluorescierend. Mit konz. H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ gelb, olivbraun. Mit konz. HCl u. HNO_3 keine Färbung. — *Anhydroxatin*, $C_{24}H_{32}O_7$ (II). Rohes I mit 5%ig. H_2SO_4 17 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Fl. vom Harz abgegossen, dieses mit sd. Bzl. ausgezogen, Lsg. mit PAe. gefällt, teerigen Nd. mit Lg. ausgekocht. Aus dem Extrakt beim Erkalten rohes II. Oder Harz mit 2-n. NaOH verrieben, Rückstand mit Bzl. extrahiert, mit PAe. gefällt. Nach mehrfachem Umfällen aus Ä. + PAe. erhaltenes Prod. (F. 115—120°) mit Semicarbazidacetat in A. 5 Stdn. gekocht, Filtrat von sehr wenig Semicarbazon (F. 259°) in W. gegossen, Nd. in absol. A. gel., Bzl. zugegeben, Filtrat verdampft. Aus Bzl. + PAe. farbloses Pulver, F. 155—165°, unl. in k. NaOH. Gibt keine Färbung mit alkoh. $FeCl_3$, entfärbt nicht Br in k. Chlf. Nach Erwärmen mit wss.-alkoh. NaOH fällt HCl eine Säure aus. Lsg. in konz. H_2SO_4 tief rot. SALKOWSKIsche Rk.: Säure rotorange, Chlf. farblos. LIFSCHÜTZsche Rk. orangerot. Mit konz. HCl u. HNO_3 keine Färbung. — Ein Präparat von I lieferte, in Ä. mit p-Nitrobenzoylchlorid u. NaOH geschüttelt, ein cremefarbenes Pulver, F. 125—130° (Zers.), dessen Analysen annähernd auf *Acetylxatin*, $C_{26}H_{38}O_9$, stimmten. Der Vers. konnte nicht reproduziert werden. — Eine Probe von gereinigtem I, welche ca. 3 Monate im Exsiccator gelegen hatte, löste sich nicht mehr völlig in 2-n. HCl. Der ungel. Teil bildete aus Ä. + PAe. ein amorphes Pulver, Erweichen 115°, F. 122—124°, mit 1,1% N. Reduzierte nicht FEHLINGsche Lsg., wohl aber TOLLENSsches Reagens, entfärbte leicht $KMnO_4$. H_2SO_4-Lsg. farblos. Aus der Lsg. in verd. w. NaOH u. etwas A. fällte HCl Zimtsäure aus. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2138—48. Aug.) LINDENBAUM.

John Masson Gulland und **Cyril Joseph Virden**, *Physiologisch wirksame Bestandteile der Eibe, Taxus baccata.* II. *Ephedrin.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es ist Vff. gelungen, aus Eibenblättern *Ephedrin* zu isolieren, allerdings mit einer Ausbeute von nur 0,0017%. Es ist von Interesse, daß Taxus baccata u. Ephedra botan. verwandt sind, indem beide zu den Gymnospermen gehören. — 45 kg getrocknete Blätter mit Bzl. u. feuchtem $Ca(OH)_2$ zu einer Paste gemischt, nach 24-std. Stehen Bzl.-Schicht abgetrennt, getrocknet, verdampft, dunkles Harz (35 g) in Chlf. gel., mit n. H_2SO_4 extrahiert, saure Lsg. mit Phosphorwolframsäure versetzt, Nd. in 60%ig. wss. Aceton gel., mit Barytlsg. zers., aus Filtrat Ba mit CO_2, Aceton durch Luftstrom entfernt, mit HCl angesäuert, Filtrat mit NH_4OH alkalisiert, mit Chlf. extrahiert. Öl lieferte, mit alkoh. HCl im Vakuum verdampft, *Ephedrinhydrochlorid*, $C_{10}H_{16}ONCl$, nach Verreiben mit Aceton Platten aus A. + Ä., F. 216°, $[\alpha]_D$ = —32,6° in W. *p-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, aus A. Nadeln, F. 186—187°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2148—51. Aug. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) LINDENBAUM.

Sudhamoy Ghosh und **Nihar Ranjan Chatterjee**, *Einige neue Hydrocupreidinderivate.* I. Vff. haben einige *Isoalkyläther des Hydrocupreidins* dargestellt. Das „k. Verf.", nach welchem HEIDELBERGER u. JACOBS (D. R. P. 254 712) den Äthyläther bereitet haben, ist zeitraubend u. gibt geringe Ausbeuten. Man arbeitet besser in der Wärme u. mit Katalysator. — *Isopropylhydrocupreidin*, $C_{22}H_{30}O_2N_2$. 6 g Hydrocupreidin (aus Hydrochinidin u. sd. HBr) in absol. A. mit 1 Mol. 50%ig. KOH bis zur Lsg. erwärmt, mit i-C_3H_7J u. frisch bereiteter Cu-Paste (aus 1 g $CuSO_4$) 3 Stdn. gekocht, in verd. HCl gegossen, ausgeäthert, Filtrat stark alkalisiert, wieder ausgeäthert, äth. Lsg. mit verd. HCl ausgezogen, mit NaOH gefällt. Ausbeute 4,4 g. Aus 50%ig. A. Nadeln, F. 181°, $[\alpha]_D^{30}$ = +206,25° in A. Lsg. in verd. H_2SO_4 fluoresciert blau. *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{32}O_2N_2Cl_2$, aus A. Platten, F. 249°, $[\alpha]_D^{30}$ = +260° in 0,1-n. HCl. — *Isobutylhydrocupreidin*, $C_{23}H_{32}O_2N_2$, durch Umfällen gereinigt. *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{34}O_2N_2Cl_2$, Nadeln, F. 211°, $[\alpha]_D^{23}$ = +212° in W. — *Isoamylhydrocupreidin*, $C_{24}H_{34}O_2N_2$, aus 50%ig. A. Nadeln, F. 168°, $[\alpha]_D^{30}$ = +204° in A., in verd. H_2SO_4 fluorescierend. *Hydrochlorid*, $C_{24}H_{36}O_2N_2Cl_2$, aus verd. A. mkr. Nadeln, F. 229° (Zers.), $[\alpha]_D^{23}$ = +215° in W. — *sek.-Octylhydrocupreidinhydrochlorid*, $C_{27}H_{42}O_2N_2Cl_2$, aus W. Nadeln, F. 227°

(Zers.), $[\alpha]_D^{32} = +197{,}0^0$ in 0,04-n. HCl. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 257—60. April/Mai 1931. Calcutta, School of Trop. Med. and Hyg.) LINDENBAUM.

K. Habib Hasan und **Edgar Stedman**, *Die Konstitution und die Synthese der Embelsäure (Embelin), des aktiven Prinzips von Embelia ribes. Embelin* („Embelsäure") ist von HEFFTER u. FEUERSTEIN (Arch. Pharm. **238** [1900]. 15) als Dioxy-n-undecyltoluchinon (I) formuliert worden, weil beim oxydativen Abbau Laurinsäure entsteht. Diese kann aber auch aus einer Verb. II entstehen; zwischen diesen beiden Formeln kann nur durch Synthese entschieden werden. Da vor kurzem KAUL, RAY u. DUTT (C. **1930**. I. 395) angegeben haben, daß bei der Oxydation des Embelins nicht Laurinsäure, sondern eine isomere „Isolaurinsäure" entsteht, wurde außerdem die Oxydation wiederholt; die mit $KMnO_4$ (HEFFTER) u. mit HNO_3 (KAUL) erhaltene Säure erwies sich nach einiger Reinigung als *Laurinsäure* (F. 42°; Amid, F. 96°). Die Synthese der Verb. I wurde wegen der etwas schwierigen Zugänglichkeit der Undecylsäure zunächst an einem niederen Homologen (III) ausprobiert, das von dem aus Pelargonsäurechlorid u. Toluol erhaltenen Keton IV über die Stufen IV, V, VI + VII, VIII u. IX erhalten wurde. In analoger Weise entstand I aus n-Decyl-p-tolylketon; die so erhaltene Verb. ist dem Embelin sehr ähnlich, ist aber etwas röter u. schm. 7° höher. Die Formel von HEFFTER ist demnach unrichtig. Dagegen wurde bei der Synthese von II ein mit Embelin ident. Prod. erhalten: X (aus Hydrochinon u. Laurinsäure) gibt bei der Red. XI, das über XII u. XIII in II übergeführt wurde. Die Aufklärung der Konst. ermöglicht Unterss. über Beziehungen zwischen der Konst. derartiger Verbb. u. ihrer anthelmint. Wrkg.



Versuche. *p-Tolyl-n-octylketon*, $C_{16}H_{24}O$ (IV), aus Pelargonsäurechlorid, Toluol u. $AlCl_3$. Krystalle, F. 37°. Kp.$_{12}$ 183—184°. Der Geruch erinnert etwas an bittere Mandeln. — *4-n-Nonyltoluol*, $C_{16}H_{26}$ (V), durch Red. von IV mit amalgamiertem Zn u. 15%ig. HCl. Kp.$_{12}$ 160—161°. Riecht ähnlich wie das Keton. Liefert mit HNO_3 in H_2SO_4 bei 15° ein Gemisch von *2- u. 3-Nitro-4-n-nonyltoluol* (VI u. VII; gelbe Fl., Kp.$_{12}$ 198—200°, riecht ähnlich wie die vorigen Verbb., aber stärker). Durch Red. mit Fe u. 50%ig. Essigsäure Gemisch von *2- u. 3-Amino-4-n-nonyltoluol*, aus dem 2 reine Sulfate isoliert wurden: wl. Sulfat $2\,C_{16}H_{27}N + H_2SO_4$, Tafeln aus A., F. 178°; ll. Sulfat $2\,C_{16}H_{27}N + H_2SO_4$, Nadeln aus A., F. 144°. — *4-n-Nonyl-p-toluchinon*, $C_{16}H_{24}O_2$ (VIII), durch Red. von VI + VII mit Fe u. Essigsäure u. Oxydation der erhaltenen Amine mit CrO_3 in H_2SO_4. Gelbe Tafeln aus A., F. 53°. Ausbeute gering. — *2,5-Bismethylamino-4-n-nonyl-p-toluchinon*, $C_{18}H_{30}O_2N_2$ (IX), aus VIII u. Methylamin in A. Violette mkr. Nadeln aus A., F. 167°. Liefert beim Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 *2,5-Dioxy-4-n-nonyl-p-toluchinon*, $C_{16}H_{24}O_4$ (III), orange Tafeln aus A., F. 154°. — *p-Tolyl-n-decylketon*, $C_{18}H_{28}O$, aus Toluol u. Undecylsäurechlorid. F. 32°, Kp. 196—197°. *4-n-Undecyltoluol*, $C_{18}H_{30}$, durch Red. des Ketons nach CLEMMENSEN. Kp.$_{12}$ 171—172°. Durch Nitrierung Gemisch von *2- u. 3-Nitro-4-n-undecyltoluol* (Kp.$_{12}$ 215—216°); das daraus durch Red. erhaltene Amingemisch gibt bei der Krystallisation der Sulfate aus Aceton u. A. ein wl. *Sulfat*, $2\,C_{18}H_{31}N + H_2SO_4$, Blättchen, F. 177°, bei der Oxydation mit

CrO_3 in H_2SO_4 *4-n-Undecyl-p-toluchinon*, $C_{18}H_{28}O_2$ (analog **VIII**), gelbe Tafeln aus A., F. 64°. Daraus *2,5-Bismethylamino-4-n-undecyl-p-toluchinon*, $C_{20}H_{34}O_2N_2$ (analog **IX**; dunkelviolette mkr. Nadeln aus A., F. 158°), das durch sd. 40%ig. H_2SO_4 nicht angegriffen wird, aber beim Kochen mit 80%ig. H_2SO_4 *2,5-Dioxy-4-n-undecyl-p-toluchinon*, $C_{18}H_{28}O_4$ (**I**) liefert. Orangerote Tafeln aus Chlf., F. 150°. — *Dilauroylhydrochinon*, $C_{30}H_{50}O_4$ (wahrscheinlich **X**), aus Laurinsäure, Hydrochinon u. $ZnCl_2$ bei 130—140°. Fast farblose Krystalle aus Methanol, F. 68°. Liefert bei der Red. mit amalgamiertem Zn u. 15%ig. HCl neben viel Laurinsäure u. Hydrochinon *Laurylhydrochinon*, $C_{18}H_{30}O_2$ (**XI**), Tafeln aus Bzl., F. 109°. Daraus mit verd. Chromschwefelsäure *Lauryl-p-benzochinon*, $C_{18}H_{28}O_2$ (**XII**), gelbliche Tafeln aus A., F. 81°, das mit Methylamin in A. *2,5-Bismethylamino-3-lauryl-p-benzochinon*, $C_{20}H_{34}O_2N_2$ (**XIII**) liefert. Violette mkr. Nadeln, F. 147°. — *2,5-Dioxy-3-lauryl-p-benzochinon, Embelin*, $C_{18}H_{28}O_4$ (**II**). Aus **XIII** durch Kochen mit 80%ig. H_2SO_4 u. A.; Isolierung aus Beeren von Embelia ribes u. Reinigung des so erhaltenen Prod. s. Original. Orange, goldglänzende Tafeln aus Chlf., F. 143°. Gibt mit wss.-alkoh. NaOH eine violette Färbung. *Tetraacetylverb.*, F. 121°. *Dibenzoylverb.*, F. 98°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2112—23. Aug. Edinburgh, Univ.) Ostertag.

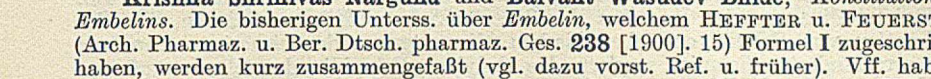
Ramjee Kaul, Amaresh Chandra Ray und **Sikhibhushan Dutt**, *Konstitution des wirksamen Prinzips von Embelia ribes.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 395.) *Embelin* enthält 2 akt. CH_2-Gruppen, da es sich mit 2 Moll. von Aldehyden u. Nitrosoverbb. kondensiert. Die gelben bis orangenen Kondensationsprodd. mit Aldehyden krystallisieren mit $1H_2O$, welches im Vakuum bei 70° abgegeben wird, addieren Br in Chlf. oder CCl_4 u. liefern, mit verd. $KMnO_4$ oxydiert, den Aldehyd zurück, während das Embelinmol. zerstört wird. Die Kondensationsprodd. mit Nitrosoverbb. sind dunkel gefärbt u. werden schon durch schwache Red.-Mittel (z. B. Zn-Staub u. NaOH) in Embelin u. das der Nitrosoverb. entsprechende Amin gespalten. Mit stärkeren Red.-Mitteln bildet sich Dihydroembelin. In einigen Fällen konnten auch Monokondensationsprodd. gefaßt werden. — Embelin kondensiert sich auch mit Ameisenester u. Na in Toluol u. liefert mit HNO_2 ein Isonitrosoderiv., aber diese Prodd. konnten nicht rein erhalten werden. — Durch HNO_3 (D. 1,15) auf W.-Bad (20 Stdn.) wird Embelin oxydiert unter Bldg. von *n-Laurinsäure* (aus CH_3OH Platten, F. 43°), ferner wenig *Oxal-* u. *Malonsäure*. Vff. haben daraufhin die in der I. Mitt. beschriebene $KMnO_4$-Oxydation wiederholt, wobei sich zeigte, daß die gebildete Säure nach mehrfachem Umkrystallisieren aus CH_3OH ebenfalls reine n-Laurinsäure war. Aus den Mutterlaugen wurden geringe Mengen von F. 34—35° isoliert. Ob hier Isolaurinsäure oder noch unreine n-Laurinsäure vorliegt, konnte nicht festgestellt werden. — Auf Grund dieser Resultate schlagen Vff. für Embelin nebenst. Formel vor. Die mit * bezeichneten CO-Gruppen sind die echten, die beiden anderen die enolisierbaren.

$$C_{11}H_{23}\cdot\overset{*}{C}O\cdot CH\begin{matrix}<CO\cdot CH_2\\<CO\cdot CH_2\end{matrix}>\overset{*}{C}O$$

Versuche. Die Kondensationsprodd. wurden nach verschiedenen Verff. dargestellt, von denen je ein Beispiel beschrieben wird. — Verf. 1: *Benzylidenembelin*, $C_{25}H_{32}O_4$, H_2O. Embelin u. Benzaldehyd in absol. A. mit konz. H_2SO_4 3 Stdn. gekocht, in W. gegossen, Aldehyd fortgekocht. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 112°, l. in starken Laugen. Mit konz. H_2SO_4 rötliche Lsg., teilweise verkohlend. — Verf. 2: *Dibenzylidenembelin*, $C_{32}H_{36}O_4$, H_2O. Komponenten in absol. A. bei Raumtemp. mit HCl gesätt., nach 24 Stdn. A. verdampft, Aldehyd mit W.-Dampf entfernt, Prod. mit 40%ig. NaOH digeriert. Aus 70%ig. Essigsäure bräunlichgelbe Nadeln, F. 142°, unl. in Laugen. H_2SO_4-Lsg. rotviolett. — Verf. 3: *Bis-[phenylimino]-embelin*, $C_{30}H_{34}O_4N_2$. Embelin u. Nitrosobenzol in A.-Eg. (1 : 1) 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen. Aus verd. A. (Kohle) chamoisfarbene Nadeln, F. 195° (Zers.), unl. in Laugen. Keine Färbung mit H_2SO_4. — *Disalicylidenembelin*, $C_{32}H_{36}O_6$, H_2O. Mit Salicylaldehyd nach 1. Aus verd. A. orangegelbe Nadeln, F. 152°. — *Dianisylidenembelin*, $C_{34}H_{40}O_6$, H_2O. Mit Anisaldehyd nach 1. Aus verd. A. orangene Nadeln, F. 167°. — *Divanillylidenembelin*, $C_{34}H_{40}O_8$, H_2O. Mit Vanillin nach 1. Aus 70%ig. Essigsäure orangerote Nadeln, F. 230°. — *Di-p-tolylidenembelin*, $C_{34}H_{40}O_4$, H_2O. Mit p-Toluylaldehyd nach 2. Aus verd. A. orangene Nadeln, F. 244°. — *Diäthylidenembelin*, $C_{22}H_{32}O_4$, H_2O. Mit Paraldehyd nach 2. Aus verd. Aceton gelbe Nadeln, F. 123°. — *Dibutylidenembelin*, $C_{26}H_{40}O_4$, H_2O. Mit Butyraldehyd nach 2. Aus verd. A. braungelbe Nadeln, F. 120°. — *Bis-[p-oxyphenylimino]-embelin*, $C_{30}H_{34}O_6N_2$. Mit p-Nitrosophenol nach 3. Aus Eg. braune Nadeln, F. 207°. — *Bis-[p-dimethylaminophenylimino]-embelin*, $C_{34}H_{44}O_4N_4$. Mit p-Nitrosodimethylanilin nach 3. Aus A. dunkelbraune Blättchen, F. > 290°. —

[*p-Dimethylaminophenylimino*]-*embelin*, $C_{26}H_{36}O_4N_2$. Nach 2. Aus verd. A. braun, krystallin, F. > 290°. — *Bis*-[*2,4-dioxyphenylimino*]-*embelin*, $C_{30}H_{34}O_8N_2$. Mit Nitrosoresorcin nach 3. Braunes Pulver, F. 230°. — *Bis*-[*2-oxynaphthyl-(1)-imino*]-*embelin*, $C_{38}H_{38}O_6N_2$. Mit α-Nitroso-β-naphthol nach 3. Braunes Pulver, F. > 290°. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 231—36. April/Mai 1931. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

Krishna Shrinivas Nargund und **Balvant Wasudev Bhide**, *Konstitution des Embelins*. Die bisherigen Unterss. über *Embelin*, welchem HEFFTER u. FEUERSTEIN (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **238** [1900]. 15) Formel I zugeschrieben haben, werden kurz zusammengefaßt (vgl. dazu vorst. Ref. u. früher). Vff. haben I mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert u. eine Säure erhalten, welche roh bei 35—37°, aber nach öfterem Umkrystallisieren aus A. bei 43,5° schmolz u. mit *n-Laurinsäure* ident. war. — Sodann haben Vff. — in Anlehnung an die Unterss. von FICHTER (LIEBIGS Ann. **361** [1908]. 363) über p-Dioxychinone — I der Hydrolyse unterworfen u. als Spaltprod. *α-Oxomyristinsäure* (II) erhalten, deren Bldg. sie wie folgt erklären:



Das andere Spaltprod., α-Oxobuttersäure (III), konnte nicht isoliert werden.

Versuche. I wurde durch Extrahieren der Beeren mit Ä. u. Waschen mit PAe. gewonnen. F. 143°. — Hydrolyse durch 4-std. Erhitzen mit 5%ig. NaOH auf W.-Bad. Beim Erkalten fiel *Na-α-Oxomyristat*, $C_{14}H_{25}O_3Na$, aus, aus W. mikrokrystallin, unl. in k. W. Daraus mit verd. HCl *α-Oxomyristinsäure*, $C_{14}H_{26}O_3$ (II), aus PAe. Plättchen, F. 63,8°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{29}O_3N_3$, aus verd. A., Zers. oberhalb 170°. *Oxim*, $C_{14}H_{27}O_3N$, aus verd. A. Rosetten, F. 94—95°. — Die Konst. von II wurde bewiesen durch Oxydation mit sd. HNO_3 oder mit $KMnO_4$ in Sodalsg. (W.-Bad) zur *Tridecansäure*, aus verd. A., F. 43°. *Zn-Salz*, aus Amylalkohol, F. 128°. Vgl. ROBINSON (C. **1924**. I. 2684). (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 237—40. April/Mai 1931. Ahmedabad, M. R. Sc. Inst., u. Poona, Coll.) LINDENBAUM.

B. H. Iyer und **P. C. Guha**, *Cantharidin aus Mylabris pustulata Fb., India*. *Cantharidin* besitzt nach den Unterss. von GADAMER (C. **1923**. I. 687 u. früher) u. COFFEY (C. **1924**. I. 424 u. früher) nebenst. Konst.-Formel. Um diese durch Synthese zu beweisen, wollten Vff. 1,4-Diacetylbutan in das cycl. Pinakon, d. h. 1,2-Dimethylcyclohexandiol-(1,2), überführen, sodann die OH gegen Br, CN u. CO_2H austauschen. Auf diese Weise hätte Desoxycantharidinsäure erhalten werden müssen. Aber das 1,4-Diacetylbutan erwies sich als so schwer darstellbar, daß von dem Plan abgesehen werden mußte. — Vff. berichten sodann über die Sammlung von Mylabris pustulata. Die Insekten wurden durch Chlf. getötet, in der Sonne getrocknet u. entweder im ganzen oder gepulvert (in einer Mühle) aufbewahrt. Für die Extraktion des Cantharidins verfährt man am besten wie folgt: 100 g trockenes Pulver mit 150 g Essigester u. 2 g konz. H_2SO_4 behandeln, nach 2 Tagen 4 g $BaCO_3$ zugeben, im Soxhlet 48 Stdn. mit Essigester extrahieren, Rückstand des Extraktes mehrmals mit k. PAe. verreiben, mit wenig h. A. waschen. Ausbeute an reinem Cantharidin 2,3%. — *Cantharidinhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_3N_2$. Gemisch von Cantharidin u. wenig A. unter Eiskühlung mit alkoh. N_2H_4-Hydratlsg. versetzt, bei Raumtemp. über Nacht stehen gelassen, 1 Stde. gekocht u. verdampft. Aus A., F. 118°. Durch Schütteln der wss. Lsg. mit Benzaldehyd u. kurzes Erwärmen das *Benzylidenderiv.*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 158°. — *1,2-Dimethylcyclohexen*. 50 ccm 1,2-Dimethylcyclohexanol in 100 g $ZnCl_2$ bei 90° eingetragen, 10—15 Min. auf 170—180° erhitzt, nach Zusatz weiterer 15 g $ZnCl_2$ schnell dest. Ausbeute 32 g. Kp. 132—134°. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. **14**. 31—39. 1931.) LINDENBAUM.

B. H. Iyer und **P. Ramaswami Ayyar**, *Die Fettsäuren aus Cantharisöl* (*Mylabris pustulata Fb., India*). Der Essigesterextrakt der getrockneten Insekten (vorst. Ref.) wurde ca. 20-mal mit PAe. mehrere Stdn. gekocht. Der Rückstand der vereinigten Extrakte (12,5% der getrockneten Insekten) war ein bräunliches, unangenehm riechendes Fett mit der abnorm hohen SZ. 150, herrührend von gel. Cantharidin. Das Fett wurde mit verd. KOH neutralisiert u. ausgeäthert. Die äth. Lsg., welche sich sehr schwer abtrennen ließ, lieferte ein hellgelbes, neutrales Fett von F. 30°, $D.^{30}_{24}$ 0,9106, $n_D^{30} = 1,4714$. Da sich die Darst. von größeren Mengen neutralen Fettes als zu schwierig erwies, wurde das rohe Fett mit sd. alkoh. NaOH verseift, Unverseifbares

mit Ä. ausgezogen, Seife mit sd. HCl zers., flüchtige Säuren u. Cantharidin mit W.-Dampf entfernt. Der Rückstand wurde wie üblich untersucht. Für das ursprüngliche Säuregemisch wurde folgende annähernde Zus. in $^0/_0$ ermittelt: 5 Unverseifbares (daraus wenig wachsartiges Prod. von F. 60—65°); 11 Palmitinsäure; 27 Stearinsäure; 46 Ölsäure u. eine isomere, wahrscheinlich $\Delta^{6,7}$-Ölsäure; 1 Arachinsäure; 10 gel. Cantharidin. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. **14**. 40—45. 1931. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) LB.

Robert Fischer, *Das Verhalten des Solanins bei der Mikrosublimation.* Bei der Sublimation von Solanin entstehen Nadeln, die entgegen der bisherigen Annahme nicht unverändertes Solanin, sondern das Aglykon *Solanidin* darstellen. Auf verschiedene Art der Sublimation erhaltene Prodd. zeigten F. 203—205°, nach Reinigung 206—207°. Denselben F. besaß auch das durch Hydrolyse von Solanin erhaltene Präparat (Literaturangabe für Solanidin 207°). Für Solanidin sprach auch der positive Ausfall der Kontrollrkk. (Pharmaz. Zentralhalle **72**. 545—47. 27/8. 1931. Innsbruck Univ.) HELLRIEGEL.

G. M. Robinson und **R. Robinson**, *Konstitution der Anthocyanine.* Vff. vermuten, daß Pelargonin, Päonin, Cyanin u. Malvin nicht Bioside, sondern Dimonoside mit getrennten Glykoseresten in Stellung 3 u. 5 sind. Mekocyanin, Prunicyanin, Keracyanin u. ähnliche Anthocyanine sind jedoch Bioside mit der Biosegruppe in Stellung 3. Die Anthocyanine sind wie folgt miteinander verwandt:

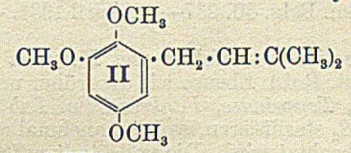
3-Bioside ⟵ 3-Monoside ⟶ 3,5-Dimonoside ⟶ komplexe Diglykoside.

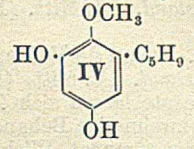
Neuerdings wurde gefunden, daß beide Typen von Diglykosiden gelegentlich in Abarten einer einzigen Species vorkommen. (Nature **128**. 413. 5/9. 1931. Oxford, DYSON PERRINS Labor.) LINDENBAUM.

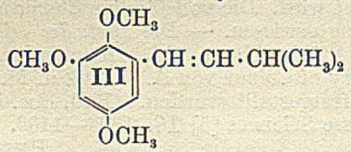
J. B. Conant und **S. E. Kamerling**, *Studien in den Chlorophyllreihen.* VII. *Strukturbeweis aus Messungen der Absorptionsspektren.* (VI. Mitt. vgl. STEELE, C. **1931**. II. 2018.) Den *Dihydroporphyrinring*, der im Chlorophyll a von Vff. angenommen wird (vgl. C. **1931**. II. 1577), stützen Vff. durch Vergleich der Spektren von Chlorinen, Porphyrinen u. anderen gefärbten Körpern sowie durch einen Analogieschluß aus den Unterschieden der Porphyrin- von den Chlorinspektren, die denen des Benzolspektrums (in U.-V.) von den Spektren der nichtaromat., ungesätt. Verbb. entsprechen. Die Messungen erfolgen im Sichtbaren bei der Temp. der fl. Luft, deren niedere DE. günstig auf die Schärfe der Bande wirkt. Bei den Porphyrinen wandert die rote Bande bei Abkühlung auf die Temp. der fl. Luft um 50 Å blauwärts, bleibt aber eine Bande, während die andern in kleinere aufgeteilt werden. Weiter wird der Einfluß der Substituenten auf das Porphyrinspektrum besprochen. — Vgl. auch HELLSTRÖM, C. **1931**. II. 857. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3522—29. Sept. 1931. Harvard-Univ.) NEUMANN.

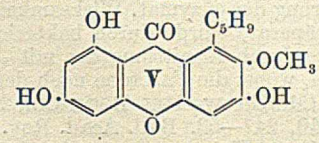
Masuo Murakami, *Über die chemische Konstitution des Mangostins.* I. Der von SCHMIDT (1855) in den Fruchtschalen von Garcinia Mangostana L. entdeckte gelbe Farbstoff *Mangostin* (I) ist seitdem mehrfach untersucht worden; neuere Arbeiten vgl. DEKKER (C. **1924**. II. 2664) u. DRAGENDORFF (C. **1930**. II. 3420). Letztere Autoren haben die Bruttoformel $C_{16}H_{16}O_4$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ angenommen. Vf. hat das Mol.-Gew. durch Einführung fremder Elemente zu ermitteln versucht. Er erhielt mit $SOCl_2$ eine Verb. $C_{23}H_{23}O_7ClS$, aus Dimethylmangostin u. HCl eine Verb. $C_{25}H_{29}O_6Cl, 2H_2O$ u. mit Br eine Verb. $C_{25}H_{25}O_6Br_7$ u. hält daher $C_{23}H_{24}O_6$ für die wahrscheinlichste Zus. von I. Schon die früheren Untersucher haben $1OCH_3$ festgestellt. Die Best. des akt. H u. die Methylierung ergaben 3OH. *Methylmangostin*, F. 172°. *Dimethylmangostin*, F. 123°. *Trimethylmangostin*, F. 100°. DRAGENDORFF hat 2 Acetylderivv. beschrieben. Das eine ist tatsächlich ein *Monoacetylderiv.*, das andere jedoch das *Triacetylderiv.*, F. 114—115°; Vf. erhielt es aus dem Monoderiv. mit Acetanhydrid u. Pyridin. Dimethylmangostin ist leicht acetylierbar, aber schwer methylierbar. Di- u. Trimethylmangostin liefern mit h. konz. HCl die schon oben genannte Verb. $C_{25}H_{29}O_6Cl, 2H_2O$. Folglich ist wenigstens 1OH aromat. u. vergleichbar dem in den Oxyxanthonen u. Oxyflavonen zum CO o-ständigen OH. — Durch Hydrierung von I u. seinem Dimethylderiv. in Eg. mit Pt entstehen *Tetrahydromangostin*, krystallin, F. 151°, u. *Tetrahydrodimethylmangostin*, Krystalle, F. 101—102°. — Durch Bromieren des Dimethylmangostins erhielt Vf. Verb. $C_{25}H_{25}O_6Br_7$, welche mit W. unter Verlust von 2Br in ein violettes Prod. u. im Sonnenlicht in Verb. $C_{25}H_{24}O_6Br_4, H_2O$, gelb, krystallin, Zers. 174°, übergeht. Aus letzterer mit sd. alkoh. KOH Verb. $C_{25}H_{24}O_6Br_2, 2H_2O$, F. 165°. — Durch Erhitzen von I mit alkoh. KOH auf 170—180° entstanden *Isoamylalkohol*, $CH_3 \cdot CO_2H$, ein *Alkohol* $C_8H_{16}O$ u. ein phenol. Prod. Der Alkohol,

Kp.$_{14,8}$ 80—83°, erwies sich als *Methylheptenol*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, denn er nahm katalyt. 2H auf u. lieferte mit CrO_3-Gemisch ein Keton, dessen Semicarbazon, $C_9H_{17}ON_3$, F. 128—130°, mit *Methylheptenonsemicarbazon* ident. war. — Das phenol. Prod. besitzt Zus. $C_{12}H_{16}O_3$ mit 1OCH_3 u. 2OH u. lieferte katalyt. ein *Dihydroderiv.*, $C_{12}H_{18}O_3$. Das *Dimethylderiv.*, $C_{14}H_{20}O_3$, Kp.$_{14}$ 176—180°, lieferte, mit $KMnO_4$ oxydiert, die bisher unbekannte *2,3,5-Trimethoxybenzoesäure*, $C_{10}H_{12}O_5$, F. 99 bis 100°, welche Vf. vom o-Vanillin aus synthetisiert hat. Obiges Dihydroderiv. gab









bei gleicher Oxydation *Isocapronsäure*; *Anilid*, $C_{12}H_{17}ON$, F. 105—107°. Der Phenoläther $C_{14}H_{20}O_3$ dürfte daher Formel **II** oder **III** u. das Phenol selbst Formel **IV** besitzen, da es bei milder Oxydation kein Chinon lieferte. — YAMASHIRO hat durch Kalischmelze von **I** gelbe Krystalle von der angeblichen Zus. $C_{16}H_{16}O_5$ erhalten, welche wie **I** 1OCH_3 u. 3OH (davon eines schwer methylierbar) enthielten u. bei nochmaliger Kalischmelze Phloroglucin lieferten. Vf. erteilt der Verb. die Bruttoformel $C_{19}H_{18}O_6$ u. die vorläufig wahrscheinlichste Konst.-Formel **V** eines Xanthonderiv. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **7**. 254—57. Juli 1931. Sendai, Univ.) LINDENBAUM.

L. Zechmeister und **L. v. Cholnoky**, *Untersuchungen über den Paprikafarbstoff.* VI. *Das Pigment des japanischen Paprikas.* (V. vgl. C. **1931**. II. 1297.) Nach BILGER (Bull. of the Basic Science Res., Cincinnati, **3** [1931]. 37) soll der Farbstoff der sogen. Chillies, d. h. der reifen Schoten des Capsicum frutescens japonicum, zwar in allen wesentlichen Eigg. mit Capsanthin aus Capsicum annuum übereinstimmen, aber ll. in CS_2 sein u. viel weniger C enthalten. Vff. zeigen, daß dies nicht zutrifft. Der Farbstoff ist sehr schwer rein zu erhalten, erweist sich aber schließlich nach Zus. u. Eigg. als ident. mit *Capsanthin*. Für die nahe Verwandtschaft der beiden Gesamtfarbstoffe spricht auch die weitere Isolierung von *Carotin* aus dem japan. Paprika. — Der in Capsicum annuum neben Capsanthin in Form von schwerer l. Estern vorkommende gelbe Farbstoff (V. Mitt.) wurde mit dem *Zeaxanthin* identifiziert (dieses vgl. C. **1930**. II. 2264).

Versuche. Von Kernen befreite Chillies gemahlen, mit PAe. perkoliert, Rückstand des Auszugs in Ä. gel., mit 30%ig. methylalkoh. KOH bei 25° verseift, mit W. verd., äth. Lsg. eingeengt, mit PAe. gefällt, Nd aus CS_2 umkrystallisiert, mit eiskaltem Ä. gewaschen, schließlich aus CH_3OH umkrystallisiert. Das so erhaltene *Capsanthin*, $C_{35}H_{50}O_3$, bildete Nädelchen, bei sehr langsamer Abscheidung rhomb. Blättchen, F. 178° (korr.), $[\alpha]_C^{20}$ = ca. —64° in Chlf. *Dicaprinat*, $C_{55}H_{86}O_5$, F. 102—103° (vgl. V. Mitt.). — *Zeaxanthin*, $C_{40}H_{56}O_2$. Wl. Ester aus Capsicum annuum wie üblich verseift, alkoh. Komponente aus CS_2 umkrystallisiert, wobei Capsanthin in der Mutterlauge blieb. Darauf aus CH_3OH u. A., F. 206° (korr.), $[\alpha]_C^{20}$ = —64° in Chlf. Reinausbeute 0,2 g aus 4 kg Fruchthautmehl. (LIEBIGS Ann. **489**. 1—6. 25/8. 1931. Pécs [Ungarn], Univ.) LINDENBAUM.

P. A. Levene und **Frank Cortese**, *Synthetische Nucleoside.* III. *Theophyllin-d-glucodesosid.* (II. vgl. C. **1926**. I. 1190.) Durch Kondensation von 1-Brom-3,4,6-tribenzoyl-d-glucodesose mit Theophyllinsilber stellen Vff. in üblicher Weise das *Theophyllin-d-glucodesosid* dar. *Tribenzoyltheophyllin-d-glucodesosid*, $C_{34}H_{30}O_9N_4$, aus Aceton mit A. dünne seidige Nadeln von ganz unscharfem F. (infolge Zers.) 170—193°, aus Chlf. mit Ä. Nadeln mit Lösungsm. vom F. 122°, desgleichen aus Pyridin u. Ä. $[\alpha]_D^{22}$ = +14,2° ($C_2H_2Cl_4$; c = 2,32). — *Theophyllin-d-glucodesosid*, $C_{13}H_{18}O_6N_4$, aus vorst. Verb., mit $Ba(OH)_2$ in CH_3OH. Von NH_3 werden die Benzoylgruppen nicht abgespalten. Aus CH_3OH, dann aus W. + Aceton würfelähnliche Rhomboeder vom F. 258°, $[\alpha]_D^{23}$ = —26,9° (W.; c = 1,04), ll. in h. W., Pyridin, unl. in Alkoholen, Ä.,

PAe., Aceton, Bzl., Chlf., geschmacklos, stabil gegen sd. FEHLINGsche Lsg. (Journ. biol. Chemistry **92**. 53—57. Juni 1931. New York, Rockefeller-Inst. for Medical Research.) OHLE.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Alb.-J.-J. van de Velde, *Die Sterilisation von Mehlen und Enzymen im pulverförmigen Zustand.* III. Mitt. (Bull. Soc. chim. Belg. **40**. 237—42. April 1931. — C. **1931**. I. 3733.) HESSE.

Alb.-J.-J. van de Velde, *Die Sterilisation von Mehlen und Enzymen im pulverförmigen Zustand.* IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Ebenso wie die früher untersuchten Enzympräparate lassen sich *Takadiastase, Trypsinase, Pankreatin* u. *Lab* durch einmalige oder zweimalige Behandlung mit CS_2 sterilisieren, wobei manchmal eine geringe Steigerung der enzymat. Wirksamkeit beobachtet wird. Die vollständige Sterilisierung der Präparate wurde durch bakteriolog. Prüfung erwiesen. — Die *Best. der Diastase* erfolgte durch Ermittlung der mit Jod in den Stärkeabbauprodd. auftretenden Färbungen, wobei die Farbtöne nach dem Dictionary of Colour von A. MAERZ u. M. REA PAUL (MC GRAW-HILL BOOK CO., New York) festgestellt wurden. (Bull. Soc. chim. Belg. **40**. 247—53. Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **16**. 1396—1403. April 1931. Gent, Univ.) HESSE.

Angelo Contardi, *Über Reisphosphatase.* Sammelbericht über den Zusammenhang der Reisphosphatase mit der Beriberikrankheit. (Giorn. Chim. ind. appl. **13**. 263—69. Juni 1931.) GRIMME.

S. Belfanti, *Über einige Wirkungen der Reisphosphatase.* (Vgl. vorst. Ref.) Die lebenswichtigen Fermente des Reiskornes, Phosphatase, Phosphatese, Phytase, wirken stark ein auf die Phosphatide. Sie lassen sich nach den Methoden zur Isolierung von Vitamin B isolieren. Alle vitamin-B-haltigen Substanzen enthalten die oben genannten Fermente. (Giorn. Chim. ind. appl. **13**. 270—74. Juni 1931.) GRIMME.

Dattatreya Vishnu Karmarkar und **Vinayak Narayan Patwardhan**, *Reisamylase.* Ein akt. Präparat von Reisamylase wird erhalten, indem man die aus Reismalz mit 0,6%ig. Alkali oder mit W. erhaltenen Extrakte (den wss. Extrakt nach Ansäuerung bis auf $p_H = 4,8$) mit 95%ig. A. fällt u. den Nd. mit A. u. Ä. trocknet. Das so erhaltene Amylasepräparat zeigt weniger als $^1/_4$ der Wirksamkeit einer Weizenmalzamylase. Optimale Wrkg. wird bei 60° u. $p_H = 4,6$ erhalten. Elektrolyte (Kalium-, Natrium- u. Calciumchlorid, Kaliumsulfat, -oxalat, -malat bzw. -tartrat) in 0,0025, 0,005 bzw. 0,010-mol. Konz. sowie Aminosäuren (Glykokoll, Leucin, l-Alanin, Asparaginsäure, Hippursäure) sind ohne Einfluß auf die Bldg. von Maltose aus Stärke durch die Reisamylase. — Bei 15-tägiger Dialyse wird die Aktivität der Reisamylase völlig vernichtet. (Journ. Indian Inst. Science Serie A **14**. 47—50. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

Vinayak Narayan Patwardhan und **Dattatreya Vishnu Karmarkar**, *Dialyse einiger Cerealienamylasen.* Amylasen der Malze von Reis, Bajiri (Pennisetum typhoideum) u. Gerste verlieren bei Dialyse allmählich ihre Wirksamkeit; Reismalzamylase u. Bajirimalzamylase sind nach 15 Tagen stark geschwächt, Gerstenmalzamylase ist nur wenig geschwächt. Der N-Geh. nimmt in den ersten Tagen der Dialyse stark ab u. bleibt dann konstant. Da dies schon eintritt, wenn die Amylase erst wenig geschwächt ist, kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Hypothese von SHERMAN (C. **1922**. III. 929), wonach die Zerstörung der Amylase auf die Wrkg. von Proteasen zurückzuführen sei, nicht aufrecht zu erhalten ist. — Reismalzamylase u. Weizenmalzamylase, die durch 3-tägige Dialyse von Elektrolyten befreit waren, behielten mehr als 50% ihrer Aktivität während einer Aufbewahrungszeit von 2 Monaten. — Bei Elektrodialyse durch Kollodiummembranen verloren alle untersuchten Malzamylasen (Reis, Weizen, Gerste, Mais, Ragi [Eleusine coracana], Bajiri, Cholam [Sorghum vulgare]) sehr rasch ihre Aktivität. (Journ. Indian Inst. Science Serie A **14**. 51—57. 1931. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

Masahiko Kuroya, *Bildung und Umwandlung von Methylglyoxal durch Fermente der Tuberkel- und der Timotheebazillen.* Vf. prüfte *Tuberkel-* u. *Timotheegrasbakterien* auf ihre Fähigkeit, Zucker über das Methylglyoxal abzubauen, wie das vielfach bei nicht pathogenen Bakterien beobachtet wurde. Die Bazillen wurden längere Zeit mit Aceton extrahiert. Die so erhaltenen Trockenpulver enthielten *Glykolase* neben *Phosphatase*, denn Hexosediphosphat wurde zu *Methylglyoxal* abgebaut, welches als

Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 295°, identifiziert wurde. Im Timotheegrasbakterientrockenpulver war außerdem noch *Ketonaldehydmutase* enthalten, welche Methylglyoxal in *Milchsäure* umwandelte. (Biochem. Ztschr. **235**. 438—43. 19/6. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) CHARGAFF.

Masahiko Kuroya, *Bildung von Methylglyoxal durch das wasserlösliche Ferment des Rattensarkoms.* Aus experimentell erzeugten *Rattensarkomen* wurden mittels A. u. Ä. Trockenpräparate hergestellt. Aus diesen wurden durch Extraktion mit W. Lsgg. gewonnen, welche *Glykolase* enthielten u. Hexosediphosphat zu Methylglyoxal abbauten. (Biochem. Ztschr. **235**. 444—46. 19/6. 1931.) CHARGAFF.

H. A. Oelkers, *Über proteolytische Fermente der Lymphocyten.* Vorl. Mitt. Bei zwei Fällen von *lymphatischer Leukämie* wurde in den nach SZILARD gewonnenen farblosen Blutzellen mittels LINDERSTROEM-LANG-Titration der freigelegten Aminogruppen auf Proteasen geprüft. In dem überwiegend aus *Lymphocyten* bestehenden Material wurde *Dipeptidase* (Spaltung von Alanylglycin bei $p_H = 7,8$), ferner in sehr geringen Mengen *Tryptase* (Spaltung von Gelatine bei $p_H = 8$) u. *Kathepsin* (Spaltung von Gelatine u. Ovalbumin bei $p_H = 4,5$) nachgewiesen. (Klin. Wchschr. **10**. 1459—60. 1/8. 1931. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.) K. G. STERN.

Karl Iglauer und **Stefanie Weber**, *Die Katalasewirkung der Thrombocyten.* Die Thrombocyten enthalten eine Katalase, deren Eigg. jenen der Leukocytenkatalase (C. **1930**. II. 2164) ähnlich sind. Die Katalasewrkg. der Leukocyten steht in engem Zusammenhang mit der Ggw. oder dem Fehlen der myeloiden Granulation. Nach der fast allgemein anerkannten WRIGHTschen Auffassung stammen die Thrombocyten aus Plasmaabschnürungen der Megakaryocyten des Knochenmarks. Die Granulation der Thrombocyten wäre demnach mit jener der Megakaryocyten ident. Es zeigt sich also auch hier ein Zusammentreffen von Katalasewrkg. u. Granulation, u. die Annahme, daß die Katalasewrkg. ebenso wie die Oxydasewrkg. eine Funktion der Granula ist, hat durch diese neuen Befunde eine weitere Stütze gefunden. (Biochem. Ztschr. **234**. 489—95. 22/5. 1931. Budapest, I. Medizin. Klinik der Kgl.-ungar. Pázmány Péter Univ.) KOBEL.

Ubaldo Sammartino und **Giovanni Lucchetti**, *Über die Bedeutung des Mediums beim Studium der Katalasen.* II. *Wirkung der Alkalien auf die Katalase des Blutes.* (I. vgl. C. **1922**. I. 883.) Um die Frage zu prüfen, ob auch in vivo durch Alkalisieren des Blutes eine Änderung in der Wirksamkeit der Katalase eintritt, untersuchen Vff. das Blut von Kaninchen vor u. nach intravenöser Injektion von Alkalibicarbonatlsgg. u. Na_2CO_3-Lsgg. Nur in einigen Fällen wurde eine deutliche Erhöhung des p_H-Wertes u. eine gleichzeitige Zunahme der Katalasewrkg. des Blutes beobachtet. (Arch. Farmacol. sperim. **52**. 149—80. 1/7. 1931. Rom, Univ.) OHLE.

Robert L. Jones, *Neue Substrate zum Nachweis von proteolytischer Wirkung.* Es wird die Herst. von *Jodeosin-Albumin* u. *Fuchsin-Albumin* beschrieben u. gezeigt, daß diese Prodd. bessere Substrate für Proteasen sind als Carmin-Fibrin oder Kongorot-Fibrin. Zu einer 3%ig. Lsg. von trockenem Eialbumin (MERCK) wird der geeignete Farbstoff in einer Konz. von 0,1% gegeben. Das System wird nach Zusatz von einer Spur S durch Erwärmen auf 80—90° koaguliert. Das stark gefärbte Koagulum wird 12 Stdn. auf einer porösen Platte an der Luft getrocknet, pulverisiert u. durch 5 bis 6-maliges Schütteln mit 0,3%ig. HCl oder 0,25%ig. Na_2CO_3 gewaschen. Die zum Waschen verwendete Lsg. ist von dem Wirkungsoptimum des zu prüfenden Fermentes abhängig. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **3**. 149—51. 15/4. 1931.) HESSE.

L. C. Chesley, *Der Wert der viscosimetrischen Methode und der Wohlgemuthmethode für die quantitative Bestimmung der Amylase.* Bei Best. der Amylase nach WOHLGEMUTH u. nach einer neueren viscosimetr. Methode von DAVISON (Bull. Johns Hopkins Hosp. **37** [1925]. 281) wurden bei Verwendung verschiedener löslicher Stärken sehr voneinander abweichende Ergebnisse erhalten, was auf verschiedene Verdaulichkeit der Stärken zurückgeführt wurde. (Journ. biol. Chemistry **92**. 171—76. Juli 1931. Durham, Duke Univ.) HESSE.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Barbara Schmidt, *Über die Krystallstruktur des Holzes.* Die von PIEŃKOWSKI (C. **1930**. II. 2273) konstatierten Zusammenhänge wurden näher untersucht. — Holzschichten von ungefähr 0,5 mm Dicke wurden mit einem 1 mm breiten Bündel Cu-Strahlung senkrecht zur Faserrichtung durchstrahlt. Ergebnisse: Der Grad der Gleichrichtung der Cellulosekrystallite ist für Erlen-, Buchen- u. Birkenholz größer in

den dünneren Teilen derselben Jahresschicht. Innerhalb derselben Jahresschicht weist im Föhren- u. Erlenholz der Frühlingszuwachs, im Eschen- u. Ulmenholz der Sommerzuwachs genauere Gleichrichtung auf. Allgemein ist die Gleichrichtung größer in den kompakten Teilen. Die Zugfestigkeit wächst mit dem Grade der Gleichrichtung der Cellulosekrystallite. (Ztschr. Physik **71**. 696—702. 19/9. 1931. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) SKALIKS.

Léon Binet und **J. Magrou**, *Glutathion, Wachstum und Krebs bei Pflanzen.* Demonstration von Beziehungen des Glutathiongeh. zum Wachstum, zur Nekrotisierung etc. von Neubildungen, die durch Bacterium tumefaciens hervorgerufen sind, bei Pelargonium zonale. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1415—16. 1931.) OPP.

Erwin Chargaff, *Zur Kenntnis der Pigmente der Timotheegrasbakterien.* Aus den Lipoiden der *Timotheegrasbakterien* wurde eine rotgefärbte Wachsfraktion erhalten, die sehr pigmentreich war. Die Substanz wurde verseift u. die Lsg. der Pigmente in CS_2 nach TSWETT (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24** [1906]. 316) chromatograph. analysiert. Filtration durch $CaCO_3$ ergab 3 Farbzonen: orange, purpurrot, hellgelb. Die spektroskop. Unters. der Schichten weist darauf hin, daß 3 Pigmente vorhanden sind, deren eines *Carotin* ist. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. **119**. 121—23. 1930. New Haven, Chem. Inst. d. Yale Univ.) CHARGAFF.

Julian H. Lewis und **Florence B. Seibert**, *Die chemische Zusammensetzung des aktiven Bestandteils des Tuberkulins.* XIII. *Die Anaphylaxie hervorrufende Wirkung des Proteins aus Filtraten säurefester Bakterien.* Die aus den Filtraten von Kulturen säurefester Bazillen (Tuberkel- u. Timotheegrasbakterien) erhaltenen Proteine rufen kräftigen anaphylakt. Chok hervor. Mit Hilfe der Anaphylaxierk. kann gezeigt werden, daß die 3 Typen der Tuberkelbazillen (humane, bovine u. Vogeltuberkelbazillen) in der Antigenwrkg. einander nahe verwandt sind, während die Timotheegrasbakterien abseits stehen. (Journ. Immunology **20**. 201—20. März 1931. Chicago, Pathol. Inst. d. Univ.) CHARGAFF.

