

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 8.

22. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Rivier, *Mitteilung über das Leben und die Arbeiten von Otto Billeter (1851—1927)*. Nachruf auf den am 3. Dez. 1927 verstorbenen Professor der Chemie an der Universität Neuchâtel u. Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste. (Hclv. chim. Acta 11. 700—10.) LINDENBAUM.

W. Janički, *Internationaler Quellenachweis für wissenschaftlich-technisches Schrifttum*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 471—74. Zürich.) PFLÜCKE.

Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Hypothese von der Valenzablenkung*. Gegenüber der Kritik von HÜCKEL (Fortschr. Chem., Physik u. physikal. Chemie 19 [1927]. Heft 4) wird auf den qualitativen Charakter der auf Grund der Hypothese ausgeführten Winkelberechnungen hingewiesen. Die Einwände HÜCKELS gegen einige experimentelle Grundlagen der Hypothese werden widerlegt, ebenso seine Behauptung, daß die Hypothese auf der Annahme der Existenz des ebenen gespannten Sechsrings beruht. Dieselben Ansichten wie die Vff. hat teilweise SIDGWICK (The Electronic Theory of Valency, Oxford 1927) ebenfalls geäußert. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1318—21. London SW 7. Imperial Coll. Leeds, Univ.) OSTERTAG.

Ludwig Anschütz, *Über das Wesen der sterischen Hinderung*. Habilitationsvorlesung über das Wesen der ster. Hinderung bei organ. chem. Reaktionen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 691—96. Marburg.) SIEBERT.

C. G. Addingley und R. Whytlaw-Gray, *Eine genaue Methode zum Vergleich der Kompressibilitäten von Gasen unterhalb Atmosphärendruck*. Da man bei Atomgewichtsbest. durch Dampfdichtebest. bei verhältnismäßig hohen Drucken (~ 760 mm) arbeiten muß, spielt die Ermittlung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen für die erreichbare Genauigkeit zurzeit eine größere Rolle als die Dichtemessung selbst. Während letztere ziemlich genau ausführbar ist, ist die Ermittlung des Wertes $1 \pm \lambda$ — durch welchen die realen auf ideale Gase umgerechnet werden — sehr viel schwieriger. Prinzipiell sind gegen die meisten bisherigen Best. von λ 2 Einwendungen zu machen: 1. Die Einzelwerte streuen sehr stark u. 2. sind mit einer Ausnahme alle Best. nach derselben Methode gemacht. Vff. entwickeln daher eine neue Versuchsmethode, die gänzlich unabhängig ist u. zwar nicht die absol. Messung von λ erlaubt, aber die vergleichsweise Ermittlung bezogen auf ein Vergleichsgas gestattet. Die Anordnung besteht aus 2 Gefäßen mit je 300 ccm Inhalt, die durch Kapillaren mit 2 kommunizierenden Quecksilberbarometerröhren verbunden sind: stehen die Menisken, deren Höhe u. Stellung mit einem Mikroskop gemessen wird, gleich, dann herrscht in beiden Gefäßen gleicher Druck; wird gleichzeitig der Quecksilberstand in einem Niveaugefäß bestimmt, so ist unter Berücksichtigung des Atmosphärendrucks der Gesamtdruck bekannt. In beide Gefäße wird etwa die gleiche Menge der beiden Versuchsgase dadurch eingesaugt, daß man Hg, dessen Menge auf 5 mg genau gewogen wird, ausfließen läßt; durch Ablassen weiterer Mengen von Hg wird, nachdem Temp.-Ausgleich eingetreten ist, Druckgleichheit hergestellt. Nach der Ablesung wird mehr Hg abgelassen, wieder Druckgleichheit hergestellt usw. Vergleich mit dem Niveaugefäß ergibt jedesmal auch den Gesamtdruck. Auf diese Weise werden eine Reihe von Wertepaaren ermittelt, die das Verhältnis von $1 + \lambda$ der beiden Gase zu berechnen erlauben. Der ganze App. ist so klein, daß er gut — mit zerstoßenem Eis u. Wasser — temperiert werden kann; kleine Temp.-Ungleichmäßigkeiten werden dadurch beseitigt, daß eingeleitetes Eiswasser für eine gleichmäßige Durchrührung sorgt. Sehr wichtig ist, daß sich die Justierung während einer Messung nicht ändert; zur Kontrolle dient 1. eine empfindliche Libellenwaage; 2. wird zu Beginn u. zu Ende des Vers. durch Herstellen von Hochvakuum (Töplerpumpe) festgestellt, ob die Menisken in der Nullstellung genau in der gleichen Höhe stehen. Alle Gefäße u. toten Räume sind ausgewogen, Kompressibilität des Glases, Einfluß der Meniskushöhe (nach unveröffentlichten Verss.