Florence B. Seibert und **Betty Munday**, *Die chemische Zusammensetzung des aktiven Bestandteils des Tuberkulins.* XIV. *Analyse der kolloidalen Bestandteile des Tuberkulins mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Proteinen und Kohlehydraten.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Der für die Haut- u. Präzipitinrkk. des Tuberkulins verantwortliche Anteil scheint ein Protein zu sein, welches, wie aus Diffusionsverss. durch verschiedene Membranen hervorgeht, ein niedriges Mol.-Gew. von 1000 bis 2400 hat. Mit diesem Protein sind Polysaccharide verbunden, welche bei einem p_H von 4,8 abgetrennt werden können. (Amer. Rev. Tuberculosis **23**. 23—40. Jan. 1931. Chicago, Pathol. Inst. d. Univ.) CHARGAFF.

K. Bernhauer, *Die oxydativen Gärungen (Chemismus und Bedeutung derselben).* Allgemeiner Überblick. (Österr. Chemiker-Ztg. **34**. 159—64. 15/9. 1931. Prag.) KOBEL.

Niels Nielsen, *Über Wuchsstoffe der Hefe.* (Vgl. C. **1931**. I. 2352.) Aus Preßhefe wie aus Brauereihefe läßt sich mit W. ein Stoff extrahieren, der das Wachstum der *Avena-Koleoptile* beschleunigt u. der die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das *Rhizopin*: l. in W., A., Ä., unl. in PAe. Außerdem ist er thermostabil. Es besteht die Annahme, daß dieser Stoff mit Rhizopin ident. oder jedenfalls verwandt ist. (Biochem. Ztschr. **237**. 244—46. 15/7. 1931. Kopenhagen, Versuchslab. der Carlsberg-Brauereien.) KOBEL.

Jun-Ichiro Sagara, *Zur Kenntnis der vergleichenden Biochemie.* VII. *Zur Chemie der besonderen Saké-Hefen.* Vf. untersucht die chem. Zus. u. den Fermentgeh. von zwei Saké-Hefen, nämlich Saccharomyces Saké A Nr. 37 bzw. A Nr. 38. — Die organ. u. anorgan. Bestandteile der beiden Hefen zeigen weitgehende Übereinstimmung. Die Hefen enthalten kein Lecithin, dagegen ein vermutlich als Triamino- oder Diaminomonophosphatid anzusehendes Lipoid. An Kohlenhydraten wurde eine Pentose u. ein sauer reagierendes, wahrscheinlich eine Biose darstellendes Prod. isoliert. An Eiweißbausteinen wurden gefunden: Arginin (0,50 bzw. 0.47% der Hefetrockensubstanz); Histidin (0,26 bzw. 0,31%); Lysin (0,56 bzw. 0,48%); Ammoniak-N (0,0747 bzw. 0,0901%); Phenylalanin (1,57% bzw. 3,00%); Prolin (8,85 bzw. 8,28%); Valin (5,42 bzw. 5,85%); Adenin (0,15 bzw. 0,24%); Guanin-N (0,0031 bzw. 0,0047%); Xanthin- u. Hypoxanthin-N (0,0381 bzw. 0,0494%). — In beiden Hefen wurden folgende Fermente nachgewiesen: *Amylase, Esterase, Glycerophosphatase, Pepsin* u. *Trypsin.* (Journ. Biochemistry **12**. 459—71. Okt. 1930. Nagasaki, Mediz. Fakultät.) HESSE.

J. Vondrak, *Über einige Hefen, die die Gärung konzentrierter Zuckerlösungen bewirken.* Die durch CO_2-Entw. hervorgerufene Deformation von Bonbons wird außer

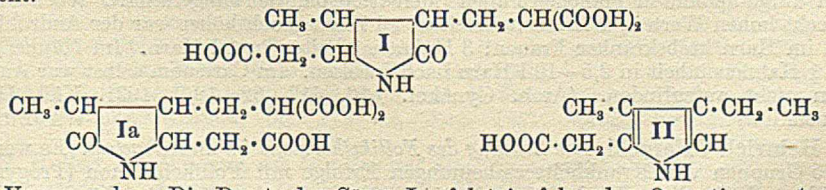
durch Hefen der Familie *Zygosaccharomyces* (I) auch durch *Torula*- u. *Willia* (II)-Arten bewirkt, die wie I die Fähigkeit haben, konz. Zuckerlsgg. zu vergären. Die vom Vf. isolierte Kultur von II verflüssigte Gelatine u. hat in 2 Monaten in einer 50%ig. Rohrzuckerlsg. 20,2% Invertzucker u. $3^1/_2$% A. gebildet. (Chim. et Ind. **25**. Sonder-Nr. 3 bis. 783. März 1931.) KOBEL.

J. Vondrak und **F. Neuwirth**, *Über einige Mikroorganismen, die die Inversion der Raffinade bewirken.* Feucht gewordener Krystallzucker enthielt Invertzucker, der durch folgende auf dem Zucker gefundenen Mikroorganismen erzeugt worden war: *Penicillium* (I), *Aspergillus* (II), *Torula* (III). Alle 3 sind dadurch charakterisiert, daß sie auf feuchtem Zucker leben können. Auf diesem haben innerhalb zweier Monate Reinkulturen von I 4,49%, von II 5,2% u. von III 3,05% Invertzucker gebildet. (Chim. et Ind. **25**. Sonder-Nr. 3 bis. 782. März 1931.) KOBEL.

E_4. Tierchemie.

Hermann Fink, *Über einen Fall von tierischer Ochronose und Beiträge zur experimentellen Porphyrie.* Aus einem Knochenstück eines mit Ochronose (eine der menschlichen Porphyrie ähnliche Erkrankung) behafteten Schlachttiers konnte nach ergebnisloser Extraktion mit Eg.-Ä., d. h. Fahndung nach einem in Ä. l. Porphyrin durch Extraktion mit HCl durch spektroskop. Vergleich *Uroporphyrin* nachgewiesen werden. Unterss. über die Ablagerungsstätten der Porphyrine wurden an verschiedenen Vers.-Tieren durch Fütterung vorgenommen. Es zeigte sich, daß das knöcherne Skelett sich leicht mit *Isouroporphyrin* anfärben läßt, daß *Kopro-* u. *Hämatoporphyrin* im Färbevermögen zurückstehen, u. daß *Deuteroporphyrin* auch bei sehr langer Zufuhr keine Färbung hervorruft. (Ztschr. physiol. Chem. **197**. 193—205. 1931. München, Wissensch. Stat. f. Brauerei.) OPPENHEIMER.

H. D. Dakin und **Randolph West**, *Eine dreibasische Säure aus der Leber, und ihre Umwandlung in Pyrrolderivate.* (Vgl. C. **1930**. II. 3796.) Das aus der Leber gewonnene Chininsalz eines Peptids oder Diketopiperazins aus β-Oxyglutarsäure u. γ-Oxyprolin wird von dem Chininsalz einer anderen, 3-bas. Säure begleitet, welche Vff. nunmehr eingehender untersucht haben. Die Säure (I oder Ia) hat die Zus. $C_{11}H_{15}O_7N + H_2O$, enthält keine freie NH_2-Gruppe, auch nicht nach Behandlung mit sd. HCl, wird von k. $KMnO_4$-Lsg. nur sehr langsam angegriffen, enthält also keine C=C-Doppelbindung. Die Diazork. ist negativ. N-Alkylgruppen sind nicht vorhanden. Heißes Barytwasser spaltet unter Druck nur NH_3 ab. Dagegen wird schon bei 80° in der wss. Lsg. ihres Ba-Salzes ein Mol CO_2 abgespalten, was auf das Vorliegen einer Malonsäuregruppierung schließen läßt. Mit einem Überschuß von $Ba(OH)_2$ wird bei 120—130° ein 2. Mol CO_2 in Freiheit gesetzt, aber nur wenig NH_3, unter Bldg. einer einbas. *Pyrrolcarbonsäure* der Zus. $C_9H_{13}O_2N$ (vermutlich II). Sie gibt alle typ. Pyrrolrkk., ist aber nicht mit Hämopyrrolcarbonsäure oder Kryptopyrrolcarbonsäure ident. Findet die Einw. von $Ba(OH)_2$ bei noch höherer Temp.: 155—165° 5—6 Stdn., statt, so erhält man auch keine Pyrrolcarbonsäure mehr, sondern eine flüchtige sehr leicht oxydable Pyrrolbase, welche die gleichen Rkk. wie Hämopyrrol gibt. — I liefert bei Oxydation mit HNO_3 in guter Ausbeute *Bernsteinsäure*, welche offenbar aus der Methylmalonsäureseitenkette stammt. Bei der Oxydation mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 entsteht ein Succinimidderiv., welches jedoch noch nicht näher untersucht ist. Dagegen gelang es bisher nicht, die Pentan-β,γ,ε-tricarbonsäure unter den Oxydationsprodd. aufzufinden, deren Entstehung aus I zu erwarten ist. — Die Entstehung von Pyrrolderivv. aus I in vitro läßt vermuten, daß sie auch in vivo erfolgt u. daß die Säure I zur Gruppe derjenigen Stoffe in Beziehung steht, welche bei perniziöser Anämie eine Vermehrung der Reticulocyten hervorruft, wahrscheinlich als Ergebnis erhöhter Hämoglobinsynthese. In der Tat wurde im Tiervers. eine, allerdings schwache, Wrkg. in diesem Sinne festgestellt.



Versuche. Die Darst. der Säure I erfolgt in folgenden Operationen: 1. Ex-

traktion von 300 g Leberextraktpulver (ELI LILLY & Co.) mit 500 ccm W., 2. Fällung mit 100 g bas. Pb-Acetat in 200 ccm W., ohne vorher zu filtrieren, 3. Fällung des Filtrats von 2. mit H_2SO_4 bis zur Neutralität gegen Congoblau. 4. ohne vorher zu filtrieren, Zugabe von 50 g feingepulverter Pikrinsäure u. Filtration nach einigen Stdn., 5. fünfmalige Extraktion des Filtrats mit einem Gemisch gleicher Teile Amylalkohol + Ä. (je 300 ccm) zur Entfernung von Mono- u. Diaminosäuren u. anderen Basen. 6. Nach Ausschüttelung der überschüssigen Pikrinsäure mit Ä., Ansäuern mit H_2SO_4 bis zu einem Geh. von 2,5% u. Fällung mit Phosphorwolframsäure, 7. Zerlegung des in Aceton gel. Nd. mit h. Barytwasser (Vermeidung eines Barytüberschusses!), Fällung der Hauptmenge Ba mit H_2SO_4, Eindampfen im Vakuum bei höchstens 45° bis zum dünnen Sirup, Verdünnen mit wenig A. u. Fällung des Ba-Salzes mit h. gesätt. Barytlsg. bis zum Umschlagspunkt des Phenolphthaleins. 8. Umwandlung des Ba-Salzes nach Zers. mit H_2SO_4 in das Chininsalz $2(C_{11}H_{15}O_7N \cdot H_2O)\ 3(C_{20}H_{24}O_2N_2)$, aus 30%ig. A. prismat. Nadeln vom F. 149—150°, $[\alpha]_D^{20} = -147°$ (25%ig. A.; c = 1,0). Beste Ausbeute 1 g Chininsalz aus 100 g Leberextraktpulver. Die daraus bereitete freie Säure krystallisiert nicht. *NH_4-Salz*, Nadeln, mäßig l. in W. Aus seiner wss. Lsg. mit $AgNO_3$ nur spärlicher Nd. auf Zusatz von A. *Cu-Salz*, aus W. mit A. apfelgrünes Pulver. Die Säure gibt nur eine schwache Fichtenspanrk., bei Erwärmen mit 70%ig. H_2SO_4 u. β-Naphthol grüne Fluorescenz. — Pyrrolcarbonsäure II, $C_9H_{13}O_2N$, aus dem Ba-Salz von I (1 g) mit 2 g $Ba(OH)_2$ u. 10 ccm W. 5 Stdn. bei 125—140°. *Ag-Salz*, wl. amorph. Nd. *Pikrat*, aus 75%ig. A. mkr. Nädelchen vom F. 182°. — *Pikrat der Pyrrolbase*, aus dem Ba-Salz von I mit Barytwasser 5—6 Stdn. bei 160°; aus Ä., F. 110—112°. (Journ. biol. Chemistry **92**. 117—33. Juni 1931. New York, Columbia-Univ.) OHLE.

G. del Guerra, *Untersuchungen über den Phosphor- und Glutathiongehalt des Atrioventricularbündels.* Zur Unters. gelangten Atrioventricularbündel aus frischen Rinderherzen in Form eines trockenen, feinen Pulvers. Die Methode von B. SCHMITZ lieferte den Gesamt-P-Geh. als Mg-Pyrophosphat. Der organ. P wurde nach CONSTANTINO bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Beststs. ergab den anorgan. P. Vf. fand im Atrioventricularbündel 1% Gesamt-P u. 0,36% organ. gebundenen P. — Ferner wurde mit Hilfe der jodometr. Titration von TUNNICLIFFE der Glutathiongeh. des Atrioventricularbündels bestimmt. Die Analyse erfolgte in Trichloressigsäureauszügen aus den Fasern. Die Titration lieferte im Mittel aus 7 Verss. 123 mg Glutathion pro 100 g frischen Muskelgewebes. (Arch. Ital. Biologie **85**. 182—89. 8/8. 1931. Pisa, Univ.) SCHÖBERL.

Inataro Yoshida, *Über den Calcium- und Phosphorgehalt des Parietalknochens des menschlichen Fötus.* (Arbb. med. Univ. Okayama **2**. 326—35. April 1931. Okayama, Gerichtsärztl. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Kenjiro Shoji, *Polarographische Analyse der Asche von Leber.* Vf. untersuchte die Asche frischer Kalbsleber unter Anwendung des Polarographen nach HEYROVSKI (vgl. HEYROVSKI u. SHIKATA, C. **1925**. II. 1258). Es wurden 4 Kurven für die Metallionen erhalten. Der Geh. an Cu-Ionen in 1 kg frischer Leber wurde, in Übereinstimmung mit LINDOW, ELVEHJEM u. PETERSON (C. **1929**. II. 1087), zu 28,08 mg berechnet. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **15**. Nr. 286—87; Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **10**. Nr. 2. 9—10. 15/2. 1931.) KUNO WOLF.

E₅. Tierphysiologie.

Harald Siebke, *Thelykinin und Androkinin, das weibliche und männliche Sexualhormon, im Körper der Frau.* (Vgl. C. **1930**. II. 2397.) Es sind weiter eine größere Anzahl Thelykininanalysen im Harn von n. u. unregelmäßig menstruierenden Frauen ausgeführt worden; die Folgerungen hieraus für die substitutive u. stimulierende Hormontherapie werden besprochen. Das Androkinin wurde ebenfalls im Frauenharn aufgefunden, in manchen Fällen (Menstruation, Schwangerschaft, Wochenbett) in recht hohen Werten: 1 Hahneneinheit in 2 l Harn; noch höher war der Androkiningeh. im Harn krebskranker Frauen: 3 Hahneneinheiten in 1 l Harn. Im Männerharn war 1 Hahneneinheit in 2,5—10 l Harn nachzuweisen. Im Carcinom selbst war Androkinin nicht aufzufinden. (Arch. Gynäkol. **146**. 417—62. 12/9. 1931. Kiel, Univ. Frauenklin.) WADEHN.

Heinrich Offergeld, *Die Stellung des Follikelhormons im Inkretsystem.* Es werden bei 5 Gruppen von Krankheitserscheinungen Erfolge mit Follikelhormon (Progynon) berichtet; Fälle, die außer den Menstruationsstörungen endogene Fettsucht, Schwanger-

schaftstoxikosen u. psychische Störungen betreffen. (Therapie d. Gegenwart **72**. 406 bis 410. Sept. 1931. Köln.) WADEHN.

E. A. Spaul und **W. W. Myddleton**, *Biologische und chemische Eigenschaften von Extrakten des Hypophysenvorderlappens. I. Einführung.* (Vgl. C. **1931**. II. 461.) Aus dem Hypophysenvorderlappen lassen sich mit verd. Essigsäure Extrakte gewinnen, die die Metamorphose von Kaulquappen beschleunigen (Metamorphosetest) u. die Haut gebleichter Frösche dunkeln (Melanophortest). Die Hinzufügung von $^1/_{20}$-n. J-Lsg. fällt aus diesen Lsgg. einen Nd. aus, der charakterist. ist u. von anderen Gewebsauszügen nicht gegeben wird. Die Stärke des Nd. soll ein Maß für die vorhandene Menge Hormon abgeben. Der Nd. enthält J in besonders reaktiver Form absorbiert. — Kochen zerstört die biolog. Aktivität schnell; Pepsin zerstört den Metamorphosefaktor langsam, Trypsin schnell. (Journ. exp. Biol. **8**. 30—43. Jan. 1931. London, Univ., Zool. a. Chem. Lab. of BIRKBECK Coll.) WADEHN.

E. A. Spaul und **W. W. Myddleton**, *Der Phosphatgehalt und die biologische Aktivität des Hypophysenvorderlappens.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Metamorphose-beschleunigende Faktor des Vorderlappens ist eng an den Phosphatgeh. der betreffenden Fraktion gebunden. Wird im Jodnd. durch geeignete Mittel der Phosphatgeh. durch Sulfat, Acetat oder Pikrat ersetzt, so wird die Aktivität vernichtet. Das Hormon unterscheidet sich vom Tethelin ROBERTSONS; es ist z. B. unl. in A., Ä., $CHCl_3$. — Der melanophore Faktor ist unabhängig vom Phosphatgeh. (Journ. exp. Biol. **8**. 44 bis 54. Jan. 1931. London, Univ., Zool. a. Chem. Lab. of BIRKBECK Coll.) WADEHN.

Peter Salzberg, *Über den Einfluß verschiedener Ionenmischungen auf die Reaktion des Meerschweinchenuterus gegenüber Adrenalin und Hypophysenhinterlappenhormon.* Die Erregbarkeit des isolierten Meerschweinchenuterus unter Einw. von Adrenalin oder Hypophen in wechselndem, aber stets isoton. Ionenmilieu bei Beachtung der östrischen Phase des Meerschweinchens wurde untersucht. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 749—56. 19/9. 1931. Halle, Univ. Pharmakol. Inst.) WADEHN.

W. Stockinger und **F. Berchtold**, *Verhalten der Leukocyten nach Injektion von Prähormon.* Die Injektion von 100 Einheiten Prähormon bewirkt nach einem rasch vorübergehenden Anstieg der Leukocyten, der die Folge der Injektion selbst ist, eine ausgesprochene Verdauungsleukocytose nach der Hauptmahlzeit. Der Leukocytoseanstieg beträgt bei gemischter Kost 120—140%. Die Wrkg. des Prähormons läßt sich über mehrere Tage verfolgen. An der Vermehrung sind besonders die polymorphkernigen Leukocyten beteiligt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **75**. 827—41. 12/3. 1931. Kiel, Univ., Med. Klin.) WADEHN.

Duncan Leys, *Die Wirkung des Adrenalins auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Die Injektion von 0,5—0,75 mg Adrenalin steigerte bei den Versuchspersonen den Milchsäuregeh. um 28—224%. Die Steigerung des Blutzuckers stand zur Erhöhung der Milchsäure u. beide zur Erhöhung des Blutdrucks in keinem einfachen Verhältnis. Der Blutdiastasegeh. war nach Adrenalin unverändert geblieben, ebenso die im Blut nach Hefevergärung der Glucose verbleibende Restreduktion. (Journ. Physiol. **71**. 275—79. 23/3. 1931. Cardiff, Welsh Nat. School of Med., Medic. Univ.) WADEHN.

Solomon Silver und **Ernst Mislowitzer**, *Studien über die Adrenalinhyperglykämie.* I. Mitt. *Die Beeinflussung der Adrenalinhyperglykämie durch Thyroxin.* Adrenalin ruft bei thyreotox. Tieren eine geringere Hyperglykämie hervor als bei normalen; dieser Umstand ist durch die Glykogenverarmung der Leber nach der Thyroxinbehandlung bedingt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 733—40. 19/9. 1931. Berlin, Charité. II. Med. Univ. Klin.) WADEHN.

Solomon Silver und **Ernst Mislowitzer**, *Studien über die Adrenalinhyperglykämie.* II. Mitt. *Die Beeinflussung der Adrenalinhyperglykämie durch die getrennten Hypophysenhinterlappensubstanzen.* Orasthin u. Tonephin bewirken in gleicher Weise eine Abschwächung der Adrenalinhyperglykämie, woraus folgt, daß in diesen Präparaten entweder ein dritter, sonst unbekannter Wirkstoff diese Abschwächung hervorruft oder die beiden sonst so verschiedenen Hormone des Hinterlappens hinsichtlich der Adrenalinhyperglykämie dieselbe Wrkg. haben. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 741 bis 748. 19/9. 1931. Berlin, Charité. II. Med. Univ. Klin.) WADEHN.

Jakob Seide, *Die Beeinflussung der Blutzuckerkurve durch perorale Insulingaben.* (Arch. Verdauungs-Krankh. **50**. 112—14. Aug. 1931. Mainz, Krankenh. Innere Klin.) WADEHN.

H. Heller, *Die Wirkung des Insulins auf die Magenfunktion und ihre diagnostische und therapeutische Bedeutung.* Insulin regt die Magensaftabsonderung u. die Magen-

motilität stark an; die Wrkg. erfolgt über den durch die Hypoglykämie gereizten Vagus. Diese Eig. des Insulins kann diagnost. zur Unterscheidung der Scheinanacidität von wahrer Anacidität benutzt werden. (Med. Klinik **27**. 1454—57. 2/10. 1931. Berlin, Städt. Krankenh. Friedrichs-Haus. II. Innere Abt.) WADEHN.

John R. Williams, *Bericht über einen Fall mit ausgedehntem Schwund des subcutanen Fettes nach wiederholter Insulininjektion.* (Journ. Lab. clin. Med. **16**. 1191. Sept. 1931. Rochester, N. Y.) WADEHN.

K. Wilkoewitz und **H. Schiebe**, *Die Wirkung der Insulininhalation bei Atmungsvertiefung durch Kohlensäure.* Dem inhalierten Luftstrom wurden 6% CO_2 zugesetzt, um eine vertiefte Atmung zu veranlassen. Unter diesen Bedingungen verursachten mehrmalige Insulininhalationen in kurzen Zeitabständen eine Blutzuckersenkung; zur Erzielung gleichen Effektes ist das 4—6-fache der subcutan erforderlichen Dosis notwendig. (Ztschr ges. exp. Medizin **78**. 757—63. 19/9. 1931. Königsberg, Med. Univ.-Poliklin.) WADEHN.

Otto Heppe und **Erwin Schliephake**, *Über die Beeinflussung des Blutzuckers durch das Milzhormon Prosplen.* Nach Injektion von Prosplen erfolgt bei gesunden Kaninchen eine stundenlang anhaltende Hypoglykämie, die aber nicht gleichmäßig ist, sondern gelegentlich Schwankungen zum n. Blutzucker hin erleidet. Die individuellen Abweichungen von dieser Norm sind groß, besonders auch beim Menschen, bei dem nach der Injektion gelegentlich Blutzuckeranstiege beobachtet werden. — Hypoglykämie nach Cholin hat einen andersartigen Charakter als nach Prosplen. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 209—22. 12/8. 1931. Jena, Med. Univ. Klin.) WADEHN.

J. Olivet, *Hormonartige diureseförderndе und -hemmende Stoffe im Urin von Mensch und Tier.* Nach Verletzung des Kleinhirnwurms durch Occipitalstich setzt bei Kaninchen eine starke Diurese ein. Das Serum derartiger Tiere löst bei intravenöser Injektion in andere Tiere ebenfalls eine Polyurie aus. Es wurde weiter gefunden, daß auch im Harn von hirngereizten u. gesunden Tieren u. von Menschen, sich Extrakte gewinnen lassen, die bei Tier u. Mensch diuret. wirken. In anderer, nicht näher bezeichneter Weise dargestellte Auszüge wirken antidiuret. u. vermögen die diuret. Wrkg. des erst gefundenen Wirkstoffs aufzuheben. Die Bedeutung dieser neuen Erkenntnisse von der hormonalen Steuerung der Nierensekretion für die Theorie der Diurese wird ausführlich besprochen. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 650—94. 19/9. 1931. Berlin, Augusta Hosp., Innere Abt.) WADEHN.

William C. Stadie und **Helen O'Brien**, *Über die Zustandsformen des Kohlendioxyds im Blut.* Verss. über die Zustandsformen des CO_2 in Hämoglobinlsgg. ergeben mit größter Wahrscheinlichkeit, daß nur H_2CO_3 u. HCO_3^- als Zustandsformen des CO_2 im Blute vorhanden sind. Für die Existenz von Carbhämoglobin konnte kein Beweis erbracht werden. (Biochem. Ztschr. **237**. 290—302. 24/7. 1931. Philadelphia, Univ.) SIMON.

L. Stanoyevitch, *Zur Frage des Blutammoniaks.* Wenn Blut mit Hilfe einer Spritze entnommen wird, welche die jede NH_3-Bldg. verhindernden Reagenzien von PARNAS (Na-Boratpuffer + Paraffinöl) enthält, läßt sich in diesem Blut trotzdem der auch nach anderen Verff. gefundene NH_3-Geh. feststellen (0,026 mg-% beim Mann, 0,023 mg-% bei der Frau). Dieser NH_3-Geh. steigt bei Muskelarbeit an u. kehrt nach 2-std. völliger Ruhe zur Norm zurück. In vitro ohne Zusatz der PARNAS-Reagenzien aufbewahrtes Blut zeigt autolyt. NH_3-Bldg., die stark von der Temp. abhängt. Vf. scheint die NH_3 bildende Substanz aus 2 Bestandteilen zusammengesetzt zu sein, deren einer sich bei 24-std. Autolyse bei Zimmertemp. völlig zers., während die Zers. des zweiten erst bei erhöhter Temp. vor sich geht. Vf. hält eine Zers. der NH_3 bildenden Substanzen im kreisenden Blut für wenig wahrscheinlich u. sieht sie nicht als n. Quelle des physiol. NH_3-Geh. des Blutes an. (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 579—87. 1931. Belgrad, Lab. Elsie Inglis, Inst. de Physiol. de la Fac. de Méd.) PANTKE.

Rolf Meier und **Erich Thoenes**, *Über die Fraktionen des säurelöslichen Phosphates im Blute des normalen Menschen und des Diabetikers.* Im Blute finden sich anorgan. P_2O_5, Pyrophosphat u. wahrscheinlich zwei Fraktionen schwer hydrolysierbarer Ester, die sich so auf Serum u. Körperchen verteilen, daß die Ester fast ausschließlich in den Zellen vorhanden sind. Anorgan. P_2O_5 ca. 8,5 mg-%, Pyrophosphat P_2O_5 ca. 12 mg-%, schwer hydrolysierbare Ester ca. 35 mg-%. Bei Diabetes ist je nach der Schwere des Falles die Menge der schwer hydrolysierbaren Ester herabgesetzt, im Coma diabeticum bis zu 50%. Unter Insulinbehandlung kommt es zunächst zu einer Verschiebung von anorgan. P_2O_5 in die Esterfraktion, später zur Rückkehr aller Fraktionen zur

Norm. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **161**. 119—39. 1/8. 1931. Leipzig, Med. Univ. Klinik.) MEIER.

I. St. Lorant, N. Hajdu und **M. Weil**, *Über den gesamten Nichtproteinschwefel im Vollblute, Plasma und Serum und über den Glutathionschwefelgehalt des Blutes.* Der gesamte Nichtprotein-S des Vollblutes, d. h. des enteiweißten Filtrates des hämolysierten Blutes von stoffwechselgesunden Personen nach 12-std. Karenz beträgt ziemlich konstant 6,8 mg-%, im enteiweißten Plasma oder Serum 2,5 mg-%. Da die Formelemente des Blutes den gesamten Glutathion-S enthalten, läßt sich aus der Differenz des Vollblut-S u. des Plasma-S der Glutathiongeh. berechnen, wobei die Werte um ca. 1 mg-% differieren, je nachdem man annimmt, daß sich der gesamte Nichtglutathion-S im Plasma findet, oder in gleicher oder ungleicher Konz. auf Plasma u. Blutkörperchen verteilt. Für Männer berechnet sich auf Grund dieser Überlegungen ein mittlerer Glutathiongeh. von 4,86 mg-% u. für Frauen von 4,80 mg-%. (Ztschr. physiol. Chem. **200**. 121—25. 8/9. 1931. Prag, I. Med. Klinik d. Dtsch. Univ.) GUGGENHEIM.

C. Bischoff, W. Grab und **J. Kapfhammer**, *Acetylcholin im Rinderblut.* 3. Mitt. (2. vgl. C. **1931**. II. 1443.) Aus den früher (l. c.) untersuchten Proben von Rinderblut ließ sich nach Enteiweißung mit A. + $CCl_3 \cdot CO_2H$ oder HPO_3 über das Reinecke- u. Au-Doppelsalz Acetylcholin isolieren, u. zwar auch aus den Blutproben, die sich physiolog. unwirksam erwiesen hatten. Der durchschnittliche Geh. von 20 Proben frischem Rinderblut betrug 27,3 mg Acetylcholin pro l. Die Unterschiede zwischen physiolog. u. chem. Befunden erklären sich durch die Annahme, daß das Acetylcholin in den Blutfiltraten in einer physiolog. noch unwirksamen Form enthalten sein kann, aus der es erst durch den chem. Arbeitsgang freigemacht wird. Auch aus Blut, das vor der Aufarbeitung kürzere oder längere Zeit stehen gelassen wurde, u. sich physiolog. unwirksam erwies, konnte Acetylcholin isoliert werden, wenn auch in geringerer Menge als aus Frischblut. Die *Reineckeverb. des Acetylcholins* krystallisiert in langgestreckten Rhomben. Winkel $\alpha = 17{,}5^0$, F. 173°. *Cholinreineckat.* 6-seitige Tafeln, Winkel $\alpha = 125{,}5^0$, $\beta = 117{,}3^0$, $\gamma = 117{,}3^0$, kein F. bis 250°. (Ztschr. physiol. Chem. **200**. 153—65. 8/9. 1931. Freiburg i. B., Univ.) GUGGENHEIM.

Frederick F. Tisdall, T. G. H. Drake und **Alan Brown**, *Über die Beifügung von Vitaminen zum Brot.* Auf 4 verschiedenen Wegen wurde versucht, Vitamin D beizufügen: Bestrahlung des Mehles, wobei der Erfolg gering war; Zusatz von bestrahlten Weizenkeimlingen, mit gutem Erfolg; Zusatz von bestrahlter Hefe u. endlich Zusatz von bestrahltem Ergosterin, beides mit gutem Erfolg. Vitamine B_1 u. E wurden durch den Zusatz von Weizenkeimlingen mit Erfolg eingeführt. Die Prüfung geschah in Rattenverss. Es handelt sich ausschließlich um weißes Mehl bzw. Brot. Weißbrot an sich wurde als vitaminarm befunden, erscheint jedoch nach den Verss. als geeigneter Vitaminträger. (Canadian med. Assoc. Journ. **24**. 210—13. Febr. 1931. Toronto, Univ., Dep. Paediatrics.) SCHWAIBOLD.

Werner Kollath, *Zur Pathogenese der Avitaminosen.* Übersichtsbericht. Rattenskorbut u. seine Ätiologie. Vitaminfreie Kost u. einzelne Vitamine. Obligate Symptome des Skorbuts. Kurze Mitteilungen über neuere Verss. mit lebensverkürzender Wrkg. der Vitamine bei einseitiger Diät, indem mutmaßlich andere lebenswichtige Substanzen in der Diät fehlen u. Reserven davon bei Vitaminzufuhr schneller verbraucht werden. Daher die relative Bedeutung der Vitamine. (Klin. Wchschr. **10**. 1841—47. 3/10. 1931. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) SCHWAIBOLD.

Chester N. Frazier und **Ch'uan-K'uei Hu**, *Über Hautschädigungen, einhergehend mit einem Mangel an Vitamin A beim Menschen.* Vff. haben bei 15 Personen Hautschädigungen beobachtet, die histolog. den patholog. Veränderungen im Auge u. anderen Geweben von Tieren u. Menschen bei A-Mangel festgestellt sind. Diese Kranken hatten bei ungenügender Kost (arm an tier. Eiweiß u. Fett, sowie Gemüsen) gelebt u. dann bei einer besseren vegetar. Kost mit Zulagen von Leber, Butter, Eiern, Lebertran u. Citronensaft, worauf sich die Erscheinungen besserten, ohne innerhalb von 2 Monaten ganz geheilt zu werden. Die Möglichkeit des Zusammenhangs dieser Erscheinungen vorwiegend mit A-Mangel wird besprochen. (Arch. internal Med. **48**. 507—14. Sept. 1931. Peiping, China, Union Med. College.) SCHWAIBOLD.

E. O. Prather jr., Martha Nelson und **A. Richard Bliss jr.**, *Viosterol und Lebertran. Vergleichende Untersuchungen.* Es wurden Fütterungsverss. mit Ratten zum prakt. Vergleich der Wirkungsweise der beiden Substanzen durchgeführt in der Weise, daß eine Gruppe ein Grundfutter erhielt, das keine fettlöslichen Vitamine enthielt, u. zwei weitere Gruppen außerdem eine Zulage an Viosterol bzw. Lebertran

in entsprechenden Mengen erhielten. Während sowohl die erste Gruppe als auch diejenige mit Viosterolzulage bald Wachstumshemmung, Xerophthalmie u. andere A-Mangelerscheinungen zeigten, gedieh die dritte Gruppe mit Lebertran vorzüglich. Vff. ziehen daraus den Schluß, daß Viosterol in der Kinderdiät nicht als Ersatz für Lebertran gelten kann. (Amer. Journ. Diseases Children **42**. 52—56. Juli 1931. Tennessee, Univ., College Med.) SCHWAIBOLD.

Spiegel und **Else Landwehr**, *Aus Wurzelkeimen des Getreides und aus Hefe hergestelltes Heilnährmittel „Alentina". Ernährungsversuche bei Säuglingen und Kleinkindern. Alentina* beeinflußte gut rachit. Erscheinungen. (Klin. Wchschr. **10**. 1255—57. 4/7. 1931. Kiel, Säuglingsheim.) FRANK.

E. H. Reerink und **A. van Wijk**, *Über die Photochemie des Ergosterins.* Die verwendeten Lsgg. müssen vollkommen O-frei sein u. müssen während der Bestrahlung stark gerührt werden. Es wird eine Auswertungsmethode beschrieben, nach welcher man weitgehende Schlüsse auf die durch Bestrahlung stattgehabten photochem. Veränderungen des Ergosterins ziehen kann. Durch Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolettlicht (284—300 m μ) entsteht in einem gewissen Stadium eine bestimmte Menge eines einheitlichen Umwandlungsprod., welche antirachit. wirksam ist u. von Vff. als ident. mit Vitamin D betrachtet wird. Bei längerer Bestrahlung wird dann diese Substanz (*L*) weiter verändert. Bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (254 m μ) sind die photochem. Vorgänge von Anfang an weniger einheitlich u. deshalb nicht geeignet zur Gewinnung von Substanz *L*, aber auch nicht zur Herst. einer weiteren gleichzeitig entstehenden Substanz *S*. (Strahlentherapie **40**. 728—32. 20/5. 1931. Eindhoven, Holland, PHILIPS Glocilampenfabrieken.) SCHWAIBOLD.

J. van Niekerk und **J. W. R. Everse**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über bestrahltes Ergosterin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die in vorst. Arbeit beschriebene Substanz *L* u. das Gemisch von *L* u. *S* wurden in sehr zahlreichen Rattenverss. in der Heilmethode durch röntgenolog. Unterss. auf antirachit. Wirksamkeit geprüft. Die Ergebnisse wurden auf verschiedenem Wege u. auch graph. ausgewertet, woraus übereinstimmend hervorging, daß die Substanz *L* stark antirachit. akt. ist u. die Konz. derselben in den untersuchten Präparaten in geradem Verhältnis steht zu der antirachit. Wirksamkeit u. daß keine Gründe vorhanden sind, der Substanz *S* eine antirachit. Wirksamkeit zuzuschreiben. (Strahlentherapie **40**. 733—38. 20/5. 1931.) SCHWAIBOLD.

Elsie Watchorn, *Bestrahltes Ergosterin und calciumfreie Ernährung: Die Wirkung auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel.* (Vgl. C. **1930**. II. 2550.) Bei geeigneter Rachitis erzeugender Fütterung von Ratten mit Ca- u. P-Geh. des Futters wird durch übermäßige Dosen von bestrahltem Ergosterin die Ca- u. P-Retention verringert. P-Ausscheidung in Faeces u. Urin steigt, in ersteren auch im Verhältnis zu der peroralen Einnahme. Bei ähnlicher Fütterung, jedoch ohne Ca u. mit höherem Geh. an P beeinflußt das bestrahlte Ergosterin den P-Stoffwechsel nicht, verursacht aber eine Ausscheidung von Ca durch die Nieren (als Verlust aus den Knochen u. Geweben). (Biochemical Journ. **24**. 1560—63. 1930. Cambridge, Biochem. Nutrition. Lab.) SCHWAIBOLD.

E. Rominger, **Hugo Meyer** und **C. Bomskov**, *Rachitisstudien.* III. Mitt. *Die P-Stoffwechselstörung bei der experimentellen Thalliumrachitis.* (I. vgl. C. **1930**. II. 2798.) Der P- u. Ca-Stoffwechsel von Ratten, die durch Thalliumacetatinjektionen rachit. gemacht wurden, wurde verfolgt. Sehr schnell nach Beginn der Injektionen verschlechtert sich die P_2O_5-Retention, die CaO-Retention ist dann noch ungestört. Erst wenn die P_2O_5-Retention bereits längere Zeit gestört ist u. wenn die Kalkablagerung in den Knochen mangelhaft zu werden beginnt, setzt eine erhebliche Verschlechterung der CaO-Retention ein. — Es ist damit der Beweis erbracht, daß Rachitis verschiedenster Herkunft stets mit einer Störung des P_2O_5-Haushalts beginnt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 272—86. 12/8. 1931. Kiel, Univ. Kinderklin.) WADEHN.

A. Windaus, **A. Lüttringhaus** und **M. Deppe**, *Über das krystallisierte Vitamin D_1.* Zusammengefaßte Schilderung der Verss., die im Verlaufe von 4 Jahren zur Isolierung des Vitamin D als Bestrahlungsprod. von Ergosterin unternommen worden sind, die anderweitig schon veröffentlicht sind. Eingehende Schilderung des erfolgreichen Verf. zur Gewinnung des reinen krystall. Vitamin D_1 u. dessen Eigg. mit einer antirachit. Grenzdosis von 0,025 γ. Die tox. Grenzdosis der gleichen Substanz war 0,04—0,05 mg, dieselbe also wie bei früheren, nicht krystall. Präparaten. (LIEBIGS Ann. **489**. 252—69. 1/10. 1931. Göttingen, Univ., Allg. Chem. Lab.) SCHWAIBOLD.

A. Scheunert und **Johs. Reschke**, *Über den angeblichen Vitamin-C-Gehalt des Kaffees.* In haushaltsmäßig hergestellten Abkochungen aus Bohnenkaffee, Kaffee Hag,

Kathreiners Malzkaffee u. Kornfrank war Vitamin C nicht nachzuweisen. (Klin. Wchschr. **10**. 1452—54. 1/8. 1931. Leipzig, Tierphysiol. Inst.) WADEHN.

Kaoru Mononobe, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Herzens.* I. Mitt. *Über den Gehalt des Herzmuskels der Tiere an verschiedenen Phosphaten.* (Folia Pharmacologica Japonica **10**. 13—27. 1930. Kioto, Pharmakol. Inst. Med. Akademie.) MEIER.

Kaoru Mononobe, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Herzens.* II. Mitt. *Die jahreszeitlichen Schwankungen der verschiedenen Phosphatmengen im Herz- und Skelettmuskel der Kröten.* (Folia Pharmacologica Japonica **10**. 29—38. 20/5. 1930.) MEIER.

Saburo Higashi, *Die Gallensäurebildung.* IV. *Okara aus Sojabohnen und die Gallensäureausscheidung.* (III. vgl. C. **1930**. II. 755.) Die Zufuhr eines alkoh. Extrakts von „Okara" (zermahlenes Sojabohnenmehl mit W. unter Erwärmung angerührt, ausgepreßt u. koliert) steigert Gallenmenge u. Gallensäureausscheidung beim Gallenfistelhund. Eine ähnliche Steigerung konnte bei Zufuhr des Ä.-Auszuges aus dem rohen unverseifbaren Anteil des alkoh. Okaraextraktes beobachtet werden. Aus dem in Methylalkohol l. Anteil dieses Ä.-Auszuges konnte beim Abkühlen in Kältemischungen eine braune M. gewonnen werden, die die „TORTELLI-JAFFEsche Rk." gab u. mit LIEBERMANNs Reagens violettrote bis blaugrüne Farbe, mit SALKOWSKIschem Reagens gelbe, rote, dann weinrote Farbe zeigte u. gleichfalls Zunahme der Gallenmenge bewirkte. Aus dem methylalkoh. Filtrat schied sich ein in Tafeln krystallisierender Körper ab, der sich nach Umkrystallisation als opt. linksdrehend erwies u. bei 133° schmolz. Diese Krystalle hatten keinen Einfluß auf die Gallensekretion. Durch Umwandlung in Acetat (krystallisierte in Nadeln) u. Bromierung (nach WINDAUS in Ä.-Lsg. mit Br-Eg.-Gemisch) stellt sich eine M. ein, die der fraktionierten Krystallisation in A. unterworfen wurde. Bei Umkrystallisation aus A.-Chlf. erzielte man aus dem in A. swl. Anteil Krystalle, die als *Stigmasterin*acetattetrabromid erkannt werden konnten. Aus dem in A. ll. Anteil wurde ein mangels Material nicht näher analysierter, in 4-seitigen Tafeln krystallisierender, Br-haltiger, bei 157° schmelzender Körper erhalten. Verss. mit dem in Methylalkohol unl. Anteil zeigten ebenfalls, daß dieser cholagoge Eigg. besitzt. Die galletreibende Wrkg. konnte durch vorausgehende Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sehr verstärkt werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß das Wirksame ein *Sterin der Ergosterinreihe* ist. (Arbb. med. Univ. Okayama **2**. 396—404. 1931. Okayama, Physiol. chem. Inst.) OPP.

John Hughes Muller, *Toxizität einiger allotroper Modifikationen von Germaniumoxyd.* Die wss. Lsgg. von amorphem, glasigem *Ge-Oxyd* u. von krystallisiertem Ge-Oxyd besitzen nicht nur verschiedene chem. u. physikal. Eigg., sondern weisen auch eine verschiedene tox. Wrkg. auf. So beträgt die minimale letale Dosis des kolloiden Oxydes bei männlichen Meerschweinchen, intraperitoneal injiziert, etwa 400 mg/kg, die des krystallinen Oxydes dagegen nur 300 mg/kg. Beide Formen des Ge-Oxydes ermöglichen, nach Ausbildung einer beträchtlichen Toleranz durch Verabreichung subletaler Dosen, die Anwendung viel größerer Dosen mit wesentlich geringerer tox. Wrkg. Eine Erscheinung, die an die gleiche Eig. mancher As-Präparate erinnert. Die hauptsächlichste Wrkg. größerer Dosen der Ge-Oxyde besteht in einem raschen Gewichtsabfall, der unzweifelhaft zum größten Teile auf eine Dehydratation durch die Oxyde u. möglicherweise auch auf Oxydationsprozesse, die durch die Red. u. Oxydation des Ge-Oxydes im Organismus ausgelöst werden, zurückzuführen ist. Die Herst. des krystallisierten u. amorphen Ge-Oxydes u. ihrer Lsgg. wird beschrieben. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **42**. 277—97. Juli 1931. Pennsylvania, J. Harrison-Labor. of chem. a. Dep. of Cancer Res. of Graduate School Med., Univ.) MAHN.

Shigeyoshi Yata, *Über die pharmakologische Wirkung der Desoxycholsäure auf die peripheren glattmuskeligen Organe.* I. Mitt. *Desoxycholat* wirkt auf die Gefäße des Kaninchenohrs bald verengend, bald erweiternd, wobei die Konzz. nur eine gewisse Rolle spielen. Verss. mit vorzeitiger oder gleichzeitiger Einw. von *Atropin*, $BaCl_2$ u. *Adrenalin* führen zu dem Ergebnis, daß Reizung der Nervenendigungen der Vasokonstriktoren u. -dilatoren vorliegt. Am Rattenuterus zeigt Desoxycholat hemmende Einflüsse, die die *Acetylcholin-* oder *Pilocarpin*wrkg. nicht beeinträchtigen (Reizung der Sympathicushemmung). Am Kaninchenuterus tritt eine hemmende, dann erregende Wrkg. auf, wobei es sich um Reizung der hemmenden bzw. fördernden Sympathicusfasern handelt. (Analyse durch Verss. mit *Atropin*, *Yohimbin*.) Ähnlichkeit der Desoxycholatwrkg. mit *Adrenalin*wrkg. ist offenbar, obwohl weder Synergismus

noch Summation sich nachweisen läßt. (Arbb. med. Univ. Okayama **2**. 309—25. 1931. Okayama, Pharmakol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Shigeyoshi Yata, *Über die pharmakologische Wirkung der Desoxycholsäure auf die peripheren glattmuskeligen Organe.* II. Mitt. *Der Einfluß des Calciumgehaltes in der Nährlösung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Der Ca-Geh. der Nährlsg. ist für den Ausfall der Desoxycholatwrkg. von entscheidender Bedeutung. (Ca-Verminderung = Abschwächung der Wrkg., totaler Ca-Mangel ebenso wie Verdoppelung des Ca = Verstärkung. der Giftwrkg., Verdreifachung des n. Ca-Geh. in der RINGER-Lsg. wieder Abschwächung.) Hinweis auf den Unterschied gegenüber *Adrenalin.* (Arbb. med. Univ. Okayama **2**. 357—68. 1931.) OPPENHEIMER.

Edward E. Swanson und **Horace A. Shonle**, *Die Wirkung des äthylpropylmethylcarbinylbarbitursauren Natriums (Isoamytalnatrium).* Isoamytal-Na erwies sich bei Ratten u. Hunden als wirksames Anästhetikum u. Hypnotikum. Bei intravenöser Injektion senkt es den Blutdruck, während es die Atmung bei fast jeder Art von Applikation herabsetzt. Es senkt ferner die Körpertemp. Bei intraperitonealer Injektion beträgt die letale Dosis für Ratten 120 mg pro kg Körpergewicht, für Hunde per os 85, intravenös 50 mg. Toleranzerscheinungen bei wiederholter Injektion wurden nicht beobachtet. Auf den Ablauf der elektr. Vagusreizung hat es im Gegensatz zum Amytal-Na keinen Einfluß. Bei Ratten scheint es eine Schutzwrkg. gegenüber Cocainvergiftung auszuüben. (Journ. Lab. clin. Med. **16**. 1056—63. Aug. 1931. Indianopolis, Lillie Res. Lab.) PANTKE.

H. G. Barbour und **W. F. Taylor**, *Der Einfluß von Magnesiumchlorid auf die narkotischen und toxischen Wirkungen von Natriumbarbital.* Verss. über die narkot. Wrkgg. subcutaner Injektionen von *$MgCl_2$-Na-Barbital*-Mischungen an Kaninchen u. über die tox. Wrkgg. derselben Mischungen an Mäusen zeigten, daß der Beginn der narkot. Wrkg. bei Anwendung dieser Mischungen früher einsetzte, die Narkosedauer vermindert, die Toxizität außerdem nicht wesentlich erhöht war. Bei Verwendung einer Mischung von 2 Teilen $MgCl_2$ u. 1 Teil Na-Barbital lag die minimale letale Dosis beträchtlich höher als nach der einfachen Addition der tox. Wrkgg. beider Verbb. zu erwarten war. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **42**. 321—31. Juli 1931. Louisville, Kentucky, Dep. Physiol. a. Pharmakol., School of Med., Univ.) MAHN.

Rudolf Fleckseder, *Über die harntreibende Wirkung des Salyrgans vom Magen-Darmtrakt aus.* (Wien. klin. Wchschr. **44**. 672—74. 22/5. 1931. Wien, Krankenanstalt Rudolfstiftung.) FRANK.

Kurt Ziegler und **M. Dörle**, *Beitrag zur desinfizierenden Wirkung komplexer Goldsalze.* Vff. berichten über klin. Erfahrungen mit *Dazet*-Präparaten (komplexe organ. Au-Verbb., gewonnen aus einer Verb. von Chlorid- u. Cyanidsalzen mit sulfosauren Bzl.-Derivv.). Sie zeigen ausgezeichnete desinfizierende Wrkg., verursachen keine Eiweißfällung u. werden wie eine physiol. Lsg. von Haut, Schleimhäuten u. subcutanem Gewebe resorbiert. Dagegen wird eine starke Wrkg. auf Bakterien gefunden, auf die die Präparate in kurzer Zeit zerstörend einwirken. (Therapie d. Gegenwart **72**. 300—05. 1931. Freiburg, Med. Univ.-Poliklin.) REUTER.

Philip Adolph Kober, *Neuere Entwicklungen in der Wismut-Therapie.* Hinweis auf die pharmakotherapeut. Eigg. des *Kalium-* oder *Natriumtetrabismutyltartrats.* Vorzug: gute Resorbierbarkeit infolge der Löslichkeit in W. (Amer. Journ. Syphilis **15**. 199—206. 1931. Chicago, Research Lab. of G. D. SEARLE a. Co.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

John C. Krantz jr. und **C. Jelleff Carr**, *Weitere Studien über Filtration.* (Vgl. C. **1931**. I. 967.) Vergleichende Verss. mit den bekannteren Filtriermitteln führten zu der Erkenntnis, daß bei aromat. Elixieren vor allen diejenigen in Frage kommen, welche geeignet sind, die Ölteilchen durch ion. Neutralisation zu koagulieren bzw. zu absorbieren. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **20**. 784—86. Aug. 1931. Baltimore.) GRIMME.

J. Davidsohn, *Über medizinische Seifen und insbesondere über Seifen des Deutschen Arzneibuches VI.* I. Nach einleitenden Bemerkungen über Eigg. u. Desinfektionskraft von medizin. Seifen u. die Giftwrkg. u. Physiologie der Seifenlsgg. werden Richtlinien für die Herst. medizin. Seifen angegeben u. die Vorschriften des D. A.-B. VI krit. besprochen. (Dtsch. Parfümerieztg. **17**. 356—59. 10/8. 1931. Berlin-Schöneberg.) SCHÖNF.

Ernst Markus, *Die keratolytische Wirkung des Natriumselenids. Natriumtetraselenid* übt in wss. Lsg. eine schnelle u. stark enthaarende Wrkg. aus; der prakt. An-

wendung in kosmet. Präparaten steht jedoch, abgesehen von der gesundheitsschädigenden Wrkg. des entstehenden Selenwasserstoffes, seine leichte Zersetzlichkeit entgegen. (Dtsch. Parfümerieztg. **17**. 318—19. 25/7. 1931.) ELLMER.

H. Schwarz, *Sonnenschutz.* Vorschriften für Chinincreme, Sonnenschutzpuder u. dgl. (Seifensieder-Ztg. **58**. 563—64. 20/8. 1931.) SCHÖNFELD.

Alph. Tede, *Nagelpflegemittel.* Vorschriften. (Parfumerie mod. **25**. 289—95. Mai 1931.) ELLMER.

Zernik, *Neu eingeführte Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Chemotherapeutisches Streptokokkenserum Original Prof. Dr. Hilgermann* (SÄCHSISCHES SERUMWERK A.-G., Dresden): Ziegenserum mit minimalem Zusatz von taurocholsaurem Na. Intramuskulär bei allen Streptokokkeninfektionen. — *Detoxin-Salbe* (I. A. WÜLFING, CHEM. FABR., Berlin SW. 48) enthält Detoxin (C. **1927**. II. 131). Zur Granulations- u. Epithelisierungsförderung. — *Recresal Diamalt-Drops* (CHEM. WERKE VORM. H. U. E. ALBRECHT, Wiesbaden-Biebrich): Recresal-Malzextrakt-Bonbons. Tonicum. (Dtsch. med. Wchschr. **57**. 1420—21. 14/8. 1931. Würzburg.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel. Selvadin* (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., PHARM. ABT., Leverkusen a. Rh.): 9%ig. wss. Lsg. des calciumbrenzcatechindisulfonsauren Calcium-Natriums mit 1% Glucosezusatz. 1 ccm = 9 mg Ca. Intravenös bzw. intramuskulär bei vegetativen Störungen (Asthma bronchiale, Heuschnupfen usw.), entzündlichen u. exsudativen Erkrankungen (Pneumonie, Tuberkulose usw.), Kalkmangelkrankheiten, Dermatosen (Ekzeme, Psoriasis, Pruritus) u. Blutungen. Auch als Lösungsmittel für Neosalvarsan. (Pharmaz. Ztg. **76**. 878. 5/8. 1931.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel und Vorschriften. Botol*: Bezeichnung für Codoforme-Bottu in England. — *Lindomaltin* (LINDOMALTWERK, Krefeld): Nährpräparat aus Malzextrakt, Eiern, Milch u. Kakao. Braunes Pulver mit 11,47% Eiweiß; 5,46% Fett, 76,67% Kohlehydraten; 0,5% Lecithin; 3,17% Mineralsalzen; 1,0% Calc. glycerinophosph.; 0,4% Kalk. — *Neo-Hormonal* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin): verbessertes *Hormonal* (Organpräparat aus Milch, das das ZÜLZERsche Peristaltikhormon enthält). Zur intravenösen u. intramuskulären Injektion (mit 0,25% β-Eucaïn- u. 0,4% Trikresolzusatz). — *Ultranol* (N. V. SERPENS, Kopenhagen): durch DR. F. A. REKLING, Kopenhagen, biolog. standardisiertes Vitamin D-Präparat in öliger Lsg. Im g 25000 Einheiten. (Pharmac. Weekbl. **68**. 757—59. 8/8. 1931.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Anaeroben-Serum* (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., „BAYER-MEISTER LUCIUS-BEHRINGWERKE", Leverkusen a. Rh.) enthält Antitoxine gegen die 4 Gasödembacillen (Anti-perfringens-, Anti-vibrion septique-, Anti-oedematiens u. Anti-histolyticus-Serum. Ref.) u. den Tetanus-Bacillus. Für Prophylaxe u. Therapie. — *Bronchialasthma-Tabletten* (APOTH. FRITZ MICHALOWSKY, Berlin N 65): Ephedrin, Theobromin, Amidopyrazolon, Calcium benzoic. u. Phthalsäure. Zur Kupierung der Anfälle. — *Pyralvex* (PHARM. WERKE „NORGINE", Prag): salicylsaure alkoh. Lsg. von Anthrachinonglucosiden. Äußerlich bei Stomatitiden, Gingivitis usw. — *Thyrowop* (DEGEWOP, Berlin-Spandau): Schilddrüsenpräparat in Tabletten zu 0,3 g = 1 mg organ. gebundenes J. — *Tuberkulose-Antigen „Schering"* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin) zur Serodiagnostik der Tuberkulose nach C. NEUBERG u. F. KLOPSTOCK. Alkoh. Auszug aus vorbehandelten Tuberkelbacillen. Für die Komplementbindungsmethode. — *Ugemol* (UZARA-GES. FÜR PHARM. U. CHEM. PRÄPP., Melsungen): uzarahaltige, aber opiumfreie Choleratropfen. (Pharmaz. Zentralhalle **72**. 455—57. 16/7. 1931.) HARMS.

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., **Gustav Hildebrandt**, Mannheim, und **Erwin Leube**, Ludwigshafen a. Rh. (Miterfinder: **Wilhelm Bichler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Äthylisopropyl-α-bromacetamid.* Zu dem Ref. nach Ung. P. 98034; C. **1930**. II. 423 ist nachzutragen, daß das nicht, wie früher angegeben, bei 51, sondern bei 45° schm. *Äthylisopropyl-α-bromessigsäureamid* gegenüber der sonst analog zusammengesetzten n. Propylverb. eine wesentlich gesteigerte *hypnot. Wrkg.* bei gleichzeitiger Herabsetzung der Toxizität zeigt. (**D. R. P. 533 313** Kl. 12o vom 28/7. 1926, ausg. 11/9. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl**, **Willy Ludwig** und **Gustav Ehrhart**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Gewinnung von neuen Produkten aus Hefe*, dad. gek., daß man *Hefe* in Ggw. von *Katalysatoren* unter Druck

u. bei erhöhter Temp. mit H_2 behandelt. (**D. R. P. 530 309** Kl. 30 h vom 25/12. 1928, ausg. 27/7. 1931.) SCHÜTZ.

Percy Hall, London, *Herstellung medizinischer Präparate aus Hefe.* Man bestrahlt *Hefepulver* mit *ultravioletten Strahlen* etwa 15 Min. in dünner Schicht u. vermischt das Prod. mit *Ca-* u. *P*-haltigen, assimilierbaren Stoffen, wie *Ca-Glycerinphosphat*, ferner mit *Malz, Trockenmilch* u. dgl. (**E. P. 354371** vom 8/5. 1930, ausg. 3/9. 1931.) SCHÜTZ.

Georg Schicht A.-G., Tschechoslowakei, *Haarpflegemittel.* Man verwendet Salze der H_2SO_4-*Ester höherer Alkohole* (mit wenigstens 6 C-Atomen) entweder allein oder in Mischung mit anderen geeigneten Stoffen. (**F. P. 709 514** vom 15/1. 1931, ausg. 7/8. 1931. Tschechosl. Prior. 7/1. 1931.) SCHÜTZ.

Percy Hall, London, *Herstellung von Pomade und flüssigen Haarmitteln.* Man bestrahlt reines, von Alkali befreites *Wollfett* mit *ultravioletten* Strahlen u. vermischt das Prod. mit *fetten Ölen*, z. B. *Olivenöl*, das ebenfalls bestrahlt worden ist. Die Mischung wird dann durch Zusatz von W. emulgiert. Zweckmäßig setzt man dem Prod. geringe Mengen einer *Cantharidin-* oder *Pilocarpin*lsg. zu. (**E. P. 354370** vom 8/5. 1930, ausg. 3/9. 1931.) SCHÜTZ.

Paul Baudecroux, Frankreich, *Herstellung von zum Haarwaschen geeigneten Mischungen von Chlorverbindungen.* Man behandelt die für Haarwaschzwecke in Betracht kommenden, nicht entflammbaren Fll., z. B. CCl_4, mit *Na-Alkoholat*, wobei neben *NaCl* verschiedene *Cl-haltige Verbb.* entstehen. Dieses Gemisch besitzt nicht die giftigen Eigg. des CCl_4, ohne seine Unverbrennlichkeit einzubüßen (**F. P. 701 014** vom 25/8. 1930, ausg. 10/3. 1931.) SCHÜTZ.

Bernard B. Badanes, Woodside, V. St. A., *Zahnpflegemittel.* Das Mittel enthält neben den üblichen Bestandteilen 0,5% eines anorgan. *Mg-Salzes*, das imstande ist, mit *Ca-Oxalat* zu reagieren, z. B. $MgSO_4$, u. die Bldg. von im Munde sich bildenden Zahnstein zu verhindern, wobei das sich bildende $CaSO_4$ als *Zahnpoliermittel* wirkt. (**A. P. 1 817 664** vom 26/10. 1928, ausg. 4/8. 1931.) SCHÜTZ.

Jan Šil, Kolin a. E., *Herstellung von Wärmepräparaten für Heilzwecke.* Präpp., die sich längere Zeit auf Tempp. bis 8—9° über Körperwärme halten, erhält man durch Füllen von Wärmeflaschen u. dgl. mit einem Gemisch von Fe, Fe-Oxyden u. W. Z. B. werden in einer Kautschukflasche Eisenfeile mit Fe_2O_3 (Kiesabbrände) vermischt u. mit W. befeuchtet. Das Gemisch bleibt 8—10 Stdn. warm. (**Tschechosl. P. 29 558** vom 20/2. 1925, ausg. 10/8. 1929.) SCHÖNFELD.

G. Analyse. Laboratorium.

D. S. Davis, *Siedepunktnomograph.* Vf. gibt zur raschen Umrechnung von Kpp. bei beliebigem Druck auf 760 mm Hg u. umgekehrt ein nomograph. Verf. an. (Chemist-Analyst **20**. 7—8. Mai 1931.) ASCHERMANN.

—, *Präzisionswaage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten.* Es wird eine prakt. Waage beschrieben, mit der in kürzester Zeit das spezif. Gewicht von Fll. schwerer als W. ermittelt werden kann. Der Gewichtsunterschied eines Zylinders in W. u. schwereren Fll. ist direkt bis zur 4. Dezimalstelle abzulesen. (Engineering **131**. 373. 13/3. 1931. Birmingham.) ECKSTEIN.

I. M. Kolthoff, *Die Löslichkeit und die Löslichkeitsprodukte von Metallsulfiden in Wasser.* (Vgl. C. **1931**. I. 3341.) Die von WEIGEL (C. **1922**. I. 182) nach dem elektr. Leitfähigkeitsvermögen bestimmten Werte des Lösungsprod. sind nach Ansicht des Vf. unzuverlässig. Ebenso ist die von W. BILTZ (Ztschr. physikal. Chem. **58** [1907]. 288) vorgeschlagene ultramkr. Methode für Metallsulfide nicht verwendbar, da Übersättigungserscheinungen, die gerade bei Sulfiden leicht auftreten, falsche Löslichkeitswerte ergeben. Bessere Methoden sind die von BRENNER u. ZAWADSKI (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **67** [1910]. 454) ausgearbeitete Gleichgewichtsmethode u. die potentiometr. Methode. Eine Tafel mit den besten, von verschiedenen Forschern gefundenen Werten ist beigefügt. Vf. schlägt vor, statt der wenig brauchbaren reinen Löslichkeitszahlen das Verhältnis zwischen Löslichkeit u. H-Ionen u. H_2S-Konz. durch die Rk.-Konstante auszudrücken. (Journ. physical Chem. **35**. 2711—21. Sept. 1931. Minneapolis, Univ.) ASCHERMANN.

Ellis I. Fulmer, **E. E. Moore** und **R. L. Foster**, *Eine Leitfähigkeitsmethode zur Analyse binärer Mischungen flüchtiger Fettsäuren.* Vff. finden, daß die Antilogarithmen der spezif. Leitfähigkeit·10^3 der Mischungen von Ameisensäure-Essigsäure, Ameisen-

säure-Propionsäure, Ameisensäure-n-Buttersäure u. Essigsäure-Propionsäure lineare Funktionen der prozent. Zus. der Mischungen sind. Diese Abhängigkeit kann für analyt. Zwecke verwendet werden. (Journ. physical Chem. **35**. 1227—31. Mai 1931. Ames, Iowa, State Coll., Labor. of Biophysical Chem.) LORENZ.

Max Steenbeck, *Eine neue Form des Geigerschen Spitzenzählers.* Ein mit Wechselspannung betriebener Spitzenzähler, der auf einzelne Quanten anspricht u. bei der einzelnen Entladung etwa 100-fach größere Ladungsmengen übergehen läßt als die bisherige Form des Spitzenzählers. Nachteil: Das Zählwerk zeigt nicht die Absolutzahl der einfallenden Quanten an, sondern einen — allerdings konstanten — Bruchteil von 5 bis 10%. (Ztschr. Physik **71**. 422—30. 3/9. 1931. Berlin-Siemensstadt, Wiss. Abt. d. SIEMENS-SCHUCKERT-Werke.) LESZYNSKI.

L. E. Dodd, *Kalibrierung des Abberefraktometers mit Kompensationsprismen zur Messung von Brechungsindices für jede Wellenlänge.* (Rev. scient. Instruments **2**. 466—501. Aug. 1931. Los Angeles, Univ. of California.) SKALIKS.

Carl Leiss, *Bemerkungen zu der Mitteilung von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott.* Es wird darauf hingewiesen, daß der von CARIO u. SCHMIDT-OTT (C. **1931**. II. 877) beschriebene Vakuumspektrograph für das SCHUMANN-Gebiet analog demjenigen ist, der bereits früher (C. **1927**. II. 1491) vom Vf. konstruiert wurde. (Ztschr. Physik **71**. 161. 15/8. 1931. Berlin-Steglitz.) BORIS ROSEN.

G. W. Kühl, *Ein neuer Apparat zur Auswertung von Absorptionsspektrogrammen.* Vf. beschreibt eine Vorr. zur genauen Ausmessung der Linienabstände von Spektrogrammen. Sie beruht auf mechan. Vergrößerung der gemessenen Linienabstände. (Chem. Fabrik **4**. 373—74. 16/9. 1931.) FRIESER.

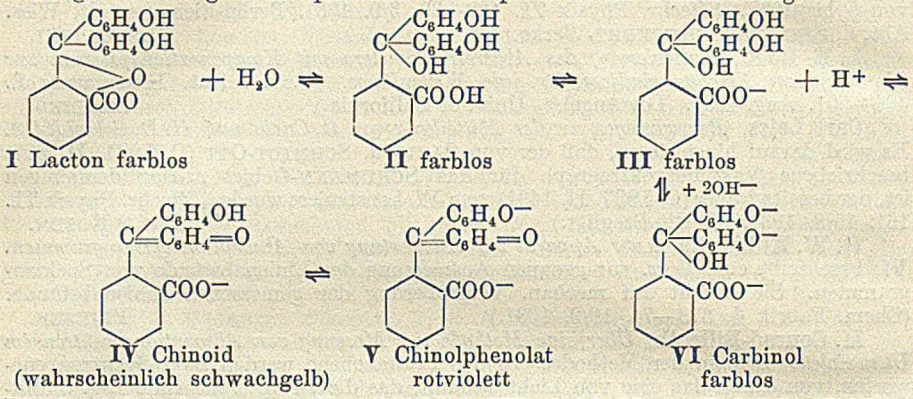
H. Conrad-Billroth, *Über eine Methode zur Messung von Absorptionsspektren im Ultraviolett.* Prinzip der Methode: In der Plattenebene werden zwei Spektren entworfen, von denen das eine von Licht stammt, das die zu untersuchende Lsg. durchsetzt hat, während das andere zu einem Lichtweg durch das Lösungsm. u. einem Sektor gehört. Durch ein speziell für diesen Zweck konstruiertes Photometer wird die Schwärzungsdifferenz für bestimmte Wellenlängen des Doppelspektrums bestimmt. Bei der Schwärzungsdifferenz 0 ist die Lichtschwächung durch den zu untersuchenden Stoff gleich der durch den Sektor. Das Photometer enthält als lichtempfindliches Organ zwei Thermosäulen, die so an ein Galvanometer geschaltet sind, daß das Instrument bei gleicher Belichtung keinen Ausschlag gibt. Bei den Spektralaufnahmen diente als Lichtquelle ein Unterwasserfunke zwischen Aluminiumelektroden. Der Bau des Photometers u. die Arbeitsweise wird genau beschrieben u. die Fehlermöglichkeit diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **14**. 122—34. Sept. 1931. Graz Physikal. Inst.) FRIESER.

R. Sewig, L. Bähr und **A. Zincke**, *Ein lichtelektrisches Spektralphotometer.* Das Licht einer Wolframbandlampe geht durch einen Monochromator u. fällt auf eine Photozelle auf, deren spektrale Empfindlichkeit gemessen werden soll. Das Bild des Fadens eines mit der Zelle verbundenen Elektrometers wird auf eine photograph. Platte (Mattscheibe) projiziert. Während der Aufnahme bewegt sich die Platte u. gleichzeitig die Trommel des Monochromators, so daß auf der Platte der Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes registriert wird. Die Apparatur ist geeignet auch zur Messung der Filterdurchlässigkeit. (Ztschr. Instrumentenkunde **51**. 479—82. Sept. 1931. Berlin, Lab. f. Photozellen der Osram-Ges.) BORIS ROSEN.

I. M. Kolthoff, *Die Dissoziation von Säure-Baseindicatoren in Äthylalkohol.* Es wurden zunächst die Dissoziationskonstanten einiger Indicatoren in reinem A. bestimmt, der eine ungefähr 400-mal schwächere Base als W. ist. Dann wird der Einfluß der Zugabe von Spuren von W. auf die Farbe der alkoh. Indicatorlsgg. untersucht. Die Farbe von *Pentamethoxytriphenylcarbinol* in einer alkoh. Pufferlsg. schlägt durch die Zugabe von W. stark nach der alkal. Seite um; dieses abnorme Verh. wird aus dem pseudobas. Charakter des Indicators erklärt. Die Farbe einer Indicatorsäure in einer wss. Pufferlsg. einer ungeladenen Säure u. ihrer Salze wird kaum durch A. beeinflußt, während die Farbe einer Indicatorbase stark nach alkal. umschlägt. Dieses Verh. stellt eine einfache Methode dar zur Unterscheidung des chem. Charakters eines Indicators. Die Titration von schwachen, ungeladenen Säuren oder Basen in alkoh. Medien bietet keine Vorteile gegenüber der Titration in wss. Lsg., während Salze ungeladener Basen, die zu stark sind, um in wss. Lsg. titriert zu werden, in alkoh. Lsg. titriert werden können. Salze von Säuren, die zu stark sind, um eine Titration in wss. Lsg. zu erlauben, können gleichfalls in A. titriert werden unter Benutzung einer alkoh. HCl-Lsg.

als Titrationsmittel u. Methylorange als Indicator. Die Wrkg. von Spuren von W. auf die Zunahme der Dissoziation schwacher Säuren in A. beschränkt die prakt. Anwendbarkeit dieser Art von Titration. (Journ. physical Chem. **35**. 2732—48. Sept. 1931. Minneapolis, Univ.) ASCHERMANN.

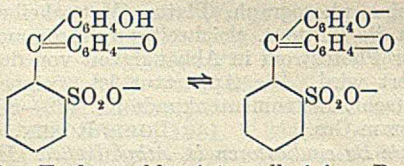
I. M. Kolthoff, *Die Farbänderungen von Sulfophthaleinen, Benzeinen und Phthaleinen.* Die klass. Dissoziationstheorie von OSTWALD trägt nicht dem Einfluß von $H^{\cdot}$- u. OH^{-}-Ionen auf das Gleichgewicht der verschiedenen Formen von Phenolphthalein u. ähnlichen Indicatoren Rechnung. Das folgende Schema gibt die verschiedenen Gleichgewichte u. gestattet quantitative Interpretation der Farbänderung:



I Lacton farblos — **II** farblos — **III** farblos

IV Chinoid (wahrscheinlich schwachgelb) — **V** Chinolphenolat rotviolett — **VI** Carbinol farblos

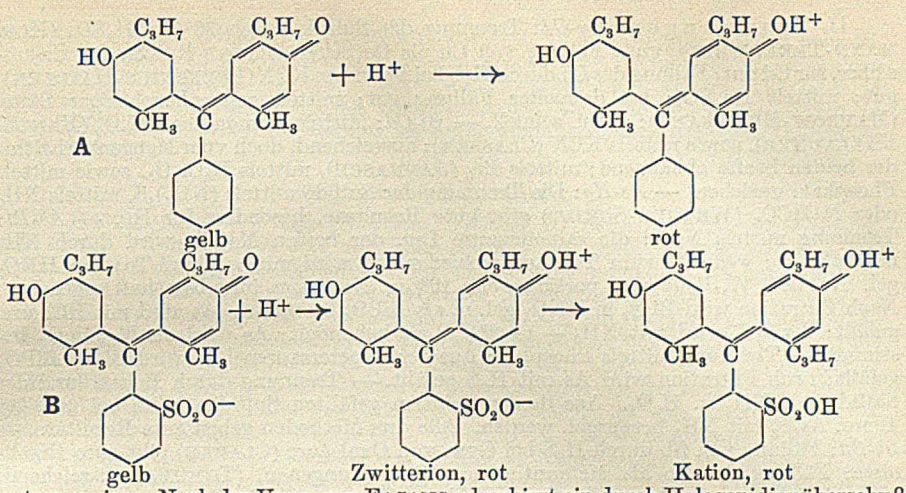
Die einwertigen Anionen von Phenolphthalein (**III**) sind farblos; z. B. bei der Titration einer alkohol. Lsg. des Indicators mit NaOH wird eine beträchtliche Menge Indicator verbraucht, bis der Farbumschlag eintritt. Nach Messungen von ROSENSTEIN (Journ. Amer. chem. Soc. **34** [1912]. 1117) ist die scheinbare erste Dissoziationskonstante von Phenolphthalein $1{,}15 \cdot 10^{-9}$, die zweite $2{,}8 \cdot 10^{-10}$. Daher ist $([H^+]\,[\mathbf{III}])/[\mathbf{I}] = K_1 = 1{,}15 \cdot 10^{-9}$. Das Gleichgewicht zwischen **I** u. **II** ist reversibel: $[\mathbf{I}]/[\mathbf{II}] = K$ oder $([H^+]\,[\mathbf{III}])/[\mathbf{II}]\,K = K_1$. Unter der Annahme, daß die Dissoziationskonstante von **II** von der Größenordnung 10^{-5} ist (wie Benzoesäure) ergibt sich $([H^+]\,[\mathbf{III}])/[\mathbf{II}] = 10^{-5} = K \cdot K_1$ u. K von der Größenordnung 10^4. Daher ist in einer wss. Phenolphthaleinlsg. die Konz. der Lactonform größenordnungsmäßig 10000-mal größer als die der hydratisierten Form. Die Konz. der chinoiden Form **IV** muß sehr gering sein, da die Lsg. farblos ist. Zugabe von OH'-Ionen verschiebt das Gleichgewicht von **II** zu **III** über **IV** zu dem Chinolphenolat **V**: $\mathbf{I} \rightleftharpoons \mathbf{III} + H^+$ ($K = 1{,}15 \cdot 10^{-9}$) u. $\mathbf{III} \rightleftharpoons \mathbf{V} + H^+$ ($\cdot K_2 = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$). Die Entfärbung durch NaOH-Überschuß kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß in stark alkal. Medium ein Gleichgewicht $\mathbf{III} \rightleftharpoons \mathbf{VI}$ eintritt. Für die Sulfophthaleine wird das Schema von LUBS u. ACREE (Journ. Amer. chem. Soc. **38** [1916]. 2772) mit gewissen Änderungen angenommen; der Farbumschlag ist bedingt durch die nebenstehende Umwandlung.



Das Farbumschlagsintervall einiger Benzeine wird bestimmt: es liegt an der gleichen Stelle wie das der entsprechenden Sulfophthaleine. Soweit die Benzeine nicht zu leicht in W. l. sind, besitzen sie gegenüber den Sulfophthaleinen Vorzüge: die Farbänderung tritt ein beim Übergang von der neutralen Form zum einwertigen Ion; der Salzfehler wird bei den Benzeinen kleiner sein als bei den Sulfophthaleinen.

Weiter wird nun das Verh. der Sulfophthaleine im stark sauren Gebiet diskutiert; alle Sulfophthaleine zeigen in diesem Gebiet einen Farbumschlag, ebenso einige Benzeine. Bei letzteren läßt sich der Farbumschlag auf die „bas." Natur der Chinongruppe zurückführen u. durch das Schema **A** wiedergeben. Unentschieden bleibt, ob die saure Form (rot) eine Oxonium- oder eine Carboniumverb. ist. — Aus der Analogie zwischen Benzeinen u. Sulfophthaleinen wird geschlossen, daß auch bei letzteren der Farbumschlag durch die Ionisation der Chinongruppe bedingt ist (s. Schema **B**).

Zwitterion u. Kation besitzen die gleiche Farbe. Daß sich die Sulfophthaleine in saurem Medium wie Kationen verhalten, läßt sich aus ihrem Verh. als Adsorptionsindi-



catoren zeigen. Nach den Verss. von FAJANS adsorbiert ein durch Halogenidionüberschuß negativ geladenes Silberhalogenid Kationen. Die Verss. mit Sulfophthaleinen zeigen, daß positiv u. negativ geladene AgSCN-Ndd. in neutraler u. saurer Lsg. die Indicatoren verschieden adsorbieren; z. B. wird Methylrot in neutraler Lsg. (gelb) vom positiven AgSCN rot, von negativem AgSCN gelb adsorbiert; in 1-n. H_2SO_4 dagegen adsorbiert das negative AgSCN hellrot, u. das positive AgSCN bleibt farblos. Der Farbumschlag der Sulfophthaleine in stark saurem Medium ist also der Kationenbldg. der bas. Chinongruppe zuzuschreiben. Der bas. Charakter der Chinongruppe nimmt mit der Zahl von Halogensubstituenten in der Phenolgruppe ab. Das Maximum der Lichtabsorption durch das Chinonkation wird durch die Einführung von Halogen nach längeren Wellen verschoben. Qualitativ hat also die Halogensubstitution einen ähnlichen Einfluß auf die Lichtabsorption der alkal. Form wie auf die der sauren Form. Die gleiche Ähnlichkeit wird beobachtet, wenn die Lichtabsorption der alkal. u. sauren Form von Phenol-, Thymol- u. Kresolsulfophthalein verglichen wird. — Viele der Sulfophthaleine sind im krystallisierten Zustand tief dunkel gefärbt. Dies deutet darauf hin, daß die Sulfophthaleine als Zwitterionen vorliegen. — Auch die Phthaleine zeigen eine Farbänderung im stark sauren Gebiet. Wenn diese ebenfalls der bas. Natur der Chinongruppe zugeschrieben wird, dann muß die Farbänderung erst bei viel höher konz. Säurelsgg. eintreten als bei den Sulfophthaleinen u. Benzeinen. Thymolphthalein ist in 6-n. HCl noch farblos, in 9-n. HCl schwach rosa u. in konz. HCl dunkelviolett. (Journ. physical Chem. **35**. 1433—47. Mai 1931. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.) LOR.

Elemente und anorganische Verbindungen.

P. Wenger und **Ch. Cimerman**, *Beitrag zur Kenntnis der Bestimmung und Trennung der Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe.* Vff. prüfen die folgenden analyt. Methoden; Ergebnisse in nachfolgender Zusammenstellung: I. Einzelbestst. *Hg*: Gute Ergebnisse: als Kalomel nach den Methoden von VANINO-TEUBERT, HEMPEL (manchmal unsicher), WENGER-STEHLI (nur bei $HgCl_2$), als metall. Hg, als Sulfid u. als $Zn[Hg(SCN)_4]$ nach COHN; unsichere Ergebnisse: als Kalomel nach ROSE, nach KOLB-FELDHOFEN; als Dimercurammoniumchromat; unbrauchbar sind die Methoden von LIVERSEDGE (als HgJ_2) u. von PRETZFELD (als Arsenat). — *Bi*: Gute Ergebnisse: mittels HCHO (VANINO-TEUBERT), mittels $Na_2S_2O_3$ (FAKTOR) u. als Phosphat (STÄHLER-SCHARFENBERG); ausreichend: mittels HCOONa (LITTLE-CAHEN); ungenau: als Molybdat (MILLER-VAN DYKE CRUSER). — *Cu*: Gute Ergebnisse: als CuO, als CuS, als $Cu(SCN)_2$, mittels $Na_2S_2O_3$ (GIRARD), mittels NH_3 (VAUBEL), mittels Zucker als Cu_2O (JANNASCH-ROUTALA), mittels H_2NOH (BAYER), mittels Kupferron (BILTZ), mittels unterphosphoriger Säure als Cu (DALLIMORE); unsichere Ergebnisse: mittels Hydrazin als Cu (JANNASCH-BIEDERMANN). — *Sb*: Gute Ergebnisse: als Pentasulfid-Trisulfid (HENZ), als Trisulfid (VORTMANN-METZL); unsichere Ergebnisse: als Antimonylantimonat (BUNSEN-BAUBIGNY), als metall. Sb (CLASSEN). — *As*: Gute Ergebnisse: als $Mg_2As_2O_7$, als As_2S_3, als As_2S_5; weniger gut als Bi-Arsenat.

II. Trennungen. *Cu-Cd*: Trennung der Sulfide durch 20%ig. H_2SO_4 (HOFMANN-TREADWELL) gut. Fällung von Cu als $Cu(SCN)_2$ (RIVOT-ROSE): für Cu unsicher, für Cd gut; Fällung des Cd durch H_2S bei Ggw. von KCN (FRESENIUS-HAIDLEN): gut; mittels Na_2SO_3: bei doppelter Fällung gut; mittels unterphosphoriger Säure (MAVROW-MUTHMANN): gut u. schnell. — *Bi-Cd*: Mittels ammoniakal. H_2O_2 (HANUS-KALLAUNER), sowie mittels KCN (CLASSEN): ausreichend, doch vom Mengenverhältnis der beiden Stoffe abhängend; mittels Br_2 (JANNASCH), mittels $K_2Cr_2O_7$, sowie mittels Phosphat: unsicher. — *As-Hg*: Die Trennung der Sulfide mittels $(NH_4)_2S$, mittels NH_3 oder $NaHCO_3$ (WENGER-SCHILT) gibt gute Resultate, besonders für Hg. — *As-Bi*: Trennung mittels Na_2S: die salpetersaure Lsg. der beiden Metalle wird durch NH_3 neutralisiert; wenn Bi zum Teil ausgeschieden ist, wird mit wenigen Tropfen HNO_3 gel. Auf dem W.-Bade wird portionsweise 10%ig. Na_2S-Lsg. im Überschuß zugegeben. Nach Filtration wird Bi_2S_3 in HNO_3 gel. u. als $BiPO_4$ bestimmt. As wird mit HCl ausgefällt; der Nd. wird mit NH_3 + 1—2% H_2O_2 behandelt; As wird als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. — Trennung mittels Phosphat: Aus der salpetersauren Lsg. wird Bi als $BiPO_4$ gefällt; nach Filtration wird As mit H_2S gefällt. — Trennung durch Behandlung der Sulfide mit NH_3 u. H_2O_2. Aus den gemeinsam gefällten Sulfiden kann bei mäßiger Temp. As_2S_3 mit NH_3 herausgel. werden. Alle drei Methoden geben gute Resultate. — *Sb-Sn*: Fällung von Sb durch H_2S bei Ggw. von Oxalsäure (CLARKE) gibt gute Ergebnisse; Fällung des Sb als Metaantimonat (ROSE) ungenau, (TOMULA) ausreichend, öfters unsicher. — *Sb-As-Sn*: Dest. von $SbCl_3$ bei Ggw. von $FeCl_2$ (DUPARC u. WENGER), Sb als Metall u. Sn als Sulfid. Gibt gute Ergebnisse. (Helv. chim. Acta **14**. 718—43. 1/7. 1931. Genf, Univ., Analyt.-chem. Lab.) LORENZ.

I. E. Orlow, *Über die Bestimmung von Chlorspuren in Bromiden.* Deckt sich inhaltlich mit der C. **1931**. II. 1456 ref. Arbeit. (Ztschr. analyt. Chem. **84**. 185—89. 1931. Moskau, Wiss. Chemo-Pharmazeut. Forsch.-Inst.) DÜSING.

A. Winograd, *Die maßanalytische Bestimmung von Nitriten bei Gegenwart von Nitraten.* Die Methode beruht auf der Freimachung von J aus KJ durch Nitrite bei Abwesenheit von O_2. Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: 5 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. werden zusammen mit 5 ccm einer 10%ig. H_2SO_4 u. 40 ccm W. in einen Erlenmeyerkolben gebracht, durch den ein CO_2-Strom mittels eines bis auf den Boden reichenden Rohres geleitet wird. Dann wird die Nitritlsg. zugesetzt u. mit $Na_2S_2O_3$ in CO_2-Atmosphäre titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ = 0,004701 g HNO_2. (Chemist-Analyst **20**. 15. Mai 1931.) ASCHERMANN.

E. Schulek und **G. Vastagh**, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.* Vff. ermitteln die Vers.-Bedingungen, unter denen die Titration der Borsäure auch neben anderen Säuren möglich ist. Sie führen durch Zusatz von Mannit die Borsäure in die komplexe Mannitborsäure über u. titrieren diese relativ starke Säure mit 0,1 oder 0,01-n. NaOH-Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Ggw. von starken Säuren beeinflußt die Best. der Borsäure nicht, wenn diese zuvor mit Lauge u. Methylrot als Indicator neutralisiert wird. Auch neben starken Basen verursacht das Messen der Borsäure keine Schwierigkeit, wenn diese vor der Mannitzugabe neben Methylrot neutralisiert werden. Alkalicarbonathaltige Borsäurelsgg. werden mit Methylrot als Indicator durch HCl schwach angesäuert, das CO_2 durch Kochen vertrieben u. die Lsg. neutralisiert. Auf je 10 ccm Fl. wird 1 g Mannit zugegeben u. in Ggw. von Phenolphthalein mit carbonatfreier 0,1-n. Lauge titriert. Schwache organ. Säuren stören die Best. Der störende Einfluß der Phosphor- u. Kieselsäure läßt sich nur so unschädlich machen, daß man die Borsäure von ihnen durch ein geeignetes Dest.-Verf. in Form von Methylborat trennt. Ferner wurde festgestellt, daß die Borsäure aus schwefelsaurer Lsg. von Schwermetallsalzen, sowie insbesondere von Al, mit Methylalkohol schon durch zweimalige Dest. sogar auch im Mikroverf. trennbar u. meßbar ist. Es waren noch 0,06 mg H_3BO_3 meßbar, nachdem sie von 2 g kryst. $Al_2(SO_4)_3$ durch Dest. getrennt wurden. Diese Rk. kann auch zum qualitativen Nachw. benutzt werden. Die prakt. Anwendung der beschriebenen Makro- u. Mikroverff. wurde an mehreren prakt. Beispielen gezeigt. (Ztschr. analyt. Chem. **84**. 167—84. 1931. Budapest, Kgl. ung. Staatl. Hygien. Inst.) DÜSING.

C. Franklin Miller, *Bestimmung von Zink mit Pyridin und Rhodanammonium.* Das Verf. eignet sich besonders zur Best. von Zn in neutralen Zn-Salzen. Der Gesamtgeh. an Zn soll 0,3 g nicht übersteigen. Das in $^1/_2$ l W. gel. Salz wird mit einer konz. wss. Lsg. von 4 g NH_4SCN + 2 g Pyridin gefällt. Der weiße voluminöse Nd. wird in einem gewogenen Goochtiegel filtriert u. mit folgenden 4 Lsgg. nacheinander aus-

gewaschen. 1. 3 g NH_4SCN + 5 ccm Pyridin/l; 2. 13 ccm 95%ig. A., 85 ccm W., 1,5 ccm Pyridin, 0,1 g NH_4SCN; 3. 10 ccm absol. A. + 1 ccm Pyridin; 4. 15 ccm Ä. + 2 Tropfen Pyridin. Der Nd. wird im Trockenschrank bei 65—70° oder im Vakuumexsiccator getrocknet. Er enthält 19,25% Zn. Die Ergebnisse liegen im Mittel 0,25% höher als bei der Fällung als Zinkammonphosphat. (Chemist-Analyst **20.** 8—10. Mai 1931.) ASCHERMANN.

Organische Substanzen.

F. Engelhard, *Die direkte elektrische Heizung der Granate in der Mikroanalyse nach Pregl.* Vf. beschreibt eine zur Mikro-H-Best. in organ. Substanzen geeignete Apparatur, die die genaue Einhaltung der Temp. ohne besondere Wartung gewährleistet. Sie besteht aus einer elektr. geheizten Massivgranate; die Temp.-Konstanz wird durch Verwendung von Fe-Widerständen erzielt, ein Parallelwiderstand dient zur Regulierung des Heizstromes nach Erreichung der erforderlichen Temp. von ca. 190°. (Ztschr. analyt. Chem. **85.** 61—64. 1931. Münster i. W., Univ.) ECKSTEIN.

Horst Engel, *Über einen verbesserten Zersetzungskolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.* Der beschriebene Zers.-Kolben ist eine Modifikation des GERSTNERschen Kolbens. Waschvorr., Kühlung u. Zersetzungsraum sind übereinander angeordnet. Der Vorteil der Anordnung ist Raumersparnis u. größere Sicherheit in der Handhabung. Der Kolben kann für die C-Best. in Böden, Pflanzenstoffen, Abwässern, Stahl u. anderen verwendet werden. (Ztschr. analyt. Chem. **85.** 242—43. 1931. Berlin-Dahlem, Inst. f. Agrikulturchem. u. Bakteriologie der Landwirtsch. Hochsch.) JUZA.

J. J. Rutgers, *Modifikation der Stickstoffbestimmungsmethode nach Pregl.* Durch Erweiterung des Mikro-Verbrennungsrohres von 8 auf 20 mm auf 15 cm Länge auf der Austrittsseite u. dadurch bewirkte Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase u. längeren Kontakt derselben mit dem CuO sowie durch einige Modifikationen der Rohrbeschickung läßt sich die Dauer einer N-Best. erheblich (von 3 Stdn. auf etwa 20 Min.) abkürzen, wenn es sich um Analysensubstanzen mit geringem N-Geh. handelt, bei denen relativ große Einwaagen erforderlich sind. Anhangsweise wird ein „Mikro-Kipp" beschrieben, der Ersatz verbrauchter Säure während des Betriebes ermöglicht. (Compt. rend. Acad. Sciences **193.** 51—53. 6/7. 1931.) HARTN.

F. Garelli und **B. Saladini**, *Die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mittels der calorimetrischen Bombe.* (Vgl. C. **1931.** I. 3420.) Es ist auffällig, daß diese bequeme u. genaue Methode der S-Best. nicht in die Lehrbücher übergegangen ist. Vff. setzen als Hilfssubstanz etwas Toluol oder Dekalin zu. Sie tabellieren S-Beststs. in verschiedenartigen Stoffen, die 7—42% S enthalten, wie Thioharnstoff, Pikrylsulfid, Saccharin, Thiophen. Mit reinem S finden sie bei Toluol- oder Dekalinzusatz 99,8—99,9%. (Atti R. Accad. Scienze Torino **66.** 163—67. 1931. Turin, Ingen.-Schule.) W. A. ROTH.

Louis Maricq, *Bemerkung zur quantitativen Analyse von Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol.* Auf Grund von D.-Messungen wird die Summe von Methyl- u. Äthylalkohol bestimmt u. aus ihr u. dem Ergebnis bei dem Chromschwefelsäureverbrauch nach den Gleichungen:

$$HCH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + CO_2 + 6\,H_2O$$

$$3CH_3CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

die Anteile von Methyl- u. Äthylalkohol berechnet. Die Methode ist geeignet zur Best. von Methylalkohol in Spirituosen. (Bull. Soc. chim. Belg. **40.** 333—38. Mai 1931. Brüssel, Univ.) ELSTNER.

W. E. Malinowski, *Die fuchsinschweflige Säure als Reagens und ihre mögliche Anwendung zur Untersuchung von Kohlenhydraten.* 2 Moll. H_2SO_3 (bzw. $NaHSO_3$) genügen gerade, um 1 Mol. Fuchsin zu entfärben, damit aber das Reagens dauernd farblos bleibt, ist es zweckmäßig, 6 Moll. H_2SO_3 zu verwenden. Bei Einw. des Reagenses auf Aldehyde entstehen oft violette u. blaue Färbungen, die schließlich zur Bldg. blauer Ndd. führen. Es reagiert auch mit Verbb., die die Doppelbindung C:C u. C:N enthalten, wie Allylalkohol, Terpentin, Pyridin, Chinolin (nicht aber Piperidin) u. schließlich mit *Zuckern* mit einer freien, nicht glucosid. gebundenen Carbonylgruppe, wie Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Maltose u. Lactose. Saccharose, Raffinose u. Inulin reagieren dagegen nicht. Trotz der Behauptung von BERNHAUER (C. **1930.** II. 3016), daß relativ beständige Pyranosen beim Übergang in kettenförmige Struktur mit freier Aldehydgruppe erst Furanosebau an-

nehmen u. dann erst Spaltung des unbeständigen 1,4-Oxydringes stattfindet, färbt Galaktose, bei welcher dieser intermediäre Prozeß durch verschiedene Konfiguration der Hydroxyle am 4. u. 5. C-Atom erschwert ist, das Reagens schneller u. intensiver als Glucose. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Pyranosestruktur der Zucker direkt in die kettenförmige übergehen kann. (Wiss. Nachr. Zuckerind. [ukrain.: Naukowi Sapiski s zukrowoi promislowosti] **11**. 53—68. 1931.) SCHÖNFELD.

K. Hollborn, *Eine einfache Methode zur Prüfung der Teerfarbstoffe auf ihre Reinheit.* Mit Hilfe des Verf. ist es möglich, zu erkennen, ob ein einheitlicher Farbstoff oder ein Gemisch von mehreren vorliegt. — Man verd. 10 ccm Kollodium mit 20 ccm A. u. 20 ccm Ä., setzt 10—12 Tropfen Glycerin zu, schüttelt gut um u. gießt so viel davon auf einen sauberen, fettfreien Objektträger, bis letzterer damit gleichmäßig bedeckt ist. Nach etwa 10—12 Stdn. streut man den zu untersuchenden Farbstoff darauf, klopft das überschüssige Pulver ab u. läßt den Objektträger etwa 10—20 Min. liegen. Dann spült man vorsichtig unter der W.-Leitung ab, unter losem Abwischen mit etwas Watte oder einem Schwamm, trocknet mit Fließpapier u. an der Luft u. legt den Objektträger zur Unters. unter das Mikroskop. Liegt ein Gemisch von Farbstoffen vor, so sieht man die verschieden gefärbten Stellen sich deutlich voneinander abheben. — Verunreinigungen der Farbstoffe, die aus Dextrin oder Salzen bestehen, lassen sich nach dieser Methode nicht nachweisen. (Ztschr. wiss. Mikroskopie **48**. 83—84. Juni 1931. Leipzig, Dr. G. GRÜBLERS chem. Lab.) SKALIKS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

William Robinson, *Bestimmung von freiem und gebundenem Wasser mittels der Schmelzwärme des Eises.* Mittels der von M. RUBNER angegebenen Methode läßt sich durch Best. der Schmelzwärme einer gefrorenen Gewebeprobe von 0,4—0,8 g im Calorimeter die Menge des freien W. u. durch Abzug dieser Menge von dem durch Trocknen bestimmten Gesamtwasser die Menge des gebundenen W. ermitteln. Genaue Beschreibung der erforderlichen Apparatur u. der Ausführung der Best. (Journ. biol. Chemistry **92**. 699—709. Aug. 1931. Chicago, Univ.) GEHRKE.

Erich Schmidt, **Matthias Atterer** und **Hans Schnegg**, *Quantitative Bestimmung von Hexosen in Hydrolysaten von Polysacchariden.* Aus den Hydrolysaten von pentosanfreien Polysacchariden findet man durch Vergärung durchschnittlich 84,3% Hexosen, bezogen auf die Menge des angewandten Hexosans, was den Angaben der Literatur größenordnungsgemäß entspricht. Geprüft wurden die Polysaccharide von B-Cellulose, Cellulose der Braunalge, der Fichte, des Bergahorns, Steinnuß, Tunicin, Baumwolle, Viscoseseide, Mannan aus Steinnuß, Stärke. Die Hydrolyse der Cellulose wurde nach dem Verf. von E. P. CLARK mit 75%ig. H_2SO_4, die 24 Stdn. bei Raumtemp. einwirkte, durchgeführt. Die Hydrolysate müssen möglichst Ba-frei sein, da Ba-Salze die Gärung hemmen. Deshalb werden die Hydrolysate zur Trockne eingedampft u. dann mit A. behandelt. Die bei der Hydrolyse gebildeten Huminsubstanzen werden durch einmalige Behandlung mit ClO_2 entfernt, Verwendung von nur 0,1%ig. Cl-W. oxydiert Glucose. Aus diesen Verss. ergibt sich wiederum die Spezifität von ClO_2. — Verwandt wurden Schizosaccharomyces Pombe u. Saccharomyces Vordermannii, die in nur einmal sterilisierter, heller gehopfter Bierwürze gezüchtet wurden. Wiederholtes Sterilisieren schwächte die Gärkraft der Hefen wahrscheinlich durch Bldg. von Huminsubstanzen, da an den Organismen keine Degenerationserscheinungen nachgewiesen werden konnten. Zur Vermeidung auch einer ganz geringen Selbstgärung wurden die gewaschenen u. abzentrifugierten Hefen unmittelbar vor ihrer Verwendung in dem mit Watte verschlossenen Zentrifugenglas $^1/_2$ Stde. im Thermostaten bei 30° aufbewahrt. Da die Galaktose nur in Ggw. eines phosphathaltigen Puffers quantitativ vergoren wird, wurde der Einheitlichkeit halber jede Gärung in der phosphathaltigen Nährlsg. vom $p_H = 3,7$ durchgeführt. (Cellulosechemie **12**. 235—42. 2/8. 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaft u. Gärungsphysiolog. Inst. Weihenstephan d. Techn. Hochschule.) CH. SCHMIDT.

Siegwart Hermann und **Paul Neuschul**, *Beurteilung von Pankreassubstitutionspräparaten auf Grund von Laboratoriumsproben.* Es wurde die Fermentaktivität (Geh. an Trypsin, Diastase, Lipase, Pepsin), der Gallegehalt u. die Säurebeständigkeit in einer Reihe von Pankreasersatzpräparaten bestimmt. Von 12 Präparaten wies nur ein einziges keine Schädigung durch Säure auf. (Klin. Wchschr. **9**. 831—38. Prag, Deutsche Univ.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Milbradt, *Myosalvarsan, ein Reagens auf Eiweiß und Kolloidstabilitätsprüfung.* Myosalvarsan, das im Gegensatz zu Na-Salvarsan u. Neosalvarsan durch Säure nicht ausgeflockt wird, gibt mit Serum auf Zusatz von schwachen Säuren einen dichten Nd. Die zur Erzielung einer positiven Rk. erforderlichen Minimalmengen sind: für Serum 0,1 mg, Myosalvarsan 0,2 mg u. $^1/_{2000}$-n. Säure. Die Ndd. lösen sich mit Alkalien, starken Säuren, Na_2SO_3, H_2O_2 u. $KMnO_4$. In den mit Na_2SO_3 u. mit Alkalien erzielten Lsgg. bewirkt Säuerung erneute Fällung. Die Auflösung in oxydierenden Substanzen, die mit einer kirschroten Färbung verknüpft ist, ist nicht reversibel. Die Fällungsrk. mit Myosalvarsan ist noch deutlich positiv in 1 : 1000 verd. Serum. $H_3[Fe(CN)_6]$, Sulfosalicyl-, Wolframsäure, $CCl_3 \cdot CO_2H$ u. C_6H_5OH besitzen eine ähnliche Empfindlichkeit, während die Kochprobe bei einer Konz. 1 : 100, die Fällung mit 96%ig. A., $FeCl_3$ u. HNO_3 erst bei 1 : 10 positiv ausfallen. Kolloidale SiO_2 u. Cholesterinsol werden durch Myosalvarsan nicht ausgeflockt, dagegen Gelatine u. Pepton. Die Rk. läßt sich außer zum Eiweißnachweis im Urin, auch zur Messung der Serumstabilität verwenden, wobei 0,1 ccm Serum mit 0,1 ccm einer 1%ig. Myosalvarsanlsg. gemischt u. mit einer $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 titriert wird. (Ztschr. physiol. Chem. **200**. 166—68. 8/9. 1931. Jena, Univ.) GUGGENHEIM.

Bruno Azzolini, *Neue Farbreaktion des Adrenalins.* Vf. empfiehlt zum Nachweis von minimalen Spuren Adrenalin folgende Rk.: Zu 4—5 ccm der zu prüfenden Fl. gibt man 1—2 Tropfen HCl u. schichtet nach dem Umschütteln 2—3 ccm einer Mischung von 4 Teilen Salmiakgeist u. 96 Teilen A. (95—96°) darüber. Nach einigen Sekunden zeigt sich bei Anwesenheit von Adrenalin an der Berührungszone ein pfirsichroter Ring, welcher sich allmählich durch die ganze Fl. fortsetzt. Nach einiger Zeit geht die Färbung in Gelbbraun über. Gelindes Erwärmen begünstigt die Farbrk. (Boll. chim. farmac. **70**. 665—67. 30/8. 1931. Pergine [Trento].) GRIMME.

A. G. Dauman, U. S. S. R., *Zentrifugengläser mit Filtervorrichtung.* Die Zentrifugengläser sind durch eine herausnehmbare, horizontale Filterschicht in zwei Teile unterteilt. In dem unteren Teile sind zwei Rohre angeordnet, von denen das eine, kürzere, für die Zuleitung von Druckluft u. das andere, längere, zur Abführung des Filtrats dient. Die Wirkungsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (**Russ. P. 19 610** vom 12/7. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

F. A. Steensma, Methoden der chemische en microscopische diagnostiek. 5e, vermeerderde en verbeterde druk. Amsterdam: Scheltema & Holkema 1931. (VIII, 323 S.) 8°. fl. 9.—; geb. fl. 10.—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Winkelmann, *Die Kolloidmühle, ihre Wirkung und Abnutzung während des Betriebes.* (Chem. Apparatur **17**. Korrosion **5**. 1—2. 9—11. 1930.) SCHÖNFELD.

Berthold Block, *Das Trennen fester Körper von Flüssigkeiten, insbesondere durch Anwendung der Schleuderkraft.* (Chem. Apparatur **16**. 269—71. **17**. 5—6. 16—18. 29—30. 52—55. 64—66. 87—89. 121—23. 146—48. 171—73. 244—46. 268—70. **18**. 17—18. 1931.) SCHÖNFELD.

Martin Strübin, *Der Sättigungsgrad als Maß der theoretisch zu erwartenden und praktisch erreichbaren Teilkörpermengen im Dampfgemisch bei Zweistoffdestillationen.* (Chem. Apparatur **17**. 13—15. 49—51. 62—64. 109—11. 136—38. 169—71. 10/8. 1930.) SCHÖNFELD.

W. S. Siddons, *Wärmeisolierung.* (Vgl. C. **1931**. II. 1173.) (Textile Recorder **49**. No. 581. 65. 15/8. 1931.) FRIEDEMANN.

Nikodem Caro und **Albert Rudolph Frank**, Berlin, *Abtrennen einzelner Bestandteile aus Gas- oder Dampfgemischen.* Die aus dem Gemisch abzutrennenden Bestandteile werden durch Kondensation niedergeschlagen. Es können z. B. aus einem Gasgemisch von 500° mit 11,2% H_2O-Dampf bei 80° $^3/_4$ des Dampfes an Al-Röhren von 10 mm Durchmesser u. 1 m Länge niedergeschlagen werden. Das Verf. soll u. a. für Vorgänge benutzt werden, bei denen Temp.-Schwankungen eine Veränderung des

Gleichgewichtes zur Folge haben, z. B. bei der Reinigung von Abgasen u. der Herst. von $CaCN_2$. (**E. P. 338 497** vom 13/8. 1929, ausg. 18/12. 1930.) HORN.