von Sever) usw. sind berücksichtigt. Ein Blindvers. mit H₂-Füllung auf beiden Seiten lieferte für das Verhältnis von 1 + λ 1,00000, 1,00005, 0,99995; im Gesamtmittel 1,00000. Für das Verhältnis von O₂ u. H₂ ergibt sich 1,00148; unter Berücksichtigung der besten Literaturwerte berechnet sich 1,00149; der Wert 1,00144 von BURT u. EDGAR (Philos. Trans. Roy. Soc. 1916. A. 216. 413) ist merklich zu niedrig. — H₂ wurde aus Ba(OH)₂-Lsg. elektrolysiert, über K₂CO₃ u. P₂O₅ u. durch ein mit fl. Luft gekühltes Rohr mit Holzkohle in Pd-Schwamm geleitet, von wo er nach Bedarf durch Erhitzen ausgetrieben wurde. Das Pd war vorher bei 150° evakuiert u. mit H₂ ausgespült; zur Sicherheit wurde nochmals mit P₂O₅ getrocknet. O₂ aus KMnO₄, mit fl. u. fester K₂CO₃ u. P₂O₅ getrocknet, verflüssigt, Mittelfraktion benutzt. (Trans. Faraday Soc. 24. 378—87. Leeds, Univ.) KLEMM.

E. Gapon, *Zur Theorie des flüssigen Aggregatzustandes*. (Vgl. C. 1927. I. 2628.) Vf. leitet für den inneren Druck P u. a. folgende Gleichungen ab: $P(Mv)^{2/3} = 114 T_s^2$, M das Mol.-Gew., v das spezif. Vol., T_s der Kp. der Fl.; $\alpha P(Mv)^{2/3} = 50,0$, $\alpha =$ der Ausdehnungskoeffizient; $P(\alpha_0/\alpha_p - 1) = p$, p der äußere Druck, α_0 der Ausdehnungskoeffizient bei $p = 0$, α_p bei $p = p$. Die Kompressibilität $\beta = 0,00658 \cdot \vartheta \cdot \alpha(Mv)^{2/3}$, $\vartheta =$ die reduzierte Temp.; oder $\beta = 0,41 f/\gamma_s$, worin f der Temp.-Koeffizient der Oberflächenspannung, γ_s die Oberflächenspannung beim Kp. ist. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 249—64. Charkow, Instf. Volksbildung.) BIKERMAN.

E. Gapon, *Hydratation von Ionen und Molekeln*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1119.) 1. *Ionenbeweglichkeit und Hydratation*. Ist n die Zahl der Atome im Ion, u seine Ionenbeweglichkeit, so gilt $u\sqrt{n} = 154$ (bei 25°). Nach dieser Gleichung kann n hydratisierter Ionen, also ihr Hydratationsgrad berechnet werden. — 2. *Diffusionsgeschwindigkeit u. Hydratation*. Das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit in einem Gemisch zur Diffusionsgeschwindigkeit in einer einheitlichen Fl. ist (vgl. C. 1928. I. 168)

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\eta_0 \cdot r \sqrt{M}}{\eta \cdot r_0 \sqrt{M_0}}$$

worin η_0 , r_0 , M_0 die Viscosität, den Moleküllradius, das Mol.-Gew.