H. Hoeck, Reda b. Bocholt, *Beschleunigung der Entwässerung in Trockentürmen.* Nach Füllung u. Ablauf der Hauptflüssigkeitsmenge werden vor der Füllung eingehängte sperrige Körper (Kegel, Roste o. dgl.) durch den gefüllten Turm bewegt. (**Belg. P. 353 248** vom 1/8. 1928, ausg. 5/2. 1929.) DREWS.

Albert Baudry, Frankreich, *Trocknen von krystallinischen Produkten, wie z. B. Seesalz.* Man erhitzt, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, schnellstens, so daß alle Teile des Salzes eine Temp. von ca. 100° annehmen. (**F. P. 706 461** vom 22/2. 1930, ausg. 24/6. 1931.) DREWS.

Armstrong Cork Co., Pittsburgh, übert. von: **Arthur J. Russ**, Oakdale, V. St. A., *Wärmeschutzmittel.* Kieselgur, $Ca(OH)_2$ o. dgl., geglühte tafelförmige Einzelkrystalle von Jefferisit o. dgl. u. gegebenenfalls Asbestfasern werden gemischt u. unter Wasserzusatz geformt. (**A. P. 1 812 306** vom 8/5. 1926, ausg. 30/6. 1931.) KÜHLING.

Závody Pro Výrobu Isolaci Bratří Wurmove, Tschechoslowakei, *Isoliermassen.* Isolierende Stoffe, wie Kieselgur, Zement, Holzmehl, Gips u. dgl., besonders aber Mischungen von 85% bas. $MgCO_3$ u. 15% Asbest werden mit wss. Emulsionen von wasserabweisenden Stoffen, wie Wachs, Paraffin, Asphalt u. dgl. innig gemischt, die Mischungen geformt u. über den F. des wasserabweisenden Stoffes erhitzt. Die Erzeugnisse binden kein W. (**F. P. 707 892** vom 17/12. 1930, ausg. 16/7. 1931. Tschechoslow. Prior. 23/12. 1929.) KÜHLING.

Hugo Stoltzenberg, Hamburg, *Verfahren zur Vergasung, Verdampfung bzw. Sublimierung chemischer Stoffe oder Verbindungen,* dad. gek., daß aus einer gesonderten Ammoniumnitrat enthaltenden Patrone ein h. Gasstrom entwickelt u. zur Vergasung, Verdampfung oder Sublimierung benutzt wird. (**D. R. P. 525 904** Kl. 12g vom 29/6. 1927, ausg. 30/5. 1931.) HORN.

III. Elektrotechnik.

W. Hoesch, *Wirkungsweise, Bau und Verwendung von Elektrolytkondensatoren.* (Elektrotechn. Ztschr. **52**. 928—32. 16/7. 1931. Berlin. — C. **1931**. II. 1889.) SKAL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trennen der bei der Schmelzelektrolyse insbesondere von Magnesiumchlorid gewonnenen Produkte.* Feuerfeste Platten sind mit einer undurchdringlichen keram. M., z. B. mit Porzellan, überzogen. Die Zwischenwände bestehen aus keilförmigen Platten, die aus keram. M. hergestellt sind u. gewölbeartig miteinander vereinigt wurden. (**Belg. P. 356 270** vom 30/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. D. Prior. 23/12. 1927.) DREWS.

A. A. Schaposchnikow und **W. A. Suchodski**, U. S. S. R., *Elektrischer Flüssigkeitswiderstand,* bestehend aus zwei gleichen Metallelektroden u. Brom, Jod, einer Mischung der beiden Elemente oder Salzen der Brom- u. Jodwasserstoffsäuren als Elektrolyt. (**Russ. P. 19 693** vom 1/3. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Köln-Mühlheim, *Elektrisches Kabel.* Das Kabel ist mit einer Hülle von Al oder einer Al-Legierung umgeben, die aufgepreßt wird. (**Belg. P. 355 850** vom 16/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. D. Prior. 19/11. 1927 u. 12/1. 1928.) DREWS.

Willoughby Statham Smith, **Henry Joseph Garnett** und **John Norman Dean**, England, *Umhüllung für Überseekabel.* Die aus Balata, Guttapercha, Kautschuk oder ähnlichen, in der Wärme plast. Isoliermitteln bestehende Umhüllung wird mit einem Teer überstrichen, der frei von sauren oder bas., sowie von leichter flüchtigen Bestandteilen ist. Man erhält z. B. ein geeignetes Prod., indem man den Teer bei 300—350° einer Dest. unterwirft, die abgetriebenen bei 225—230° niedergeschlagenen flüchtigen Bestandteile zunächst mit Alkalien u. dann mit Säuren behandelt u. das gereinigte Destillat mit dem Destillationsrückstand vermengt. Ein schädlicher Einfluß des Teers auf die darunterliegende Isolierung wird vermieden. (**F. P. 708 861** vom 5/1. 1931, ausg. 29/7. 1931. E. Prior. 8/1. 1930.) GEISZLER.

Soc. Müller & Co., Frankreich, *Schutzüberzug für gepanzerte Drähte oder Kabel.* Die Drähte oder Kabel werden mit Fäden, Streifen oder Geflechten von unverweslichen Pflanzenfasern umwickelt u. hierüber ein Anstrich von isolierenden, nicht oxydierenden Stoffen, wie Mennige oder Lack, gegeben. Der Draht oder das Kabel ist unempfindlich gegen korrodierende Einflüsse, sowie gegen Stöße. (**F. P. 706 728** vom 29/11. 1930, ausg. 29/6. 1931.) GEISZLER.

Conduttori Elettrici ed Affini-Torino, Italien, *Schutzumhüllung für unterirdische Kabel.* Auf dem Bleischutzrohr werden mindestens zwei Schichten eines bituminösen Materials aufgebracht u. zwar die erste Lage in dünnerer Schicht u. bei höherer Temp. (120—130°) als die zweite (70—80°), die aus einem härteren Material besteht. Die Haftfähigkeit der Schicht wird durch diese Arbeitsweise verbessert. Um diese Schichten wird dann zunächst ein gummihaltiges Isolierband u. hierauf ein mit Wachs oder Paraffin undurchlässig gemachtes Papier gewickelt. Über der Papierschicht ist wiederum eine Bitumenschicht gestrichen. (**F. P. 707 496** vom 13/12. 1930, ausg. 8/7. 1931.) GEISZ.

Minneapolis-Honeywell Regulator Co., Minneapolis, übert. von: **Carl John Warnke**, Elkhart, Ind., *Verfahren zum Reinigen von Kupferleitungen*, insbesondere elektr. Zuführungsleitungen u. Elektroden durch Eintauchen nacheinander in ein Bad von konz. HCl, konz. HNO_3 u. von einer 20%ig. Na-NH_4-Boratlsg. (**A. P. 1 816 881** vom 10/3. 1930, ausg. 4/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Soc. d'Electricité et de Mécanique (Procédés Thomson-Houston et Carels), Soc. An., Brüssel, *Entladungsröhren.* In die Röhren werden sehr leicht oxydierbare Metalle in Form von Al-Legierungen gebracht. Die Legierung wird auf der Anode mit Hilfe eines Bindemittels, z. B. Lsg. einer Celluloseverb., befestigt. (**Belg. P. 355 940** vom 20/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. A. Prior. 11/11. 1927.) DREWS.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Akt.-Ges., Ujpest, Ungarn, *Einbringen von metallischem Barium in Elektronenröhren.* In der Röhre wird BaO mit Na-Dämpfen zu Metall reduziert. Die Red.-Temp. ist niedriger, als es bei der bekannten Verwendung von Mg als Red.-Mittel der Fall ist. (**F. P. 709 538** vom 16/1. 1931, ausg. 7/8. 1931. Ungar. Prior. 24/1. 1930.) GEISZLER.

Vereinigte Glühlampen- und Elektrizitäts-Akt.-Ges., Ujpest, *Kathode für Entladungsröhren.* Zum Überziehen des Kernmetalles mit der Elektronen emittierenden Schicht, bringt man in der Röhre eine Erdalkalimetallegierung zur Verdampfung. Die nicht zur Kathodenschicht verwendete Komponente oder die Komponenten der Legierung sollen dabei eine niedrigere Sublimationstemp. besitzen als das Erdalkalimetall u. außerdem soll der Dampfdruck derselben bei der an der Befestigungsstelle der Legierung während des Betriebes der Röhre herrschenden Temp. nicht größer sein als der Druck der Gasreste im Vakuumraum. Als geeignet hat sich eine Legierung von Ba mit Mg erwiesen. (**Oe. P. 124 036** vom 30/7. 1927, ausg. 10/8. 1931.) GEISZLER.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, und **Telefunken-Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Oxydkathoden.* Als Kernmaterial wird ein hochschmelzendes Metall, wie z. B. W, Mo oder Ta verwendet, dessen Oberfläche zur Verbesserung der Haftfähigkeit der emittierenden Oxyde dadurch aufgerauht ist, daß man sie oxydiert u. das gebildete Oxyd wieder reduziert. (**F. P. 709 544** vom 16/1. 1931, ausg. 7/8. 1931. D. Prior. 21/2. u. 4/3. 1930.) GEISZLER.

Hans Joachim Spanner und **Ulrich Doering**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Oxydkathoden*, bei denen die Kathode mit einer Mischung von Ca-, Sr- u. Ba-Verbb. als Überzug versehen wird, dad. gek., daß als Überzugsstoff eine Mischung verwendet wird, die gleichzeitig $CaCO_3$, $Sr(OH)_2$ u. BaO enthält. — Die Mischung besitzt den Vorteil, daß für den Anstrich keine bindenden Zusätze erforderlich sind. Der erhaltene Überzug ist festhaftend, völlig erhärtend u. luftbeständig. (**D. R. P. 531 232** Kl. 21 g vom 31/10. 1928, ausg. 6/8. 1931.) GEISZLER.

IV. Wasser; Abwasser.

Jean Billiter, *Die elektrische Reinigung des Wassers.* Beschreibung eines einzelligen, mit Anodendiaphragma aus keram. Material u. Kathodendiaphragma aus Asbest ausgerüsteten App. zur Entsalzung. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **60**. 8 Seiten. 1931. Sep.) MANZ.

—, *Ausschaltung von Schwierigkeiten durch Wasserbehandlung.* Bekannte Richtlinien für Überwachung der Enthärtung bei Kalksodareinigung u. Permutierung, sowie der Kesselwasserkontrolle. (Power **74**. 272—74. 25/8. 1931.) MANZ.

Werner Zumpe, *Wassersteinlösungsmittel für Kühlanlagen von Fahrzeugmotoren.* Versuchsergebnisse über die Wrkg. des aus Chromverbb. bestehenden Wassersteinlösungsmittels der Firma GROECK WASSERVEREDELUNG G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, an Automobilkühlern der Berliner Verkehrs-A.-G. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **75**. 1193—96. 19/9. 1931. Berlin.) MANZ.

H. Heukelekian, *Betrieb von Abwasseranlagen mit p_H-Kontrolle.* Vf. bespricht an

Hand von Literaturangaben die Verwendung von CaO zur Verhinderung der Schaumbldg. u. bei neuen u. überlasteten Becken. (Sewage Works Journ. **3**. 428—38. Juli 1931. New Jersey.) MANZ.

William W. Frye (Mit **Max Levine** und **E. R. Becker**), *Die Wirkung einiger Insektenvertilgungsmittel auf die Abwassersprengfilterfliege, Psychoda alternata.* In einer überdeckten Anlage wurden durch Besprengen der Wände u. Decke mit einer Mischung aus 113—227 g Pyrethrumblüte u. 3,78 l Cerosen 95—100% der Fliegen getötet. Verss., die Larven in den Filtern mit Chemikalien abzutöten, waren erfolglos, da durch wirksame Dosen Cl, Nicotinsulfat, Borax, CS_2, Pyrethrum, $CuSO_4$ u. Arsenate, auch die Entw. der Protozoen lahmgelegt wurde. (Sewage Works Journ. **3**. 345—51. Juli 1931. Ames, Iowa.) MANZ.

Norman J. Howard, *Auslegung von Wasseranalysen. Beziehung zur Wasserreinigung.* (Contract Record Engin. Rev. **45**. 334—36. 18/3. 1931. Toronto, Filtration Plant Lab. — C. **1931**. II. 100.) MANZ.

R. Dujarric de la Rivière und **T. H. Chu**, *Über einige Verfahren zur Isolierung und Identifizierung der Wasserbakterien.* Erörterung der üblichen Kulturverff. an Hand der Literatur. Nach Verss. der Vff. ergaben Colistämme von unzweifelhaft fäkalem Ursprung eine positive Rk. VOSGES-PROSKAUER in 100%, die Indolrk. in 94%, die Rk. KOSER in 88%, die Methylrotrk. in 70% der untersuchten Proben. Stämme anderer Herkunft ergaben keine eindeutigen Resultate. (Rev. Hygiène Méd. prévent. **53**. 241—57. April 1931.) MANZ.

Norman S. Mott, *Kesselsteinanalyse.* Es wird der Verlauf einer Analyse beschrieben u. ihre Resultate mit der daraus folgenden Berechnung der einzelnen Komponenten eines Kesselsteins verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt. (Chemist-Analyst **20**. Nr. 4. 4—6. Juli 1931. Westfield, N. J.) SCHUSTERIUS.

A. V. Delaporte, *Technik des Nachweises der Flußverunreinigung; Vorbereitung geeigneter Untersuchungen.* Vf. bespricht Probenahme u. Technik der Unters.-Methoden. (Contract Record Engin. Rev. **45**. 990—91. 19/8. 1931.) MANZ.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Carl Hahn**, Berlin), *Verfahren zur Verhütung des Ansetzens von Kesselstein unter Verwendung einer Wechselstromquelle mit zweipoligem Anschluß des zu schützenden Behälters*, dad. gek., daß der Schutzstrom des Behälters die gleiche Periodenzahl hat wie der aus dem Netz entnommene niederfrequente Wechselstrom. (**D. R. P. 533 041** Kl. 13 b vom 1/11. 1927, ausg. 7/9. 1931. **Zus. zu D. R. P. 468 392; C. 1929. I. 685.**) M. F. MÜLLER.

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von Dampf und Destillat*, wobei das Rohwasser durch Einleiten von überhitztem Dampf ins Rohwasser oder Einspritzen von Rohwasser in den überhitzten Dampf verdampft wird, dad. gek., daß in einem ersten Verdampfergefäß nur ein Teil des Rohwassers durch überhitzten Heizdampf verdampft wird, das Gemisch aus Heizdampf u. Brüdendampf wieder überhitzt u. in einem folgenden Verdampfergefäß zur Verdampfung von weiterem Rohwasser benützt wird u., wenn nötig sofort, bis die gewünschte Rohwassermenge verdampft ist, worauf aus dem Rohwasser entstandener Dampf in einem Kondensator niedergeschlagen u. die gesamte übrige Dampfmenge ihrem Verwendungszweck zugeführt wird. Dazu eine Zeichnung. Vgl. E. P. 283 158; C. **1928**. I. 2197. (**Schwz. P. 132230** vom 22/12. 1927, ausg. 17/6. 1929. D. Prior. 5/1. 1927.) M. F. MÜ.

V. Anorganische Industrie.

Jakób Fischler, *Beitrag zur Theorie des Kontaktprozesses.* Vf. entwickelt aus der Adsorptionsisotherme für den *Schwefelsäurekontaktprozeß* die Gleichung $S \cdot u/[S(1-n)]^{1/n} = c$ (S = durchströmende SO_2-Menge im Tag, u = Umsetzungsfaktor); n ergab sich aus der Beobachtung = 3. Die Gleichung hat sich bei der Kontrolle des Verf. bewährt. (Przemysl Chemiczny **15**. 73—76. 1931. Trzebinia, GIESCHE A.-G.) WAJZER.

P. Leone, *Wiedergewinnung und Verwendung des Schwefeldioxyds beim Schwefelgewinnungsprozeß.* 2. Mitt. Die sizilian. Schwefelindustrie hat große Materialverluste durch entweichendes SO_2. Vf. schlägt vor, die Gase über NaCl, das auf 450—500° erhitzt ist, streichen zu lassen, wobei nebeneinander HCl u. Cl_2 entstehen. Erstere soll zum Lösen der Ca-Gangart u. zum Anreichern des S im Mineral, letzteres zur Fabrikation

von $CaCl_2$ benutzt werden. (Annali Chim. appl. **21**. 238—44. Mai 1931. Palermo.) G. WEISS.

M. H. Merriss, *Neue Anwendungsmöglichkeiten für Ammoniak.* Neben einer allgemeinen Übersicht gibt Vf. eine Beschreibung der NH_3-Cl_2-Behandlung von W. u. der Verwendung von NH_3 als H_2- (u. N_2-) Quelle für das Arbeiten in kleinerem Maßstab, z. B. zum Schweißen. (Chem. Markets **29**. 148—52. Aug. 1931.) R. K. MÜLLER.

B. Pantelejmonow, *Zur Frage eines Systems für Forschungsarbeiten in bezug auf Salzlösungen, besonders anwendbar auf Salzseen.* (Vgl. C. **1931**. II. 408.) Vf. schlägt vor, die bei der Verdunstung einer Salz-, insbesondere Seesalzlsg. („Rapa") ausfallenden Salze nach Reihenfolge, Menge u. Reinheitsgrad u. die Menge des verdunsteten W., sowie die Möglichkeit einer Einw. auf das Ausfallen der Salze mit Hilfe eines Schlüssels, des „Koeff. der Konzentrierung" ϱ zu bestimmen, der aus zwei Analysen der Zus. der Salzlsg. gewonnen wird. Als Koeff. wird ein Salz gewählt, dessen Konz. sich bei der Verdunstung entweder geradlinig oder nicht ändert, z. B. $MgCl_2$, oder bei stärkeren Konzz. $CaCl_2$, oder bis zum Beginn der Salzausscheidung die absol. Menge des W. Für die Menge der ausgefallenen Salze Q besteht dann die Beziehung $Q = A - \varrho N$, wobei A den %-Geh. des Salzes der ersten Analyse, N den %-Geh. der zweiten Analyse, d. h. der stärker konz. Salzlsg. bedeutet. Auf dieser Grundlage wird eine dynam. Charakteristik der Rapa als Diagramm aufgestellt, mit der D. oder Menge der Lsg. als Abszisse u. den %-Gehh. als Ordinate. Aus den Diagrammen kann man die Geschwindigkeiten des Ausfallens einzelner Salze bestimmen. Vf. gibt ein Musterdiagramm. (Kali **25**. 271—74. 15/9. 1931. Jerusalem.) R. K. MÜLLER.

S. S. Markow, *Entwässerung des Magnesiumchloridhexahydrats.* Die Entwässerung des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ wurde in 3 Stadien ausgeführt. Im 1. Stadium wurde das $MgCl_2$ für sich in Gefäßen aus Al-Bronze mit 90% Cu u. 10% Al erhitzt. Die Zers. des $MgCl_2$ beginnt bei 160° u. erreicht bei 195° 0,6% MgO; Ggw. von Fe beschleunigt die Zers. Das Hexahydrat verliert beim direkten Erhitzen 4,2—4,4 Moll. H_2O. Das 2. u. 3. Stadium der Entwässerung wurde im Cl_2-Strom in Ggw. von Kohle untersucht, u. zwar zunächst durch Erhitzen auf 300—600° (2. Stadium). Hierbei verliert das techn., Fe-haltige $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ einen gewissen Teil seines Fe; es wurde ein Prod. mit 94—96% $MgCl_2$ erhalten neben 0,4% MgO u. 0,3—0,45% Fe (0,16% Fe im Hexahydrat). Hierauf wurde das Prod. umgeschmolzen u. in Graphittiegeln in schwachem Cl_2-Strom weiter bis auf 750° erhitzt. (Metallurg [russ.: Metallurg] **6**. 69—78. 1931.) SCHÖNFELD.

P. I. Kaminski, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Jod aus verdünnten Lösungen.* Die Lsgg. werden mit einem Jodabsorptionsmittel, wie z. B. Holzspäne u. Stroh, versetzt, abfiltriert u. unter Zusatz von Soda verbrannt. Aus der Asche wird das Jod in üblicher Weise isoliert. (**Russ. P. 19 617** vom 18/4. 1930, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

G. J. Jakowkin, U. S. S. R., *Verfahren zum Entfernen von Krystallwasser aus Mineralsalzen.* Krystallwasserhaltiges Mineralsalz, z. B. Glaubersalz, wird mit Dämpfen organ. Lösungsmm., die, wie z. B. Schwerbenzin, Lg. u. Petroleum, mit W. nicht mischbar sind, behandelt u. das ausgeschiedene wasserfreie Salz von der Lsg. getrennt. Aus der Lsg. wird das organ. Lösungsm. sowie das gel. krystallwasserhaltige Salz wiedergewonnen. (**Russ. P. 19 615** vom 10/4. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Dolomite Inc., Maple Grove, übert. von: **Harvey N. Barrett**, Tiffin, Ohio, *Trennen von Kalk und Magnesia.* Dolomit wird zunächst bis zum Abtreiben der CO_2 calciniert. Das erhaltene Prod. wird alsdann mit einer etwa 10%ig. NH_4Cl-Lsg. behandelt. Die erhaltene $CaCl_2$-Lsg. wird vom Rückstand getrennt; letzterer wird zwecks Gewinnung eines feuerfesten Materiales calciniert. (**A. P. 1 816 996** vom 22/10. 1928, ausg. 4/8. 1931.) DREWS.

M. I. Gurwitsch und **B. A. Sass-Tissowski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von haltbarem Calciumhypochlorit.* Ungelöschter Kalk wird mit einer Lsg. von NaCl, NaOH, NaF, Na_2SiO_3, $MgCl_2$ o. dgl. gelöscht u. in die erhaltene Kalkmilch Chlor in üblicher Weise eingeleitet. (**Russ. P. 19 619** vom 9/7. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Vereinigte Aluminiumwerke A.-G., Lautawerk, *Verhinderung von Aluminiumcarbidbildung bei der Herstellung von Aluminiumoxydmetallsulfidschmelzen* unter Ausgang von tonerdehaltigen Stoffen, Kohle u. Schwermetallsulfiden, 1. dad. gek., daß letztere ganz oder teilweise u. etwaigenfalls mit anderen Teilen der Beschickung gemengt, daß letzteres in Stückform chargiert wird, daher beim Schmelzen teilweise unzers. durch die

Schmelze in das sich bildende Metallbad hindurchsinkt u. dort den Umsatz des in demselben befindlichen Al zu Al_2S_3 bewirkt. — 2. dad. gek., daß der stückige Teil der Beschickung ganz oder teilweise aus Gemischen von Schwermetallsulfid u. Fe besteht. — 3. dad. gek., daß der stückige Teil der Beschickung aus Briketten von Fe, vorzugsweise Fe-Granalien u. Pyrit u./oder ZnS, besteht. — 2 weitere Ansprüche. (**D. R. P. 523 270** Kl. 12m vom 8/10. 1929, ausg. 6/8. 1931. Schwed. Prior. 2/11. 1928.) Drews.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Harold R. Slagh**, Midland, *Trennen von Kupfer- und Ammoniumchlorid.* Die diese Stoffe enthaltende Lsg. soll einen Geh. an NH_3 aufweisen, u. zwar wenigstens je Mol CuCl 1 Mol. NH_3. Hierbei krystallisiert $CuCl \cdot NH_3$, welches abgetrennt wird. Aus der Lsg. wird NH_4Cl gewonnen. (**A. P. 1 814 822** vom 5/5. 1930, ausg. 14/7. 1931.) Drews.

Vitriolfabrik Johannisthal A.-G., Deutschland, *Herstellung von pulverförmigen Metallen, insbesondere von Kupfer oder dessen Legierungen.* Metallkörner oder -splitter werden in der Hitze mit einem geeigneten Gas oxydiert. Die Oxydschichten werden sodann mittels in den Ofen eingeführten Bürsten, Besen oder Schabern entfernt. Das Oxydpulver wird in dieser Form oder nach der Red. verwendet. Das Oxyd dient als Farbe. (**F. P. 709 124** vom 10/1. 1931, ausg. 3/8. 1931. D. Prior. 23/12. 1930.) Drews.

Vitriolfabrik Johannisthal A.-G., Deutschland, *Herstellung von Lösungen von Kupfersalzen, insbesondere von Kupfersulfat.* Als Ausgangsmaterial dienen Cu-Legierungen oder Gemische von Cu mit anderen Metallen. Diese werden zuerst gekörnt oder gepulvert, sodann oxydiert u. alsdann mit Säuren behandelt. (**F. P. 709 169** vom 12/1. 1931, ausg. 4/8. 1931. D. Prior. 23/12. 1930.) Drews.

Hungária Mutrágya, Kénsav-és Vegyi Ipar Részvénytársaság, Ungarn, *Kupfersulfatbriketts.* Man erhält gut transportfähiges u. haltbares $CuSO_4$, wenn man unter Rühren aus der konz. Lsg. $^1/_4$—5 mm große Krystalle herstellt, diese im feuchten Zustand mit oder ohne Bindemittel, z. B. $CuSO_4$-Lsg., zu Briketts preßt u. trocknet. Die Briketts sollen reiner sein als größere Krystalle, die je nach der Tagestemp. in 7—15 Tagen Krystallisationsdauer hergestellt werden. (**F. P. 668 874** vom 1/2. 1929, ausg. 7/11. 1929. Ung. Prior. 1/2. 1928.) Horn.

Jules Emile Demant, Cuise-Lamotte, *Herstellung von Chromoxyd.* Cr oder Cr enthaltende Legierungen o. dgl. werden in einem 2-stufigen Muffelofen bei Tempp. von 1000—1200° mit O_2 oder O_2 enthaltenden bzw. abgebenden Gasen oxydiert. Das Rk.-Prod. wird zur Entfernung von Fe u. Si gegebenenfalls mit Säuren oder Alkalien behandelt. Das Rk.-Prod. kann auch in reduzierender Atmosphäre erhitzt u. das entstandene metall. Fe in geeigneter Weise entfernt werden. (**E. P. 353 152** vom 22/5. 1930, ausg. 13/8. 1931.) Drews.

Frank S. Low, Niagara Falls, und **A. W. Berresford**, Detroit, übert. von: **John K. Berresford**, *Herstellung von Eisen- und Chromchloriden.* Man chloriert eine Schmelze von $FeCl_2$ u. $CrCl_2$. Die Temp. steigt hierbei so weit, daß das $FeCl_3$ gasförmig entweicht. (**A. P. 1 814 360** vom 7/1. 1929, ausg. 14/7. 1931.) Drews.

Frank S. Low, Niagara Falls, und **A. W. Berresford**, Detroit, übert. von: **Frank S. Low, Maurice C. Taylor** und **John K. Berresford**, Niagara Falls, *Chlorieren von Ferrochrom.* Man führt die Chlorierung in Ggw. von geschmolzenem $FeCl_2$ u. $CrCl_2$ durch, sondert die entstandenen Chloride ab u. chloriert sie in geschmolzenem Zustand zu Ende, d. h. bis $FeCl_3$ u. $CrCl_3$ entstanden sind. (**A. P. 1 814 392** vom 7/1. 1929, ausg. 14/7. 1931.) Drews.

Frank S. Low, Niagara Falls, und **A. W. Berresford**, Detroit, übert. von: **Frank S. Low**, Niagara Falls, *Chlorieren von Ferrochrom.* Man führt die Chlorierung in Ggw. von geschmolzenem $FeCl_2$ u. $CrCl_2$ durch. (**A. P. 1 814 393** vom 7/1. 1929, ausg. 14/7. 1931.) Drews.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Walter Gropius, *Was erwartet der moderne Architekt von der Baustoffchemie?* Außerordentlich reichhaltige Aufzählung der Wünsche eines modernen Architekten an Werkstoffe u. Arbeitsmethoden. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 765—68. 19/9. 1931. Berlin.) Salmang.

A. I. Andrews, G. L. Clark und **H. W. Alexander**, *Fortschrittsbericht über die Bestimmung der krystallinen Verbindungen, welche die Trübung in Emails hervorrufen, durch Röntgenstrahlen.* Bei Zusatz von SnO_2 besteht das trübende Agens auch aus

SnO_2, Sb_2O_5 u. Na-Antimoniat erzeugen im Email Sb_2O_5. Na_2SiF_6, CaF_2 oder Kryolith helfen bei der Trübung in Ggw. von SnO_2, Sb_2O_5 oder $NaSbO_3$, erzeugen aber in deren Ggw. keine Eigentrübung, wohl aber, wenn sie allein angewandt werden. Sb_2O_3 wird während des Schmelzens zu Sb_2O_5 oxydiert. Das trübende SnO_2 ist während des Schmelzens nicht gel. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 634—39. Sept. 1931. Urbana, Ill., Departm. Ceram. Eng. Univ. of Illinois.) SALMANG.

R. F. Geller und **A. S. Creamer**, *Metallspuren auf Weißglasuren, verursacht durch schwefel- und kohlehaltige Gase in Ofenatmosphären.* CO schien die Empfindlichkeit der Glasuroberfläche gegen Metallspuren nicht verursacht zu haben. Ebenso wirkte SO_2 in Mengen von 1,2% nicht bei 860° so stark ein, daß Messerspuren blieben, obwohl die Neigung dazu bei steigendem SO_2-Geh. zunahm. Bei 3% SO_2 war die Wrkg. aber sehr stark. Ein farbiger verglaster Scherben u. ein verglaster, verhältnismäßig niedrig gebrannter Scherben nahmen die Metallspuren an. Bei sehr hohen Gehh. an SO_2 in den Ofengasen neigten diese Glasuren auch zur Schaumbldg. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 624—30. Sept. 1931. Bur. of Stand.) SALMANG.

—, *Die Herstellung von Marmoremaille.* (Glashütte **61**. 669—70. 14/9. 1931.) SALM.

H. M. Kraner und **R. A. Snyder**, *Mechanische und thermische Stoßprüfungen an keramischen Isolierstoffen.* Amerikan. u. deutsche Elektroporzellane, Steatit, Melalit, Sillimanit, Steinzeug, Pyrometerrohre u. Sonderporzellane wurden untersucht. Letztere waren vom Mullittyp u. allen anderen Stoffen weit überlegen. Die Glasur ist von großem Einfluß auf die Eigg. von Porzellan. Der in Europa üblichen höheren Brenntemp. schreiben Vff. keine günstigere Wrkg. zu. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 617—23. Sept. 1931. Derry, Pa., Westinghouse Electric & Mfg. Co.) SALMANG.

John O. Kraehenbuehl und **Cullen M. Parmelee**, *Eine Untersuchung über die elektrische Festigkeit von Porzellan.* An Hand eines großen Vers.-Materials wird nachgewiesen, daß die Streuung der Ergebnisse bei der elektr. Prüfung von Porzellan viel größer ist, als bisher angenommen wurde. Die bisher erzielten Mittelwerte sind nicht annähernd als solche aufzufassen. Deshalb sollten bei Prüfungen so viel Probekörper wie wirtschaftlich möglich angewandt werden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **59**. 17 Seiten. 1931. Univ. of Illinois. Sep.) SALMANG.

A. J. Monack und **L. R. Shardlow**, *Die Wirkung der Brenntemperatur auf die dielektrische Festigkeit von Porzellan.* Ein Elektroporzellan wurde bei verschiedenen Tempp. gebrannt u. an vielen Prüfkörpern die Durchschlagspannung festgestellt. Sie stieg schnell an für Brenntempp. von 7 bis 9 Segerkegel. Von 9 bis 12 Segerkegel blieb sie konstant. Kegel 9 erwies sich als der geeignetste wegen der größten Gleichmäßigkeit der Ergebnisse. Die Durchschlagspannung betrug dann 60 kV. bei einem Fehler von $\pm$ 1 kV. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 603—07. Sept. 1931. Urbana, Univ. of Ill., Dep. of Ceramic Eng.) SALMANG.

H. B. Oakley, *Physikalisch-chemische Reaktionen von Ton.* Vf. sieht die Bodenkolloide als nicht verwandt mit den Zeolithen, sondern mit Bentonit an. Er schreibt ihnen also nicht die Natur definierter Alumosilicate zu. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. Transact. 221—222. 26/6. 1931. Khartoum, Gov. Lab.) SALMANG.

A. E. R. Westman, *Veränderlichkeit, ein allgemeines Naturgesetz.* Streuung der Meßergebnisse an Schamotte u. Vorschläge zu deren Minderung. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 680—82. Sept. 1931. Toronto, Canada, Ontario Res. Found.) SALMANG.

James R. Allan, *Änderungen im Umfang und Gestalt von Schamottesteinen im Gebrauche.* Durch Verss. wurde ermittelt, daß es nicht zweckmäßig ist, die Steine ohne Mörtel zu verlegen, die Fugen müssen aber so dünn wie möglich sein. Die Verwendung großer Steine empfiehlt sich daher. Angaben über die Toleranz in der Maßhaltigkeit von Steinen. (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 675—79. Sept. 1931. Chicago, Ill., Intern. Harvester Co.) SALMANG.

E. H. van Schoick, *Veränderlichkeit in der Schwindung von Tonen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 682—84. Sept. 1931. Ottawa, Ill., Chicago Retort & Firebrick Co.) SALM.

George A. Bole, *Veränderlichkeit im Umfang von Schamottesteinen beim Brennen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 685—87. Sept. 1931. Columbus, Ohio State Univ.) SALM.

L. C. Hewitt, *Einfluß der Feuchtigkeitsschwankungen auf Größe und Umfang von Schamottesteinen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 687—88. Sept. 1931. St. Louis, Mo., Laclede-Christy Clay Products Co.) SALMANG.

Cecil E. Bales, *Schwankungen im Herstellungsvorgang von Schamottesteinen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14**. 688—90. Sept. 1931. Ironton Fire Brick Co.) SALMANG.

Raymond E. Birch, *Schwankungen in der Größe von Schamottesteinen, welche auf Änderungen im Verformungsdruck zurückzuführen sind.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14.** 691—92. Sept. 1931. Harbison-Walker Refractories Co.) SALMANG.

Geo. S. Dively, *Kontrolle der Schwankungen in Umfang und Form von Schamottesteinen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14.** 693—97. Sept. 1931. Cleveland, Ohio, American Refractories Co.) SALMANG.

Stuart M. Phelps, *Die Wirkung der Ofenatmosphäre auf die Größe der feuerfesten Stoffe.* (Journ. Amer. ceram. Soc. **14.** 692—93. Sept. 1931. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) SALMANG.

C. Büttner, *Betrachtungen über die chemische Untersuchung und die mechanischen Prüfungen von kaustisch gebranntem Magnesit, Sorelzement und Steinholz.* Krit. Besprechung der Analyse des kaust. gebrannten Magnesits, der Best. des Litergewichtes, der Siebrückstände, der Konsistenz der Sorelzementmasse u. ihrer Abbindung, der Raumänderung u. Zugfestigkeit dieses Zementes, ferner der entsprechenden Unterss. an Steinholz. (Chem.-Ztg. **55.** 689—90. 710—11. 16/9. 1931. Harburg-Wilhelmsburg.) SALMANG.

E. Rozenšteins (E. Rosenstein), *Dolomitische Romanzemente und hydraulischer Dolomit.* Eingehende Unterss. der in Lettland vorkommenden Dolomite von verschiedenem Tongeh. in bezug auf chem. Zus. u. Eignung zur Darst. von Mörtel. Die Zusammenhänge zwischen Brenntemp. u. -dauer, den Lagerungsbedingungen des Mörtels u. den mechan. Bindungs-, sowie Erhärtungsvermögen u. Quellungseigg., schließlich der Einfluß von Beimischungen von Gipsstein auf die mechan. Eigg. des Mörtels (Zugfestigkeit) sind in Tabellen, Diagrammen u. Mikrophotographien dargestellt, die im Original einzusehen sind. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis] Chem. Serie **2.** 25—144. 1931.) BERSIN.

Max Paschke und **Werner Meyer**, *Über den Einfluß von Zuschlägen auf Zementrohmehl aus Hochofenschlacke.* 0,3—3,0% des Rohmehles wurden als Flußspat, Kiesabbrand, KCl, $CaCl_2$ u. NaCl zugesetzt. In Mengen bis zu 0,6% übten alle Zuschläge einen günstigen Einfluß auf die Klinker aus. Am besten wirkte $CaCl_2$. KCl u. NaCl wirken am besten bis zu 0,3%. Flußspat wirkt weniger, Kiesabbrand am wenigsten günstig ein. (Zement **20.** 850—54. 17/9. 1931. Clausthal, Inst. f. Eisenhütten- u. Gießereiwesen d. Bergakad.) SALMANG.

K. A. Goslich, *Magnesit als Futter für Zementöfen.* Magnesit wird vom Klinker nicht angegriffen, selbst durch Abrieb in den Klinker gelangte Teilchen schaden diesem nicht. Bei langsamer Anheizung dürfte das gegen Temp.-Wechsel empfindliche Material im Drehofen außerordentlich haltbar sein. (Tonind.-Ztg. **55.** 1081—82. 24/9. 1931.) SALMANG.

A. Hielscher, *Schützt die Engobe den Ziegel vor Ausblühungen?* Die Engobe kann den Durchtritt von Ausblühungen nicht verhindern. (Tonind.-Ztg. **55.** 1082—83. 24/9. 1931.) SALMANG.

R. Grün, *Schutz von Beton durch Metallüberzüge.* Bitumenanstriche schützen den Beton, wenn nicht die Fll. durch undichte Stellen oder durch Diffusion doch eindringen. Aufgespritzte Metallüberzüge schützen gegen Salzlsgg., aber auch gegen freie Säuren. Eine glatte Oberfläche des Betons erleichtert den Schutz. (Zement **20.** 855—58. 17/9. 1931.) SALMANG.

K. A. Goslich, *Betonzerstörungen.* Allgemeine Ausführungen. (Tonind.-Ztg. **55.** 1033—34. 10/9. 1931.) SALMANG.

I. E. Orlow, *Die Aggressivität von Salzlösungen.* Es wurde die Anwendbarkeit der früher (C. **1930.** II. 2292) für die Einw. von W. auf *Beton* abgeleiteten Formel $S\,V_t = [H^{\cdot}]_t - K\,a^2_t$ für konz. Salzlsgg. geprüft. Die Formel gibt zwar bei Salzlsgg. den Verlauf des Prozesses richtig wieder, jedoch ändert sich die Konstante weitgehend mit der Konz. u. Natur des Salzes. Näheres im Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **8.** 863—64. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

Soc. Migeot Frères, Frankreich, *Durchscheinende Emaillen auf Eisen.* Die Ansätze enthalten 10—23% B_2O_3, 5—25% Ba oder Sr, 3,5—19% K, 4—13% SiO_2, 0—23% Zn, 0—10% Ca, 0—3% Al u. 0—3% F. Sie werden auf ein blei- u. gegebenenfalls Zn enthaltendes Grundemail aufgeschmolzen, sind leicht schmelzbar, haften gut u. liefern glänzende Erzeugnisse. (**F. P. 707 143** vom 11/3. 1930, ausg. 3/7. 1931.) KÜHLING.

Corning Glass Works, Corning, Steuben, N.-Y., *Behandlung von mit Säure getrübtem Glas* zwecks Verhinderung der Alkaliausscheidung mit *Al-Fluorid* oder *Al-Sulfat* enthaltendem W. oder mit einer Lsg. eines Al-Salzes eines aliphat.-organ. Säure. (**E. P. 354 909** vom 6/6. 1930, ausg. 10/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff Akt.-Ges., Deutschland, *Verbundglas*, gek. durch eine Zwischenschicht aus Cellulosederivv., denen man Phosphorsäureester ein- oder mehrwertiger Alkohole, deren freie OH-Gruppen noch veräthert sein können, zugefügt hat. Beispiel: *Tripropylphosphat, Dimethylglykolbutylglykolphosphat.* (**F. P. 709 380** vom 15/1. 1931, ausg. 6/8. 1931. D. Prior. 27/1. 1930.) ENGEROFF.

Bernhard Engels, Deutschland, *Verbundglas.* Die Grundmasse des Glases, die als fortlaufendes Band oder Zylinder durch Walzen oder aus Öffnungen aus der Wanne gezogen wird, wird mit einer weiteren fl. Glasschicht anderer Zus. u. Temp. überzogen. Das Überzugglas wird aus einer gesonderten, innen erwärmten, außen gekühlten Wanne, die verschiedene Formen haben kann, zugeführt. Die Patentschrift enthält Zeichnungen der erforderlichen Vorr. (**F. P. 701 947** vom 15/9. 1930, ausg. 25/3. 1931. D. Prior. 23/9. u. 11/11. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gegenstände von der Art des Sicherheitsglases*, dad. gek., daß Draht- oder Textilgewebe mit Polymerisations-, Kondensations- oder Umwandlungsprodd. der *Butadien-KW-stoffe* oder ihrer Derivv. in Form von Häutchen überzogen u. 10—14 Stdn. an der Luft oder im O_2-Strom bei 100° getrocknet werden. Die Prodd. eignen sich auch zum Ausbessern von Schäden. (**F. P. 699 514** vom 24/4. 1930, ausg. 16/2. 1931. D. Prior. 15/5. 1929.) ENGEROFF.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

T. S. Buie, *Herkunft und vergleichender Wert der Phosphatmaterialien.* Sammelbericht. (Amer. Fertilizer **75**. Nr. 5. 11—13. 28—34. 29/8. 1931. Washington [D. C.].) GRI.

—, *Die Kalkstickstoffabrikation.* Überblick. (Journ. Four electr. et Ind. electrochimiques **40**. 315—19. Aug. 1931.) R. K. MÜLLER.

H. Kuron, *Versuche zur Feststellung der Gesamtoberfläche an Erdböden, Tonen und verwandten Stoffen.* III. *Der Einfluß des Salzgehalts auf die Wasserbindung an Böden und Tonen.* (II. vgl. C. **1931**. I. 1506.) Zur Verwendung gelangten nicht natürliche Tone, sondern solche, die einheitlich mit Ca oder Na durch erschöpfende Behandlung mit den entsprechenden Chloriden gesätt. waren. Folgende Systeme wurden untersucht: Na-Ton + NaCl, Na-Ton + Na_2CO_3, Ca-Ton + NaCl, Ca-Ton + Na_2CO_3. Bei hoher Salzkonz. wirkt alles vorhandene W. gleichmäßig als Lösungsm., während bei niedrigen Konzz. anscheinend ein Teil entweder gar kein oder nur ein vermindertes Lösungsvermögen hat. Der durch die Grenzflächeneigg. der festen Phase bedingte Verlauf der Adsorptionsisotherme eines Na-Tones wird durch Zusatz eines Na-Salzes nicht beeinflußt. In den Systemen Ca-Ton-NaCl, Ca-Ton-Na_2CO_3 bestimmen in erster Linie die Austauscherscheinungen den Adsorptionsverlauf. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. **21**. 271—300. 1931. Breslau, Univ.) SCHULTZE.

G. Wiegner, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Tonen.* II. *Wasserstoffton.* (I. vgl. C. **1931**. I. 3715.) Strukturbilder von Ultramikronen. Je mehr der Si-Geh. bis zu einem Maximum steigt, desto mehr H-Atome liegen in der äußeren Schicht. Die äußere Schicht von H-Atomen besitzt alle Grade der Dissoziation. p_H-Beststs. können immer nur qualitativen Wert haben, da sie stets nur die dissoziierten H-Ionen anzeigen, nicht aber die undissoziierten, die ebenfalls durch Alkali austauschbar sind. Verschiedene Austauschrkk. mit Tonen u. Permutiten. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. Transact. 103—12. 27/3. 1931.) W. SCHULTZE.

G. Guittonneau, *Die biologische Bindung des atmosphärischen Stickstoffs.* Zusammenfassung der bisher bekannten Ergebnisse. 2 Arten der Bindung sind zu unterscheiden: die Symbiose von Bacillus radicicola mit Leguminosen u. wahrscheinlich auch Kruciferen, sowie die N-Bindung durch verschiedene Saprophyten. (Journ. Agricult. prat. **95**. [2. Ser. **56**] 51—53. 18/7. 1931.) W. SCHULTZE.

Frederick J. Salter, *Das C: N-Verhältnis in Beziehung zur Ansammlung organischer Substanz im Boden.* Bei einem C: N-Verhältnis weiter als 10: 1 tritt erhebliche Verringerung an C-haltiger Substanz ein, während bei einem Verhältnis enger als 10: 1 die C-haltige Substanz nur geringe Abnahme zeigt. Bei einem weiten C: N-Verhältnis tritt für mehrere Monate eine Verringerung des Nitratgeh. ein, wogegen ein enges Verhältnis die Nitratbldg. beschleunigt. Substanzen mit weitem C: N-Verhältnis dienen

häufig als Energiequellen für die N-Bindung; doch ist dieser Stickstoff nicht eher zugänglich, bevor durch weitere Verluste an C-haltiger Substanz das Verhältnis 10:1 erreicht worden ist. Durch Phosphatzusätze ließ sich die N-Bindung nicht erhöhen. (Soil Science **31**. 413—30. Juni 1931. Ohio State Univ.) SCHULTZE.

László Kotzmann, *Über die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure und des Bodenkali in verdünnter Salpetersäure.* Es wurden 10 verschiedene Böden auf ihren Geh. an HNO_3-l. K_2O u. P_2O_5 nach der 'SIGMONDschen Methode untersucht; die angewandten Säurekonzz. schwankten zwischen 20—100 mg-Äquiv. HNO_3/Liter. Die Änderung der Löslichkeit der Boden-P_2O_5 richtet sich nach der SCHLÖSING-'SIGMONDschen Gesetzmäßigkeit. Die Menge des ll. Kali verändert sich mit der Säurekonz. nur sehr wenig, ist unabhängig vom Gesamtkaligeh., geht aber parallel mit dem Austauschkaligeh. Da zwischen der Menge des Austauschkali u. dem Sättigungszustand der Böden ein ziemlich enger Zusammenhang besteht, kann man folgern, daß zwischen HNO_3-l. K_2O u. Sättigungszustand eine weitgehende Korrelation vorhanden ist. (Mezögazdasági-Kutatások **4**. 267—74. Juli-Aug. 1931. Budapest, Techn. Hochsch.) SAILER.

A. Gehring und **O. Wehrmann**, *Über die Beziehungen zwischen der hydrolytischen Acidität des Bodens und dem Kalksättigungsgrad nach Gehring-Wehrmann.* Zwischen dem Kalksättigungsgrad nach GEHRING-WEHRMANN u. der hydrolyt. Acidität bestehen entgegen der vielfach gemachten Annahme strenge Unterschiede. Der Kalksättigungsgrad 70 bringt den Boden unter gleichzeitiger Beseitigung ungünstig wirkender Wasserstoffionen in den günstigsten physikal. Zustand, während die hydrolyt. Acidität lediglich die H-Ionen beseitigt ohne Rücksicht darauf, ob der Boden z. B. durch große Na-Mengen in ungünstiger physikal. Beschaffenheit ist. Die Methode des Kalksättigungsgrades eignet sich besonders für den schweren Boden, wo die physikal. Beschaffenheit von großer Bedeutung ist, die hydrolyt. Acidität hingegen ist für die Beseitigung ungünstig wirkender p_H-Konz. auf leichten Böden wertvoll. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. **21**. 1—32. 1931. Braunschweig, Landw. Versuchsstation.) W. SCHU.

W. L. Morgan, *Insekten-Schädlinge der Pflanzen. Liste der Bekämpfungsmaßnahmen.* Beschreibung der wichtigsten Mittel zur Bekämpfung tier. Schädlinge, u. genaue Angabe zur Verwendung bei der Bekämpfung auf den wichtigen Kulturpflanzen. (Agricult. Gazette New South Wales **42**. 610—18. 1/8. 1931.) GRIMME.

Karl Dopf, *Etwas über Herstellung und Verwendung von Rotenonpräparaten.* Zusammenfassende Darst. der Erfahrungen über Darst. u. Verwendung des Rotenons in der Schädlingsbekämpfung. (Seifensieder-Ztg. **58**. 565—66. 20/8. 1931.) SCHÖNFELD.

F. Terlikowski, **S. Sozański** und **B. Nowicki**, *Verfahren zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Boden.* Der Boden wird mit $K_2Cr_2O_7$ u. anhydr. $CuSO_4$ im Rohr erhitzt, u. die gebildete CO_2 nach Befreien von Stickoxyd durch Natronkalk gebunden. Enthält der Boden Carbonate, so muß er von diesen durch Behandeln mit H_3PO_4 befreit werden. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych **25**. 389—96. 1931. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Düngemittel.* Superphosphat oder Doppelsuperphosphat wird mit fl. NH_3 behandelt. Die Mischungen der Erzeugnisse mit Harnstoff, $Ca(NO_3)_2$, KCl oder mehreren dieser Stoffe backen nicht zusammen u. sind streufähig. (**F. P. 707 576** vom 6/11. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 14/12. 1929.) KÜHLING.

Phosphates et Superphosphates de Tebbaka und **Yves Le Monies de Sagazan**, Frankreich, *Düngemittel.* Eine wss. Lsg. von Superphosphat von 30—35° Bé wird mittels gasförmigen NH_3 oder Dämpfen von $(NH_4)_2CO_3$ schwach alkalisiert u. die entstandene Mischung von $CaHPO_4$ u. gel. $(NH_4)_2HPO_4$ zur Trockne verdampft. Das Erzeugnis ist in W. u. Ammoniumcitratlsg. völlig l. u. nicht hygroskop. (**F. P. 707 133** vom 10/3. 1930, ausg. 3/7. 1931.) KÜHLING.

Metallges. Akt.-Ges., Deutschland, *Düngemittel.* Rohphosphate, vorzugsweise phosphatarme, werden mit HNO_3 aufgeschlossen, die H_3PO_4 u. $Ca(NO_3)_2$ enthaltenden Lsgg. gegebenenfalls mittels l. Sulfate entkalkt u. in solcher Menge zum Aufschließen vorzugsweise phosphatreicher Rohphosphate verwendet, daß das im Rohphosphat vorhandene $Ca_3(PO_4)_2$ in $CaHPO_4$ übergeht. Bei passend gewählten Mengen- u. Konzentrationsverhältnissen werden unmittelbar streufähige Erzeugnisse gewonnen. (**F. P. 708 904** vom 6/1. 1931, ausg. 30/7. 1931. D. Prior. 7/1. 1930.) KÜHLING.

Barrett Co., V. St. A., *Düngemittel.* $NH_4 \cdot NO_3$, vorzugsweise in konz. wss. Lsg., wird mit vorzugsweise wasserfreiem NH_3 gemischt u. der Mischung so viel wasser-

lösliches Phosphat, besonders Superphosphat, zugesetzt, daß je 2 Grammoll. NH_3 auf jede Grammol. wasserlösliches P_2O_5 kommen. Die Konzz. werden so gewählt, daß ein rasch trocknendes Erzeugnis entsteht. Um ein Volldüngemittel zu erhalten, kann noch ein l. Salz des K zugefügt werden. (**F. P. 708 334** vom 24/12. 1930, ausg. 22/7. 1931. A. Priorr. 24/12. 1929, 29/9. 1930.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Arthur Calvert Finch** und **Kenneth William Young**, Norton-on-Tees, England, *Mischdüngemittel.* Mischungen von 2 oder mehr wasserlöslichen, krystallisationsfähigen Düngesalzen, vorzugsweise Mischungen von $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4 \cdot H_2PO_4$ u. gegebenenfalls KCl, werden unter Zufuhr von Wärme (durch äußeres Erhitzen oder h. Gase) u. stetigem Rühren mit zerstäubtem W. oder der zerstäubten Lsg. eines oder mehrerer der zu behandelnden Salze behandelt. Die Neigung der Salzgemische zum Zusammenbacken ist stark verringert. (**E. P. 351 609** vom 8/4. 1930, ausg. 23/7. 1931.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. Navarro, *Versuch einer neuen Klassifizierung der Gußeisensorten.* (Vgl. C. **1931**. I. 349.) Aus der Härte Δ, der Biegefestigkeit σ_B u. der Bruchdurchbiegungsziffer (Biegepfeil) f läßt sich eine Gleichung: $\Delta = 2{,}65 \cdot \sigma_B^{0,4}/f^{0,4}$ als charakterist. für eine Gußeisensorte mittleren Wertes annehmen, u. die Güte einer Gußeisensorte nach der Abweichung von dieser Gleichung klassifizieren. Für den Korrelationskoeff. wird der Wert —0,4748 berechnet. Die von THUM u. UDE (C. **1930**. I. 1997) angenommene Verknüpfung eines kleinen Quotienten σ_B/f mit grober Graphitanordnung läßt sich nicht mit Sicherheit bestätigen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **29**. 443—52. Juli/Aug. 1931. Valencia, Metallograph. Lab. d. Arbeitshochsch.) R. K. MÜLLER.

J. Muir, *Zerreißversuche an Rundeisen und Drähten aus demselben Eisen.* An 2 Eisensorten mit 0,05% C bzw. 0,12% C, die einmal in Form von Rundeisen, das andere Mal in Drahtform vorlagen, wird die Streckgrenze u. der Dehnverzug gemessen, u. zwar wurde nach jeder Best. die Probe in W. von 100° 15 Min. gealtert, wonach dann die Streckgrenze u. der Dehnverzug nochmals bestimmt wurden, was bis zum endgültigen Bruch des Materials wiederholt wurde. Außerdem wurde das Ausgangsmaterial bei Tempp. zwischen 400 u. 800° 1 Stde. lang geglüht, wobei festgestellt wird, daß bis zu Glühtempp. von 700° der Dehnverzug zunimmt. Gefügeunterss. ergänzen die Verss. (Journ. Roy. Techn. College **2**. 5—11.) EDENS.

Léon Guillet, **Jean Galibourg** und **Michel Samsoen**, *Über die Beständigkeit gewöhnlicher Stähle in der Hitze.* (Vgl. C. **1929**. II. 1342.) An 4 Stählen mit C-Gehh. zwischen 0,15% u. 0,35% C werden bei Tempp. von 225—525° die Warmkriechgrenze u. die Warmproportionalitätsgrenze bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß auch bei gewöhnlicher Temp. keine eigentliche Elastizitätsgrenze bei Stählen vorhanden ist, sondern daß das Auftreten derselben eine Folge ungenügender Feinheit der Meßmethoden ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 861—63. 13/4. 1931.) EDENS.

Paul Wiessner, *Verwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften der hitzebeständigen Stähle.* Allgemeine Betrachtungen. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. **1931**. 73—75. 30/5. Essen.) EDENS.

Arthur Phillips und **E. S. Bunn**, *Richtungsabhängige Eigenschaften bei kaltgewalztem und ausgeglühtem Kupfer.* Dehnungs- u. Härtemessungen werden beschrieben. Weitgehendes Herunterwalzen u. Glühen bei hohen Tempp. ruft ziemlich ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der mechan. Eigg. hervor, die im Zusammenhang stehen mit der Texturausbldg. durch die plast. Verformung. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 353—72. New Haven, Conn. Yale Univ.) TRÖMEL.

—, *Oberflächenbehandlung von Aluminium und seinen Legierungen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1931**. II. 492 ref. Arbeit. (Metallurgia (Brit. Journ. Metals) **4**. 127—28. Aug. 1931.) HARTNER.

William L. Fink und **Kent R. van Horn**, *Die Komponenten von Aluminium-Eisen-Siliciumlegierungen.* Fe u. Si sind die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Al. Für die Herst. von sehr reinem Al ist die Kenntnis dieses ternären Systems grundlegend, u. es werden daher eine Reihe derartiger Legierungen röntgenograph. nach der Pulvermethode untersucht. Die Proben wurden bei 550—560° ausgeglüht. Teilweise gelang es, die einzelnen Verbb. durch vorsichtiges Auflösen anzureichern.

Si wird in den Aluminium—Siliciumlegierungen immer unverändert gefunden. Es tritt keine Verb. auf. Die Konstanz des Gitterparameters zeigt, daß nur wenig oder kein Al im Si gelöst ist. In den binären Al—Fe-Legierungen zu 40% Fe wird die Verb. $FeAl_3$ gefunden. Nahe Beziehungen in den Diagrammen von $FeAl_3$ u. α-FeSi legen den Schluß nahe, daß α-FeSi ein Mischkrystall von Si u. $FeAl_3$ ist, womit aber der mikroskop. Befund nicht ohne weiteres vereinbar ist. Vielleicht rührt der Widerspruch daher, daß durch Glühen bei 560° nur schwer die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen ist. β-FeSi gibt ein von den anderen Verbb. des ternären Systems deutlich verschiedenes Diagramm. Es wird vermutet, daß β-FeSi in Wahrheit eine ternäre Verb. ist, die außerdem Lösungsvermögen für Al besitzt. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 383—95. Cleveland, Ohio, Aluminium Co. of America.) TRÖMEL.

E. H. Dix jr., **F. Keller** und **L. A. Willey**, *Gleichgewichtsbeziehungen in Aluminium—Antimonlegierungen von sehr hoher Reinheit.* Benutzt werden Elektrolyt-Al mit 99,962% Al u. Sb mit 99,86% Sb. Die Legierungen werden in einem Graphittiegel erschmolzen u. verschiedenen Glühbehandlungen unterworfen. Es wird nur die Al-Seite des Diagramms untersucht. Aus der mikroskop. Unters. wird geschlossen, daß die Löslichkeit des Al für Antimon nicht größer ist als 0,10%. Das Eutektikum zwischen Al u. der Verb. AlSb liegt bei 1,1% Sb. Die eutekt. Temp. wird aus Abkühlungskurven zu 657° bestimmt. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 396—403. New Kensington, Pa, Aluminium Research Lab.) TRÖ.

E. H. Dix jr., **F. Keller** und **R. W. Graham**, *Gleichgewichtsbeziehungen in den Legierungen von Aluminium mit Magnesiumsilicid sehr hoher Reinheit.* Durch therm. Analyse wird die Liquidus-Linie bestimmt. Das Eutektikum liegt bei 595°. Die Löslichkeitsgrenze für $MgSi_2$ in Al wird durch mikroskop. Unters. der bis zur Gleichgewichtseinstellung geglühten Proben bestimmt. Die maximale Löslichkeit bei der eutekt. Temp. wird zu 1,85% $MgSi_2$ gefunden. Von dieser Konz. fällt die Kurve sehr rasch zu weniger als 0,27% bei 200°. Die Verbesserung der mechan. Eigg. beim Abschrecken nach dem Glühen ist die Folge von dem Zurückhalten des $MgSi_2$ in fester Lsg. Unmittelbar nach dem Abschrecken sind die Legierungen gut bearbeitbar u. werden dann im Laufe weniger Monate infolge der Ausscheidung des $MgSi_2$ härter u. fester. Die Beeinflussung der mechan. Eigg. u. die Wrkg. der beschleunigten Ausscheidung durch nochmaliges Glühen wird beschrieben. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 404—20. New Kensington, Pa., Alum. Res. Lab.) TRÖMEL.

William L. Fink, **Kent R. van Horn** und **P. M. Budge**, *Konstitution sehr reiner Aluminium-Titanlegierungen.* Die in der C. **1931**. II. 1050 referierten Arbeit nicht aufgeklärten Effekte bei 665,9° erklären sich durch eine peritekt. Rk. eines Mischkrystalls von Al u. $TiAl_3$. Die Löslichkeitsgrenze wird bestimmt durch Leitfähigkeitsmessungen u. mkr. Best. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 421—39. New Kensington, Pa., Aluminium Company of America.) TRÖMEL.

E. H. Dix jr. und **F. Keller**, *Versuche über die Verzögerung der Ausscheidungshärtung von Duraluminium.* Die Ergebnisse zeigen, daß die Ausscheidungshärtung des Duraluminiums befriedigend verzögert werden kann für mindestens 24 Stdn. durch Lagern bei 0° unmittelbar nach dem Abschrecken. Die Härtung vollzieht sich dann in der n. Weise, wenn das Material wieder auf Raumtemp. gebracht wird. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 440—47. New Kensington, Pa., Aluminium Res. Lab.) TRÖMEL.

R. S. Archer und **L. W. Kempf**, *Aluminium-Silicium-Magnesium-Gußlegierungen.* Bericht über umfangreiche Unterss., um Gußlegierungen zu finden, die nach geeigneter Wärmebehandlung besonderen Ansprüchen hinsichtlich Festigkeit u. Korrosionsbeständigkeit genügen. Eingehende Angaben über mechan. Prüfungen, Beschreibung der Mikrostruktur, der Vergießbarkeit u. über die Korrosionsbeständigkeit. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 448—79. Cleveland, Ohio Aluminium Corp. of America.) TRÖMEL.

R. L. Templin und **D. A. Paul**, *Elastizitätsmodul von Aluminiumlegierungen.* Der Elastizitätsmodul wird vergrößert durch Zufügung von Fe, Si, Cu, Ni u. Mn zu Al. In einigen der üblichen Al-Legierungen ist auf die Weise der Modul um 20—30% erhöht. Ni hat die größte Wrkg., u. Cu die geringste. In geglühten Al-Mg-Legierungen verringert sich der Modul bis zu einem Geh. von 12% Mg, bei nicht geglühten tritt die Verringerung schon bei 6 u. 10% Mg ein. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg.

Engineers. Inst Metals Div. **1931**. 480—86. New Kensington, Pa., Aluminium Corp. of America.) TRÖMEL.

L. L. Wyman und **F. C. Kelley**, *Zementiertes Wolframcarbid: eine Studie über die Wirkung des Zementierungsmittels.* Eingehende metallograph. Studien über die gesinterten Co-WC-Legierungen nach Wärmebehandlung, die den in der Praxis üblichen entsprechen. An Hand von vielen Mikrophotographien werden die Strukturen beschrieben. Während des Sinterprozesses müssen beträchtliche Löslichkeiten auftreten. Bei den Legierungen mit weniger als 35% WC sind keine der ursprünglichen WC-Partikel zu finden, dagegen treten eutekt. Strukturen auf. Der F. von Co wird durch 35% WC um mindestens 80° erniedrigt, so daß bei der Behandlung bei 1400° Schmelzung auftritt. Der Einfluß der Teilchengröße des ursprünglichen Carbides wird erörtert. Röntgenograph. Prüfung zeigt, daß niemals reines Kobalt auftritt, sondern daß das Gitter immer verzerrt ist. Vff. nehmen an, daß der Bestandteil, der den Zusammenhalt in den zementierten Wolframcarbidlegierungen herbeiführt, während des Sinterprozesses fl. ist u. aus einer Lsg. von WC in Co besteht. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. **1931**. 208—29. Schenectady, N. J., Res. Lab. General Electric Co.) TRÖMEL.

Guichard, **Clausmann**, **Billon** und **Lanthony**, *Neue Angaben bezüglich der Unabhängigkeit der Härte von dem Wasserstoffgehalt elektrolytisch abgeschiedener Metalle.* Im Anschluß an die Bedenken von GUILLET, COURNOT (C. **1931**. II. 116) gegen das Vorhandensein einer Unabhängigkeit der Härte elektrolyt. Eisenndd. vom H_2-Geh., unterziehen Vff. ihre früheren Ergebnisse (vgl. C. **1931**. II. 116) einer eingehenden Kritik u. gelangen wiederum zu dem Ergebnis, daß zwischen H_2-Geh. elektrolyt. abgeschiedener Metalle u. deren Härte keine Beziehung besteht. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1096—98. 4/5. 1931.) EDENS.

Tadeusz Kuczyński und **Michal Śmiałowski**, *Studien über die Korrosion der Metalle.* Für eine Reihe von Metallen wurde die Korrosion in NaCl-KCl-Lsg. nach der Methode von DUFFEK (C. **1929**. I. 2450) bestimmt, jedoch unter Anwendung der Elektronenröhre zur Potentialmessung. Die Ergebnisse stimmen nicht mit den Beststt. durch Wägung überein. Auch das Verf. von TÖDT (C. **1929**. II. 3181) gibt keine prakt. verwertbaren Resultate. Es wird angenommen, daß die Korrosionsgeschwindigkeit nicht nur von der Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr zu den kathod. Teilen des Metalls abhängt, sondern auch von der katalyt. Fähigkeit dieser Teile, den Sauerstoff zu aktivieren. Diese Fähigkeit war für glattes Pt u. Sn kleiner als für die anderen untersuchten Metalle. Die Kathode konnte mit KCN vergiftet werden, nicht aber mit Chinolin, Brucin, Mannit, Na-Arsenit. (Przemysl Chemiczny **15**. 52—61. 1931. Lwow, Polytechn.) WAJZER.

Tadeusz Kuczyński und **Michał Śmiałowski**, *Studien über die Korrosion der Metalle.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden galvan. Ketten untersucht, die aus einer unpolarisierbaren C-Kathode u. *Klavierdraht, Cu-Draht, Zn, Sn, Al, Schmiedeeisen* als Anode in $^1/_1$-n. bzw. $^1/_5$-n. NaCl bestanden. Die gefundene Stromstärke war stets kleiner, als die nach dem OHMschen Gesetz berechnete. Das Auftreten des zusätzlichen Widerstandes in der Übergangsschicht zwischen Metall u. Elektrolyt wird durch Bedeckungspolarisation erklärt. Der Übergangswiderstand sinkt bei steigenden Stromdichten. (Przemysl Chemiczny **15**. 99—104. 1931. Lwow, Polytechn.) WAJZER.

Edm. de Winiwarter, *Verfahren zum Schutz von Legierungen und Stählen gegen den Angriff durch atmosphärische Agenzien.* (Vgl. C. **1928**. II. 809.) Als bewährtes Rostschutzmittel bespricht Vf. zunächst das Vernickeln, wobei er auf geeignete Badzus., Badtemp., Stromdichte, Acidität des Bades sowie auf die zu verwendenden Anoden näher eingeht. Ferner werden die Vorbereitung der zu vernickelnden Werkstücke u. die Eigg. der *Ni*-Ndd. erörtert. Im Anschluß hieran wird dann noch auf die Erzeugung von *Co*- u. *Cr*-Ndd. eingegangen. (Bull. Soc. chim. Belg. **40**. 129—43. Febr. 1931.) ED.

Chimitscheski institut imeni L. J. Karpowa, U. S. S. R. (Erfinder: **G. F. Komowski**), *Verfahren zum Zementieren von Eisen und Stahl.* Die zu behandelnden Gegenstände werden in eine Schmelze von Na- oder K-Fluorid gebracht u. darauf der Schmelze eine Mischung aus Lehm u. gelbem Blutlaugensalz, die in kleine Stücke gepreßt ist, zugesetzt. (**Russ. P. 19 646** vom 17/6. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Kinzokuzairyo Kenkyujo, Japan, *Legierungen.* Die Legierungen bestehen aus 40—70% Fe, 20—60% Ni u. weniger als 35% Co. Beim Erschmelzen kann eine kleine Menge Mn, Ti, Si, Al, V, Mg o. dgl. als Reduktions- u. Entschwefelungsmittel zugesetzt

werden, wodurch zugleich die Gußfähigkeit u. mechan. Bearbeitbarkeit der Legierungen verbessert wird. Die Erzeugnisse besitzen sehr niedrige lineare Ausdehnungskoeffizienten. Zusatz von Cr oder C erhöht die Elastizität u. Zugfestigkeit, aber auch etwas den Ausdehnungskoeffizienten. (**F. P. 707 693** vom 11/12. 1930, ausg. 10/7. 1931. Japan. Prior. 23/12. 1929.) KÜHLING.

Akt.-Ges. vorm. O. Brandenberger Metallgießerei u. Hüttenprodukte, Zürich, und **Wilhelm Straus**, Mannheim, *Kupferlegierungen.* Den geschmolzenen Legierungen, z. B. Zinnbronzen, wird elementarer Schwefel oder Cu_2S zugesetzt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Reibungsdruck wird stark erhöht. Die Erzeugnisse dienen vorzugsweise als Lagermetalle. (**E. P. 350 775** vom 16/7. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 17/7. 1929.) KÜHLING.

E. I. Petrow, U. S. S. R., *Herstellung von Aluminiumlegierungen.* Al wird zunächst unter Zusatz von Cu geschmolzen, darauf etwa 5% einer Mischung aus $KMnO_4$, NaOH, NaCl u. Anilin zugegeben, gut durchgemischt u. in Formen gegossen. (**Russ. P. 19 350** vom 18/10. 1929, ausg. 28/2. 1931.) RICHTER.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Gußformen und Gußformseelen.* Sand, ZrO_2, Al_2O_3 o. dgl. werden mit „Alkyd"-Harzen (vgl. F. P. 654 175; C. **1929**. II. 1228) gemischt. Die Harze werden dem Mineralstoff zweckmäßig in Lsg. zugesetzt. Als Lösungsmm. dienen Naphthalin, Toluol, Petroleumdeststt., Aceton o. dgl. Die Mischungen werden geformt u. auf etwa 180° erhitzt, um das Lösungsm. zu verjagen u. das Harz zu härten. Unter der Einw. der Temp. des Gußmetalles verflüchtigt sich das Harz u. die Mineralstoffe können von neuem verwendet werden. (**F. P. 708 798** vom 3/1. 1931, ausg. 28/7. 1931. A. Prior. 17/1. 1930.) KÜHLING.

Orvar Elmquist, Schweden, *Gußformen für hochschmelzende Metalle.* Mischungen von Quarz oder einem anderen Stoff von gleicher Hitzebeständigkeit, Zement, einem bei niedrigerer Temp. als Quarz u. Zement sinterndem Silicat, wie Wasserglas u. Glycerin o. dgl. werden mit W. o. dgl. angemacht, geformt u. nach dem Abbinden bei 900—1200° gebrannt. Die Erzeugnisse dienen zum Gießen von Metallen u. Legierungen, welche bei Tempp. von mehr als 1200° schm. (**F. P. 708 455** vom 29/12. 1930, ausg. 24/7. 1931.) KÜHLING.

Soc. d'Electricité et de Mecanique (Procédés Thomson-Houston et Carels) Soc. An., Brüssel, *Schmelzen von Metallen.* Man verwendet hierbei einen elektr. Schweißapp., bei dem atomarer H in den Lichtbogen eingeführt wird. (**Belg. P. 354 088** vom 11/9. 1928, ausg. 14/3. 1929. A. Prior. 12/9. 1927. **Zus. zu Belg. P. 327 359.**) DREWS.

IX. Organische Präparate.

Walter Herzog, *Über das Cupren (Carben), das technisch bedeutendste Produkt der pyrogenen Acetylenkondensation.* Entw. u. Erforschung der Cuprendarst., seine techn. Gewinnung, Eigg. u. Verwendung werden beschrieben. (Chem.-Ztg. **55**. 461—62. 478—79. 17/6. 1931. Wien.) SCHWALBACH.

Edward Halford Strange und **Thomas Kane**, Ventnor, Insel Wight, England, *Herstellung von Halogenalkylen.* Halogenwasserstoff, wie HCl oder HBr, wird mit Olefinen, wie *Äthylen, Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen* usw., oder Mischungen derselben in Ggw. eines festen, porösen Adsorptionsmittels, wie aktive Kohle, aktive Kieselsäure, bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck unter Wärmezuführung oder Wärmeableitung zur Rk. gebracht. Als Ausgangsprodd. können u. a. die olefinhaltigen Gase von der Crackung von Mineralölen benutzt werden, wobei die gesätt. KW-stoffe enthaltenden Abgase mit Hilfe von Cl_2 oder Br_2 ihrerseits in *Alkylhalogenide* übergeführt werden können u. der dabei entstandene Halogenwasserstoff zu erneuten Anlagerungen an Olefine verwertet werden kann. (**F. P. 709 829** vom 16/1. 1931, ausg. 13/8. 1931. E. Priorr. 20/1., 21/5. u. 18/11. 1930. **E. P. 353 032** vom 20/1. u. 22/5. 1930, ausg. 13/8. 1931.) R. HERBST.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Charles Dangelmajer**, Niagara Falls, New York, V. St. A., *Stabilisieren von Trichloräthylen.* Dem *Trichloräthylen* werden 0,01—50 Vol.-% *Gasolin* zugesetzt, um ihm eine für den jeweiligen Zweck genügend hohe Stabilität zu verleihen. (**A. P. 1 816 895** vom 11/1. 1929, ausg. 4/8. 1931.) R. HERBST.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: **Edward C. Zuckermandel**, Midland, Michigan, V. St. A., *Konservierung von aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen.* Zur Stabilisierung von halogenierten aliphat. Kohlenwasserstoffen, wie *Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen* u. dgl., werden denselben geringe Mengen von öllöslichen *Azofarbstoffen*, die eine phenol. Komponente bzw. β-Naphthol als Komponente enthalten, zugesetzt. Solche Farbstoffe sind Ölrot O, Ölorange 2311, Ölscharlach 6 G, Ölblau MG, Ölgrün M 255. Zweckmäßig wird 1 Teil Farbstoff in 10 000 Teilen Halogenkohlenwasserstoff gel., um die Zers. des letzteren vollständig hintanzuhalten. (**A. P. 1 819 585** vom 3/8. 1928, ausg. 18/8. 1931.) R. HE.

Fritz Hofmann und **Walter Stegemann**, Breslau, *Verfahren zum Polymerisieren von Olefinen.* (**D. R. P. 524 891** Kl. 12o vom 23/5. 1928, ausg. 23/5. 1931. — C. **1929**. II. 3185 [E. P. 313 067].) DERSIN.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung höherer, gesättigter Alkohole.* Natürliche fl. u. feste *Wachskörper* werden mit H_2 abgesätt. u. die erhaltenen Hydrierungsprodd. nach alkal. Verseifung einer Extraktion oder Dest. unterworfen. Z. B. wird *Tran* oder *Spermacetiöl* in Ggw. eines Ni-Katalysators in üblicher Weise hydriert, bis die Jodzahl des Prod. etwa 0 erreicht hat. Nach der Verseifung des Hydrierungsprod. mit Natronlauge wird die erhaltene Seife entweder mit einem Extraktionsmittel, wie Trichloräthylen, oder mit W.-Dampf im Vakuum behandelt, wobei im wesentlichen *Cetylalkohol* u. *Octadecylalkohol* erhalten werden. Aus der zurückgebliebenen Seife werden durch Zersetzen mit H_2SO_4 die *Fettsäuren* isoliert. Entsprechende Alkohole werden in dieser Weise aus *Bienenwachs, Okotillawachs, Wollfett* u. a. erzeugt. (**F. P. 699 945** vom 1/8. 1930, ausg. 21/2. 1931. D. Prior. 3/8. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Oxyalkylverbindungen.* Alkylenoxyde werden in Ggw. von Hydrosilicaten, die durch Behandlung mit Säuren in der Weise, daß das Prod. ein p_H-von unterhalb 3 besitzt, aktiviert worden sind, auf solche organ. Verbb. zur Einw. gebracht, die reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, wie aliphat., aromat. Alkohole, Phenole, primäre oder sekundäre Amine oder Carbonsäuren. Z. B. werden in eine sd. Mischung von 500 Tln. A. u. 25 Tln. von bei 150° getrocknetem Tonsil AC, das ein p_H von ca. 2,3 aufweist, unter Rühren innerhalb 90 Min. 98,6 Teile Äthylenoxyd so rasch eingeleitet, daß die Temp. ständig steigt (von 79 auf 82°). Nach dem Einleiten wird zweckmäßig noch $^1/_4$ Stde. gekocht. Die abgekühlte u. filtrierte Lsg. wird alsdann fraktioniert dest. Die Umsetzung ist fast quantitativ. Man erhält *Glykolmonoäthyläther* in einer Ausbeute von 80%, berechnet auf das angewandte Äthylenoxyd. Der Rest des letzteren ist hauptsächlich zur Bldg. von *Polyglykoläther* verbraucht worden. A. bildet mit Äthylenoxyd in Ggw. von mit wss. HCl behandeltem u. getrocknetem Frankonit S Glykolmonoäthyläther in einer Ausbeute von 85% u. darüber. Methanol u. Äthylenoxyd erzeugen in entsprechender Weise *Glykolmonomethyläther.* α-Propylenoxyd u. A. ergeben *α-Propylenglykolmonoäthyläther*, Butylenoxyd u. A. *Butylenglykolmonoäthyläther, Dibutylenglykolmonoäthyläther* u. *Polybutylenglykolmonoäthyläther*, Äthylenoxyd u. Isopropylalkohol *Äthylenglykolmonoisopropyläther* (Kp. 141—142°), Propylenoxyd u. Isopropylalkohol *Propylenglykolmonoisopropyläther* (Kp. 144—145°), Äthylenoxyd u. sekundärer Butylalkohol *Äthylenglykolmono-2-butyläther* (Kp. 157—158°), Äthylenoxyd u. Äthylenchlorhydrin *Äthylenglykolmono-2-chloräthyläther* (Kp_{11}. 93—96°), Äthylenoxyd u. Phenol *Äthylenglykolmonophenyläther*, Äthylenoxyd u. Anilin *Di-(oxyäthyl)-anilin*, Äthylenoxyd u. n-Butylanilin *Oxyäthyl-n-butylanilin*, Äthylenoxyd u. p-Aminophenol *Di-(oxyäthyl)-p-aminophenol* $\left(HO-C_6H_4-N<^{CH_2\cdot CH_2OH}_{CH_2\cdot CH_2OH}\right)$, Äthylenoxyd u. Benzidin *Tetra-(oxyäthyl)-benzidin* (F. 158—159°), Äthylenoxyd u. Eg. *Glykolmonoacetat* u. *Glykoldiacetat.* (**E. P. 354 357** vom 6/5. u. 15/11. 1930, ausg. 3/9. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Taurin und seinen Homologen.* Äthanderivv., welche zugleich Sulfonsäuren u. Schwefelsäureester sind, werden mit NH_3 oder Aminen umgesetzt. — Z. B. wird ein SO_3-Gasstrom bei 15—20° auf die Oberfläche von absol. A. unter Rühren geleitet. Die entstehende *Isäthionsäure* (I) läßt man bei 20° in wss. 20%ig. NH_3 unter gleichzeitigem Einleiten von NH_3-Gas einlaufen, erhitzt dann im Autoklav unter Zugabe von W.-freiem NH_3 noch 20 Stdn. auf 120°, worauf man mit Luft den NH_3-Überschuß vertreibt, in W. aufnimmt, mit CaO zum Sieden erhitzt u. nach Ausfällen des Ca als Gips das *Taurin* ($NH_2CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$) durch Einengen des Filtrats gewinnt. — Setzt man nicht mit

NH_3, sondern mit CH_3NH_2 um, so entsteht *Methyltaurin*. In gleicher Weise kann man z. B. mit *N-Monoäthylanilin, Cyclohexylamin, Benzylamin* umsetzen. Zur Darst. von I kann man statt absol. A. auch Äthylen oder Crackgase verwenden. (**F. P. 710 118** vom 29/1. 1931, ausg. 19/8. 1931. D. Prior. 6/2. 1930.) ALTPETER.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von aliphatischen Säureanhydriden*, insbes. von *Essigsäureanhydrid*, durch therm. Zers. der Säuredämpfe u. durch Kondensation der h. Rk.-Gase oder Dämpfe unter Durchleiten durch oder unter Kontakt mit Äthern einwertiger Phenole, z. B. α- oder *β-Naphtholmethyl-, -äthyl-, -propyl-* oder *-isopropyläther, Phenolphenyläther, Kresolkresyläther* u. a. (**E. P. 354 199** vom 2/5. 1930, ausg. 3/9. 1931. **Zus. zu E. P. 279 916; C. 1918. I. 1329.**) M. F. MÜLLER.

A. L. Schapiro, U. S. S. R., *Darstellung von Essigsäureanhydrid*. Weitere Ausbldg. des Verf. nach Russ. P. 17216, darin bestehend, daß man auf eine Mischung aus *Acetamid* u. *Eg.* HCl einwirken läßt. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3CO \cdot NH_2 + CH_3CO_2H + HCl = (CH_3CO)_2O + NH_4Cl.$$

(**Russ. P. 19 625** vom 15/11. 1929, ausg. 31/3. 1931. **Zus. zu Russ. P. 17 216; C. 1931. II. 768.**) RICHTER.

Courtaulds Ltd., London, und **James Brown**, Exhall, England, *Reinigung von Äthylidendiacetat*. Das aus Acetylen u. Eg. mit Hilfe eines Katalysators erhaltene rohe Äthylidendiacetat, das neben Essigsäure u. dem Katalysator noch verschiedene Nebenprodd. enthält, wird mit einer wss. Lsg. eines Salzes, die ein höheres spezif. Gew. als das Äthylidendiacetat besitzt, behandelt, worauf nach dem Absitzen die wss. Schicht, die die verunreinigenden Stoffe aufnimmt, abgezogen wird. Es sind die Lsgg. solcher Salze zu benutzen, die gegenüber Äthylidendiacetat indifferent sind, wie beispielsweise gesätt. Lsgg. von Na-Acetat u. bzw. oder Na-Sulfat. Z. B. werden 100 Gewichtsteile von rohem 87%ig. Äthylidendiacetat mit 125 Gewichtsteilen einer gesätt. Lsg. von Na-Acetat gewaschen. Darauf wird ein zweites Mal mit 75 Gewichtsteilen einer gleichen Salzlsg. gewaschen. Es resultieren 90 Gewichtsteile eines Prod., das aus 86,8 Teilen *Äthylidendiacetat* u. 3 Teilen Essigsäure besteht. Der so gereinigte Ester enthält noch etwas W., das mit Hilfe von wasserfreiem Na- oder K-Acetat entfernt werden kann. (**E. P. 353 318** vom 20/9. 1930, ausg. 13/8. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Chlorpropionsäureestern*. An Acrylsäurenitril wird HCl angelagert, das gebildete Chlorpropionitril verseift u. die entstandene Carbonsäure mit Alkoholen verestert. Das Verf. kann zweckmäßig so ausgeführt werden, daß diese Rkk. unmittelbar nacheinander oder fast gleichzeitig erfolgen. Z. B. wird in 100 Teile Acrylsäurenitril bei gewöhnlicher Temp. in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Gefäß solange HCl eingeleitet, bis das spezif. Gewicht von 0,78 auf 1,144 gestiegen ist. Zu dem entstandenen *β-Chlorpropionitril* werden nunmehr 150 Teile konz. Salzsäure unter anfänglichem Kühlen gegeben; nach 10 Min. beginnt sich infolge der Verseifung des Nitrils NH_4Cl abzuscheiden. Unter Einleiten von HCl wird sodann 1 Stde. auf 100° erwärmt; danach werden 62 Teile Methanol zugefügt. Nach weiteren 10 Min. wird die Rk.-Mischung abgekühlt u. filtriert. Die obere Esterschicht wird zusammen mit dem durch Lösen des abfiltrierten NH_4Cl gewonnenen anhaftenden Ester mit $CaCl_2$ oder Na_2SO_4 getrocknet. Der so erhaltene *β-Chlorpropionsäuremethylester* ist prakt. rein. Ausbeute: 220 Teile = 96% der Theorie. Bei Verwendung von A. wird der *β-Chlorpropionsäureäthylester*, von Benzylalkohol der *β-Chlorpropionsäurebenzylester*, von Äthylenglykol der *Äthylenglykolmono-β-chlorpropionsäureester*, von Äthylenchlorhydrin der *β-Chlorpropionsäurechloräthylester* erhalten. (**E. P. 352 802** vom 8/9. 1930, ausg. 6/8. 1931.) R. HERBST.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Herstellung von Schwefelsäureestern höhermolekularer aliphatischer Hydroxylverbindungen*, die durch totale oder partielle Red. der entsprechenden mehrbas. Säuren erhalten werden. Ausgehend von Bromoxystearinsäure, aus Ricinolsäure u. HBr, wird mit KCN das Cyanid u. durch Verseifen die entsprechende Dicarbonsäure erhalten, die in den Butylester übergeführt wird. Durch Red. mit A. u. Na wird der *Octodecandiolcarbonsäurebutylester* erhalten, der mit H_2SO_4 bei — 5 bis 0° an den beiden OH-Gruppen in den entsprechenden H_2SO_4-Ester übergeführt wird. Das Prod. besitzt eine hohe Schaumkraft. — Die Red. kann auch noch weiter getrieben werden bis zum entspr. *Triol*, das in den H_2SO_4-Ester übergeführt wird. (**F. P. 710 306** vom 30/1. 1931, ausg. 21/8. 1931. D. Prior. 13/3. 1930.) M. F. M.

M. W. Newrew und **W. S. Rosina**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminophenol aus p-Nitrosophenol*. p-Nitrosophenol wird in üblicher Weise mit Fe u. HCl reduziert, durch Zusatz von Ätzalkali das p-Aminophenol in Lsg. gebracht u.

vom Schlamm abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur schwach sauren Rk. mit HCl versetzt u. das p-Aminophenol aus der sauren Lsg. mit NaCl als *Hydrochlorid* ausgesalzen. (**Russ. P. 19 629** vom 12/4. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxyphenylaminoalkoholen.* Aliphat.-aromat. Ketone, die im Phenylrest OH-Gruppen tragen, werden mit HNO_2 zu Nitrosoverbb. u. diese durch Red. zu den Endprodd. umgesetzt. — Z. B. tropft man *Butylnitrit* unter Rühren u. Einleiten von HCl-Gas in eine Lsg. von *p-Oxypropiophenon* in einem unter Rückfluß sd. Gemisch von Ä. u. Bzl. Hierauf verrührt man 5—6 Stdn. bei Zimmertemp., dest. die Lösungsmm. ab u. extrahiert den Rückstand mit Na_2CO_3-Lsg., aus der das *Oxyisonitrosopropiophenon* (I) mit HCl gefällt wird, F. des Prod. 147°. — Durch Red. mit $SnCl_2$ in HCl bei nicht über 60° erhält man hieraus das *p-Oxyaminopropiophenon*, das mit Ni u. H_2 bei 30—40 at u. 80° in *p-Oxyphenylpropanolamin* übergeht; F. 207°. — Die Red. von I kann auch mit Pd u. H_2 erfolgen. — In gleicher Weise läßt sich aus *m-Oxypropiophenon* (II) das *m-Oxyisonitrosopropiophenon* (F. 130°), hieraus mit Pd u. H_2 das *m-Oxyphenylpropanolamin* (F. des Hydrochlorids 180°) erhalten. — II wird durch Einw. von HNO_3 auf *Propiophenon* in Eg.-Anhydrid bei 0—5° u. Red. des entstandenen *m-Nitropropiophenons* vom F. 96—97° zur *Aminoverb.* vom F. 138—140° erhalten, welch letztere durch Diazotieren u. Verkochen in die Oxyverb. übergeht. — Aus *3,4-Dioxypropiophenon* erhält man über die *Isonitrosoverb.* vom F. 212° durch Red. mit Pd u. H_2 das *3,4-Dioxyphenylpropanolaminhydrochlorid*, F. 178°. (**E. P. 353 361** vom 26/11. 1930, Auszug veröff. 13/8. 1931. D. Prior. 26/11. 1929.) ALTPETER.

P. P. Schorygin, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzylchlorid.* Benzylchloriddämpfe in Mischung mit H_2O-Dampf u. Luft werden bei etwa 360—400° über Vanadinoxyd oder -salze geleitet (hierzu vgl. auch SCHORYGIN, KISBER u. SMOLJANKOWA, C. **1929**. II. 730). (**Russ. P. 19 621** vom 11/10. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

E. I. Orlow, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylamin.* Das durch Einw. von S_2Cl_2 auf Diphenylamin gebildete Gemisch von *Di-* u. *Trithiodiphenylamin* wird in üblicher Weise nitriert (hierzu vgl. auch C. **1929**. I. 3091). (**Russ. P. 19 708** vom 24/1. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

N. N. Woroschtzow und **K. I. Gribow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphthalinsulfonsäuren.* Aminonaphthol-α-mono- oder -polysulfonsäuren, wie z. B. *1,8-Aminonaphthol-4-sulfonsäure* u. *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure*, werden unter Druck etwa nicht mehr als 2 Stdn. bei Tempp. unterhalb 200° mit einer solchen Menge 3—5%ig. H_2SO_4 behandelt, daß am Schlusse der Rk. die Mischung noch deutlich mineralsaure Rk. aufweist. Beispiele für die Darst. der *1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfonsäure* u. der *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* aus den entsprechenden Aminooxyverbb. sind angegeben. (**Russ. P. 19 616** vom 12/9. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

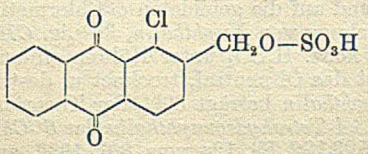
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Lange**, Dessau), *Darstellung von 1'-Chlor-1-methylnaphthalin und 6'-Chlor-6-methylnaphthalintetrahydrid-1,2,3,4* nach D. R. P. 508890 u. 519807; C. **1931**. II. 124, gek. durch die Verwendung von konz. H_2SO_4 an Stelle des gasförmigen HCl. — Hierbei tritt weder Sulfonierung ein, noch wirkt die H_2SO_4 verharzend auf die gebildeten ω-Chlormethylverbb. Z. B. wird in eine auf 60° erwärmte Mischung von *Naphthalin*, 30%ig. CH_2O-*Lsg.* u. konz. HCl im Verlaufe einiger Stunden konz. H_2SO_4 unter Rühren einlaufen gelassen. Man rührt im ganzen 20 Stdn., wäscht das Öl neutral, trocknet u. dest. im Vakuum. Die Ausbeute an *1'-Chlor-1-methylnaphthalin* beträgt 60% der Theorie. — Analog entsteht in gleich guter Ausbeute aus *1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin* das *6'-Chlor-6-methylnaphthalintetrahydrid-1,2,3,4.* (**D. R. P. 533 132** Kl. 12o vom 8/6. 1930, ausg. 9/9. 1931. **Zus. zu D. R. P. 508 890; C. 1931. I. 1830.**) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Aminodiazoanthrachinonen.* In 2- bzw. in 2- u. 3-Stellung halogensubstituierte 1,4-Diaminoanthrachinone werden in Ggw. einer Mineralsäure mit HNO_2 oder einem anderen Diazotierungsmittel behandelt. — Z. B. wird *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon* in 96%ig. H_2SO_4 gel. u. mit der berechneten Menge $NaNO_2$ oder $SO_3H \cdot O \cdot NO$ diazotiert. Man gießt in Eiswasser, wobei sich das *Sulfat* des *1-Diazo-2,3-dichlor-4-aminoanthrachinons*, gelbbraune Prismen, in W. mit gelber Farbe l., die auf Zusatz von CH_2O nach rotviolett umschlägt, beim Erhitzen blähen sich die Krystalle auf u. verpuffen, abscheidet. Die Diazotierung kann auch in Eg.-Lsg. mit Amylnitrit erfolgen. — Da die

meisten Aminodiazoderivv. verhältnismäßig unbeständig sind, werden sie zweckmäßig unmittelbar auf andere Aminoanthrachinonderivv. unter Eliminierung der Diazogruppe nach SANDMEYER weiterverarbeitet. Z. B. gießt man die wie oben aus *1,4-Diamino-2-bromanthrachinon* erhältliche *Diazolsg.* in Eiswasser, gibt A. u. etwas $CuSO_4$ (Chalcanthit) hinzu, läßt die Lsg. unter zeitweisem Schütteln zunächst in der Kälte stehen u. erwärmt dann bis zur Beendigung der N_2-Entw. auf 60°, wobei ein Gemisch aus *1-Amino-2-brom-* u. *1-Amino-3-bromanthrachinon* erhalten wird. — Analog entsteht aus dem *1-Diazo-2,3-dichlor-4-aminoanthrachinon* (I) das *1-Amino-2,3-dichloranthrachinon*, aus Monochlorbenzol braungelbe Nadeln, F. 219—221°, — aus I u. Cu_2Cl_2 + konz. HCl bei 15° das *1-Amino-2,3,4-trichloranthrachinon*, aus Eg. gelbbraune Nadeln, F. 244°, — u. beim Kochen von I mit wss. Cu_2Cl_2-Lsg. das *4,4'-Diamino-2,2',3,3'-tetrachlor-1,1'-dianthrachinonyl*, aus Nitrobenzol kleine glänzende Blättchen, F. 380° unter Zers., — sowie aus I u. $Cu_2(CN)_2$ + KCN das *1-Amino-2,3-dichlor-4-cyananthrachinon*, aus Nitrobenzol braungelbe, bronzeschimmernde Nadeln, F. 301—303°. (**F. P. 699 033** vom 17/7. 1930, ausg. 9/2. 1931. D. Prior. 17/7. 1929.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon*, dad. gek., daß man auf 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon alkal. Reduktionsmittel in der Wärme einwirken läßt. — Als Reduktionsmittel eignen sich ganz besonders die Salze der $H_2S_2O_4$ in Ggw. von Ätzalkalien, es können aber auch andere Reduktionsmittel, wie Zn-Staub, nascierender H oder H_2 in Ggw. von geeigneten Katalysatoren Verwendung finden. Z. B. wird *1,4.5.8-Tetraaminoanthrachinon* in W. fein verteilt. Nach Zugabe von 40%ig. NaOH u. $Na_2S_2O_4$ wird während 1 Stde. auf 95—100° erhitzt. Hierauf versetzt man w. mit konz. HCl, wobei die *Leukoverb.* des *1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons* grob krystallin. ausfällt. Sie findet in dieser Form, da sie sehr rein anfällt, für weitere Umsetzungen Verwendung. (**D. R. P. 533 340** Kl. 12q vom 18/3. 1930, ausg. 11/9. 1931. Schwz. Prior. 13/3. 1930.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Albrecht**, Ludwigshafen), *Darstellung von sauren Schwefelsäureestern der ω-Oxy-β-methylanthrachinone und deren Verseifungsprodukten*, dad. gek., daß man 2-Methylanthrachinon oder dessen Substitutionsprodd. mit Oxydationsmitteln in Ggw. von H_2SO_4 so lange behandelt, bis wasserlösliche Prodd. vom Charakter von *Schwefelsäureestern von Alkoholen* entstanden sind, u. daß man gewünschtenfalls diese Schwefelsäureester durch Verseifen in die *ω-Oxy-β-methylanthrachinone* selbst überführt. — Die nach dem Verf. erhältlichen Prodd. sollen zur Darst. von *Farbstoffen* u. *pharmazeut. Prodd.* dienen. Z. B. werden 20 Teile 1-Chlor-2-methylanthrachinon mit 46 Tln. PbO_2 gemischt u. innerhalb 1 Stde. bei 20—25° in 200 Teile 10%ig. Oleum eingetragen. Zur Beendigung der Rk. wird auf 40° ½ Stde. erwärmt. Das Rk.-Gemisch wird dann in 2000 Teile W. gegossen u. das Ganze zwecks Lsg. des Schwefelsäureesters auf 70—75° erwärmt. Nach dem Filtrieren wird der Ester mit KCl ausgesalzen. Farblose Nadeln, wird beim Kochen mit verd. Säuren zum Alkohol verseift; der letztere ist ll. in Eg., Pyridin, Nitrobenzol, Toluol, kryst. aus Eg. in schwach gelblichen Nadeln vom F. 201—203°, bildet mit Eg. den *Essigsäureester* (F. 180—182°), mit p-Chlorbenzoylchlorid den *p-Chlorbenzoesäureester* (aus Eg. F. 191—192°); wird durch MnO_2 u. H_2SO_4 zu *1-Chloranthrachinon-2-aldehyd* oder *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure* oxydiert. Der *1-Chlor-2-ω-oxymethylanthrachinonschwefelsäureester* entspricht der nebenst. Formel. In analoger Weise wird aus β-Methylanthrachinon der *Schwefelsäureester des 2-ω-Oxymethylanthrachinons* erhalten u. daraus das *2-ω-Oxymethylanthrachinon* durch Verseifen des Schwefelsäureesters mit verd. H_2SO_4; das letztere ist wl. in A. u. Eg., leichter in Pyridin u. Trichlorbenzol, unl. in Natronlauge. Weiterhin bilden durch Oxydation mit Braunstein-Schwefelsäure 1-Brom-2-methylanthrachinon, 1,4-Dichlor-2-methylanthrachinon u. 1,8-Dichlor-2-methylanthrachinon die *Schwefelsäureester der entsprechenden Oxyverbb.*, aus denen durch Verseifung *1-Brom-2-ω-oxymethylanthrachinon* (F. 191—192°), *1,4-Dichlor-2-ω-oxymethylanthrachinon* (F. 169 bis 171°), *1,8-Dichlor-2-ω-oxymethylanthrachinon* (F. 196—197°) entstehen. (**D. R. P. 526 800** Kl. 12o vom 3/4. 1930, ausg. 16/6. 1931.) R. HERBST.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung sauerstoffhaltiger, polycyclischer Verbindungen.* Diketone des Naphthalins, die in o-Stellung zum Carbonyl Halogen enthalten, ihre Homologen u. Substitutionsprodd. werden bei höherer Temp.

im gel. oder geschmolzenen Zustande in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren mit Salzen der Alkalien oder Erdalkalien oder schwach alkal. wirkenden, säurebindenden Mitteln behandelt. Es werden nach dem Verf. ohne Verwendung von Aluminiumhalogeniden *Farbstoffe* der *Pyrenchinonreihe* erhalten. Z. B. werden 100 Teile 1,5-(o,o'-Dichlordibenzoyl)-naphthalin mit 50 Tln. K-Acetat unter Rühren erhitzt. Oberhalb 300° setzt eine heftige exotherme Rk. ein. Aus dem Rk.-Gemisch wird durch Extraktion mit Bzl. oder Ausküpen *3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinon* isoliert. 1 Teil *1,4-Di-(2',4'-dichlorbenzoyl)-naphthalin* (erhältlich durch Kondensation von m-Dichlorbenzol mit Naphthalin-1,4-dicarbonsäurechlorid; F. 188—189°) wird mit 3 Teilen Na_2CO_3 erhitzt; es entsteht *γ,γ'-Dichlor-4,5,8,9-dibenzpyren-3,10-chinon.* Als Kondensationsmittel können beispielsweise auch NaCN, Phthalimidkalium usw. verwendet werden. (**F. P. 38 928** vom 7/8. 1930, ausg. 10/8. 1931. D. Prior. 8/8. 1929. **Zus. zu F. P. 629 806; C. 1928. I. 2459.**) R. HERBST.

Gossudarstwenny institut prikladnoi chimii, U. S. S. R. (Erfinder: **W. S. Ssadikow** und **S. L. Klebanski**), *Verfahren zur Darstellung von Antipyrin.* 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wird mit Methylbromid, welches gegebenenfalls in CH_3OH, Toluol oder dessen Homologen gel. ist, unter Druck erhitzt. (**Russ. P. 19 626** vom 31/3. 1928 u. 24/8. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Kramer**, Köln-Deutz, **Bernhard Bollweg**, Leverkusen, und **Ludwig Zeh**, Leverkusen-Wiesdorf), *Darstellung von Azinderivaten*, dad. gek., daß man β-Naphthylaminsulfonsäuren mit freier 1-Stellung bzw. deren Salze in wss. Lsg. oder Suspension unter Druck mit oxydierend oder dehydrierend wirkenden Metalloxyden erhitzt. — Z. B. erhält man durch 3-std. Erhitzen einer Lsg. des Na-Salzes der *2-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure* mit MnO_2 auf 220—230° u. Eindampfen der filtrierten Lsg. das Na-Salz der *1,2,5,6-Dibenzophenazin-Bz-2-Bz'-2'-disulfonsäure*, braungelbe Krystalle, l. in W. mit gelber, in H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — In gleicher Weise lassen sich herstellen: *Dibenzophenazin-Bz-1-Bz'-1'-disulfonsäure* (das Na-Salz löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe), — *Dibenzophenazin-Bz-2,4-Bz'-2',4'-tetrasulfonsäure* (l. in H_2SO_4 mit roter Farbe), — *Dibenzophenazin-Bz-1,3-Bz'-1',3'-tetrasulfonsäure* (l. in H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe), — *Dibenzophenazin-4,8-Bz-1,3-Bz'-1',3'-hexasulfonsäure* (l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe). (**D. R. P. 531 085** Kl. 12p vom 16/10. 1929, ausg. 5/8. 1931.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Dioxy-1,2,2',1'-dinaphthazinen*, dad. gek., daß man geeignete β-Aminonaphthole an der OH-Gruppe verestert, die Ester hierauf mit Oxydationsmitteln behandelt, u. die so erhaltenen Azine, zwecks Abspaltung des Acylrestes, einer Behandlung mit verseifend wirkenden Mitteln unterwirft. — Hierzu vgl. Schwz. PP. 136 040; C. **1930.** I. 3361 u. 138 190; C. **1930.** II. 1451. Nachzutragen ist, daß die Rk. auch mit anderen Naphtholen, z. B. *2-Amino-5-oxynaphthalin* gelingt. (**D. R. P. 532 304** Kl. 12 p vom 8/9. 1929, ausg. 26/8. 1931. Schwz. Prior. 8/9. 1928.) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Wilder D. Bancroft und **John W. Ackerman**, *Die festen Lösungen. — Theorie des Färbens.* Vff. bestätigen die Ergebnisse von WEISER u. PORTER (C. **1928.** I. 2240), daß Al_2O_3 Alizarin bei der Bldg. des Farblackes als Anion aufnimmt, u. beweisen an anderen Beizen ihre Annahme, daß es ebenso nichtionisierende wie ionisierende Adsorbentien gibt. *Alizarin*, gel. in A., liefert mit SnO_2 einen gelborangefarbenen Lack, wird also hauptsächlich undissoziiert adsorbiert, während Na-Alizarat in alkal. wss. Lsg. einen purpurfarbenen Lack gibt, also auch undissoziiert adsorbiert wird, da es als polare Verb. genügend undissoziiert sein muß, um eine Purpurfarbe zu geben. Bei $Zn(OH)_2$ besteht eine leichte Adsorption von gelbem Alizarin u. purpurnem Na-Alizarat. Bei Veränderung des Säuregrades bei SnO_2 u. $Zn(OH)_2$ kann die Farbe von Alizarinlacken alle Variationen zwischen gelb u. purpurn durchlaufen, während die Ggw. von Al_2O_3 Rot einführt. Mit *Rhodamin 6 G* färbt sich Seide gelbrot mit stark gelber Fluorescenz, der Farbstoff ist also ionisiert, während er es auf Wolle u. Baumwolle nicht ist, weil er diese Fasern gelbrot ohne Fluorescenz anfärbt. Mit *Rhodamin B* gefärbte Seide ist blaurot mit stark roter Fluorescenz, Wolle blaurot mit sehr geringer Fluorescenz, u. Baumwolle blaurosa ohne Fluorescenz. Die SnO_2-Lacke von Rhodamin B u. Rhodamin 6 G weisen keine Fluorescenz auf, die Al_2O_3- u. $Zn(OH)_2$-Lacke zeigen eine schwach gelbe u. die SiO_2-Lacke eine ausgeprägt gelbe Fluorescenz. Mit Alizarin ist

Al_2O_3 ein stark ionisierendes, mit den Rhodaminen ein schwach ionisierendes Adsorbens. Mit der Feststellung, daß Textilien u. Beizen als ionisierende Adsorbentien wirken können, wird WITTs Theorie (C. **1890**. II. 1039), daß beim Färben feste Lsgg. entstehen, endgültig zugunsten der modernen Auffassung der Färbung als Adsorptionsphänomen widerlegt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **17**. 480—82. Aug. 1931. Cornell Univ.) BEHRLE.