der Fl., η , r , M dieselben „mittleren“ Größen für das Gemisch bezeichnen. Reagiert die Beimengung mit der Fl., so ist $r\sqrt{M}$ stets größer, als $r_0\sqrt{M_0}$. Aus dem meßbaren Verhältnis $\eta D/\eta_0 D_0$ kann $r\sqrt{M}$ u. daraus die Formel der Verb. ermittelt werden, die die Beimengung mit der Fl. liefert. Für A . in W . ergibt sich so der Hydratationsgrad 3—5, unabhängig vom Stoff (NaCl, NaOH, NH₃), dessen Diffusion gemessen wird. — 3. *Lösungsgeschwindigkeit u. Hydratation*. Da die Lösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird, kann das Prod. $r\sqrt{M}$ auch aus der Lösungsgeschwindigkeit berechnet werden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 237 bis 248.) BIKERMAN.

George Howard Bruce, *High school chemistry*. Yonkers, N. Y.: World Bk. 1928. (560 S.) 12°. (Newworld science ser.) Lw. \$ 1.88.

Neues Handwörterbuch der Chemie. Bearb. u. red. von Hermann v. Fehling, Carl v. Hell u. Carl Haessermann. Fortges. von K. H. Bauer, Lfg. 136. Bd. 10 <Schlußbd.> Lfg. 3 enth. d. Bogen 11—15. (S. 161—240.) Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1928. 8° nn. M. 2.40.

Francis Owen Rice, *The mechanism of homogeneous organic reactions from the physical-chemical standpoint*. New York: Chemical Catalog Co. 1928. (217 S.) 8°. (Amer. Chem. Soc. monograph ser. no. 39.) Lw. \$ 5.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. J. Davison, *Sind Elektronen Wellen?* Vortrag. Aus den Unterss. des Vf. über Reflexion u. Beugung von Elektronen an Ni-Krystallen (vgl. C. 1928. I. 1835) ergibt sich die Wellennatur der Elektronen mit derselben Wahrscheinlichkeit wie die der Röntgenstrahlen u. zwar entspricht nach den Verss. Elektronen von 54 V eine Wellenlänge von 1,65 Å, Elektronen von 65 V eine solche von 1,50 Å. Diese Werte stimmen auch mit der Berechnung nach $\lambda = h/mv$ überein. (Journ. Franklin Inst. 206. 597—623.) R. K. MÜLLER.

Hans Pettersson, *Die Zertrümmerung des Kohlenstoffs*. III. Vf. setzt seine Verss. über die Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffs fort (C. 1927. II. 370). Die Abnahme der Zahl rückwärts emittierter H-Teilchen kurzer Reichweite aus α -bestrahltem C infolge Verminderung der Reichweite der auf eine Graphitscheibe einfallenden α -Teilchen aus dem Poloniumpräparat durch vorgeschaltete Glimmerabsorption soll festgestellt werden. Die nach der retrograden Methode beobachteten

Szintillationen zeigen eine sehr deutliche Abnahme, wenn die Restreichweite der einfallenden α -Teilchen von im Mittel 3 cm auf 2,4 cm herabgesetzt wird. Bei einer Restreichweite von 2 cm wurden keine Atomtrümmer mehr beobachtet. Die Vers.-Ergebnisse scheinen zu zeigen, daß α -Teilchen aufhören, H-Teilchen von beobachtbarer Reichweite aus C auszulösen bei einer Restreichweite, die um 2 cm Luft liegt. Der Einfluß reflektierter α -Teilchen wird nach der RUTHERFORD-DARWINSchen Streuungstheorie diskutiert. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 137. 1—6. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

F. I. G. Rawlins, *Notiz über Kohäsion im kristallisierten Zustand*. Es werden die neueren Vorstellungen über die Anziehungs- u. Abstoßungskräfte bei festen Stoffen nach den Arbeiten von GOLDSCHMIDT, PAULING, BORN, HUND, FRIEDERICH kurz zusammengefaßt. Die Natur der Kohäsion in den einzelnen Gittern wird in einer Kombination der für wahre heteropolare u. homöopolare Gitter geltenden Theorien zu suchen sein. (Trans. Faraday Soc. 24. 155—56. Cambridge, Trinity College.) KLEMM.