F. M. Rowe und **F. F. F. Jowett**, *Einwirkung der Natronlauge auf die unlöslichen, auf der Faser fixierten Azofarbstoffe bei der Kesselbeuche.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. **1931**. II. 910) untersuchen Vff. eingehend das Verh. von *Pararot*, desgleichen von *3-Nitrobenzolazo-β-naphthol* u. *2-Nitrobenzolazo-β-naphthol* gegen die Beuchlauge, um den Einfluß der Nitrogruppe auf die Rk. zu studieren. Sie kommen zu folgenden Resultaten: wird Pararot auf Baumwolle mit einer 0,36%ig. NaOH-Lauge gekocht, so entsteht durch Red. *4-Aminobenzolazo-β-naphthol* u. etwas *p-Nitranilin*; beim Kochen mit Na_2CO_3 von 1% entstehen nur undefinierte Abbauprodd. *Metanitranilinorange* wird mit 0,36% NaOH, ebenso wie Pararot, zu einem erheblichen Teil reduziert; es entstehen Prodd. etwa von der Art des *Azoxybenzoldisazobis-β-naphthols* oder des *3-Aminobenzolazo-β-naphthols*. Unter gleichen Bedingungen gibt *2-Nitrobenzolazo-β-naphthol Phenylazimino-β-oxynaphthol* neben wenig *o-Nitranilin*. (Rev. gén. Matières colorantes Teintures etc. **35**. 327—31. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

Otto Mecheels, *Studien in der Naphthol-AS-Gruppe mit Hilfe der Luminescenz der Naphtholate.* (Unter Mitwrkg. von **Hans Koppert** und **Rudolf Schüle**.) Bei der Unters. der Luminescenz verschiedener Ansätze für Grundierungsflotten ließen sich gelb- u. weißleuchtende unterscheiden, mit Na_2CO_3 u. NaOH hergestellte Naphtholate haben verschiedenfarbige Luminescenz. Nur das Naphtholat u. nicht das Naphthol AS an sich ist die Ursache der Luminescenz. Für die Praxis der Naphtholfärberei muß die naphtholierte Ware im ultravioletten Licht gleichmäßig ohne Fleckenerscheinung luminescieren, wenn bei nachfolgendem Kuppeln mit einer diazotierten Base eine einwandfreie egale Färbung erzielt werden soll. Zum Nachweis der Naphtholfärbungen im ultravioletten Licht ist Red. mit konz. NaOH-Hydrosulfitküpe erforderlich. (Melliands Textilber. **12**. 581—83. Sept. 1931. Reutlingen.) SÜVERN.

G. Raeman, *Blaue Farbstoffe für Wolle.* (Vgl. C. **1931**. II. 1931.) Krit. Besprechung der blauen Wollfarbstoffe, wie *Indigo, Blauholz, Anthrachinonblau, Cibablau B* u. *2B* (Tri- bzw. Tetrabrom-Indigotine), *IndigoMLB/2 R* (Dibromindigotin), *Helindonblau 3 G, Indigo MLB/2 B* u. *4 B* (*Brillant Indigo BASF/4 B*). (Dyer Calico Printer **66**. 189—90. 21/8. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Färbung von Wollgeweben.* Rezepte für echte Schwarz-, Blau- u. Gelbtöne mit Hilfe von *Campêche* (Schwarz), *Berliner Blau* (Blau) u. *Cuba* (Gelb) auf Kammgarn, Kammzug u. Wolltuch. Färbung von Klavierfilzen mit *Ponceau R* u. *2 R* (ST. DENIS). (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **9**. 843—45. Aug. 1931.) FRIEDEMANN.

Moses Jacobsohn, *Der Druck und die Färbung von Baumwolle, Seide und Kunstseide mit dem Blausalz Variamin B.* Rezepte für Färbungen, Drucke, Weiß- u. Rotreserven mit *Naphthol A S* gekuppelt mit *Blausalz Variamin B.* (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **9**. 845—57. Aug. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten. Nafka Krystallgummi* ist ein neues, aus natürlichem Gummi gewonnenes Verdickungsmittel der W. A. SCHOLTENS CHEMISCHE FABRIEKEN, Groningen. — Ein neuer licht- u. schweißechter saurer Egalisierfarbstoff der J. R. GEIGY A.-G. ist *Erioanthracenreinblau 2 GL.* Eine neue Musterkarte der Firma zeigt moderne lichtechte Nuancen auf Baumwollstück, weiß ätzbar mit Hydrosulfit. — Die Firma C. H. BOEHRINGER SOHN A.-G., Nieder-Ingelheim a. Rh., veröffentlichte eine Broschüre über die Anwendungsmöglichkeiten der Milchsäure in der Textilveredlung. — Ein neuer Indanthrenfarbstoff der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist *Indanthrenbrillantblau RCL Pulver fein* für Färbung, er ist wesentlich chlorechter als die ältere R-Marke. Eine neue Echtbase der Firma ist *Echtkorinth LB Base*, sie liefert mit den meisten Naphtholen der AS-Reihe rot- bis blaustichige echte Korinthtöne. Das *Echtschwarzsalz G* der Firma ist für die Druckerei von Interesse, mit den gebräuchlichen Handelsnaphtholen gibt es volle grünstichige Schwarztöne. Einen neuen grünen Indanthrenfarbstoff von ausgezeichneten Echtheitseigg. brachte die I. G. unter den Bezeichnungen *Indanthrenbrillantgrün FFB Pulver fein konz. für Druck* bzw. *FFB Pulver fein hochkonz. für Druck* in den Handel, die Marken lassen sich ohne Anteigen mit W. direkt als Pulver mit der Verdickung oder

dem Stammansatz zu glatten Druckfarben verrühren. Die ältere B-Marke wird ebenfalls in 2 Konzz. geliefert. Ein neuer Vertreter der kürzlich ausgegebenen Suprafixfarbstoffklasse der Firma ist das *Indanthrendruckblau GG Suprafix* für grünstichige Blautöne, es läßt sich leicht auch bei schwankenden Dampf- u. Feuchtigkeitsverhältnissen fixieren, trocknet nicht ein u. setzt nicht ab. *Cellitonechtmarineblau BR Pulver* ist ein neuer Farbstoff der I. G. für Acetatseide, für denselben Zweck geeignet sind *Cellitazol STN konz.* u. *STN*. Ein einheitlicher neuer substantiver Farbstoff von klarem, rotstichigem Blauton ist *Siriusblau 3B*, *Palatinechtgelb 6 GN* ermöglicht, auch mit den Palatinechtfarben lebhaftere Grüntöne herzustellen. *Guineabraun RLS* der Firma ergänzt die sauer zu färbenden braunen Farbstoffe wertvoll nach der rotstichigen Seite hin. *Konturenschwarz T* ist ein gegen überfallende oder anstoßende Weiß- oder Buntätzen beständiges Schwarz für Seide- u. Wollätzartikel, das auch für Baumwolle u. Kunstseide, sowie Mischgewebe Anwendung findet. Neue Karten veröffentlichte die I. G. über Saisonfarben für Sommer 1932 (Wolle), über seewasserechte Färbungen auf Kammzug, mit Helindonfarbstoffen gefärbt, sowie über Indanthrenfarbstoffe auf loser Baumwolle. — *Brillantalizarinlichtrot B* (*pat.*) der CHEMISCHEN FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, dient zum Färben von Garn u. Stückware, Teppichwolle, Wirkwaren u. Hutstumpen, es eignet sich auch zum Nuancieren mit Beizenfarbstoffen. *Chloraminkupferblau 3 G* der Firma ist durch lebhaften rotstichigen Ton u. Egalisiervermögen ausgezeichnet; *Chloraminechtscharlach 4 BSL* weist gute Löslichkeit auch in hartem W., Lebhaftigkeit u. gutes Egalisiervermögen auf. *Seidenechtorange SG* zieht im Seifenbade auf erschwerte u. unerschwerte Seide, u. kann auch im Entbastungsbade mit Bastseife oder im sauren Bade gefärbt werden. Ein chrombeständiger, lichtechter Alizarinfarbstoff der Firma kam unter dem Namen *Alizarinlichtviolett 2 RC* (*pat.*) in den Handel. (Melliands Textilber. **12**. 598—600. Sept. 1931.) SÜVERN.

Donald Davidson, *Das spontane Wiedererweichen trockener Anstrichfilme.* Dunkle Anstriche auf Holztafeln, welche nach völligem Durchtrocknen gestapelt worden waren, waren nach 4-jähriger Lagerung weich u. klebrig geworden u. zusammengeklebt. Hellfarbige Anstriche waren noch hart u. trocken. Mit einem Wiedererweichen des Linoxyns im Farbenbindemittel ist immer dann zu rechnen, wenn das Linoxyn nicht genügend dem Licht u. der Luft ausgesetzt ist. Das Fehlen bas. Weißpigmente dürfte das Wiedererweichen begünstigen. (Paint, Oil chem. Rev. **92**. Nr. 8. 8. 20/8. 1931.) SCHEIFELE.

A. Nauroy, *Identifizierung alter Farb- und Lackanstriche.* Äußere Unters. mit bloßem Auge u. unter dem Mikroskop. Geruchsprüfung nach Reiben u. Erhitzen. Ritzhärteprüfung mit Bleistiften verschiedener Härtegrade. Löseprobe in A., Tetrachlorkohlenstoff, Toluol u. Butylalkohol. (Peintures-Pigments-Vernis **8**. 1538—42. Juli 1931.) WILBORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmitteln* durch Behandlung der Ester von gesätt. Fettsäuren u. höhermolekularen (mehr als 10 C-Atome besitzenden) Alkoholen mit sulfonierenden Mitteln in Ggw. von indifferenten organ. Lösungsmm., bis der Ester teilweise verseift ist. Die Carbonsäurelsg. wird von dem Schwefelsäureester des Alkohols getrennt. — 60 Teile $Cl \cdot SO_3H$ werden innerhalb 2 Stdn. bei 30—50° in eine Lsg. von 240 Teilen *Spermöl* in 1200 Teilen trocknem CCl_4 oder 700 Teilen Ae. zugetropft u. das gebildete HCl wird dabei durch einen eingeblasenen Luftstrom entfernt. Dann wird mit W. verd. Nach dem Absitzenlassen wird die wss. saure Lsg. abgezogen, neutralisiert u. zur Trockne gebracht. Das Prod. hat ausgezeichnete Schaum-, Netz-, Reinigungs- u. Dispergierungseigg. In einem weiteren Beispiel wird *Bienenwachs* in gleicher Weise behandelt. (**E. P. 354 217** vom 5/2. 1930, ausg. 3/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

Twitchell Process Comp., Cincinnati, Ohio, *Herstellung von Textilölen* durch Behandlung von Mineralölen mit rauchender H_2SO_4 u. SO_3. Die dabei erhaltenen Sulfonsäuren werden von dem Öl getrennt u. nachher werden 75—97,5% Sulfonsäuren mit 2,5—25% des isolierten unveränderten Öles gemischt. (**E. P. 354 297** vom 3/2. 1930, ausg. 3/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

S. W. Kljutscharew und **B. A. Roshdestwenski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von Chrombeizen.* Eine Lsg. von Na- oder K-Chromat wird mit einer Lsg., bestehend aus Disulfit u. Ameisensäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Soda, versetzt. An Stelle von Disulfit u. Ameisensäure kann auch Ameisensäure in Mischung mit Oxalsäure u. Glycerin Verwendung finden. (**Russ. P. 19 620** vom 21/2. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

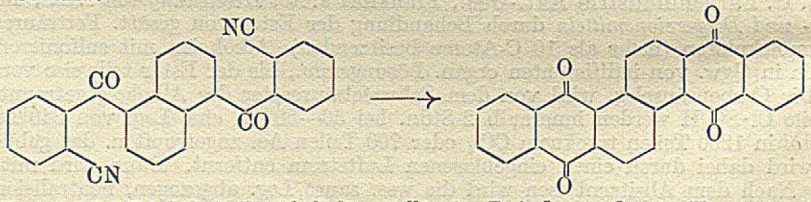
British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **William Bertram Miller**, Spondon bei Derby, *Verfahren zur Herstellung von weißen oder bunten Effekten auf Textilien, die ganz oder teilweise aus Celluloseestern bestehen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ätz- oder Reservepasten, die Thiocyanate, z. B. Alkali-, NH_4-, Ca-, Ba-Thiocyanate enthalten. Man verwendet die Thiocyanate zweckmäßig in einer Menge von $^1/_8$—$^1/_2$ Mol an, berechnet auf das als Reservierungs- bzw. Ätzmittel wirkende Metallsalz. Die Ätzeffekte können durch Tränken der Gewebe mit organ. Säuren, wie *Citronen-* oder *Äpfelsäure* oder durch Zusatz dieser Säuren zu den Ätzpasten verbessert werden. (**E. P. 342 333** vom 26/10. 1929, ausg. 26/2. 1931.) SCHMEDES.

British Celanese Ltd., London, und **Reginald Henry Parkinson**, Spondon bei Derby, *Verfahren zum Beizen von Stoffen, die ganz oder teilweise aus Celluloseestern oder -äthern bestehen.* Man beizt mit einer kolloidalen Lsg. oder wss. Suspension der Oxyde oder Hydroxyde der Beizmetalle, wie Ti, Zn, Al, Cr, Fe, Ce, Sn. Durch Quellungsmittel wird die Aufnahmefähigkeit der Cellulosederivv. für die Beizmetalle erhöht. (**E. P. 343 124** vom 8/11. 1929, ausg. 12/3. 1931.) SCHMEDES.

George Reginald Hudson, London, *Verfahren zur Herstellung gefärbter Muster auf Textilien.* Man bringt auf eine mit erhabenen Mustern versehene Unterlage einen wasserlöslichen Farbstoff auf, trocknet mehr oder weniger, legt darüber den zu färbenden Stoff, u. auf diesen eine dünne feuchte Schicht, beispielsweise eine feuchte Filzschicht, u. erhitzt dann durch Auflegen einer h. Platte. Der durch den h. feuchten Dampf gel. Farbstoff färbt dann den Stoff in scharfen klaren Mustern an. Bei Verwendung von nur in organ. Lösungsmm. l. Farbstoffen verwendet man eine mit einem geeigneten Lösungsm. getränkte Filzschicht. (**E. P. 341 931** vom 26/7. 1929, ausg. 19/2. 1931.) SCHMEDES.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellen von Effektfäden.* (**D. R. P. 525 084** Kl. 8m vom 14/11. 1926, ausg. 19/5. 1931. — C. **1928**. I. 1096 [E. P. 280493].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Naphthalinderivaten. 1,2,5,6-Diphthaloylnaphthalin* u. seine Halogensubstitutionsprodd. werden durch Behandeln von *2',2''-Dinitrilo-1,5-dibenzoylnaphthalin* oder seiner Halogensubstitutionsprodd. mit sauren Kondensationsmitteln, wie $AlCl_3$, Chlorsulfonsäure, H_2SO_4 verschiedener Konz., erhalten, wobei die Nitrile zunächst zu den Carbonsäuren verseift u. diese dann mit sauren Kondensationsmitteln ringgeschlossen werden können. Des weiteren kann der Ringschluß des 2',2''-Dinitrilo-1,5-dibenzoylnaphthalins oder der 1,5-Naphthalindibenzoyl-2',2''-dicarbonsäure unter so milden Bedingungen ausgeführt werden, daß derselbe sich zuerst einseitig, d. h. zum 2'-Carboxybenzoylnaphthanthrachinon, vollzieht. Die vollständige Kondensation verläuft nach dem Schema:



Das 1,2,5,6-Diphthaloylnaphthalin stellt ein *Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen* dar. Das als Ausgangsstoff dienende *2',2''-Dinitrilo-1,5-dibenzoylnaphthalin* kann beispielsweise aus dem aus Naphthalin, o-Brombenzoylchlorid u. $AlCl_3$ erhältlichen *2',2''-Dibrom-1,5-dibenzoylnaphthalin* (farblose Nadeln aus Eg., F. 202—203°) durch Behandeln mit Cu-Cyanür in sd. Pyridin erzeugt werden (farblose Krystalle aus Eg., F. 257°). Z. B. wird 1 Gewichtsteil 2',2''-Dinitrilo-1,5-dibenzoylnaphthalin in 10 Gewichtsteilen 95—96%ig. H_2SO_4 gel., worauf diese Lsg. kurze Zeit auf ca. 150 bis 160° erhitzt wird. Beim Verdünnen mit W. fällt das *1,2,5,6-Diphthaloylnaphthalin* aus (löst sich in H_2SO_4 rotorange, umkrystallisierbar aus Nitrobenzol, F. 410°). Durch kurze Behandlung in sd. 75%ig. H_2SO_4 bildet sich zunächst das hellgelbe *2'-Carboxybenzoylnaphthanthrachinon*; den 2. Ringschluß erzielt man durch Erhitzen in 95 bis 96%ig. H_2SO_4 auf 160°. Erhitzt man 2',2''-Dinitrilo-1,5-dibenzoylnaphthalin in 75%ig. H_2SO_4 auf ca. 100—120°, so entsteht *1,5-Naphthalindibenzoyl-2',2''-dicarbonsäure.* 2',2''-Dinitrilo-5'-5''-dichlor-1,5-dibenzoylnaphthalin wird durch kurze Behandlung in

sd. 82%ig. H_2SO_4 in *1,2,5,6-(2,'2''-Dichlordiphthaloyl)-naphthalin* (gibt eine braune Küpe, löst sich in H_2SO_4 rotorange, F. 400°) übergeführt. (**E. P. 353 113** vom 5/5. 1930, ausg. 13/8. 1931. D. Prior. 3/5. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Runne**, **Karl Moldaenke**, Frankfurt a. M.-Höchst und **Werner Kirst**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Darstellung von Azofarbstoffen.* (**D. R. P. 524 361** Kl. 22 a vom 15/11. 1927, ausg. 9/5. 1931. — C. **1929.** I. 1620 [E. P. 300 557].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Hermann Stahel** und **Fritz Straub**, Basel, Schweiz. *Herstellung von Azofarbstoffen.* (**A. P. 1 801 120** vom 5/4. 1929, ausg. 14/4. 1931. Schwz. Prior. 19/4. 1928. — C. **1929.** II. 1352 [E. P. 310 011].) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Charles S. Dewey**, Hamburg, New York, *Herstellen von Trisazofarbstoffen.* Man vereinigt diazotierte 2-Naphthylamin-4,8- oder -6,8-disulfonsäure mit 1-Naphthylamin oder 1-Amino-2-alkoxynaphthalin, diazotiert von neuem, kuppelt mit 1-Naphthylamin-6- oder -7-sulfonsäure, diazotiert abermals u. vereinigt mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure. Die Farbstoffe färben Baumwolle licht- u. waschecht graublau bis blaugrau, die Färbungen lassen sich durch Hydrosulfit weiß ätzen. Der Farbstoff 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure → 1-Naphthylamin → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure → 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure färbt Baumwolle blaugrau, auf Viscoseseide erhält man ähnliche Färbungen; Seide u. Acetatseide werden nicht angefärbt. (**A. P. 1 819 080** vom 5/6. 1929, ausg. 18/8. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, *Küpenfarbstoffe der Anthanthronreihe.* (**A. P. 1 803 758** vom 1/11. 1926, ausg. 5/5. 1931. D. Prior. 7/11. 1925. — C. **1927.** I. 1227 [E. P. 260 998].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, und **Rudolf Maria Heidenreich**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthanthronreihe.* (**A. P. 1 801 709** vom 23/8. 1928, ausg. 21/4. 1931. D. Prior. 30/8. 1927. — C. **1929.** I. 447 [E. P. 296 373].) FRANZ.

A. C. N. A. Aziende Chimiche Nazionali Associate und **Belloni & Colli**, Mailand, *Herstellen von Küpenfarbstoffen der Dibenzanthron- und Isodibenzanthronreihe.* Man behandelt Dibenzanthron oder Isodibenzanthron in Ggw. indifferenter wasserfreier organ. Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Xylol oder Naphtha, mit anderen Metallchloriden als $AlCl_3$, wie $FeCl_3$, $CrCl_3$, $CuCl_2$, oder mit Chloriden von Nichtmetallen, wie den Chloriden des P, As, Sb, die als Chlorierungsmittel wirken können nach Zusatz von $AlCl_3$. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe chlor- u. lichtecht rotstichigblau. — Man erhitzt eine Mischung aus gereinigtem *Dibenzanthron*, wasserfreiem Nitrobenzol, sublimiertem $AlCl_3$ u. PCl_5 allmählich auf 120° bis die HCl-Entw. aufhört, nach dem Abkühlen verd. man mit A. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe blaustichigrot. *Isodibenzanthron* liefert hiernach einen lebhaft blau färbenden Farbstoff. (**E. P. 350 457** vom 10/12. 1929, ausg. 9/7. 1931.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Schottland, *Darstellung von Farbstoffen der Dibenzanthronreihe.* (**D. R. P. 522 406** Kl. 22b vom 27/8. 1927, ausg. 8/4. 1931. E. Prior. 24/9. 1926. — C. **1928.** II. 397 [E. P. 286 323].) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Arthur George Perkin**, Leeds, **Arnold Shepherdson** und **Norman Hulton Haddock**, Blackley b. Manchester, *Herstellen von Küpenfarbstoffen.* Die aus Alizarin erhältlichen Oxyanthranole läßt man auf Tetrahalogenthiophen einwirken unter gleichzeitiger oder darauffolgender Alkylierung. — Alizarin reduziert man in W. mit Zn-Staub u. NH_3 unter Rühren u. Kochen, nach dem Filtrieren fällt man das *Anthranol* mit HCl. Das getrocknete Anthranol mischt man mit Trichlorbenzol, das *Tetrachlorthiophen*, Na_2CO_3, u. Dimethylsulfat enthält, nach 3-std. Erhitzen auf 190—200° filtriert man den abgeschiedenen Farbstoff ab, er färbt Baumwolle aus der Küpe grün. — *4-Oxy-3-methoxyanthranol* (PERKIN u. MILLER, C. **1926.** I. 1805) erhitzt man in Mischung mit *Tetrachlorthiophen* u. Naphthalin 6 Stdn. zum Sieden, nach dem Abkühlen versetzt man mit h. Bzl. u. filtriert nach dem Erkalten. Den gleichen Farbstoff erhält man durch Einw. von *4-Oxy-3-methoxyanthranol* auf *Tetrabromthiophen* in Naphthalin. (**E. P. 353 422** vom 17/4. 1930, ausg. 13/8. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von Phthaloyl-2,3-thionaphthen und seinen Abkömmlingen.* (**D. R. P. 499 745** Kl. 22e vom 30/1. 1926, ausg. 16/6. 1930. — C. **1927**. II. 335 [E. P. 269 193].) FRANZ.

Leo L. Simon, New York, V. St. A., *Oberflächenverzierung.* Man bringt auf die zu verzierende Fläche, z. B. aus Porzellan oder Karton zunächst einen einfarbigen Grundanstrich, darauf vielfarbige Malereien, z. B. Blumenmuster. Die Fläche wird dann mit einem dicken Lack überzogen, der beim Trocknen reißt, so daß durch die Risse die farbigen Muster z. T. wieder sichtbar werden. Das Ganze wird dann mit einem haltbaren Lack überzogen. (**Schwz. P. 144 647** vom 15/5. 1930, ausg. 1/4. 1931.) SARRE.

Textil Aerographie Akt.-Ges., Zürich-Albisrieden, *Verfahren zur Herstellung von Schablonen* zum Bemalen von Geweben u. anderen Gegenständen, gemäß welchem man auf feinmaschigem Gewebe oder Drahtgeflecht dem herzustellenden Muster entsprechende Teile mit einem Belag versieht, dad. gek., daß man eine Natronlauge enthaltende Paste zuerst u. einen verseifbaren Lack nachher aufträgt, u. hierauf letzteren da, wo die Paste ist, durch Erwärmen zur Auflösung bringt, worauf man die Paste samt dem gel. Lack in bekannter Weise entfernt. — Die Paste wird auf ein straffgespanntes Seidengewebe an den Stellen aufgetragen, wo dieses nachher durchlässig sein soll. Alsdann wird das ganze Gewebe mit einem verseifbaren Lack überzogen u., wie im Anspruch beschrieben, weiterbehandelt. Mit solchen Schablonen kann auf Seide mehrfarbig gedruckt werden. (**D. R. P. 524 772** Kl. 75c vom 19/9. 1928, ausg. 12/5. 1931. Schwz. Prior. 1/8. 1928.) BRAUNS.

Hans Alles, Kassel, *Verfahren zur Herstellung von Grundiermitteln*, die auf saugenden Flächen nicht versickern, dad. gek., daß man bis zur zäh-gummiartigen Konsistenz verdicktes Ricinusöl unter Erwärmen auf etwa 150° in fetten Ölen oder Lacken zur Auflsg. bringt, worauf man ohne Steigerung der Temp. geringe Mengen eines geeigneten Erdalkalihydrats, z. B. $Ca(OH)_2$, zusetzt. — Das so erhaltene Prod. besitzt ausgezeichnete porenfüllende Wrkg. u. kann als Bindemittel für sogenannte Sparanstriche verwendet werden. (**D. R. P. 531 104** Kl. 22h vom 12/7. 1927, ausg. 5/8. 1931.) ENG.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Ssemenow, *Forstchemische Produkte und deren Verwendung in der Lackfarben- und Malindustrie.* Angaben über die russ. Harz- u. Terpentinölindustrie. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1931**. Nr. 3. 14—21.) SCHÖNFELD.

H. Bennett, *Neue synthetische Wachse und Harze.* (Vgl. C. **1931**. II. 1500.) Glycerin- u. Glykolester. (Amer. Ink Maker **9**. Nr. 8. 19. Aug. 1931.) WILBORN.

Leon V. Quigley, *Technische Vorzüge und Kennzeichen der Phenolharze.* Vf. zählt Eigg. u. Anwendungsgebiete der aus Phenol-Kondensationsprodd. hergestellten Kunstharze auf u. geht dann besonders auf die schnell trocknenden Lacke ein, die man durch Lösen von Phenolharzen in Ölen, vor allem in *chines. Holzöl* erhalten kann. Diese Lacke zeigen bei großer Widerstandsfähigkeit u. Härte doch eine hohe Geschmeidigkeit u. Zähigkeit; sie werden ohne den sonst bei *Bakeliten* nötigen Backprozeß trocken u. können daher für Außenanstriche u. große Werkstücke gebraucht werden. (Plastics mold Products **7**. 498—500. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

A. Drinberg, *Prinzipien der Rezepturherstellung von Nitrolacken und Nitrofarben.* Bei der Aufstellung der Rezeptur von Nitrocelluloselacken ist es sehr zweckmäßig. einzeln die flüchtigen, die nichtflüchtigen, filmbildenden Bestandteile u. ebenso die Pigmente mit je 100% in Rechnung zu stellen. Es ist dann möglich, die Rezeptur graph. als Dreieckdiagramm zu charakterisieren, dessen Bedeutung für die verschiedenen Zwecken dienenden Lacke im Original erörtert wird. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1931**. Nr. 3. 44—59. Moskau, Technol. Inst.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten auf Glyptalbasis* in Ggw. eines indifferenten u. wasserunl. organ. Lösungsm. (Kp. 100—200°), das mit W.-Dampf ein pseudoazeotrop. Gemisch bildet. — 808 Teile *Diglykolsäure*, 300 Teile Xylol u. 372 Teile *Glycerin* werden allmählich auf 138° unter Abdestillieren eines Gemisches von W. u. Xylol erhitzt u. $5^1/_2$ Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Dann wird das restliche Xylol im Vakuum bei etwa 100° abdestilliert. Das Prod. dient zur Herst. von Lacken. — 592 Teile *Phthalsäureanhydrid*,

248 Teile Glycerin u. 425 Teile Cyclohexanon werden auf 150—205° 16 Stdn. lang erhitzt. Dabei destilliert das Keton u. W. über. Dazu noch weitere Beispiele. (**E. P. 352 981** vom 12/2. 1930, ausg. 13/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **Lester Vernon Adams**, Schenectady, V. St. A., *Herstellung eines biegsamen Überzugs- und Bindemittels auf Glyptalbasis* durch Erhitzen von 43 Tln. Phthalsäureanhydrid, 19 Tln. Glycerin, 12,5 Tln. Leinölfettsäure, 15 Tln. chines. Holzöl bei 190°, bis eine Probe auf einer 200° h. Platte innerhalb $1^1/_2$ Min. trocknet. Dann wird das Prod. nach Zusatz von 20 Tln. Firnis, erhalten durch Erhitzen von Leinöl bei 300°, weiter erhitzt, bis ein klares Gemisch entsteht. (**E. P. 353 713** vom 1/8. 1930, ausg. 20/8. 1931. A. Prior. 9/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: **Herman Alexander Bruson**, Germantown, Pennsylv., *Herstellung von kautschukähnlichen plastischen Massen* aus *mehrbas. organ. Säuren* oder deren Anhydriden u. *höhermolekularen einbas. aliphat. Polyoxycarbonsäuren.* — 148 Teile *Phthalsäureanhydrid* u. 316 Teile *9,10-Dioxystearinsäure* (F. 125—130°) werden $1^1/_2$—3 Stdn. bei 200° erhitzt. An Stelle von Phthalsäureanhydrid kann die entsprechende Menge einer anderen mehrbas. Säure benutzt werden, z. B. *Bernstein-, Malein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazin-, Citronen-, Wein-, Malon-, Diphen-* oder *Benzophenondicarbonsäure.* Ebenso können auch andere Polyoxystearinsäuren, z. B. *Hexaoxystearinsäure*, benutzt werden. Dazu weitere Beispiele. Die Prodd. dienen zur Herst. von Überzügen auf Leder, Papier, Textilstoffen, Kautschuk, Metallen u. a., sowie zu Lacken, Klebmitteln oder dgl. (**A. P. 1 815 886** vom 22/10. 1930, ausg. 21/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Leavitt N. Bent**, Holly Oak, Delaware, und **Alan C. Johnston**, Kenvil, New Jersey, V. St. A., *Esterharz.* Abietinsäure oder Holzharz wird mit einem mehrwertigen Alkohol, der mehr als 3 Hydroxylgruppen enthält, z. B. Pentaerythrit, Enneaheptit, auf 250—280° zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren, wie Zn-Staub oder Borsäureanhydrid, erhitzt. Z. B. werden 320 Teile Holzharz mit 35 Tln. Pentaerythrit u. 1,5 Teile Zn-Staub am Luftkühler ca. 6 Stdn. auf 270—280° in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt. Das Rk.-Prod. besitzt eine SZ. von ca. 18, u. einen F. von ca. 96°. Zwischen Abietinsäure u. Pentaerythrit erfolgt gemäß dem Verf. Veresterung nach folgender Gleichung:

$$C(CH_2OH)_4 + 4\,C_{19}H_{29}COOH \longrightarrow C(CH_2OOCC_{19}H_{29})_4 + 4\,H_2O.$$

Die erhaltenen Ester weisen bei guter Härte eine bemerkenswerte Elastizität auf. (**A. P. 1 820 265** vom 24/11. 1928, ausg. 25/8. 1931.) R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London und **Norman Strafford**, Blackley, England, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten.* Phenol, CH_2O u. ein fettes Öl werden in Abwesenheit von Katalysatoren unter Druck auf 120—150° erhitzt. — Z. B. werden 100 Teile *Kresol* (m-Geh. 50%), 75 Teile *Holzöl* u. 100 Teile 40%ig. CH_2O im geschlossenen Gefäß 3—4 Stdn. auf 120° erhitzt. Man dest. im Vakuum bis 100° u. erhält ein viscoses bis halbfestes härtbares *Harz*, das durch Lösen in KW-stoffen zu *Lack* verarbeitet wird. — Statt Kresol können *Phenol* oder *Xylenol*, statt Holzöl können *Ricinusöl* oder auch *Kolophonium* verwendet werden. (**E. P. 350 896** vom 15/2. 1930, ausg. 16/7. 1931.) NOUVEL.

Herold Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Phenolformaldehydkondensationsprodukten* unter Nutzbarmachen von Abfällen künstlicher Massen, die durch Einw. von CH_2O auf Eiweißstoffe bzw. auf mit Alkali behandelte Eiweißstoffe entstanden sind, dad. gek., daß die Abfälle mit Phenolen, insbesondere Kresol, in homogene Dispersion übergeführt u. in dieser Form zum Bestandteil des Ansatzes für die Kondensation von Phenolen u. CH_2O gemacht werden. — Z. B. werden 100 g *Galalithspäne* in 250 g *Kresol* gelöst u. zu der Lsg. 180 g Seife, gelöst in 150 g h. Kresol, zugegeben. Man erhitzt, bis etwa 80 g verdampft sind, setzt portionsweise 450 g 30%ig. CH_2O zu, erhitzt weiter bis zum Fadenziehen der M. u. härtet das *Harz* nach dem Einfüllen in Formen bei 100°. (**D. R. P. 530 134** Kl. 12 q vom 29/12. 1927, ausg. 22/7. 1931.) NOUVEL.

Herold Akt.-Ges., Hamburg, und **Albert Jäger**, Stade, *Entfärbung von mit Ammoniak kondensierten Phenolformaldehydharzen.* (**E. P. 341 083** vom 9/10. 1929, ausg. 5/2. 1931. — C. **1930**. II. 1000 [D. R. P. 496 730].) NOUVEL.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Resorcin und wäßrigem Formaldehyd.*

(**D. R. P. 524 425** Kl. 12 q vom 15/3. 1929, ausg. 7/5. 1931. E. Priorr. 17/5. u. 16/6. 1928. — C. **1930**. II. 147 [E. P. 321 697].) NOUVEL.

August Nowack Akt.-Ges. und **Richard Hessen**, Bautzen, *Herstellung von Resitolen.* Feste Resole werden in dünner Schicht durch Erhitzen in Resitole übergeführt. — Z. B. werden 10 kg *Resol* durch auf 150—180° erhitzte Walzen während 15—30 Sek. zu einer Schicht von 0,5 mm Dicke ausgewalzt u. rasch gekühlt. Man erhält ein *Resitol*, das nach dem Pulverisieren bei der Extraktion mit A. oder Aceton 20 bis 25% l. Bestandteile (Resol) abgibt. Das Verf. kann auch zwischen Platten, auf Kalandern oder auf einer Trommel ausgeführt werden, wobei die Resitolschicht durch Messer abgekratzt wird. Härtungsmittel oder indifferente Stoffe können zugegeben werden. Auch kann man statt von dem Resol von einem Gemisch eines *Novolaks* mit einem *Härtungsmittel* ausgehen. Die erhaltenen Resitole, welche frei von Phenolen, W. u. flüchtigen Bestandteilen sind, werden durch Heißpressung in *Resite* übergeführt. (**E. P. 350 427** vom 3/3. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 7/2. 1930.) NOUVEL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Albert Hutin, *Der „Bornéo mort“.* „Borneo mort“, eine Harzart aus dem malayischen Archipel, diente früher als Weichmacher u. findet auch heute noch bei der Herst. von Kaugummi, in Wasserschlauch-, Stoffgummierungs-, Kabelqualitäten usw. Verwendung. (Rev. gén. Matières plast. **7**. 403—04. Juli 1931.) FROMANDI.

—, *Neue Arbeiten über Balata.* (Caoutchouc et Guttapercha **27**. 15218—19. 15310—12. 15409—11. 15/2. 1931.) ALBU.

—, *Die I. G.-Laboratorien in Leverkusen.* Beschreibung der Kautschuklaboratorien. (India Rubber Journ. **82**. 273—75. 29/8. 1931.) HELLRIEGEL.

V. N. Morris und **J. N. Street**, *Luftdurchlässigkeit von Kautschuk.* I. *Einfluß von Temperatur, Druck und Feuchtigkeit.* Die Permeabilität von Kautschuk für Luft wurde manometr. untersucht, indem Luft unter Druck durch Kautschuk geleitet wurde, u. zwar unter Anwendung von Membranen aus einem Gemisch von reinem Kautschuk mit 2,89% S u. ZnO u. 0,63% Di-o-tolylguanidin. Ergebnisse: Die Beziehung zwischen Druck u. Permeabilität ist beinahe linear, jedoch ist die Durchlässigkeitszunahme etwas größer als dem steigenden Druck entspricht, was wohl auf eine steigende Entspannung des Kautschuks bei höherem Druck zurückzuführen sein wird. Bei der Unters. des Einflusses der Temp. konnten die Beobachtungen von KAYSER (Ann. Physik **43** [1891]. 544) u. EDWARDS u. PICKERING (Bur. Standards Techn. Bull. **387** [1920]) im allgemeinen bestätigt werden; der Temp.-Koeff. der Permeabilität nimmt von 25—40° zu u. bleibt prakt. unverändert oberhalb 40°. Zwischen 25 u. 0° wird die Änderung des Temp.-Koeff. der Permeabilität mit abnehmender Temp. ebenfalls kleiner. Kurze Einw. von W. erniedrigt die Permeabilität des Kautschuks für Luft, längere Einw. der Flüchtigkeit erhöht sie aber ganz erheblich. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Permeabilität ist dagegen gering. (Ind. engin. Chem. **21**. 1215—19; India Rubber Journ. **82**. 185—88. Akron, Ohio, Firestone Tire & Rubber Cy.) SCHÖNFELD.

V. N. Morris, *Luftdurchlässigkeit von Kautschuk.* II. Der Vers.-Methodik liegt in der Hauptsache die früher benutzte Apparatur zugrunde, die für einige Verss. etwas abgeändert wurde. Ganz allgemein sollte die Luftdurchlässigkeit von dünnen Gummiplatten bestimmt werden, die sich meistens auf eine Mischung von 100 smoked Sheets, 2,9 ZnO, 2,9 S u. 0,6 Di-o-tolylguanidin aufbauten. Der Luftdruck entsprach etwa dem im fahrbereiten Autoschlauch herrschenden u. betrug etwa 3,2 kg/qcm. Die Vers.-Temp. war 30°. Zu Beginn der einzelnen Vers.-Reihen wurden die Prüfstücke um 39,3% gedehnt. Die Durchlässigkeit erwies sich als abhängig vom Dehnungsgrad u. von der Dauer seiner Aufrechterhaltung. Die üblichen Plantagenkautschuksorten zeigten keinen Einfluß auf den Grad der Durchlässigkeit, während „Caucho Balls“ u. in höherem Maße Guayulekautschuk weniger luftdurchlässig zu sein schienen. Zunahme der Mastikationsdauer bedingt eine geringe Abnahme der Durchlässigkeit, während die Vulkanisationstemp. in den Grenzen des untersuchten Bereiches von 137—160° sie nicht beeinflußt. Im weiteren Verlauf der Unterss. wurde der Einfluß von Füllstoffen (15 Volum-%) studiert. Kaolin u. Gasruß zeigten die geringste Durchlässigkeit. Die Verwendung von $BaSO_4$ in den techn. Luftschlauchmischungen erwies sich ebenfalls als vorteilhaft. Steigende Füllstoffzusätze bedingen eine Abnahme der Durchlässigkeit, während organ. Weichmachungsmittel keine prakt. ins Gewicht fallende Ver-

schlechterung ergaben. (Ind. engin. Chem. **23**. 837—43. India Rubber Journ. **82**. 215—18. 15/8. 1931.) FROMANDI.

H. Danneel, *Über porösen Hartgummi der Rheinischen Gummiwarenfabrik Franz Clouth in Köln-Nippes.* Mit größeren S-Mengen anvulkanisierter Kautschuk wird auf Differentialmühlen zerkleinert, gesiebt (den verschiedenen Korngrößen entsprechen Prodd. unterschiedlicher Eigg.), dann in Formen gepreßt u. vulkanisiert. Diese porösen Formstücke sind hydrophob u. erhalten zur Erreichung der W.-Aufnahmefähigkeit eine Kieselsäuregeloberfläche bis in die kleinsten Poren. Verwendungszwecke werden angegeben. (Chem. Apparatur **18**. Nr. 16. Korrosion **6**. 33—36. 25/8. 1931.) ALBU.

E. Lindmeyer, *Das Vulkanisationsproblem und seine derzeitige wissenschaftliche Grundlage.* (India Rubber Journ. **82**. 218—20. 249—51. 22/8. 1931.) FROMANDI.

W. F. Karis, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk.* Man verwendet als kautschukhaltiges Material die auf den Pflanzen „chondrilla" sich entwickelnden Kokons der Raupen aus der Familie „pyrolidae", die in bekannter Weise, gegebenenfalls unter Zusatz von Seife, mechan. zerrieben werden. Aus der M. wird der Kautschuk durch nacheinanderfolgende Behandlung mit W., A. u. Aceton, Bzn. oder Aldehyd isoliert. (**Russ. P. 19 777** vom 5/12. 1927, u. 16/1. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Umladen und Elektrophorese von Kautschukmilch.* Man versetzt Kautschukmilch oder Dispersionen anderer kautschukartiger Stoffe mit einer Säuremenge, die die zur Koagulation notwendige Menge erheblich überschreitet. Die Kautschukmilch wird vor dem Umladen verd. u. zweckmäßig nach der Umladung wieder konz. Man kann sie mit positiv geladenen Kolloiden von Fe- oder Al-Salzen oder kolloider SiO_2 versetzen, sie ist gut haltbar. — Der NH_3-Geh. konservierter Kautschukmilch wird auf 0,05% vermindert. 100 ccm dieser etwa 30%ig. Kautschukmilch werden mit 200 ccm W. verd. u. pro 100 ccm der verd. Dispersion 13,6 ccm 98%ig. Essigsäure zugesetzt. Die Dispersion hat ein p_H von etwa 3. Man versetzt sie mit fein verteiltem S u. scheidet elektrophoret. an porösen Tongefäßen, die Al-Elektroden enthalten, den Kautschuk ab. Man kann auch direkt an einer PbO_2-Kathode abscheiden. (**E. P. 301 100** vom 25/7. 1927, ausg. 20/12. 1929.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Robert Gilbert James** und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Umladen von Kautschukmilch.* Man versetzt ammoniakal. Kautschukmilch mit HCHO, bis zu einem p_H unter 7 oder mit HCHO bis zu einem p_H etwas über 7 u. danach im letzteren Fall mit einem Schutzkolloid. Die auf die eine oder andere Art vorbehandelte Kautschukmilch wird dann durch Zusatz von Säure in bekannter Weise umgeladen. — Zu 100 Teilen einer 60%ig. ammoniakal. Kautschukmilch mit 0,5 Teilen NH_3 gibt man so viel 38%ig. HCHO, bis nach 10—15 Min. ein $p_H = 7,5$ gemessen wird. Man löst ferner 0,7 Teile Casein mit möglichst wenig NH_3 in 100 Teilen W. u. gibt die neutrale Lsg. zu der Kautschukmilch, worauf man unter gutem Rühren rasch 100 Teile 60%ig. Essigsäure zugibt. Man verwendet die umgeladene Kautschukmilch bei der Elektrophorese. (**E. P. 334 581** vom 6/6. 1929, ausg. 2/10. 1930. **Zus. zu E. P. 301 100; vorst. Ref.**) PANKOW.

Rubber Latex Research Corp., übert. von: **William Burton Wescott**, Massachusetts, *Reinigen von Kautschukmilch.* (Nachtrag zu F. P. 581212; C. **1925**. I. 2414.) Das Kautschukmilchserum kann außer durch ammoniakal. W. auch durch solches, das Borax, Natriumcitrat, -phosphat, -carbonat oder K_2CO_3 enthält, ersetzt werden. (**A. P. 1 816 242** vom 18/11. 1922, ausg. 28/7. 1931.) PANKOW.

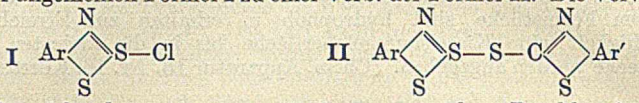
Dunlop Rubber Co., Ltd. und **Anode Rubber Co., Ltd.**, England, *Herstellung krümeliger Kautschukmassen.* (**F. P. 700 533** vom 3/1. 1930, ausg. 2/3. 1931. E. Prior. 5/1. 1929. — C. **1930**. II. 2585 [E. P. 327 451].) PANKOW.

W. D. Otsing, U. S. S. R., *Herstellung gummierter Gewebe.* Die Gewebe werden zunächst mit einer Magnesiumsalzlsg. z. B. $MgSO_4$-Lsg., getränkt, mit NH_3-Lsg. zwecks Ausscheidung von MgO behandelt, worauf der Kautschuk in üblicher Weise aufgetragen u. vulkanisiert wird. (**Russ. P. 19 609** vom 1/11. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Paul Fernand Joseph Dezaux, Frankreich, Aisne, *Herstellung von Riemen.* Statt wie im Hauptpat. mit konz. Kautschukmilch kann man das Gewebe auch mit anderen mehr oder weniger konz. *Kautschukdispersionen* imprägnieren u. nach der

Koagulation den Kautschuk vulkanisieren. (**F. P. 38 938** vom 13/8. 1930, ausg. 10/8. 1931. **Zus. zu F. P. 690 210; C. 1931. I. 871.**) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Hugh Mills Bunbury, William Johnson Smith Naunton** und **Wilfred Archibald Sexton**, *Verfahren zur Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern.* Man kondensiert ein 2-Mercaptoarylenthiazol mit einer Verb. der allgemeinen Formel **I** zu einer Verb. der Formel **II**. Die Verwendung der-



selben kann für sich oder zusammen mit einem organ. bas. Beschleuniger, z. B. Diphenylguanidin erfolgen. 48 Teile des Na-Salzes des Mercaptobenzothiazols werden in 500 Teilen des fein gepulverten Zwischenprod. aus β-Naphthylamin u. Chlorschwefel versetzt. Das Prod. fällt als gefärbter Nd. aus. Z. B. werden zum Vulkanisieren 0,25 Teile des Kondensationsprod. mit 0,25 Teilen Diphenylguanidin in eine Kautschukmischung aus 100 Teilen pale crepe, 10 Teilen Zinkoxyd, 75 Teilen Baryt u. 2,5 Teilen Schwefel hineingearbeitet. (**E. P. 352 165** vom 17/5. 1930, ausg. 30/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

L. M. Gorbunow, S. I. Rosenberg und **S. K. Serdobolski**, U. S. S. R., *Verfahren zum Vermischen von Kautschuk mit pulverförmigen Stoffen.* Die pulverförmigen Stoffe werden zunächst mit Harzen, Teeren, Goudron, vegetabil. oder mineral. Ölen, Wachsen, Ozokerit, Paraffin oder Ceresin vermischt u. in Pasten- oder Brikettform mit dem Kautschuk auf Walzen verarbeitet. (**Russ. P. 19 778** vom 20/10. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Erwin Petzall, *Die Herstellung ätherischer Öle in Jugoslawien.* (Seifensieder-Ztg. **58**. 607—08. 3/9. 1931.) SCHÖNFELD.

Max Fölsch, *Die ätherischen Öle des bitteren Orangenbaums.* Apfelsinenschalenöl, Neroliöl, Petitgrainöl. (Manufacturing Chemist **2**. 183—86. Juli 1931.) ELLMER.

A. R. Penfold und **F. R. Morrison**, *Die ätherischen Öle von Melaleuca decora (Salisbury) druce und M. Nodosa var. tenuifolia (de candolle) aus dem Port-Jackson-Distrikt.* Die Blätter von *Melaleuca decora (Salisbury), Druce* (nicht ident. mit *Melaleuca gentistifolia*) enthalten 0,23% äth. Öl mit stark ausgeprägtem Pinen- u. Sesquiterpengeruch. Konstanten: $D.^{15}_{15}$ 0,8915—0,9065; $\alpha_D^{20} = +12,2$ bis $+13,25°$; $n_D^{20} = 1,4785—1,4872$. Das Öl enthält 50—60% *d-α-Pinen* u. 25—30% *Sesquiterpene* neben kleinen Mengen *α-Terpineol* (?), *Dipenten* u. *Sesquiterpenalkohole.* — Das äth. Öl von *M. Nodosa var. Tenuifolia* (1%): $D.^{15}_{15}$ 0,9073—0,9125; $\alpha_D^{20} = +5,15$ bis $+7,75°$; $n_D^{20} = 1,4641—1,4649$. Hauptbestandteile: *Cineol* (40—55%), α-Pinen, Dipenten, α-Terpineol, Sesquiterpene. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **63**. 102—10. Mai 1930. Sydney.) SCHÖNFELD.

P. Parameswara Pillai und **B. Sanjiva Rao**, *Das ätherische Öl aus dem Holze von Cedrela Toona, Roxb.* Das feingepulverte Holz lieferte durch Dampfdest. 0,44% goldgelbes Öl von angenehmem Geruch. Es enthielt das tricycl. Sesquiterpen *l-Copaene* (vgl. SEMMLER u. STENZEL, C. **1914**. II. 1238). Die Sesquiterpene mit höherem Kp., ausschließlich KW-stoffe, lieferten mit H_2SO_4 in Essigsäureanhydridlsg. die grünblaue Farbrk. des *Cadinens.* Auch wurde ein fl. Hydrochlorid erhalten u. daraus ein KW-stoff regeneriert mit Eigg. des *Hexahydrocadalins* von RUZICKA u. CAPATO (C. **1925**. II. 173), das nach Dehydrierung *Cadalin* lieferte. Die Sesquiterpenalkoholfraktion war vorwiegend *l-Cadinol*, das bei Dehydrierung mit Ameisensäure Cadinen, mit HCl Cadinendihydrochlorid in ausgezeichneter Ausbeute lieferte Ungefähre Zus. des Öles: Copaene 35, Cadinen 45, Cadinol 13%. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. Transact. 220—21. 26/6. 1931. Bangalore, The Indian Inst. of Science.) GROSZFELD.

Ignaz Herold, *Die Benzylprodukte. Benzylalkohol* u. seine Verbb. als Riechstoffe, Herst. u. Verwendung. (Dtsch. Parfümerieztg. **17**. 314—16. 25/7. 1931.) ELLMER.

P. Leone, *Der Tellerkühler bei der Destillationsextraktion von Citronenöl nach dem Verfahren von Peratoner.* Der Tellerkühler gibt im Vergleich zu dem üblichen Kugelkühler bedeutend bessere Öle. (Annali Chim. appl. **21**. 259—68. Juni 1931. Palermo.) GRI.

Arno Müller, *Die Phenylessigsäure und ihre Ester in der Parfümerie.* Kurzer

Bericht über Vork. u. Anwendung der Phenylacetate. (Seifensieder-Ztg. **58**. 499—500. 23/7. 1931.) SCHÖNFELD.