A. M. Taylor, *Einige Eigenschaften von nicht metallischen Elementen in Beziehung zu ihren Kohäsionskräften*. Die Kräfte in polaren Salzen — COULOMBSche Kräfte, Deformation bzw. Dipole u. Abstoßung — werden mit denen in Nichtmetallen verglichen, bei denen nur die Dipole sich anziehen; bei den letzteren muß die Kompressibilität viel kleiner sein, der Ausdehnungskoeffizient muß — wegen der anharmon. Kräfte — groß sein. Die Kompressibilität kann demnach zur Unterscheidung der Natur der Kohäsionskräfte dienen, die Härte erlaubt die Größe zu schätzen. Wenn bei nicht metall. Elementen große Kompressibilitäten gefunden werden, so ist auf beträchtliche elektr. Momente zu schließen, wie ein solches vom Vf. für die S_2 -Gruppe nachgewiesen ist (vgl. C. 1927. II. 1680). (Trans. Faraday Soc. 24. 157—59. Cambridge, Trinity College.) KLEMM.

J. E. Snyder und G. M. Evans, *Der Einfluß von verschiedenen Gasen auf Vibrieren des Drahtes einer Corona-Entladungsröhre*. In Coronaröhren stört das Vibrieren des Drahtes oft sehr; man muß ihn daher gut zentrieren u. unter Spannung setzen; am vorteilhaftesten erwies es sich, ihn elektr. zu heizen u. h. unter Spannung einzuschmelzen. — Merkwürdig war, daß das Vibrieren nur mit N_2 , CO u. CH_4 auftrat, mit Luft, NH_3 , O_2 , H_2 u. H_2-N_2 -Gemischen dagegen nicht. (Journ. scient. Instruments 5. 166—67. Pennsylvania State College.) KLEMM.

Carl Barus, *Unterscheidung von Anoden- und Kathodenfunken mit der mit einer Spitze versehenen Elektrode*. (Vgl. C. 1928. I. 2580.) Die Größe des Elektronenwindes s in Abhängigkeit von der Entfernung y der Nadel von der Anode wird gemessen; da die sy -Kurve langsamer ansteigt als bei der Kathode, wird nur der Beginn genau bestimmt, da beim krit. Punkt Störungen auftreten. Die Erscheinungen der aus der Nadelspitze austretenden Funken werden für verschiedene Stellungen der Nadel beschrieben. In der Art der Erscheinungen ergeben sich gewisse Unterschiede in dem Verh. von Anode u. Kathode. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 248—51.) KLEMM.

L. R. Koller, *Die radioaktiven Elemente*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Geschichte der Radioaktivität u. die Umwandlungsprozesse der Radiumreihe. (Scient. Monthly 27. 54—56.) G. SCHMIDT.

Erna Bussecker, *Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C, die auf Gold bei einfachem und bei zweifachem Rückstoß niedergeschlagen sind*. Frühere Arbeiten von P. CURIE u. DANNE (C. 1904. I. 1125), SCHRADER (C. 1912. II. 1003) u. a. haben gezeigt, daß die Flüchtigkeit des akt. Nd. von der Unterlage, der umgebenden Gasatmosphäre, den Druckverhältnissen u. der Art der Aktivierung abhängig ist. Vf. setzt die Verss. von ST. LORIA (C. 1916. I. 1126) fort, die ergeben haben, daß elektrol. abgeschiedenes Ra C viel langsamer verdampft als das aus Ra-Em. gebildete, durch einfachen Rückstoß in die Unterlage eingehämmerte C-Prod. In diesem Falle ist Ra C vor Oxydation geschützt, so daß die Verflüchtigung begünstigt wird. Die Möglichkeit einer Legierungsbldg. des Ra C mit seiner Unterlage liegt nahe. In den Verss. der Vff. wird Gold als Unterlage benutzt. Um der Möglichkeit einer Legierungsbldg. näherzutreten, wird die Au-Folie nach zwei verschiedenen Methoden aktiviert. Nach der einen Methode wird der akt. Nd. mit Hilfe eines elektr. Feldes aus Ra-Em erzeugt; Ra B u. Ra C durch einfachen Rückstoß in die Unterlage eingehämmert. Im anderen Falle wird das aus der kondensierten Emanation sich bildende Ra A durch Rückstoß in die Unterlage eingeschlagen, Ra B u. Ra C durch weiteren Rückstoß aus Ra A erzeugt (PETTERSSONSche Kondensationsmethode). Nach Aktivierung

kam die Au-Folie 10 Min. in einen elektr. Ofen mit prakt. konstanter Temp.; darauf wurde sie wieder gemessen und für jeden Fall die Verflüchtigungskurve bestimmt. Diese zeigen, daß das nach der Kondensationsmethode entstandene Ra B u. Ra C später zu verdampfen beginnt als das bei Anwendung des elektr. Feldes aus Ra A erzeugte; bei 700° für Ra B u. 780° für Ra C ist die Verflüchtigung für beide Aktivierungsarten dieselbe; dann aber beginnt sich von dem durch zweifachen Rückstoß eingehämmerten Prod. mehr loszulösen als vom anderen. Unter der Voraussetzung, daß das Vorhandensein einer Legierung auf die Verflüchtigung des akt. Nd. einen fördernden Einfluß ausübt, wird die Annahme, daß die durch zweifachen Rückstoß in die Unterlage eingeschlagenen Ra B u. Ra C-Atome die Legierungsbldg. stark begünstigen, durch die Resultate gestützt. Die Beobachtungen der Vf. stehen mit denen von ST. LORIA in annähernder Übereinstimmung. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 137. 117—26. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) G. SCHMIDT.

Stefan Meyer, *Über die Zerfallskonstante des Actiniums*. Die Halbwertszeit T für Ac wird aus Abfalls- u. Anstiegsbeobachtungen, die sich über einen Zeitraum von 14 Jahren erstrecken, zu $T = 13,4$ Jahre als wahrscheinlichster Wert angenommen. Für die Zerfallskonstante λ ergibt sich $\lambda = 0,0515 a^{-1}$ (HAHN-MEITNER, C. 1919. III. 117: $T = 20$ Jahre). Die Abfallsbeobachtungen wurden mit 2 Präparaten vorgenommen, wovon das eine Spuren von Ionium enthielt. Zu den Anstiegsmessungen wurden Rückstände aus St.-Joachimsthaler Pechblende, Uranerz aus Morogoro (Ostafrika) u. Bröggerit aus Moos (Norwegen) nach sorgfältigster Extraktion der übrigen Radioelemente außer Protactinium verwendet. Unter Berücksichtigung, daß noch kleine Mengen von Polonium, Ra u. Ra D im Ac-Präparat vorhanden sind, werden Ergebnisse erzielt, die sich mit Anstiegskurven, berechnet mit einer Halbwertszeit von $13\frac{1}{2}$ Jahren, im allgemeinen vereinbaren lassen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 137. 235—39. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

G. Scheibe, *Über Fortschritte und Ziele der Absorptionsspektroskopie*. I. Mitt. Vf. bespricht die Hauptlinien der Entw. der Absorptionsspektroskopie, die Lichtabsorption der Gase u. Dämpfe einerseits u. kondensierter Systeme (Fl., Lsgg., feste Körper) andererseits. (Ztschr. angew. Chem. 41. 687—90. Erlangen.) SIEBERT.