E. Ekman und **A. Samyschlayewa**, *Über die Frage der Anwendung der analytischen Quarzlampe bei der Untersuchung von ätherischen Ölen.* (Vgl. C. **1931**. I. 1375. 2403.) Vff. haben die bei organ. Einzelverbb. angewendete Unters. der Fluorescenz bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf äth. Öle ausgedehnt u. geben die beobachteten Erscheinungen bekannt (Tabelle). Man kann aus den Fluorescenzerscheinungen schließen: 1. auf bestimmte vorherrschende Bestandteile, 2. auf das Vorliegen künstlicher Kompositionen, 3. auf die Gewinnungsart (Dest. oder Pressung), 4. auf die Frische des Öls, 5. auf das Vorliegen einer bestimmten Ölart (Ylang-Ylangöl oder Canangaöl, Pfefferminzöl oder Krauseminzöl, Lavendel- oder Spiköl). Weitere Unterss. werden nach Ansicht der Vff. die Möglichkeit geben, auch auf klimat. Verhältnissen, Pflanzen- u. Gewinnungsart beruhende Unterschiede zu erkennen. (Riechstoffind. **6**. 140—44. Juli 1931. Wiss. Unters.-Lab. d. Fabrik Nr. 4 „Lenshet".) ELLMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinz Thienemann**, Leverkusen, **Julius Drucker**, Köln-Mülheim, und **Richard Hartnauer**, Leverkusen), *Verfahren zur Gewinnung von Riechstoffen aus Blüten u. a. Pflanzenteilen*, bei dem die Riechstoffe als solche oder die durch Behandlung der Blüten o. dgl. mit indifferenten Gasen oder mit Lösungsmm. erhaltenen Riechstoffe durch ein Adsorptionsmittel aufgenommen u. aus diesem durch Extraktion, Erwärmen, Ausdämpfen usw. gewonnen werden, dad. gek., daß als Adsorptionsmittel akt. Massen, wie *Adsorptionskohle, Silicagel*, verwendet werden. — Das Verf. ist besonders für solche Blüten bedeutungsvoll, welche durch Dest., Extraktion, Maceration nicht verarbeitet werden können, weil sie hierbei entweder übelriechende Stoffe mit abgeben oder ihre Duftstoffe einer teilweisen Zers. unterliegen. (**D. R. P. 532 379** Kl. 23a vom 26/3. 1925, ausg. 27/8. 1931.) ENGEROFF.

L. Givaudan & Cie. (Soc. Anon.), Schweiz, *Herstellung eines künstlichen Moschusriechstoffes.* m- oder p-Cymol wird durch Einw. von Isobutylchlorid oder tertiärem Butylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ oder durch Einw. von Isobutylalkohol oder tertiärem Butylalkohol in Ggw. von H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ butyliert, das hierbei erhaltene Rk.-Gemisch fraktioniert dest. u. die bei 220—230° übergehende Fraktion zu *Dinitrobutylcymol* nitriert, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird. Z. B. wird ein Gemisch von 10 kg p-Cymol u. 5 kg tertiärem Butylalkohol unter Rühren zu 60 kg konz. H_2SO_4 bei 0° gegeben. Danach wird in W. gegossen. Die ölige Schicht wird mit W. gewaschen, mit Natronlauge neutralisiert u. der fraktionierten Dest. unterworfen. Die bei 225° übergehende Fraktion enthält das *tert. Butylcymol.* 1 kg des letzteren wird unter Kühlen in 10 kg rauchende HNO_3 gegeben, wobei die Temp. 0° nicht übersteigen darf. Das Rk.-Gemisch wird in Eiswasser gegossen; der entstandene Nd. wird nach dem Abtrennen mit alkal. W. gewaschen u. das so erhaltene *Dinitro-tert.-butyl-p-cymol* aus A. umkrystallisiert; F. 132°. Die Ausbeute ist angenähert quantitativ. (**F. P. 710 295** vom 30/1. 1931, ausg. 20/8. 1931. D. Prior. 12/4. 1930.) R. HERBST.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Hans Grimm, *Die Einwirkung einiger Bestandteile des Weizenkorns auf Kongorot- und Nachtblaulösungen.* I. Mitt. *Vorversuche.* (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen **18**. 94—96. April 1931. Tabarz, H. FALK G. m. b. H.) HAEVECKER.

Ernst Berliner, *„Leimkleberweizen" ist „Wanzenweizen".* Die Aufforderung des Vfs., die Ursachen des Auftretens von „Leimkleberweizen" zu klären, hat die Feststellung gezeitigt, daß die Blattwanze „Relia rostrata" die Körner ansticht u. diese von den Larven ausgesaugt werden unter Zurücklassung eines Stoffes, der die Bldg. von „Leimkleberweizen" zur Folge hat. (Mühle **68**. Nr. 32. Mühlenlaboratorium 25 bis 26. 6/8. 1931. Darmstadt, Forschungsinst. für Getreidechemie.) HAEVECKER.

Günther Malyoth, *Kurzer analytischer Vergleich von Frischapfel mit Apfelpulver.* Der Gesamtsäuregeh. eines Apfels nimmt sowohl beim Reifen am Baume als auch beim Lagern beständig ab. Vf. untersuchte, ob beim Trocknen des Apfels ein Vorgang stattfindet, der gewissermaßen einem Nachreifen gleichkommt u. mit Verbrauch von Säure einhergeht. Dies ist nicht der Fall. Sowohl im frischen Saft reifer Äpfel, als auch in den entsprechenden aufgeschlemmten *Aplonasäften* entspricht der Säuregrad einem $p_H = 3{,}3—3{,}75$. Schwankungen des Säuregrades sind bedingt durch

die Apfelsorte u. den Reifegrad. (Klin. Wchschr. **10**. 1255. 4/7. 1931. München, Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

János Stitz und **Béla Szigvárt**, *Die Gefrierpunktserniedrigung des Honigs.* Best. der Gefrierpunktserniedrigung verschiedener Honige. Sie ist nur bei Konzz. unter 30% scharf meßbar u. hängt hauptsächlich von dem Konz.-Verhältnis der Dextrose, Lävulose, Saccharose u. des Dextrins ab; die anderen Bestandteile üben einen zu vernachlässigenden Einfluß aus. (Magyar Chem. Folyóirat **37**. 133—36. Juni 1931. Pécs [Ungarn], Univ.) SAILER.

Walter Herzog, *Neuerungen auf dem Gebiete der synthetischen Süßstoffe und verwandten Verbindungen in den Jahren 1929—1930.* Fortschrittsbericht. (Chem. Rdsch. Mitteleuropa Balkan **8**. 35—38. 16/5. 1931. Wien.) HERZOG.

Frant. Skořepa, *Trocknungs- und Röstversuche mit Zichorie.* Die Röstverluste betragen bis zu 15%; Tempp. über 200° verursachen leicht ein Überrösten. Vorschriften zur Vermeidung desselben werden gegeben. (Chemický Obzor **6**. 177—80. 1931. Prag, Čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

Muntsch, *Über den Wärmegang bei der Sterilisierung von Fleischkonserven.* (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **112**. 393—412. 22/5. 1931. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GD.

Rudolf Rüter, *Über die Messung der Mehlfarbe mit dem Pulfrichphotometer.* (Vgl. C. **1931**. II. 2080.) Der Farbton trockner Mehle kann mit dem Photometer nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Bei der Messung nasser Mehlflächen untersuchte Vf. die Geschwindigkeit der Nachdunkelung. Die Mehlfarbe fällt in den ersten 15 Min. nach dem Eintauchen mit einer Geschwindigkeit von ca. 1% je Min., dann bedeutend langsamer ab. Der anfangs schnelle Abfall dürfte hauptsächlich auf tieferes Eindringen des W. in die Mehlfläche, das langsamere Nachdunkeln auf die Tätigkeit des Tyrosinaseenzyms, die letzte starke Farbänderung beim Eintauchen auf Bldg. der hornigen Schicht zurückzuführen sein. Werte u. Fehlergrenzen bei Messung der Rot-, Grün- u. Blaufilterzahlen werden diskutiert. Mit Hilfe des Pulfrichphotometers gelang es Vf., den Carotingeh. eines Mehlbenzinextraktes quantitativ zu messen. Der Vorteil anderen Methoden gegenüber liegt im Fortfall der Standardlsg. Eichverss. mit dem KENT-JONES-Colorimeter zeigten wegen der verschiedenen Farbtönungen der Standardlsg. u. der Benzinextrakte schlechte Resultate. Die Eichung eines Pulfrichphotometers auf Carotingeh. muß also mit reinen Carotinlsgg. vorgenommen werden. Ein exakter Vergleich von Brotscheiben verschiedener Gebäcke scheiterte an dem Einfluß der Porengröße auf die Helligkeit. (Mühle **68**. Nr. 32. Mühlenlaboratorium 26—35. 6/8. 1931.) HAEVECKER.

W. Kranz, *Helligkeitsgrad des Mehles — Photometer.* Da als Maßstab des Ausmahlungsgrades in erster Linie der Geh. an Schaleteilen interessiert, schlägt Vf. vor, vor der Messung das Carotin durch Ä.-Extraktion zu entfernen. Hierdurch wird auch das Meßbereich, das für Mehle mit 0,34% u. 1,06% Asche zwischen 81 u. 76% liegt, genügend vergrößert, um mit dem Pulfrichphotometer prakt. brauchbare Resultate zu erhalten. (Mühle **68**. Nr. 32. Mühlenlaboratorium 35—36. 6/8. 1931.) HAEVECKER.

Josef Kulman, *Nachweise von Mehlbleichung und Behandlung.* Analysengang der in der Tschechoslowakei eingeführten Mehle. Tabelle zum Nachweis der Sauerstoffsalze u. Peroxyde in chem. behandelten Mehlen. (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen **18**. 162—65. Aug. 1931. Prag.) HAEVECKER.

Theodor Ruemele, *Kritik der colorimetrischen Tryptophanbestimmung.* (Vgl. C. **1931**. II. 340.) Da die heute in Getreidelaboratorien übliche colorimetr. Tryptophanbest. mit Formol in Ggw. von überschüssiger 66%ig. H_2SO_4 vielfach schwankende Werte ergibt, sucht Vf. nach Bedingungen, bei denen gut übereinstimmende Resultate zu erzielen sind. Zu dem Zweck wird der Einfluß der Formolkonz., der Rk.-Dauer, der Temp., des W.- bzw. A.-Zusatzes u. des Lichtes auf die Intensität der entstehenden weingelben Färbung untersucht. Das Ergebnis lautet: Man erhält reproduzierbare Tryptophanwerte, wenn man die Standardlsg. (2,5 ccm 0,1%ig. alkoh. Tryptophanlsg.) u. die Unters.-Lsg. mit einer Lsg. von 2 Tropfen 2%ig. Formollsg. + 7,5 ccm dest. W. versetzt u. mit 66%ig. H_2SO_4 auf 25 ccm auffüllt bei Benutzung einer $^3/_4$-std. Wartezeit für die Rk. unter Ausschluß des Tageslichts. In dem Temp.-Intervall von 15—25° sind die Resultate untereinander ident. (Ztschr. analyt. Chem. **84**. 81—88. 1931.) DÜS.

Theodor Ruemele, *Bemerkungen zur Kleber- und Mehltryptophanbestimmungsmethode.* Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Mühle **68**. Nr. 37. Mühlenlaboratorium 38—40. 10/9. 1931.) HAEVECKER.

D. A. Coleman, *Feuchtigkeitsbestimmungen in Weizen mit besonderer Berücksichtigung von Schnellmethoden.* Als Standardmethode wählt Vf. die 130°-Ofenmethode, die er durch die Vakuumofenmethode kontrolliert. Es werden durchschnittliche, maximale u. minimale Abweichungen des D.-K.-App., des Dielektrometers, des BROWN-DUVEL- u. des HEPPENSTALL-Bestimmers angegeben. (Cereal Chemistry **8**. 315 bis 335. Juli 1931. Washington, D. C. Department of Agriculture.) HAEVECKER.

Hans Freytag, Tschechoslowakei, *Behandlung von organischen Stoffen.* Man unterwirft die verschiedensten organ. Stoffe, wie *Früchte, Stärke, Leder* usw. der Einw. von *ultravioletten* Strahlen, wodurch auf ihrer Oberfläche *Färbungen* hervorgerufen werden; dieser Behandlung kann noch eine solche mittels eines *Ozonisators* folgen. Der Behandlung z. B. von Leder mit ultravioletten Strahlen kann eine solche mit *HCOH* oder *anorgan. Salzen* vorangehen, wodurch die Wrkg. verstärkt wird. Werden z. B. *grüne Bananen* kurze Zeit (1—2 Min.) bestrahlt, so erhalten sie eine dunklere Farbe u. bleiben länger frisch als unbehandelte. (**F. P. 707 490** vom 13/12. 1930, ausg. 8/7. 1931.) SCHÜTZ.

Holzhydrolyse Akt.-Ges., Heidelberg, und **Hugo Koch**, Mannheim-Rheinau, *Herstellung haltbarer Zuckerwaren, insbesondere Bonbons*, 1. dad. gek., daß man neben dem üblichen *Zucker* l. *Hydrolysezucker* verwendet. — 2. dad. gek., daß man zur Herst. von Färbungen ungereinigten oder teilweise gereinigten *Holzhydrolysezucker* verwendet. (**D. R. P. 533 193** Kl. 53f vom 28/7. 1929, ausg. 11/9. 1931.) SCHÜTZ.

James Alexander Main, Glasgow, *Behandlung von Tee- und ähnlichen Blättern.* Man läßt zunächst die frischen Blätter in einen aufwärts gerichteten Luftstrom fallen (wobei die groben Blätter in der Schwebe bleiben, während die feinen oder spitzen Blätter herabfallen), ehe sie zum Trocknen ausgebreitet werden. (**E. P. 354 791** vom 14/5. 1930, ausg. 10/9. 1931.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Bruno Hassel, *Aus der Ölraffinationspraxis.* Besprechung der Raffinationsverluste u. ihrer Ursachen u. prakt. Angaben über die bei Raffination, Bleichung usw. zu beachtenden Maßnahmen. (Seifensieder-Ztg. **57**. 461—62. 479—80. 497.) SCHÖNF.

J. Davidsohn, *Die Entsäuerung der Öle und Fette mit besonderer Berücksichtigung des Wecker-Verfahrens.* II. u. III. (I. vgl. C. **1931**. II. 1218.) Übersicht über die neueren Verff. Das WECKER-Dest.-Verf. wird auf Grund eines Sachverständigenurteils eines Enquete-Ausschusses beschrieben u. sehr günstig beurteilt. (Dtsch. Parfümerieztg. **17**. 307. 331—33. 25/7. 1931.) SCHÖNFELD.

W. Maslenikow, *Physikalische und chemische Änderungen bei der Verdickung der Pflanzenöle.* Besprechung der beim Verdicken von Ölen vor sich gehenden Änderungen der physikal. u. chem. Eigg. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1931**. Nr. 3. 64—66.) SCHÖNFELD.

T. G. Kowalew, *Änderung der Eigenschaften von Olivenöl unter dem Einfluß der Strahlungsenergie.* Es wurde der Einfluß einer Bestrahlung von Olivenöl mit ultravioletten, Röntgen- u. Ra-Strahlen auf die Änderung seiner Eigg. bei Belichtung mit Tageslicht untersucht. Es wurde festgestellt, daß die größten Änderungen die DE., SZ. u. JZ. erleiden. (Ber. Zentral. Wissenschl. Forschungsinst. Nahrungs-, Genußmittelind. [russ.: Iswestija zentralnogo nautschno-issledowatelskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyschlennosti]. Beil. 3—35. 1931.) SCHÖNFELD.

G. de Belsunce, *Über den Holzölbaum und das Holzöl.* (Bull. Matières grasses **15**. 178—94. 1931.) SCHÖNFELD.

H. I. Waterman und **J. A. van Dijk**, *Härten von Leinöl unter sehr hohem Wasserstoffdruck.* (Vgl. C. **1931**. I. 3737.) Einige ergänzende Angaben über die Eigg. der bei Hochdruck u. 60° gehärteten Leinöle; sie enthalten eine größere Menge gesätt. Fettsäuren als bei Normaldruck u. 180° auf gleiche JZ. gehärtete. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 679—80. 15/6. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Pastori, *Kunstspeisefett.* Kurze Angaben über die Fabrikation von Kunstspeisefetten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**. 306—07. 10/9. 1931.) SCHÖNFELD.

Jülicher, *Die Aromatisierung der Margarine. Diacetyl* verleiht zwar der Margarine ein butterähnliches Aroma, das aber sehr bald wieder verschwindet. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**. 305—06. 10/9. 1931.) SCHÖNFELD.

E. L. Lederer, *Zur Hydratation und Kinetik der Bildung der festen Phase in Seifenlösungen.* (Vgl. C. **1931**. II. 1947.) Aus den Messungsresultaten des Hydratationsgrades von Seifenlsgg. von MC BAIN u. MARTIN (C. **1922**. II. 158) wird nach thermodynam. Grundsätzen die Hydratationswärme (von *Na-Palmitat*) berechnet u. in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit früheren Messungen der Quellungswärme zu rund 500 cal. pro Mol Seife gefunden. Die Anzahl der in der Zeiteinheit in einem bestimmten Vol. einer Seifenlsg. bei der Unterkühlung auftretenden Keime (vgl. THIESSEN, C. **1929**. II. 148) läßt sich durch eine Funktion nach der Art der GAUSS-MAXWELLschen Verteilungskurve darstellen; das (experimentell nicht erreichbare) Temp.-Optimum müßte bei etwa — $5^1/_2{}^0$ liegen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**. 304—05. 10/9. 1931.) SCHÖNFELD.

R. Spychalski, *Röntgenographische Untersuchungen über die innere Struktur der Seifenmicellen.* Die Röntgenfaserdiagramme von *Na-Seifen* ergaben als Raumgitter ein rechtwinkliges Parallelepiped mit den Gitterkonstanten: *Na*-Salz der *Nonylsäure* 22,8; 3,7; 5,0 Å., *Caprinsäure* 25,2; 3,8; 5,9, *Undecylsäure* 27,6; 3,9; 5,0, *Myristinsäure* 34,8; 3,8; 5,0, *Ölsäure* 44,8; 4,0; 5,0. Die Diagramme der trockenen u. wasserhaltigen Seifen waren bis auf Intensitätsänderungen ident. Die mechan. Widerstandsfähigkeit der Seifengele wird auf Ausbildung von Spaltflächen bezogen. Das Verh. der Leitfähigkeit wird zu Änderungen der Struktur in Beziehung gesetzt. (Roczniki Chemji **11**. 427—39. 1931. Göttingen, Univ.) WAJZER.

Rob. Jungkunz, *Beitrag zur Untersuchung des Wollfettes und wollfetthaltiger Seifen.* Vf. behandelt Eigg. u. Analyse des Wollfettes, seine Anwendung in der Seifenindustrie u. die Analyse wollfetthaltiger Seifen. Einzelheiten über die angewandten u. nachgeprüften analyt. Methoden sind im Original einzusehen. Zwei Wollwachsproben hatten folgende Konstanten u. Zus.: Refraktion bei 40° 81,8, Säuregrad 0,7, VZ. 91,7, Polenskezahl 0,7, RMZ. 9,13, Buttersäurezahl 2,5, Unverseifbares 48,3%. Bestandteile: Gesamtfettsäuren 51,7%, *Caprylsäure* u. *Buttersäure* vorhanden, Ölsäure nicht nachweisbar. Gesamtalkohole 44,3%, Cholesterin (als Digitonid fällbar) 19,0%, *KW-stoffe* 4,0%. Zur Isolierung der KW-stoffe wurde das Unverseifbare mit Amylalkohol u. konz. HCl zum Kp. erhitzt, wobei die Alkohole in Lsg. gehen; die KW-stoffe stellen eine klare zähfl. M. dar, Refraktionszahl bei 40° über 105 Skalenteile, unl. in Acetanhydrid, A., l. in Chlf., Ä. Für die Wollwachsbest. in Seifen etc. wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 20 g Substanz werden mit 80 ccm W. w. gel., 90 ccm A. u. 100 ccm Bzl. u. einige Bimssteinstückchen zugefügt u. $^1/_2$ Stde. gekocht. Nach Schichtentrennung wird die Bzl.-Schicht nach Auswaschen verdampft u. der Rückstand gewogen. Dieser erste Bzl.-Extrakt wird nach der LEYSschen Methode verseift (mindestens 5 g); der zweite Bzl.-Auszug entspricht dann dem Unverseifbaren des Wollwachses, das mit 2,3 multipliziert den Geh. an Wollwachs ergibt. (Seifensieder-Ztg. **57**. 15—16. 51—52. 71. 86—87. 104—06. 124—25.) SCHÖNFELD.

M. A. Bestuschew und **A. N. Ssachanow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Mineralölsulfonsäuren aus Crackrückständen.* Die Crackrückstände werden mit starker H_2SO_4, die kein freies SO_3 enthält, sulfoniert u. die Sulfonsäure in üblicher Weise isoliert. Die Prodd. finden als Fettspalter Verwendung. (**Russ. P. 19 712** vom 3/7. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

R. Wallon, Brüssel, *Entölen von grünen Palmfrüchten.* Man verwendet ein schweres Lösungsm., dessen Kp. über dem des W. liegt. Die Extraktion erfolgt bei Tempp. oberhalb 100°, so daß das W. der Früchte verdampft. (**Belg. P. 354 998** vom 16/10. 1928, ausg. 20/4. 1929.) DREWS.

R. Wallon, Brüssel, *Entölen von grünen Früchten.* Man arbeitet unter Anwendung von partiellem Vakuum. Hierdurch wird die Benutzung von Druckdampf ermöglicht, so daß die Dest. des Lösungsm. eingeschränkt werden kann. (**Belg. P. 355 473** vom 3/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. **Zus. zu Belg. P. 354 998; vorst. Ref.**) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christoph Beck**, Ludwigshafen a. Rh., und **Heinrich Dickmann**, Mannheim), *Herstellung Aminosäuren enthaltender Produkte aus Kohlenwasserstoffen*, wie Mineralöl, Paraffin, Teer oder Kohlehydrierungsprodd., dad. gek., daß man das bei der bekannten Behandlung derselben mit Stickoxydgasen erhaltene Gemisch einer Red. mit H_2 unterwirft. — Man behandelt z. B. *Rohparaffin* vom F 54° mit N-Oxyden bei 4 at. u. 70°, bis das Prod. eine Säurezahl von 145 u. VZ. 190 bei einem N-Geh. von 3,2% aufweist; nach Auswaschen der HNO_3 wird mit Zn u. verd. H_2SO_4 reduziert, wobei ein *Prod.* von

1,8% N-Geh. erhalten wird, das nach Dest. u. Bleichung zur Herst. von *Fetten* oder *Seifen* benutzt werden kann. — Ein aus Paraffin-KW-stoffen bestehendes Mineralöldestillat vom Kp. 280—300° wird mit N-Oxyden bei 80° in ein *Fettsäuregemisch* von der SZ. 240, VZ. 310 u. N-Geh. 2,8% umgewandelt. Durch Auflösen in 10% W. enthaltendem CH_3OH trennt man Paraffin ab u. reduziert die Fettsäurelsg. mit Pt-Asbest u. H_2 bei 35—40° in schwach HCl-saurer Lsg., wobei man die Temp. allmählich auf 80° steigert. Das Prod. wird mit Cl-W. oder H_2O_2 gebleicht oder dest. — Die Prodd. lassen sich mit Glycerin, Glykol usw. verestern. (**D. R. P. 532 400** Kl. 12q vom 6/7. 1929, ausg. 27/8. 1931.) ALTPETER.

Henri Marcelet, L'Huile de Cá-Mòi (Dorosoma nasus). Etude physico-chimique. Saïgon: impr. Portail; Gouvernement général de l'Indochine 1929. (57 S.) 4°.

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

E. Jentsch, *Das Bleichen der Kunstseide.* Die Kunstseide wird überwiegend mit Chlor gebleicht. Zur Bereitung der Bleichlsg. geht man vorteilhaft von der käuflichen Chlorlauge mit 110—160 g Cl/l aus; ein Absäuern der Ware ist meist nur dann nötig, wenn mit Chlorkalk gebleicht wurde. Für Hochweiß wird mit *Formylviolett* oder ähnlichen Farbstoffen nuanciert. (Dtsch. Färber-Ztg. **67**. 590. 20/9. 1931.) FRIEDEMANN.

G. Frische, *Nachbleichen von weißen, chemisch gereinigten Fellen.* Ziemlich weiße Felle werden nur geschwefelt; graue oder gelbliche werden mit einer mit Essigsäure angesäuerten Na-Perboratlsg. gebürstet u. zum Ausbleichen an die Sonne gebracht. Zwecks Weißgerbung werden die Felle bei 25—30° in ein Bad mit 900 g *Chromalaun* auf 50 l W. gelegt u. $1^1/_2$—2 Tage darin belassen, danach mit Perborat oder Permanganat gebleicht. Um Alaunverluste bei der Bleiche zu vermeiden, reibt man die Felle nach der Gerbung mit Seife ein. (Dtsch. Färber-Ztg. **67**. 590. 20/9. 1931.) FRIED.

Arthur W. Skinkle, *Das Mercerisieren von Baumwollketten.* Inhaltgleich mit C. **1931**. II. 1076. (Textile Recorder **49**. No. 579. 64—65. No. 580. 60—61. 15/7. 1931.) FRIEDEMANN.

Kehren, *Neuzeitliche Textilhilfsmittel.* „*Jokalin*" ist ein neues, kalk-, magnesia- u. säurefestes Wasch- u. Appreturmittel der CHEM. FABRIK BAUR, GAEBEL u. Co., Köln-Radertal. Gegenüber anderen Prodd., wie *Igepon A* (I. G. FARBENINDUSTRIE) oder *Gardinol* ist es durch besonders gute Kalk- u. Säurefestigkeit ausgezeichnet. Man verwendet es in der Wäsche u. Appretur, für die Wollentfettung u. zum Nachseifen von Küpenfärbungen. (Zschr. ges. Textilind. **34**. 515—17. 9/9. 1931.) FRIEDEMANN.

Gustav Ullmann, *Verfahren zum Auskochen vegetabilischer Fasern mit und ohne Druck.* Ein neues Bäuchverf. ist beschrieben, bei welchem mit einem Gemisch aus CaO oder einer anderen Metallverb., ätzenden oder auch kohlensauren Alkalien u. einem Zusatzkörper gearbeitet wird, der die gebildete Metallseife sofort nach ihrer raschen Entstehung in Lsg. oder hochdisperse Form überführt. Als Zusatzkörper haben sich die *Siriale* der H. TH. BÖHME A.-G., Chemnitz, bewährt. Das Sirialverf. bietet beim Kochen unter u. auch ohne Druck wesentliche Vorteile. Daß ein Gemisch von NaOH-Lsg. u. $Ca(OH)_2$ in Ggw. des Zusatzkörpers mehr verseift als das gut wirkende $Ca(OH)_2$ allein, wird dadurch erklärt, daß Ca-Seife durch NaOH in Na-Seife übergeführt wird, u. CaO für weitere Verseifung frei wird. (Melliands Textilber. **12**. 577—81. Sept. 1931. Wien.) SÜVERN.

H. Micoud, *Über die physikalischen Eigenschaften der Papiere.* (Vgl. C. **1931**. I. 3740.) Übersicht über die physikal. Eigg. der Papiere. Vf. verbreitet sich zunächst über Steifigkeit, Quadratmetergewicht, Klang u. Durchsicht der Papiere, dann über die Beziehungen zwischen Lichtdurchlässigkeit, „*Opacität*" u. D.; die Opacität ist der Transparenz umgekehrt proportional, die D. ist gleich dem Logarithmus der Opacität. Weiter geht der Vf. auf die Oberflächenbeschaffenheit der Papiere ein u. auf die Glanzmessung mit den *Photometern* nach SCHOPPER u. ZEISS (für direkte Beobachtung) u. nach T. C. B. (mit photoelektr. Zelle), sowie mit den „*Glarimetern*" nach SCHOPPER-MARTIN oder nach INGERSOLL, die gleichzeitige Messung des reflektierten u. des diffusen Lichtes gestatten. Im Anschluß hieran wird die Herst. gefärbter u. rein weißer Papiere, dann die Beschaffenheit von Papieren mit Wasserzeichen u. Wasserlinien, schließlich ein neuzeitliches Papierlaboratorium beschrieben. Eigg. u. Prüfung von

Zeitungs- u. Buchdruckpapieren werden besprochen. (Le Papier **34**. 251—58. 475—83. 587—601. 699—711. 811—26. 923—36. 15/9. 1931.) FRIEDEMANN.

Robert F. Reed, *Druckpapiere. Forschungsprobleme bezüglich ihrer Herstellung und ihrer Anwendung.* Darlegung der Unzuträglichkeiten, die bei Herst. von *Lithographien* durch schlechte Beschaffenheit des Druckpapieres entstehen können, namentlich durch Kräuseln u. ungleichmäßiges Ausdehnen des Papieres u. durch schlechte Leimung. (Paper Mill Wood Pulp News **54**. Nr. 11. 5. 24. 13/3. 1931.) FRIEDEMANN.

Hans Weirich, *Was ist Büttenpapier?* Vf. will den Begriff „Echt Bütten" handelsüblich festlegen; er schlägt vor: „*Handbütten*" = handgeschöpftes Büttenpapier, „*Echt Bütten*" = mit der Rundsiebmaschine geschöpftes Papier, „*Büttenersatz*" = Papier von der Langsiebmaschine. (Wchbl. Papierfabr. **62**. 856—57. 5/9. 1931.) FRIEDE.

Belani, *Über „Hydroloidpapiere"*. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten. (Kunststoffe **21**. 197—98. Sept. 1931.) H. SCHMIDT.

Hoyer, *Pergament, Pergamyn und Pergamentersatz. Pergament* ist eine Papiersorte, die aus Lumpen- oder reinem Zellstoffpapier durch Behandlung mit Schwefelsäure von 57—60° Bé. hergestellt wird; *Pergamyn* wird aus geeigneten Holzzellstoffen durch lange Mahlung hergestellt u. auf der Langsiebmaschine ohne weitere Nachbehandlung fertig gemacht. *Pergamentersatz* besteht aus stark holzhaltigen Halbstoffen u. wird durch Satinage dem Pergamyn äußerlich ähnlich gemacht. Von allen drei Papieren wird ein höherer oder geringerer Grad von W.-Festigkeit u. Fettdichtigkeit verlangt. Einzelheiten über Herst. u. Eigg. von Pergament u. Pergamyn. (Čechoslovak. Papier-Ztg. **11**. Nr. 36. 1—3. Nr. 37. 1—2. 12/9. 1931.) FRIEDEMANN.

Fritz Hoyer, *Isolierrohrkarton.* Zus. von Isolierrohrkarton. Stoffansprüche. Herst. des Kartons, Trocknen u. Rollen. Prüfung nach den Normen für Rohdachpappen auf Reißfestigkeit, Asche, Feuchtigkeit, Stoffzus. u. Aufnahmefähigkeit. (Wchbl. Papierfabr. **62**. 855—56. 5/9. 1931. Köthen.) KÖNIG.

Carl Kullgren, *Die Einwirkung neutraler Salze und verdünnter Säuren auf Sulfitzellstoff.* (Vgl. C. **1931**. II. 2239.) *Sulfitzellstoff* läßt sich von Alkalisalzen oder Säuren relativ leicht prakt. völlig rein waschen. Die bei abwechselnder Behandlung von 3 Sulfitzellstoffen von bekanntem Lignin- u. S-Geh. mit 1-n. NaCl u. 0,1-n. HCl entwickelte bzw. aufgenommene Säuremenge wird untersucht. Mit Ausnahme der 1. NaCl-Behandlung sind die entwickelten Säuremengen bei einer Reihe von Behandlungen nahezu konstant u. ungefähr proportional dem entsprechenden S-Geh. Die Säuremengen, die durch den mit NaCl behandelten Zellstoff aus 0,1-n. HCl aufgenommen werden, sind ebenfalls für die 3 Zellstoffe verschieden, für jeden Zellstoff im allgemeinen konstant u. stehen in gewisser Relation zum S-Geh. Die Menge der aufgenommenen Säure ist stets erheblich geringer als die bei NaCl-Behandlung frei gewordene. Ähnliche Ergebnisse mit 1-n. Na_2SO_4 u. 0,1-n. HCl oder 1-n. $NaNO_3$ u. 0,1-n. HNO_3. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß das positive Ion der *Lignosulfonsäure* gegen andere positive Ionen ($Na^{\cdot}$ u. $H^{\cdot}$) ausgetauscht wird; auch beim Waschen des Zellstoffes findet wahrscheinlich teilweiser Austausch von $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$ gegen $H^{\cdot}$ statt. Wegen des Kationenaustausches hängt der Aschegeh. eines Sulfitzellstoffes von seiner letzten Behandlung ab. Der Ionenaustausch bei der festen Lignonsulfonsäure ist demjenigen bei Humusstoffen am nächsten verwandt. Verss. über die Beständigkeit der mit NaCl- oder HCl-Lsgg. behandelten Sulfitzellstoffe beim Trocknen bei 100—105° ergeben, daß die feste Lignosulfonsäure unbeständig ist, nach Austausch der $H^{\cdot}$ gegen $Na^{\cdot}$ aber beim Trocknen nicht sichtbar verändert wird; das Verh. beim Trocknen hängt von der letzten Behandlung ab. — Zusatz von Na_2SO_4 bei der Kochung von *Holz* mit SO_2-Lsgg. (vgl. RICHTER (A. P. 1427125 [1922]) hat eine günstige Wrkg., indem ein großer Teil der H-Ionen der festen Lignosulfonsäure unter Bldg. einer beständigeren Substanz gegen Na-Ionen ausgetauscht wird; NaCl hat eine geringere schützende Wrkg. als Na_2SO_4. SO_2 allein hat eine bedeutend stärkere lösende Wrkg. als $SO_2 + Na_2SO_4$; die freie Lignonsulfonsäure ist also sowohl weniger beständig als auch leichter herauslösbar als die entsprechende Metallverb. Die Tatsache, daß vermehrter Kalkgeh. den Kochprozeß verlangsamt, beruht nicht nur auf Herabsetzung der Acidität u. damit der hydrolysierenden Wrkg. der Kochlauge, sondern darauf, daß die Lignosulfonsäure in höherem Grade $H^{\cdot}$ gegen $Ca^{\cdot\cdot}$ austauscht u. dadurch beständiger u. schwerer auslösbar wird. (Svensk Kem. Tidskr. **42**. 179—93. 1930. Stockholm, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

Carl Kullgren und **Carl du Rietz**, *Über den Kationenaustausch bei Lignosulfonsäure.* I. *Sulfitzellstoff.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Wässern tauscht *Sulfitzellstoff* an die

Lignosulfonsäure gebundenes Na oder Ca in einem vom $H^{\cdot}$-Ionen-(CO_2)-Geh. des W. abhängigen Grade gegen $H^{\cdot}$ aus; durch längeres Wässern mit dest. W. kann ein beträchtlicher Teil der Metallionen entfernt werden. Wird mit Säure behandelter, bei 100° getrockneter u. dadurch stark geschädigter Zellstoff mit 1-n. NaCl-Lsg. behandelt, so wird in der Lsg. fast dieselbe Säuremenge erhalten wie bei nicht geschädigtem, die Säure entstammt aber nur z. T. dem Kationenaustausch, der Rest ist während der Zers. frei geworden. Anwendung der Formel: $K_{a,b} = (C_a \cdot c_b)/(C_b \cdot c_a)$ auf den Austausch von $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ u. $H^{\cdot}$ bei Sulfitzellstoff ($K_{a,b}$ = Konstante, C_a u. C_b = Konzz. der Kationen im Zellstoff, c_a u. c_b = Konzz. der Kationen in der Lsg.), so ergeben sich für $K_{Na,Ca}$ Werte derselben Größenordnung, während die Werte für $K_{Ca,H}$ u. $K_{Na,H}$ bei kleinem C_H sehr stark abnehmen; ein Teil der $H^{\cdot}$-Ionen der Lignosulfosäure ist also wesentlich weniger beweglich als die Hauptmenge. Vff. schließen, daß bei der Behandlung des Sulfitzellstoffs mit Säure ein Teil der $H^{\cdot}$-Ionen eine andere Stellung in der Mol.-Struktur einnimmt als die Hauptmenge u. daß diese Umlagerung zurückgeht, wenn $H^{\cdot}$ durch Metallionen ersetzt wird. (Svensk Pappers-Tidning **34**. 433—37. 30/6. 1931.) KRÜGER.

Fritz Ohl, *Neues aus der Acetatkunstseidenindustrie.* Übersicht über die Patentliteratur. (Kunststoffe **21**. 198—201. Sept. 1931.) H. SCHMIDT.

F. Pabst, *Der Spritzguß organischer Massen in der Elektrotechnik.* Vf. beschreibt die plast. Massen *Trolit* (Acetylcellulose) u. *Trolitul*, die wie Metall im Wege des Spritzgusses verarbeitet werden können, u. gibt die elektr. u. mechan. Konstanten für die beiden Werkstoffe. (Elektrotechn. Ztschr. **52**. 1189—91. 17/9. 1931.) FRIEDEMANN.

A. Bahls, *Hydraulische Pressen für die Celluloiderzeugung.* (Chem.-Ztg. **55**. 633 bis 635. 19/8. 1931.) HANNS SCHMIDT.

A. Bahls, *Verwendung und Verarbeitung von blattartigem Celluloid.* Beschreibung der Maschinen. (Vgl. C. **1931**. II. 1653.) (Kunststoffe **21**. 193—97. Sept. 1931.) H. SCH.

W. F. Haberkorn, U. S. S. R., *Wasserdichtmachen von Geweben o. dgl. aus Wolle.* Die Gewebe werden 15—20 Min. bei etwa 70° mit einer Al-Sulfat- oder Alaunlsg. ohne Zusatz weiterer Chemikalien behandelt. (**Russ. P. 19 608** vom 26/11. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

British Celanese Ltd. und **George Holland Ellis**, Spondon (England), *Herstellung oder Behandlung von Stoffen aus Celluloseestern oder -äthern.* (**E. P. 332 187** vom 5/1. 1929, ausg. 14/8. 1930. — C. **1931**. II. 2242 [F. P. 37856..) BEIERSDORF.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon (England), *Herstellung oder Behandlung von Stoffen aus Celluloseestern oder -äthern.* (**E. P. 332 231** vom 5/1. 1929, ausg. 14/8. 1930. — C. **1931**. I. 871 [F. P. 686 644].) BEIERSDORF.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby. *Verfahren zur Herstellung von matten und glänzenden Effekten auf Celluloseestern und -äthern.* Man verwebt Fäden, die nach den E. PP. 332 187; vorvorst. Ref. oder 332 231 durch Behandeln mit Quellungsmitteln u. trockenem Dampf gegen die entglänzende Wrkg. von h. wss. Medien oder feuchtem Dampf widerstandsfähig gemacht sind, mit unbehandelten Celluloseesterfäden u. behandelt dann mit h. W. oder feuchtem Dampf, wobei die vorbehandelten Fäden weniger an Glanz verlieren als die unbehandelten. Man kann aus unbehandelten Celluloseestern bestehende Gewebe auch mustergemäß mit Quellungsmitteln bedrucken u. dann mit trockenem Dampf behandeln. Beim Dämpfen mit feuchtem Dampf oder beim Behandeln mit h. W. verlieren dann die bedruckten Stellen weniger an Glanz, als die nicht bedruckten, so daß Effekte von verschiedenem Glanz entstehen. (**E. P. 335 583** vom 16/3. 1929, ausg. 23/10. 1930. **Zus. zu E. P. 332 231; vorst. Ref.**) SCHMEDES.

Champion Fibre Co., Canton, North Carolina, übert. von: **John Schuber**, Asheville, North Carol., *Verfahren zum Bleichen von Papierstoff* durch Behandlung mit einem oxydierend wirkenden Bleichmittel, durch Zusatz einer SO_2-Lsg. zu der wss. Suspension des vorgebleichten Zellstoffs zu einer p_H 4—2 u. durch eine Nachbleiche mit einem oxydierend wirkenden Bleichmittel. (**A. P. 1 820 502** vom 30/6. 1928, ausg. 25/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Plastic Inc., New Hampshire, übert. von: **Arthur L. Kennedy**, Keene, New Hampshire, *Herstellung von Papier, Pappe und Formstücken* aus mineral. Fasermaterial, insbesondere *Asbest*, durch Vermischen mit Na_2CO_3 u. Zusatz von Ca-Acetat als Fällungsmittel. Event. werden bis zu 40% pflanzliche Faserstoffe, wie Baumwolle, Flachs u. a. zugesetzt. (**A. P. 1 820 538** vom 2/6. 1928, ausg. 25/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Herman B. Kipper, Muskegon, Michigan, *Verfahren zum Verkochen von Zellstoff* in möglichst kurzer Zeit in einer horizontalen Drehtrommel unter gleichzeitigem Zerkleinern. Eine Abb. erläutert die Vorr. (**A. P. 1 820 276** vom 15/2. 1926, ausg. 25/8. 1931). M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung einer Sulfitkochflüssigkeit für die Zellstoffkochung*, die etwa 2% u. mehr gebundene SO_2 u. 2—5% freie SO_2 enthält, wobei ein Teil der gebundenen SO_2 an ein Erdalkalimetall, beispielsweise in Form von Ca-Bisulfit, gebunden ist, während aber wenigstens 1% der gebundenen SO_2 in Form von $NaHSO_3$ vorliegt. (**A. P. 1 821 322** vom 1/11. 1926, ausg. 1/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lösliche Celluloseester höherer Fettsäuren.* Weitere Ausbildung des F. P. 644480, darin bestehend, daß die bas. Gruppen enthaltenden Celluloseester in Salze oder salzartige Verbb. übergeführt werden. — 4 l trockenes Chlorbenzol werden mit 200 g trockener Cellulose, 1,05 g Isonicotinsäurechlorid u. 900 g Pyridin vermischt u. auf 100° erwärmt. Der Isonicotinsäureester der Cellulose in Gestalt einer weichen M. wird in $CHCl_3$ oder Pyridin aufgenommen; er ist l. in Dichlormethan, Tetrachloräthan, Pyridin u. Eg. u. wird durch Zugabe von Jodmethan wasserlöslich. (**F. P. 38 195** vom 3/4. 1930, ausg. 20/4. 1931. D. Prior. 4/4. 1929. **Zus. zu F. P. 644 480; C. 1928. II. 3069.**) ENGEROFF.

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Acetylcellulose* bestimmter Viscosität, dad. gek., daß während der Acetylierung ein bestimmter Wassergeh. eingehalten wird, indem einerseits das Acetyliergemisch einschließlich Katalysator vor Zugabe der Cellulose so lange sich selbst überlassen wird, bis das vorhandene W. in dem gewünschten Maße oder gänzlich gebunden ist, u. indem andererseits der Wassergeh. der zur Verwendung gelangenden Cellulose in Abhängigkeit vom Wassergeh. des wie angegeben behandelten Acetylierungsgemisches gewählt wird. (**D. R. P. 530 470** Kl. 12o vom 20/11. 1926, ausg. 31/7. 1931. Holl. Prior. 24/12. 1925.) ENGEROFF.

Reginald Oliver Herzog und **Georg Frank**, Deutschland, *Buttersäureester der Cellulose*, gek. durch eine vorangehende Veresterung der Cellulose mit 5—10%ig. Ameisensäure u. Behandlung der säurefrei gewaschenen, getrockneten Cellulose mit einem Esterifizierungsgemisch aus $ZnCl_2$, Buttersäureanhydrid u. Buttersäure bei 40° während 24 Stdn. Die Ameisensäurereste werden durch nachträgliche partielle Verseifung entfernt. Das Prod. löst sich in Aceton u. Bzl.-A. (**F. P. 700 165** vom 7/8. 1930, ausg. 25/2. 1931. D. Prior. 9/8. 1929.) ENGEROFF.

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Wuppertal-Oberbarmen, *Verfahren zum Spinnen von Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakstreckspinnverfahren*, dad. gek., daß als Fällfl. eine Lsg. von *Aldehyden*, z. B. *Formaldehyd* oder *Acetaldehyd* in W. verwendet wird. (**D. R. P. 531 411** Kl. 29b vom 27/10. 1927, ausg. 10/8. 1931.) ENGEROFF.

Snia-Viscosa Soc. Nazionale Industria Applicazioni Viscosa, Italien (Erfinder: **Carlo Stresino**), *Herstellung von Viscose.* Der Sulfurierungs- u. Reifeprozeß wird vereinigt u. auf 24 Stdn. abgekürzt, indem man der Viscose während der Sulfurierung 1—5% ihres Gesamtgewichtes eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder 0,5—3% NH_3 oder einer NH_3-Gruppen enthaltenden Verb. zugibt. Die aus solcher Viscose ersponnene *Kunstseide* zeichnet sich durch Festigkeit, Weichheit u. milden Glanz aus. (**F. P. 700 176** vom 7/8. 1930, ausg. 25/2. 1931. It. Prior. 18/10. 1929.) ENG.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Kunstseide nach dem Trockenspinnverfahren.* Man leitet den Spinnfäden nach dem Verlassen der Düse einen kräftigen Trockengasstrom zu, der nach oben weggesaugt wird, zusammen mit einer zweiten Trockengasmenge, die unten in die Zellen eintritt u. diese von unten nach oben durchströmt. (**F. P. 708 652** vom 31/12. 1930, ausg. 27/7. 1931. D. Prior. 31/12. 1929.) ENGEROFF.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Kunstseide mit feingelapptem Querschnitt aus Cellulosederivaten nach dem Trockenspinnverfahren.* Die austretenden Fäden werden dicht unterhalb der Düse von einem gasförmigen Medium bespült, das von dem Dampf der höhersd. Lösungsm.-Komponente weitgehend befreit ist. (**F. P. 708 761** vom 31/12. 1930, ausg. 28/7. 1931. D. Prior. 31/12. 1929.) ENGEROFF.

Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke Akt.-Ges., Odermünde, Pommern, *Verfahren zur Herstellung von Cellulosehäutchen beliebiger Länge aus wässerigen Celluloselösungen*, insbesondere aus einer *Viscose*lsg. durch Eintretenlassen der betreffenden Lsg. in dünner Schicht in eine Koagulationsfl., z. B. Ammoniumsalzlsg., u. unmittelbar im fortlaufenden Arbeitsgang erfolgendes Weiterführen des so entstehenden Häutchens

unter aufeinanderfolgender Behandlung mit einer Mehrzahl von Fll. (Härtefl., Waschfl., Bleichfl. usw.), dad. gek., daß der Film der Reihe nach über eine Mehrzahl von Transportwalzen mit glatt polierter Oberfläche geführt wird, welche wenigstens teilweise mit einstellbaren Einzelantrieben versehen sind u. an welchen der Film während der Behandlungszeit mit der gleichen Seite anliegt. (**Oe. P. 123 626** vom 9/5. 1928, ausg. 10/7. 1931. D. Prior. 10/5. 1927.) ENGEROFF.

La Cellophane, Frankreich, *Undurchsichtige, matte Cellulosehäutchen.* Die Celluloselsg. wird entweder mit *Trikresylphosphat* emulgiert, oder es werden ihr feste Stoffe, z. B. $Ba(OH)_2$ oder $BaSO_4$, einverleibt, oder das Häutchen wird mit $Pb(NO_3)_2$ getränkt, damit sich bei der Nachbehandlung mit Säure oder Salz ein unl. Salz bildet. Schließlich kann auch Schwefel auf dem Häutchen niedergeschlagen werden, indem der übliche Entschwefelungsprozeß unterbleibt. (**F. P. 689 072** vom 29/1. 1930, ausg. 2/9. 1930.) ENGEROFF.

La Cellophane, Frankreich, *Überzüge und Verzierungen aus Häutchen regenerierter Cellulose.* Die als Verpackungsmittel dienenden Cellulosehäutchen werden auf der Oberfläche mit einer undurchsichtigen Schicht versehen, z. B. durch einen Anstrich, durch Aufbringen eines Metallpulvers, durch einen lithograph. oder typograph. Druck, einen photograph. oder -mechan. Prozeß, wodurch eine ganz besondere Wrkg. erzielt wird. (**F. P. 689 018** vom 28/1. 1930, ausg. 1/9. 1930.) ENGEROFF.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Gilbert W. Feldhaus, *Ein Streitbericht über die Davysche Sicherheitslampe.* (Chem.-Ztg. **55**. 627. 15/8. 1931.) SCHÖNFELD.

A. Thau, *Entwicklungsrückblick auf die chemische Auswertung der Braunkohle im letzten Jahrzehnt.* (Braunkohle **30**. 673—94. 8/8. 1931. Berlin-Grunewald.) BENTHIN.

Thomas F. Downing jr., *Kohlenbeurteilung und -bearbeitung.* Vf. bespricht die Verschiedenheiten in Natur u. Zus., die bei Kohlen des gleichen Flözes vorkommen können, u. die dadurch nötig werdenden Maßregeln bei der Verarbeitung. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **1931**. Nr. 420. 6 Seiten. Philadelphia Pa.) BÖRNSTEIN.

I. W. Pastuscheni und **E. I. Ljubarski**, *Trockene Destillation der Kohle im Lipowetzker Betrieb.* Die D. des Teers aus Lipowetzkkohle nimmt eine Mittelstellung zwischen Braunkohlen- u. Steinkohlenteer ein. Das Leichtöl (90—120°) enthält 32% Paraffin- u. 6% Olefin-KW-stoffe u. 62% aromat. KW-stoffe. Das Mittelöl erstarrt nicht bei 0°, auch das Schweröl ist fl., D. unter 1. Der Rückstand der Dest. über 280° (entsprechend dem Anthracenöl) scheidet etwa 0,01% (vom Gesamtteer) Paraffin aus, F. 52°. Die Lipowetzker Kohlen zeigen gewisse Eigg. von Braun- u. von Steinkohlen, können aber nicht als ein Übergangstyp dieser beiden Kohlen betrachtet werden. Der Teer enthält weder Naphthalin, noch Anthracen. Teerausbeute 4,56—6,0%; der Teer ist sehr reich an Phenolen. (Memoires Univ. Etat Extrême Orient. [russ.: Trudy gossudarstwennogo dalnewostotschnogo Uniwersiteta]. Serie **7**. Nr. 10. 24 Seiten 1928. Wladiwostok.) SCHÖNFELD.

J. S. Gurary, *Die Entschwefelung des Kokses.* Es wurde die entschwefelnde Wrkg. von H_2, CH_4 u. anderen Bestandteilen der Koksgase auf Koks im Laboratorium u. in halbbetriebsmäßigem Maßstabe untersucht. Die größte entschwefelnde Wrkg. besitzt H_2 (bis zu 54% vom Gesamt-S). *Wassergas* ergibt bei 800° in 35—60 Min. bei grober Vermahlung eine Entschwefelung von 11 bis 16%. Mit C_2H_2 erreicht man bei 800° infolge seines Zerfalls unter Abspaltung von H_2 eine Entschwefelung bis zu 17%. Die Wrkg. von CH_4 bei 1000° ist gleich der des H_2 bei gleicher Temp., jedoch verläuft die Rk. mit H_2 schneller. Bei 1000—1200° geben Kokse von 15 bis 20 mm Vermahlungsgrad unter der Einw. von H_2 16—40% bei kleinster Korngröße bis 54% vom Gesamt-S ab. Die Grenzen der Koksentschwefelung stehen in enger Beziehung zu den Formen des organ. S im Koks. Die Entschwefelung führte bei Anwendung von H_2 oder Koksgas zum kleinsten, bei Anwendung von CO_2 zum größten Substanzverlust. Verss. zur Durchführung des Verf. im Kokereibetrieb begegneten gewissen Schwierigkeiten. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **6**. wiss.-techn. Teil 49—83. 1931.) SCHÖNFELD.