Tr. Negresco, *Quantitative Spektralanalyse der Metallegierungen*. (Vgl. C. 1928. I. 3034.) Da man das Gesetz nicht kennt, das den Zusammenhang zwischen der Intensität einer Spektrallinie u. dem Geh. einer Substanz an dem betreffenden Element herstellt, u. da namentlich auch dieser Zusammenhang je nach der Art der sonst vorhandenen Stoffe ein verschiedener ist, muß man für jeden in der Praxis vorkommenden Fall diese Bedingungen feststellen, am besten so, daß man Legierungen stufenweise wechselnder bekannter Zus. herstellt u. deren Spektrum mit dem der zu untersuchenden Substanz vergleicht. Um möglichst gleichmäßige Bedingungen der Belichtung, Elektrodenabstand, Entw. usw. herzustellen, empfiehlt es sich, eine Bezugslinie der andern Komponente einer binären Legierung zu benutzen, z. B. bei der Best. von Si in Fe-Si-Legierungen eine Si-Linie (z. B. 3093) auf eine — wegen der verschiedenen spektralen Empfindlichkeit der Platte — möglichst benachbarte Linie des Fe (z. B. 3091) zu beziehen u. mit Standardlegierungen das Verhältnis der Intensitäten für verschiedene Zus. bei bestimmten Bedingungen der Bogen- bzw. Funkenerregung, Belichtungszeit usw. festzulegen. Genauer untersucht sind Systeme Sn-Bi, Pb-Bi, Cu-Si, Fe-Si, Cu-Co, Zn-Cd im Bogen- u. Funkenspektrum. Mit Zuhilfenahme eines Mikrophotometers läßt sich der Geh. einer binären Legierung auf mindestens 1% angeben. (Journ. Chim. physique 25. 343—62.) KLEMM.

Tr. Negresco, *Über die Empfindlichkeit der Spektrallinien*. (Vgl. vorst. Ref.) In dieser sehr ausführlichen Abhandlung werden die in den vorhergehenden Unters. gefundenen Ergebnisse ausgewertet. Besonders wichtig erscheint die Feststellung, daß die intensivsten Linien gleichzeitig die empfindlichsten sind; die Empfindlichkeit einer Spektrallinie in einer gegebenen Emissionsquelle hängt lediglich von ihrer Intensität in dem reinen Metallspektrum ab, wenn unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird. Sind diese solche, daß die Linien höherer Niveaus angeregt werden, dann verschwinden die tiefen u. umgekehrt. Dieser Zusammenhang wird besonders deutlich bei Elementen mit einem Leuchtelektron, z. B. Ag. — Die Ergebnisse des Vf. nötigen zu einer Stellungnahme zu den verschiedenen Kriterien, die GRAMONT als kennzeichnend für seine „letzten Linien“ angegeben hat; besonders kennzeichnend für diese ist, daß sie unter allen Bedingungen, die GRAMONT anwandte, in gleicher Weise erscheinen; GRAMONT hat aber dabei solche, die hoch angeregte Linien ergeben, mit

Absicht vermieden; nimmt man diese hinzu, so muß man für jeden Fall die Bedingungen klar ermitteln, um die Empfindlichkeit angeben zu können. — Vergleicht man die Empfindlichkeit der Linien mit den Term-Schemen, so ergibt sich, daß stets die stärksten Linien einer Serie dem ersten Term zugehören, die höheren sind immer schwächer; unter den verschiedenen Serien ist die scharfe die empfindlichste, dann folgen die Haupt-, die diffuse u. die BERGMANN-Serie; dies ist gänzlich unabhängig von der Natur der Bindung oder der chem. Zus. In den schwächeren Emissionsquellen — Flamme, Elektronenstoß — werden die stärksten Linien durch das neutrale Atom, in stärkeren (Funken) durch das ionisierte Atom ausgesandt; dazwischen rangieren die Bogenlinien. Bei gewissen Metallen hat man in den Flammenspektren Kombinationslinien (Resonanzlinien) zwischen diesen verschiedenen Klassifikationen. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden, dort auch zahlreiche Tabellen. (Journ. Chim. physique 25. 363—407. Paris, Sorbonne, Lab. f. Mineralchemie.) KLEMM.