O. Kruber und **A. Schmitt**, *Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteers.* Von den über 215° sd. Nachläufen der techn. Dest. der Rohkresole wurde nach Abtrennung des 1,3,5-Xylenols eine von 215—218° sd. Fraktion untersucht. Sie enthielt *p-Äthyl-*

phenol, $C_8H_{10}O$, F. 45°, Kp.$_{760}$ 218°, das über seine durch Kondensation mit Monochloressigsäure entstehende Phenoxyessigsäure, Nadeln aus Bzn., F. 96°, abgeschieden wurde, u. *m-Äthylphenol*, $C_8H_{10}O$, Kp.$_{760}$ 217°, isoliert als seine mit Monochloressigsäure erhaltene Phenoxyessigsäure vom F. 76—77°. Präparativ wird das m-Äthylphenol besser über die beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 bei 100° entstehende Sulfonsäure dargestellt, die als K-Salz (oder Na-Salz) gereinigt u. dann durch Abblasen mit 70%ig. H_2SO_4 u. Wasserdampf gespalten wird. p-Äthylphenol wird aus dem Gemisch präparativ mittels des Sulfonsäurespaltungsverf. nach BRÜCKNER (C. **1928**. II. 2524) gewonnen, wobei die über 110° gespaltenen Sulfonsäuren nochmals bei 100° sulfuriert, als Na-Salz abgeschieden u. wie oben abgeblasen wurden. Außer den beiden Äthylphenolen konnte noch in geringer Menge *1,2,3-Xylenol* (*1,2-Dimethyl-3-oxybenzol*) erhalten werden, das beim Blasen von Wasserdampf durch die wss. Aufschwemmung der Ca-Salze der stärker sauren (durch partielles Ausschütteln mit verd. NaOH erhaltenen) Anteile der Fraktion 215—218° in einem Öl erhalten wurde, das nach der Dest. teilweise zu Krystallen von 1,2,3-Xylenol erstarrte.

Durch fraktionierte Dest. einer größeren Menge einer Xylenolnachlauffraktion der Siedegrenzen 227—230° wurden Fraktionen erhalten, die aus 1,3,5-Xylenol, 1,2,4-Xylenol, einem Gemisch dieser beiden Xylenole, *Isopseudocumenol* (*2,3,5-Trimethylphenol*) u. *3-Methyl-5-äthylphenol* bestanden. — Isopseudocumenol, $C_9H_{12}O$, Nadeln aus Bzn., F. 95—96°, Kp.$_{760}$ 233°, identifiziert als die Dibromverb. vom F. 152°, neu charakterisiert durch das *Benzoat*, $C_{16}H_{16}O_2$, aus Bzn., F. 50°, das *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, aus Bzn., F. 174° u. die *zugehörige Phenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, aus Bzn.-Bzl., F. 128°. *2,3,5-Trimethylphenolmethyläther*, $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{755}$ 214—216°. — 3-Methyl-5-äthylphenol, $C_9H_{12}O$, siedet bei 232,5—234,5° (760 mm), hat aus Bzn. F. 55°. Die Konst. wurde bewiesen durch oxydativen Abbau des mit Dimethylsulfat erhaltenen *Methyläthers*, $C_{10}H_{14}O$, Kp.$_{752}$ 210°, mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. zur *5-Methoxyisophthalsäure*, $C_9H_8O_5$, aus verd. Essigsäure F. 270°, enthält 1 Mol Krystallwasser. Vom 3-Methyl-5-äthylphenol wurden an Derivv. hergestellt das *Benzoat*, $C_{16}H_{16}O_2$, aus Bzn., F. 40°, das *Phenylurethan*, $C_{16}H_{17}O_2N$, aus Bzn., F. 152°, u. die *Phenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, aus Bzn.-Bzl., F. 95°. — Als Begleiter des Steinkohlenteerindols wurde das *Durenol* (*1,2,4,5-Tetramethyl-3-oxybenzol*), $C_{10}H_{14}O$, F. 118—119°, Kp.$_{760}$ 247—248°, aufgefunden, was dadurch von Bedeutung war, daß es gelang, das Teer*indol* von einem Geruch zu befreien (D. R. P. 454 696; C. **1928**. II. 1386), der seine Verwendung für synthet. Riechstoffe nachteilig beeinflußte. Abscheiden des Durenols geschah durch Behandlung des Rohindols mit Na bei 100—110° unter Ausschluß von W. u. nachfolgende fraktionierte Dest. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2270—77. 16/9. 1931. Duisburg-Meiderich, Ges. für Teer-Verwert.) BEHRLE.

J. Varga und **L. Almási**, *Druckhydrierung mit Jod als Katalysator*. Ein Jodzusatz von 0,5% wirkt bei 100—110 at Anfangsdruck u. 450° außer bei Braunkohle verbessernd auf die Hydrierung von Phenolen, Rohölen u. Teeren. p-Kresol liefert Benzol, Toluol, hydroaromat. u. wahrscheinlich aliphat. KW-stoffe. Besonders deutlich wird der Einfluß des Jodzusatzes bei schwer hydrierbarem Steinkohlenteer. Ein wesentlicher Faktor bei der Rk. ist die Mitwirkung der Eisengefäßwandung. (Brennstoff-Chem. **12**. 327—29. 1/9. 1931. Budapest, Techn. Hochschule.) BENTHIN.

E. S. Pettyjohn, *Untersuchung über thermische Bedingungen im Wassergasgenerator* (Vgl. auch C. **1930**. II. 2337.) Die genaue Temp.-Messung u. Festlegung der besten therm. Bedingungen in allen Teilen des Wassergasgenerators, die Rk.-Dauer der therm. Spaltung der Öle sowie die Bldg. von permanenten Gasen wird an Hand von Diagrammen u. Tabellen beschrieben. (Gas Age-Record **68**. 184—90. 8/8. 1931.) K. O. MÜ.

David Brownlie, *Die Erzeugung von Wassergas aus Brennstaub*. Verf. von O. HELLER. Inhalt des Aufsatzes entspricht der bereits referierten Arbeit von A. THAU (C. **1931**. II. 358). (Gas Age-Record **68**. 220—24. 15/8. 1931.) SCHUSTER.

—, *Die Schwefelverbindungen im Wassergas und ihre Entfernung. Verwendung von Kieselsäuregel und von aktiver Kohle*. In W.-Gas wurden H_2S, CS_2, COS sicher festgestellt, Mercaptane waren wahrscheinlich vorhanden, SO_2, Thiophen u. kolloidaler S vermutlich abwesend. Während Silicagel ein verhältnismäßig geringes Adsorptionsvermögen für die S-Verbb. aufwies, konnte mittels akt. Kohle der S fast völlig entfernt werden. Vers.-Ergebnisse über die Wiederbelebung der ausgebrauchten akt. Kohle bei Anwendung von W.-Dampf, Luft, CO_2 u. W.-Dampf-Luftgemischen mit bas. Dämpfen werden mitgeteilt. (Gas World **95**. 225—27. 5/9. 1931.) SCHUSTER.

E. A. Bending, *Naturgas als Brennstoff in Kraftwerken*. Typ. Analysen von

Naturgas nebst Verbrennungswärmen u. spezif. Gewicht. Verbrennungskennzahlen der Naturgaskomponenten in reinem Zustand. Zus. der Verbrennungsgase von Naturgas bei verschiedenem Luftüberschuß. Gasverbrauch je kWh. Umbau zur kohlenbeheizten Dampfkesseln in gasbeheizte. Gasbrenner. (Gas Age-Record **68**. 258—63. 22/8. 1931. Middle West Utilities Co.) SCHUSTER.

Walter Obst, *Petroleum in seinen ausbaufähigen Anwendungen.* Zusammenstellung einiger techn. Anwendungen von Petroleum u. Präparaten daraus für Ungezieferbekämpfung (z. B. Flit), Rostentfernung bzw. Rostschutz, als Anstrichfarbenzusatz, für Kautschukregeneration, als Gerbmittelzusatz, als Poliermittel für Holz, als Kesselsteinmittel u. a. m. (Chem.-Techn. Rdsch. **46**. 447—49. 29/9. 1931.) NAPH.

E. W. Kanning und **O. W. Brown**, *Katalytische Zersetzung von Petroleum.* Vff. untersuchen die Zers. der zwischen 200 u. 230° sd. Erdölfraktion durch Co-, Fe-, Ni- u. Mn-Katalysatoren bei Tempp. von 290—550°. Die Herst. der Katalysatoren wird eingehend beschrieben, desgleichen die App., die Arbeitsweise u. die Unters.-Methoden der entstandenen Rk.-Prodd. Es wurde in jedem Fall bestimmt: H_2, CH_4 u. höhere Homologen, die ungesätt. gasförmigen KW-stoffe, sowie die Jodzahl des fl. Anteils, außerdem die Gesamtmenge des auf den Katalysatoren abgeschiedenen C u. der Einfluß dieses auf die Wrkg. der Katalysatoren. (Journ. physical Chem. **35**. 2689—2710. Sept. 1931. Bloomington, Indiana Univ., Physikal.-chem. Lab.) ASCHERMANN.

Masakichi Mizuta, *Einige Eigenschaften und Zusammensetzungen von Benzinfraktionen typischer japanischer Rohöle.* I. Teil. 94 japan. Rohöle wurden zur Ausbeutebest. der fraktionierten Dest. unterworfen. Bei at wurde Bzn. bis 175° u. Kerosene von 175 bis 275° abgenommen. Die Dest. des Rückstands wurde bei einem Vakuum von 10 mm Hg ausgeführt u. bis 170° Gasöl, von 170 bis 220° leichtes Schmieröl, von 220 bis 270° mittleres Schmieröl abgezogen. Der Rückstand war schweres Schmieröl. Dieses Schema ist besser durchführbar als die Dest.-Verss. des BUREAU OF MINES, bei denen ein Vakuum von 40 mm Hg u. Enddest.-Temp. von 300° vorgeschrieben ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 196 B. Juni 1931.) K. O. MÜLLER.

Masakichi Mizuta, *Einige Eigenschaften und Zusammensetzungen von Benzinfraktionen typischer japanischer Rohöle.* II. Teil. Besprechung der Resultate der fraktionierten Dest. von 68 typ. Bzn.-Fraktionen, besonders im Hinblick ihrer Verdampfbarkeit als Automobilkraftstoffe. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 240 B—241 B. Juli 1931.) K. O. MÜLLER.

Masakichi Mizuta, *Einige Eigenschaften und Zusammensetzungen von Benzinfraktionen typischer japanischer Rohöle.* III. Teil. Die Best. der ungesätt. KW-stoffe in den Bzn.-Fraktionen wurde mit 80% H_2SO_4 ausgeführt. Die Halogenabsorptionsmethode war nicht anwendbar. Tabellar. Wiedergabe des Geh. an ungesätt. KW-stoffen, der nicht höher als 1% ist. Konzentriertere H_2SO_4 als 80% ist für die Raffination nicht brauchbar, da sie die Aromaten angreift, die wegen ihrer Antiklopfeigg. erhalten bleiben sollen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**. 288 B. Aug. 1931.) K. O. MÜLLER.

I. Bespolow und **A. Dudenko**, *Über die saure und die Dampfphasenreinigung von Crackbenzin.* Vergleichende Verss. zur Reinigung von Crackbenzin mit H_2SO_4 u. mit Floridin in der Dampfphase zeigten die Überlegenheit des zuletzt genannten Verf. Der einzige Nachteil der Reinigung in der Dampfphase ist die unbefriedigende Doktorprobe des Bzn. (Petroleum-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **1931**. Nr. 5 [113]. 70—74.) SCHÖNFELD.

P. Mondain-Monval und **B. Quanquin**, *Untersuchungen über die direkte Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Luft.* (Vgl. C. **1930**. II. 2628 u. früher.) Aus der Peroxydbldg. bei der langsamen Oxydation von KW-stoffen mit Luft werden theoret. Schlüsse gezogen: Beim langsamen Erhitzen im geschlossenen Gefäß entflammen KW-stoff-Luftgemische spontan bei relativ niederen Tempp. Variation der Menge des vorhandenen KW-stoffs bei gleichbleibender Luftmenge u. gleichem Initialdruck (5 atü) ergibt eine Erniedrigung der Entflammungstemp. mit steigender Brennstoffmenge. Vor der Entflammung findet im Gasgemisch eine von einem Druckstoß begleitete u. chem. durch Aldehyd- u. CO_2-Bldg. nachweisbare exotherme Rk. statt. Diese Rk. spielt die Rolle eines Zünders, wenn das Gemisch entzündbar ist. Vff. stellten weiter fest, daß die KW-stoffgemische bei der Erhitzung unter höherem Initialdruck bei ca. 160° bei langsamer Erwärmung ein Druckminimum zeigen, dem ein starker Anstieg u. anschließend Selbstentzündung folgt. Dieses Druckminimum ist auf eine langsame Oxydation des Gemisches zurückzuführen. Vff. konnten auf Grund

der Verss. im Verbrennungsrohr u. in der Druckbombe den Nachweis erbringen, daß bei der langsamen Oxydation, die der spontanen Entzündung vorangeht, Peroxyde gebildet werden, durch deren Bldg. die Druckerniedrigung in der Ausdehnungskurve beim langsamen Erwärmen hervorgerufen wird. Durch die Eigg. der Peroxyde (Selbstzerfall unter Wärmeentw.) ist die spontane Entzündung der Gas-Luftgemische zu erklären. Auf Grund weiterer Überlegungen über die Geschwindigkeit des Peroxydzerfalls u. über den Geh. der Gemische an Peroxyden im Moment der Explosion wurden 2 spontane Entflammungsprozesse unterschieden: einer bei tiefen Tempp., der durch den spontanen Zerfall der Peroxyde bedingt ist, u. einer bei höheren Tempp., bei denen die Peroxyde keine Rolle spielen. Verss. zeigten, daß nicht nur reine KW-stoffe (Pentan, Hexan etc.), sondern auch Gemische (Motortreibstoffe), Äther, Alkohole u. Aldehyde die Eig. der Peroxydbldg. bei der langsamen Verbrennung aufweisen. Vff. schließen daraus, daß diese Form der Oxydation bei allen Verbb. mit einer gesätt. KW-stoffkette zu finden ist. — Schließlich wird auf Grund von Verss., die mit einem Explosionsmotor ausgeführt wurden, festgestellt, daß die Peroxydbldg. beim Klopfen des Motors eine entscheidende Rolle spielt. Die Theorie, die aufgestellt wird, besagt aber, daß die Zündung nicht direkt durch den Zerfall der Peroxyde hervorgerufen wird, sondern daß durch das Vorhandensein einer höheren Konz. an Peroxyden die sonst mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehende Verbrennung bis zur heftigen Explosion gesteigert wird. Während frühere Theorien die Peroxyde als lose O_2-Verbb. ansahen, wird von den Vff. wahrscheinlich gemacht, daß es sich um Alkylperoxyde handelt. Die Wirkungsweise der Antiklopfmittel wird damit erklärt, daß sie die Peroxydbldg. verhindern. Als Beweis dafür gilt die schon bei Zimmertemp. eintretende stürm. Zers. der Alkylperoxyde durch fein verteilte Metalle. (Ann. Physique [10] **15**. 309—424. April 1931.) LOEB.

G. Milner, J. H. Dyde und **H. J. Hodsman**, *Das Verhalten verkokter Brennstoffe auf dem offenen Rost.* (Vgl. C. **1927**. I. 3167.) Die Wärmeübertragung bei der Raumheizung geht im wesentlichen durch Strahlung vor sich; diese wird als Prod. dreier Faktoren durch die Formel eAT^4 ausgedrückt, worin A die strahlende Oberfläche, T die absol. Temp., u. e den Emissionskoeffizienten des glühenden Brennstoffes bedeutet. Vff. untersuchen den Einfluß, den diese Faktoren durch den Geh. an flüchtiger Substanz des Brennstoffs, durch dessen Reaktionsfähigkeit gegen O oder CO_2, durch den Geh. an Asche u. Feuchtigkeit u. durch die Form der Brennstoffstücke erleiden, u. geben für eine Reihe von Brennstoffen die bezüglichen Daten. Für eine Koksfeuerung, die auf stationärem Zustande erhalten wird, kann die Strahlung 40% der insgesamt entwickelten Wärme betragen. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. Transact. 113—20. 3/4. 1931. Leeds, The University, Fuel Dept.) BÖRNSTEIN.

C. W. Stort, *Die Rauchgasrückführung bei Industriefeuerungen.* Besprechung der Wrkgg., die durch Rückführung von Verbrennungsgasen an Stellen vor der höchsten Verbrennungstemp. ausgelöst werden, darin bestehend, daß die Heiztemp. erniedrigt, die Verbrennung gleichmäßig u. vollständig u. die Wärmeabgabe infolge gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit günstiger wird. Beschreibung verschiedener Ofenanlagen mit Rauchgasrückführung. (Feuerungstechnik **19**. 105—10. 15/7. 1931. Berlin.) SCHUSTER.

Paul F. Marx, *Verbrennungscharakteristik aus der Rauchgasanalyse.* Durch analyt. Best. des CO_2- u. O_2-Geh. eines Rauchgases kann an Hand eines Fluchtliniendiagrammes (im Original) das günstigste Gas-Luftgemisch für die Verbrennung abgelesen werden. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer **10**. Nr. 5. 121—26. Mai 1931.) LOEB.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Deutschland, *Aufbereitung von Steinkohle.* Die rohe Kohle wird zunächst auf einer Schüttelrutsche trocken behandelt u. gelangt dann auf eine Kohlenwäsche, von der die Waschwässer, die teils mit der Schwemmkohle, teils mit der tauben Kohle angereichert sind, getrennt in Sammelbehälter laufen. Die wertvolle Schwemmkohle wird mit der Hauptmenge der Steinkohle vereinigt oder als Staub verbrannt, während die Waschwässer erneut der Wäsche zugeführt werden. (**F. P. 701 890** vom 12/9. 1930, ausg. 24/3. 1931. D. Prior. 14/9. 1929.) ENG.

Georg Merkel, München, *Verfahren und Ofen zur Erzeugung von druckfestem Vollkoks aus Ligniten u. dgl.* Verf. zur Erzeugung von druckfestem Vollkoks aus Ligniten u. dgl. durch einen zweistufigen Dest.-Vorgang, wobei in der ersten Stufe bei direkter oder indirekter Beheizung prakt. der gesamte Teer gewonnen wird, dad. gek., daß das den Ofen im Gegenstrom durchwandernde Gut nach oder kurz vor Vollendung

der Tieftemperaturdest. bei etwa 450° zwecks Vollverkokung in der zweiten Stufe mittels direkter Beheizung durch Spülgas sprunghaft auf etwa 750—1000° erhitzt wird. (**D. R. P. 530 983** Kl. 10a vom 1/11. 1927, ausg. 4/8. 1931.) DERSIN.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, V. St. A., *Entteerung von Kohledestillationsgasen.* (**E. P. 346 805** vom 18/12. 1929, ausg. 14/5. 1931. A. Prior. 18/12. 1928. — C. **1931.** I. 561 [F. P. 686 726].) DERSIN.

Soc. d'Etudes et d'Exploitation des Matières organiques, übert. von: **Syndicat d'Etudes des Matières organiques**, Paris, *Gewinnung von ungesättigten gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen.* Gasgemische, wie Leuchtgas, Generatorgas, werden zwecks unvollständiger Verbrennung zusammen mit Luft oder O_2 durch eine Düse in eine Kammer mit Katalysatoren (Pt-Schwarz, Pt-Asbest, Oxyde des Fe, Cu, Ni, Cr, Vd, Ag, Pd, Ce) geblasen. Die Katalysatoren können elektr. geheizt werden. Die gewonnenen Gase (*Acetylen*) können über weitere Katalysatoren (Ni) geleitet werden, um fl. KW-stoffe zu gewinnen. (**E. P. 282 690** vom 21/12. 1927, ausg. 25/4. 1929. Prior. 21/12. 1926.) KINDERMANN.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Sterkrade-Holten, *Herstellung von Methan-Wasserstoffgemischen* als Schweißgas zur Bearbeitung von Metallen. Man erhitzt das *Methan* kurze Zeit auf 900—1200° u. erhält ein Gas mit bis zu 40% H_2. (**E. P. 350 413** vom 6/12. 1929, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 6/12. 1928.) DERSIN.

Jydsk Ilt- & Acetylengasfabrik, A.-G., Horsens, *Füllmasse für Acetylenbehälter.* Man verwendet sehr fein verteiltes Leder, das sowohl von Feuchtigkeit als auch von allen sauren u. allen in Aceton l. Bestandteilen befreit ist. (**Dän. P. 39 527** vom 16/2. 1928, ausg. 26/11. 1928. D. Priorr. 27/9. ,26/10. u. 16/12. 1927.) DREWS.

George François Jaubert, Frankreich, *Füllmasse für Acetylenflaschen.* Als Füllmittel soll eine gekörnte Cellulose dienen, die durch Einw. von ozonisierter Luft auf Sägespäne bei erhöhter Temp., bis etwa 100°, erhalten wurde, u. die in abwechselnden Schichten mit langfaserigen Stoffen, wie Asbest, Seidenabfälle oder Kapok, eingefüllt werden. (**F. P. 702 271** vom 28/12. 1927, ausg. 3/4. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., übert. von: **Leo Rannay**, New York, und **Charles O. Fairbank**, Petrolia, V. St. A., *Austreibung von Rohpetroleum aus Bohrlöchern.* Man erzeugt Druck in den Bohrlöchern, indem man einen Wärme u. ein *KW-stoff*gas entwickelnden Stoff hineinbringt, z. B. CaC_2 u. HCl oder HNO_3, so daß C_2H_2 entwickelt wird. (**A. P. 1 806 499** vom 21/7. 1928, ausg. 19/5. 1931.) DERSIN.

Sinclair Oil & Gas Co., Tulsa, übert. von **Louis N. Yates**, Greenwood County, V. St. A., *Gewinnung von Druckgas aus Ölbohrlöchern.* Durch eine Vorr. soll das an mitgeführten *Gasolin*dämpfen arme Hochdruckgas gesondert von dem mit Öldämpfen gesätt. Niederdruckgas aufgefangen werden. (Abb.) (**A. P. 1 798 774** vom 19/6. 1930, ausg. 31/3. 1931.) DERSIN.

A. Markó, Pestszentlörinc (Ungarn), *Verfahren zum Entwässern und Trennen der Bestandteile von Teeren, Rohölen, Teer- und Ölprodukten*, dad. gek., 1. daß man in die erwärmten Teere u. dgl. zuerst 8—16% leichte Öle (Petroleum, Gas-, Motor-, Teer- u. dgl. Öl) mit einer D. von höchstens 0,950 einträgt, hierauf zwecks Zers. der NH_3-Verbb. Säuren (HCl, H_2SO_4) oder Salze ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$) oder Alkalien zumischt u. schließlich soviel W. unter Rühren zugießt, bis die entstehende wss. Lsg. sich in der Mitte zu bilden beginnt. In der oberen Schicht befinden sich die leichten Öle, in der unteren das Goudron. — 2. daß man in die erwärmten Teere o. dgl. geschmolzenes Pech, Bitumen oder Asphalt (10—20%) einträgt u. weiter nach 1. verfährt. — 3. daß man die Ausführungsformen nach 1. u. 2. kombiniert. (**Ung. P. 98 717** vom 25/4. 1929, ausg. 2/12. 1929.) G. KÖNIG.

A. Markó, Pestszentlörinc (Ungarn), *Verfahren zum Entwässern und Trennen der Bestandteile von Teeren, Rohölen, Teer- und Ölprodukten.* Abänderung des Verfahrens der Hauptanmeldung (vgl. vorst. Ref.) — 1., daß man außer den aufgeführten Ölen jedes aus den Rohölen oder Teerölen gewonnene Prod. mit einer D. von höchstens 0,980 verwenden kann (Bzn., Bzl., Stein-, Schmieröl oder deren Gemische, Xylol, Toluol u. dgl.), — 2. daß man außer geschmolzenen Pechen, Asphalt u. dgl. noch die Derivv. der Phenole, wie Carbolsäure, Kresol, Kreosot, ferner Wachse, Erdwachse, Harze verwenden kann. (**Ung. P. 101 624** vom 29/6. 1929, ausg. 2/1. 1931. **Zus. zu Ung. P. 98 717; vorst. Ref.**) G. KÖNIG.

Standard Development Co., New York, Erfinder: **William L. Gomory**, New York, *Verfahren und Vorrichtung zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen und deren Rückständen.* Verf. zur Druckwärmespaltung von KW-stoffölen u. deren

Rückständen, bei welchem der ohne wesentliche Zers. schnell auf Spalttemp. erhitzte Rohstoff in Spaltgefäße eingeleitet wird, in denen er auf Spalttemp. u. -Druck gehalten wird u. die er in gespaltenem Zustand ohne Dest. verläßt, um in einen unter niedrigerem Druck stehenden Verdampfer eingeleitet zu werden, dad. gek., daß gleichzeitig, sobald eines der vom erhitzten Rohstoff bei annähernd gleichbleibender Temp. durchströmten u. in beliebiger Reihenfolge hintereinander schaltbaren sowie ein- u. ausschaltbaren Spaltgefäße zwecks Reinigung von dem in ihm niedergeschlagenen KW-stoff ausgeschaltet u. das in ihm enthaltene Öl in den Verdampfer entleert wird, ein anderes gereinigtes u. mit einem auf eine unterhalb der Zers.-Temp. liegende Temp. vorgewärmten Öl gefülltes Spaltgefäß in der Reihenfolge eingeschaltet wird, daß das Spaltgut dieses als letztes Spaltgefäß vor dem Verdampfer durchläuft. — Die Vorr. besteht aus mehreren Spaltgefäßen, die durch Leitungen untereinander sowie mit den Aufheizvorr. für das Spaltgut u. für das vorgewärmte Öl u. mit dem Verdampfer derart verbunden sind, daß jedes einzelne Spaltgefäß beliebig mit dem aus einem der anderen Spaltgefäße oder der Aufheizzone kommenden Spaltgut oder mit dem vorgewärmten Öl gefüllt, bzw. in den Verdampfer entleert werden kann. (**D. R. P. 532 564** Kl. 23b vom 26/9. 1924, ausg. 31/8. 1931. **A. P. 1 767 283** vom 24/11. 1923, ausg. 24/6. 1930. Ung. Prior. 1/8. 1923.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, Elizabeth, V. St. A., *Crackanlage*, bestehend aus einer Spaltblase mit aufgesetztem, luftgekühltem Dephlegmator, aus dem die Dämpfe einem Kühler zufließen. Von dem Dephlegmator führt ein Rohr das Dephlegmat zu einem Sammelbehälter u. von dort zu einer Crackrohrschlange, in der das Dephlegmat unter höherem Druck erneut gecrackt werden kann. (**A. P. 1 809 174** vom 5/5. 1924, ausg. 9/6. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Harold Sydnor**, Elizabeth, V. St. A., *Crackverfahren*. Um die Kohleabscheidung in den Rohrleitungen zu vermeiden, sollen die Rohrleitungen von der Crackrohrschlange zu dem Verdampfer u. von diesem zu dem Dephlegmator mit einer elektr. Widerstandsheizung versehen sein, um die Temp. der Rohrwandung dicht über der Temp. der Dämpfe zu halten. (**A. P. 1 809 185** vom 6/7. 1927, ausg. 9/6. 1931.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **Eugene C. Herthel**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird unter Druck in Rohren auf Cracktemp. erhitzt u. tritt in einen Verdampfer, aus dem die Öldämpfe einem Dephlegmator u. Kühler zugeführt werden. Die Dephlegmation soll so erfolgen, das in das obere Ende des Dephlegmators eine Ölfraktion als Dephlegmiermittel eingeführt wird, die schwerer ist, als das gewünschte Destillat, jedoch zu einem wesentlichen Teil aus einer dem gewünschten Destillat entsprechenden Fraktion besteht, während in die Mitte des Dephlegmators ein schweres Öl als Dephlegmiermittel zur direkten Berührung mit den aufsteigenden Öldämpfen eingeführt wird. (**A. P. 1 809 273** vom 21/11. 1924, ausg. 9/6. 1931.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **Edward W. Isom**, Winnetka, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in beheizten Rohren auf Spalttemp. erhitzt u. tritt in einen Verdampfer, aus dem die Öldämpfe zu einem Dephlegmator u. Kühler gehen. Das an teerigen u. asphaltartigen Stoffen angereicherte Rückstandsöl des Verdampfers wird abgekühlt u. in einem Mischer mit Fullererde versetzt, worauf letztere u. die absorbierten Verunreinigungen abgetrennt werden u. das Öl in den Prozeß zurückkehrt. (**A. P. 1 811 272** vom 30/6. 1924, ausg. 23/6. 1931.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Edward W. Isom**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einem System von Heizrohren auf Cracktemp. erhitzt u. in eine Verdampfungskammer geleitet, aus der die Dämpfe nacheinander zwei Dephlegmatoren durchstreichen. Das Frischöl wird zuerst in den 2. Dephlegmator zu indirektem Wärmeaustausch u. dann in dem 1. Dephlegmator zu direktem Wärmeaustausch mit den h. Öldämpfen gebracht. Das Gemisch von Dephlegmat u. unverdampftem Frischöl wird von dem 1. Dephlegmator in die Verdampfungskammer geleitet, während das Dephlegmat des 2. Dephlegmators direkt den Crackrohren zugeführt wird. (**A. P. 1 814 700** vom 9/4. 1927, ausg. 14/7. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange erhitzt u. tritt dann in 4 hintereinandergeschaltete Rk.-Gefäße, von denen die ersten beiden beheizt sind, ein. Hier wird die Spaltung fortgesetzt, die Dämpfe treten von Kammer zu Kammer über, während in den Kammern das Öl einen fl. Ölspiegel bildet u. ebenfalls in die anderen Kammern weiterfließt u. schließlich in eine Sammelleitung entleert wird. Anschließend

gehen die Öldämpfe zu einem Dephlegmator u. Kühler. Das Dephlegmat u. die Rückstandsöle fließen der Crackschlange wieder zu. (**A. P. 1 811 617** vom 31/7. 1922, ausg. 23/6. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Alfred Oberle**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren.* Das Öl wird in einer Blase auf Cracktemp. erhitzt; die Dämpfe treten in einen mit Rohöl indirekt gekühlten Dephlegmator, aus dem die Dämpfe u. das Dephlegmat in einen über dem Crackkessel angeordneten Wärmeaustauschkessel treten. In diesen wird das Rohöl eingeführt, das in Berührung mit den h. Dämpfen angewärmt wird u. durch ein Überlaufrohr in die Spaltblase tritt. Von dem Wärmeaustauschkessel gehen die Dämpfe der leichten KW-stoffe zu einem Kühler. (**A. P. 1 812 217** vom 19/4. 1923, ausg. 30/6. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Brenner**, V. St. A., *Crackung von Mineralölen.* Auf eine beheizte Spaltblase ist direkt ein Dephlegmator aufgesetzt, der mit Prallplatten versehen ist, u. in verschiedenen Höhen mit Hähnen versehene Abzweigungen besitzt, die zu dem Hauptrohr für die Dämpfe führen, so daß die Wrkg. des Dephlegmators durch Öffnen oder Schließen der Seitenabzweige beliebig geregelt werden kann. Das Dephlegmat fließt direkt in die Spaltblase zurück. (**A. P. 1 812 261** vom 28/6. 1920, ausg. 30/6. 1931.) DERSIN.

Ernst Daub, Dortmund, *Fraktionierte Destillation und Crackung von Mineralölen.* Zur Erhitzung dient die Kondensationswärme von Stoffen, die eine niedrigere spezif. Kondensationswärme u. einen höheren Kp. als W. besitzen, z. B. von *Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Phenol, Naphthol, Benzoesäure, Diphenyl, Dinaphthyl, Dianthryl, Diphenol, Diphenylenoxyd, Carbazol, Chinolin* u. *Acridin.* (**E. P. 349 923** vom 27/11. 1929, ausg. 2/7. 1931.) DERSIN.

Charles Walcott Stratford, San Francisco, Californien, *Verfahren zum Destillieren von Kohlenwasserstoffölen.* (**D. R. P. 523 132** Kl. 23 b vom 14/12. 1926, ausg. 20/4. 1931. — C. **1930**. I. 3136 [E. P. 280 727].) DERSIN.

S. A. Wischetrawski, U. S. S. R., *Vorrichtung zum ununterbrochenen Destillieren von Rohmineralölen.* Die Destillierblasen sowie die Kolonne sind so angeordnet, daß das Rohöl ohne Anwendung von Pumpen o. dgl. die Blasen durchfließt u. in die Kolonne eintritt. Die Wirkungsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (**Russ. P. 15 718** vom 14/3. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

I. N. Akkerman und **S. N. Obrjatschikow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Erhöhung der Zirkulation von Kohlenwasserstoffölen in der Destillierblase.* Die in der Blase befindlichen Öle werden mittels eines Dampfejektors aus der Blase gesaugt u. erneut in der Blase zerstäubt. Die Arbeitsweise ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (**Russ. P. 15 410** vom 31/10. 1928, ausg. 31/5. 1930.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Posth** und **Franz Besemann**, Bitterfeld, *Bleichen von Mineralölen und Mineralfetten.* (**D. R. P. 474876** Kl. 23b vom 22/7. 1926, ausg. 24/2. 1931. — C. **1927**. II. 2130 [E. P. 274 828].) DERSIN.

Pure Oil Co., V. St. A., übert. von: **Cary Richard Wagner**, Chicago, *Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.* (**E. P. 341 391** vom 8/7. 1929, ausg. 5/2. 1931. — C. **1930**. II. 2859 [F. P. 680 038].) DERSIN.

General Motors Research Corp., übert. von: **Wheeler G. Lovell** und **Thomas A. Boyd**, Detroit, Michigan, *Mittel zum Entfernen der Koksabscheidungen an Motorzylinderwandungen etc.*, bestehend aus einem aromat. Alkohol, z. B. *Benzylalkohol*, Bzl. u. A. Ebenso kann auch ein anderer cycl. Alkohol, z. B. *Furfurylalkohol*, Cyclohexanol, Terpineol u. a. benützt werden. Das Prod. wird auf das oberhalb 150° F erwärmte Metall aufgetragen. (**A. P. 1 820 395** vom 28/8. 1929, ausg. 25/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Heinz Grüß** und **Hugo Erbe**, Berlin), *Vorrichtung zur Entnahme von Rauchgas mit aus dem Rauchkanal herausragendem Heizmantel für das Entnahmerohr*, insbesondere bei senkrechter Stellung des letzteren, dad. gek., daß der Heizmantel so ausgebildet u. mit solchen besonderen Einrichtungen versehen ist, daß eine Strömung der h. Rauchgase aus dem Rauchkanal am Entnahmerohr entlang erzielt wird, u. stets erneutes h. Gas das Entnahmerohr umgibt. — Eine Kondensation von kondensierbaren Anteilen der Rauchgase soll vermieden werden. (**D. R. P. 526 569** Kl. 42l vom 25/5. 1927, ausg. 8/6. 1931.) GEISZLER.

[russ.] **Nikolaj Ignatjewitsch Nikitin**, Chemische Technologie des Holzes. Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (426 S.) Rbl. 3.25.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

O. Mamet, *Pulver und Explosivstoffe. Rolle der belgischen Erfinder bei der Vervollkommnung der Explosivstoffe.* Geschichtlicher Überblick. Ergänzung zu der C. **1931**. I. 2150 referierten Arbeit. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] **6**. 130—33. 1/9. 1931.) F. BECKER.

—, *Ersatzstoffe für Nitrierbaumwolle.* (Vgl. C. **1931**. II. 1525.) Schlußfolgerungen aus den gesamten Arbeiten. Vergleichende Sprengverss. ergaben beste Brauchbarkeit der mit Holzcellulose hergestellten Sprengstoffe. (Industria chimica **6**. 504—12. Mai 1931.) GRIMME.

K. Niederer, *Über die Bestimmung der Nebenbestandteile von Versuchsstreckenmethan.* Die bei der techn. Analyse von H_2, höhere KW-stoffe u. CO enthaltendem Methan zu beachtenden Fehlermöglichkeiten, verursacht insbesondere durch die Löslichkeit von Methan in einzelnen Absorptionsmitteln, werden beschrieben. Es folgen Angaben über einen App. zur fraktionierten Dest. u. seine Anwendung zur exakten Analyse von Methan. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **26**. 257—61. Aug. 1931. Westfäl.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G.) F. BECKER.

A. Michel-Lévy und **H. Muraour**, *Über die Entzündungstemperatur der Nitrocellulosepulver.* Die Best. der Entzündungstemp. von Explosivstoffen ist deswegen schwierig, weil die Erhitzungsgeschwindigkeit die Resultate beeinflußt. Es ist wesentlich, möglichst schnell zu erhitzen; deswegen haben Vff. eine Methode ausgearbeitet, die eine Best. mit sehr kleinen Mengen (1—2 mg) ermöglicht. Die Substanz wird in ein Messingrohr (12 mm Durchmesser) eingebracht; in ihrer unmittelbaren Nähe befindet sich ein Thermoelement. Das Rohr ist beiderseits durch Glasscheiben abgeschlossen; nach der Beschickung wird es in einen auf 220—250° vorgewärmten elektr. Ofen eingeschoben, so daß es in 50—70 Sek. eine Temp. von nahezu 200° erreicht. Das Verpuffen wird u. Mk. beobachtet. Messungen nach diesem Verf. ergaben bei über 150 Nitrocellulose- u. Nitroglycerinpulvern französ., deutscher, italien., holländ. u. amerikan. Herkunft eine Entzündungstemp. zwischen 199 u. 203°; ein nicht gelatiniertes Gemisch von Nitrocellulose u. Nitroglycerin entzündete sich bei 197°, Tetranitroerythrit bei 213° u. Nitroglycerin bei 206°. Letztere Temp. ist wegen der eingetretenen partiellen Verdampfung unsicher. — Die Entzündungstemp. von Nitropulvern liegt also nicht, wie meist angenommen, bei etwa 170°, sondern in der Gegend von 200° u. ist von der Zus. wenig abhängig. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 40—42. 6/7. 1931.) HARTNER.

Soc. Suisse des Explosifs, Gamsen-Brigue, Wallis, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Scheidung und Nachscheidung von Nitroglycerin-Abfallsäure-Gemischen*, dad. gek., daß die Fl. unter Vermeidung von Erwärmung kontinuierlich einen Behälter in schräg absteigender Richtung passiert, wobei das vertikal in der Säure aufsteigende Sprengöl an der oberen Grenzfläche des Behälters zur Abscheidung gelangt. (**Schwz. P. 143 722** vom 3/7. 1929, ausg. 2/3. 1931.) ENGEROFF.

Soc. Suisse des Explosifs, Gamsen-Brigue, *Gegenstrombehandlung von Flüssigkeiten, insbesondere Waschen von Nitroglycerin.* In einem vertikalen Waschbehälter sind übereinander angeordnete durchlochte Wandungen vorhanden. Der Behälter wird in der Richtung von unten nach oben von verdichteter Luft durchströmt. Die leichtere der beiden Fll. zirkuliert ebenfalls von unten nach oben, während man die schwerere Fl. in umgekehrter Richtung leitet. Durch die verdichtete Luft werden die Fll. in Suspension gebracht, so daß der Waschvorgang leichter durchgeführt werden kann. (**Schwz. P. 145 698** vom 31/10. 1929, ausg. 1/6. 1931.) DREWS.

Alfred Stettbacher, Schweiz, *Hochexplosive Gemische aus Pentaerythrittetranitrat.* (**F. P. 675 501** vom 22/5. 1929, ausg. 11/2. 1930. Schwz. Prior. 24/5. 1928. — C. **1930**. I. 3138 [E. P. 312 316].) SARRE.

Alfred Stettbacher, Schweiz, *Hochexplosive Gemische aus Pentaerythrittetranitrat.* Um dem im Hauptpatent beschriebenen Gemisch den öligen Charakter zu nehmen, setzt man dem fl. Ester oder dem Gemisch der Ester 0,1—8% *Nitrocellulose* bis zur beginnenden oder gänzlichen Gelatinierung zu, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1—3% eines Stabilisators, wie Centralit oder *Urethan.* Das so erhaltene Gemisch wird dann mit dem Pentaerythrittetranitrat vermischt. Z. B. werden 50—5% Estergemisch, bestehend aus 75% *Nitroglycerin* u. 25% *Nitroglykol* mit den oben genannten Zusätzen mit 50—95% Pentaerythrittetranitrat kalt oder warm verknetet. (**F. P.**

38 190 vom 31/3. 1930, ausg. 20/4. 1931. Schwz. Prior. 27/2. 1930. **Zus. zu F. P. 675501; vorst. Ref.)** SARRE.

Charles H. Pritham, Upper Darby, V. St. A., *Initialzündgemisch.* Man setzt Zündgemischen mit $BaNO_3$ als Sauerstoff abgebender Substanz, z. B. einem Gemisch aus 37% Knallquecksilber, 32% $BaNO_3$, 28% Sb_2S_5 u. 3% Glaspulver 4—8% einer hochexplosiven Verb. zu, z. B. *Trinitrotoluol, -benzol, -anilin, -anisol, Pentaerythrittetranitrat* u. a. (**A. P. 1 794 732** vom 1/12. 1926, ausg. 3/3. 1931.) SARRE.

Felix Hebler, Ahlten b. Hannover, *Herstellung von mit Wasser jäh und vollständig abbrennenden Phosphiden in Form von Preßlingen* durch Umgeben dieser mit einer Hülle gemäß D. R. P. 460 323; C. **1928.** II. 415, dad. gek., daß aus pulverförmigen bzw. gepulverten Phosphiden, gegebenenfalls unter Zusatz von Bindemitteln, hergestellte Preßlinge verwendet werden. (**D. R. P. 526 766** Kl. 12i vom 2/12. 1927, ausg. 10/6. 1931.) DREWS.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Fred O'Flaherty und **Wm. Roddy**, *Eine mikroskopische Untersuchung über die Wirkung der Räude auf Felle, Häute und Leder.* Die Haarbalgmilbe (Demodex Folliculorum) u. die durch sie verursachte Hauterkrankung wird ausführlich beschrieben u. an Mikrophotographien von Dünnschnitten durch befallene Häute sowie an Abbildungen beschädigter Hautstellen die Art des Schadens näher erläutert. Anschließend werden Verss. angeführt, die zeigten, daß räudige Häute im gesalzenen Zustand, also im Häutelager, auf gesunde Häute nicht mehr ansteckend wirken können. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **26.** 394—403. Aug. 1931. Cincinnati, Univ., Departm. of Leath. Res.) SELIGSBERGER.

W. Schindler, *Konservierungsschäden, ihre Ursachen und Bekämpfung.* Klassifizierung der Konservierungsschäden (Alaunflecken, Eisenflecken, Salzflecken, violette Flecken, stippenartige Schäden u. rote Verfärbung) u. Beschreibung ihrer Ursache u. ihrer Bekämpfung. (Collegium **1931.** 358—65. Juli.) GIERTH.

Fritz Stather, *Über den mittleren Wassergehalt pflanzlich gegerbter Unterleder.* Der mittlere W.-Geh. von lufttrockenem, vegetabil., ungefettetem Leder, der in Deutschland seit langem zu 18% angenommen wurde, beträgt 14%, wie Vf. aus 657 Analysen ermittelt. Die Erniedrigung um 4% dürfte auf der Änderung der Gerbverff. beruhen, da organ. Auswaschverlust u. Bittersalzgeh. ohne wesentlichen Einfluß sind. Als mittleren W.-Geh. gefetteter lohgarer Leder ermittelt Vf. bei 35 Lederproben mit weniger als 10% Fettgeh. 12,6%, bei 107 Proben mit 10—20% Fettgeh. 12,4% u. bei 58 Proben mit über 20% Fettgeh. 10,9%. (Collegium **1931.** 254—56. Mai.) GIERTH.

M. C. Lamb und **Royce Denyer**, *Verbleichen der Farbstoffe auf dem Leder.* Vff. haben Proben sumachgegerbter Leder mit einer großen Zahl bas., saurer oder direkter Farbstoffe gefärbt, u. geben in Tabellenform die Farbstoffe an, die durch Sonnenlicht, nach gewissen Zeiträumen (35 bis zu 170 Stdn.) aufgehellt wurden, oder ihren Farbton änderten. (Hide and Leather **82.** Nr. 10. 11. 31. Leather World **23.** 710—11. 1931. London.) GIERTH.

M. Dohogne, *Die Pigmente, ihre Anwendung in der Gerberei und ihre analytische Untersuchung.* (Chim. et Ind. **25.** Sonder-Nr. 3 bis. 712—20. März 1931. — C. **1931.** II. 1239.) GIERTH.

M. Auerbach, *Die Untersuchung von Eigelb.* Kommissionsbericht. Beschreibung u. Besprechung der für die Handelseigelbe üblichen analyt. Bestimmungsmethoden. (Collegium **1931.** 396—400. Aug.) GIERTH.

A. Jamet, *Beitrag zur Prüfung des offiziellen Hautpulvers auf seinen p_H-Wert.* (Chim. et Ind. **25.** Sonder-Nr. 3 bis. 700—01. März 1931. — C. **1931.** I. 2010.) GIERTH.

I. A. Obergard und **A. W. Schalberowa**, *Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Gerbstoffen.* Ein Papierstreifen, der mit 1%ig. Gelatinelsg. u. nach Trocknen mit 1%ig. $FeCl_3$-Lsg. imprägniert wurde, wird in die unter 0,1% Gerbstoff enthaltende Fl. für 1 Stde. eingetaucht; nach dem Trocknen wird seine Farbe mit einer Standardreihe, hergestellt mit Tanninlsgg., verglichen. Empfindlichkeitsgrenze 0,0005—0,001% Gerbstoff. (Ber. Zentral. Wissenschl. Forschungsinst. Nahrungs-, Genußmittelind. [russ.: Iswestija zentralnogo nautschno-issledowatelskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyschlennosti] **1931.** Beilage-Heft 47 bis 51.) SCHÖNFELD.

Andrea Ponte und **Giuseppe Gualdi**, *Über die quantitative Bestimmung von Brenzcatechingerbstoffen in Gegenwart von Pyrogallolgerbstoffen.* Die Methode der Vff. stützt

sich auf die Beobachtung von STIASNY, daß beim Kochen eines Gerbstoffgemisches mit Formalin sich nur die Brenzcatechingerbstoffe kondensieren unter Bldg. eines flockigen Nd., wobei auch noch typ. Färbungen auftreten, welche zur Identifizierung dienlich sind. Zu 50 ccm einer durch ein BERKEFELD-Filter filtrierten, ca. 4‰ig. Gerbstofflsg. gibt man 10 ccm 40%ig. Formalin u. 5 ccm konz. HCl, kocht unter Rückfluß ½ Stde. lang, kühlt schnell ab u. filtriert auf gewogenem Filter den gebildeten Nd. ab. Im Filtrat bestimmt man Pyrogallolgerbstoff mit Eisenalaun in Ggw. von überschüssigem Na-Acetat. Auswaschen mit sd. W. bis Aufhören der Gerbstoffrk. in Waschwasser, trocknen bei 100° u. wägen. 0,215 g Nd. = 0,2 g Gerbstoff. Das Kondensationsprod. aus Quebracho ist gelblichrot, von Tizerah rötlichbraun, von Mangroven rotviolett gefärbt. Im Original zahlreiche Beleganalysen. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **9**. 323 bis 334. Sept. 1931. Mailand.) GRIMME.

A. de la Bruère, *Die p_H-Messung von reinen Kastanienextrakten mit Hilfe der Chinhydronelektrode.* (Chim. et Ind. **25**. Sonder-Nr. 3 bis. 721—23. März 1931. — C. **1931**. II. 1239.) GIERTH.

B. P. Alexandrow und **A. P. Alexandrow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Gerben von Häuten.* Die in üblicher Weise vorbehandelten Häute werden mit einer Chromsalzlsg., z. B. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., gegerbt u. darauf in feuchtem Zustande zwecks Überführung der leimigen Stoffe in unl. Verbb. mit Röntgenstrahlen behandelt. (**Russ. P. 19 726** vom 1/2. 1930, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

Alexander M. Nastjukow, Moskau, *Herstellung von Gerbstoffen* aus Kondensationsprodd. von ungesätt. KW-stoffen u. CH_2O, 1. dad. gek., daß die durch Einw. von Erdölen u. CH_2O oder Kohlenhydraten, wie Cellulose, Glucose usw., in schwefelsaurer Lsg. erhaltenen „Formolite" bzw. „Desoxyne" mit Bzn. ausgelaugt u. einer Oxydation unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß die Oxydation mit oxydierenden Säuren, z. B. HNO_3, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, ausgeführt wird. — Z. B. wird *Roherdöl*, D. >0,9 mit H_2SO_4 gemischt u. allmählich unter starkem Schütteln CH_2O hinzugefügt. Nach dem Erkalten setzt man reichlich W. zu u. leitet 2 Stdn. einen Dampfstrom durch die Fl. Der abfiltrierte u. ausgewaschene Nd. wird neutralisiert, erneut ausgewaschen, bei 100—105° getrocknet u. von den absorbierten KW-stoffen durch Extraktion mit Leichtbzn. oder PAe. befreit. Dieses Zwischenprod., das *Formolit*, wird im Druckgefäß bei 130° mit durch W. verd. HNO_3, D. 1,4, während 10 Stdn. oxydiert. Das abfiltrierte, feste *Reaktionsprod.* ist in W. u. verd. Alkalien l. u. fällt aus dieser Lsg. beim Ansäuern mit CH_3CO_2H nicht aus. Beim *Gerben* von *Hautblöße* wird der Gerbstoff aus dieser wss. Lsg. niedergeschlagen u. von der Haut absorbiert. — Löst man *Cellulose* oder *Holzmehl* oder *Glucose* in H_2SO_4, mischt mit *Roherdöl*, D. ca. 0,9, u. läßt mehrere Tage stehen, so erhält man nach dem obigen Verf. zunächst ein in W. unl. *Kondensationsprod.*, das *Desoxyn*. Dieses liefert durch Kochen mit verd. HNO_3 während 1—2 Stdn. unter gewöhnlichem Druck ebenfalls einen in W. l. *Gerbstoff*, der Hautblöße in ein helles, sehr reißfestes u. langfaseriges Leder überführt. (Hierzu vgl. auch Russ. PP. 9804, 12234; C. **1931**. I. 2428. 3426.) (**D. R. P. 532 893** Kl. 28a vom 20/7. 1928, ausg. 8/9. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

Max Bergmann, Dresden, *Verfahren zur Herstellung eines eisenhaltigen Gerbmittels* nach Patent 529 419, gek. durch die Verwendung stickstoffreier, oxydierend wirkender Stoffe an Stelle von Salpetersäure u. Stickoxyden. — Z. B. werden 50 kg Chromfalzspäne mit 50 kg $FeCl_3$ u. 150 l HCl (18%ig) bei 80—90° bis zur völligen Lsg. erwärmt. In diese Lsg. werden 20 kg $KClO_3$ portionsweise eingetragen. Nach passender Neutralisation ist diese Lsg. zum Gerben geeignet. An Stelle von $KClO_3$ kann $KMnO_4$, Cl u. dgl. verwendet werden. (**D. R. P. 532 327** Kl. 28a vom 21/12. 1929, ausg. 26/8. 1931. **Zus. zu D. R. P. 529 419; C. 1931. II.** 2101.) SEIZ.

Josef Steeger und **Josef Dohr**, St. Hubert, Niederrhein, *Verfahren zum Vorbehandeln von abgeschliffenem Narbenleder*, dad. gek., daß eine an sich bekannte Suspension von Casein in Spiritus verwendet wird. (**D. R. P. 530 746** Kl. 22g vom 13/11. 1927, ausg. 31/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **N. N. Koshewnikow** und **I. I. Steschow**, Rotgegerbtes Leder. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (145 S.) Rbl. 1.10.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 23. Oktober 1931.