J. Verhaeghe, *Das Bogenspektrum des Uraninits von Kasolo*. Die von SCHOEPF 1915 in Katanga (Belgisch Kongo) entdeckte Pechblende ist bereits von W. STEINKÜHLER (C. 1923. III. 995) analysiert worden; dieser stellte die Ggw. von Pb, SiO₂, Fe, Ni, Co, Mo, Se sowie Spuren von Alkali- u. Erdalkalimetallen fest. Vf. unternimmt es, diese Angaben durch spektrochem. Unters. zu vervollständigen. Zu diesem Zwecke wird mit Hilfe einer im Original skizzierten Schaltung ein elektr. Lichtbogen zwischen Elektroden aus Uraninit erzeugt. Das Spektrum wird photographiert u. ausgemessen. Der rohe Uraninit gibt im Sichtbaren u. im Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum, das sich nicht auflösen läßt. Daher werden die Begleitminerale durch Auflösen in Salzsäure von dem reinen Uraninit abgetrennt u. für sich untersucht. Das einzige Element, das im Spektrum der sekundären Mineralien komplett erscheint, ist das Blei; alle anderen Substanzen werden nur durch einige charakterist. oder sehr empfindliche Linien repräsentiert. Das Ergebnis der Messungen zwischen 3450 u. 4800 Å wird in einer umfangreichen Tabelle mitgeteilt. Die wichtigsten neu nachgewiesenen Elemente sind Ti, Ir, V, Th, W. Die Anwesenheit von seltenen Erden (DAVIS, C. 1926. I. 3015) wird bestätigt. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 14. 18—30. Gent, Univ.) STAMM.

N. N. Biswas und **N. R. Dhar**, *Chemiluminescenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon*. Wenn ozonisiert Sauerstoff durch Lsgg. von Eosin, Uranin, Safranin, Neutralrot, Rhodamin B, Thioflavin B, Cartharamin, Rhodamin B, J, N, N, Erythrosin u. Aesculin geleitet wird, ist ein Leuchten zu beobachten, sowohl der Lsg., als auch des an den Wänden haftenden Farbstoffs, also eine wirkliche Chemiluminescenz. Die Vff. bestimmen die Wellenlängen der von obigen Stoffen abgegebenen Strahlungen. Die Spektre der Chemiluminescenz u. der Fluorescenz scheinen nicht übereinstimmend zu sein. Die relative Intensität des Leuchtens hängt auch vom Lösungsm. ab, in nichtwss. Mitteln (Alkoholen) ist die Erscheinung stärker als in wss. Je verdünnter die Lsg., um so stärker das Leuchten. Manche Reduktionsmittel, wie Terpentin, Hydrochinon, Natriumsulfid usw., sowie Alkaloide, wie Nicotin, Brucin usw. wirken als Unterdrücker des Leuchtens; obwohl diese auch gute Zerstörer des Ozons sind, ist die Zerstörung des Ozons nicht immer die Ursache der verzögernden Wrkg. auf die Chemiluminescenz. Andere fluoreszierende u. nicht fluoreszierende Stoffe als die oben angeführten lassen bei der Oxydation durch Ozon ein Leuchten erscheinen, das aber weniger intensiv ist. Durch Zusatz fremder Stoffe wird das Leuchten in keinem Falle verstärkt. — Die Vff. behandeln die *Beziehung zwischen Chemiluminescenz u. Fluorescenz* vom Standpunkt der Aktivierung der Molekel aus. Bei Einw. des ozonisierten O₂ werden einige Moll. des Farbstoffs unmittelbar oxydiert, dabei treten Strahlungen auf u. werden möglicherweise Elektronen gebildet, die von nichtoxydierten Moll. des Farbstoffs aufgenommen werden u. diese aktivieren; einige dieser aktivierten Moll. reagieren wiederum chem. mit O₂ u. erzeugen Strahlungen; andererseits kehren einige der aktivierten Moll. ohne chem. Rk. in ihren n. inakt. Zustand zurück u. geben die überschüssige Energie als Licht ab. Fluoreszierende Stoffe dagegen haben die besondere Eig., durch Absorption von Strahlungen u. Elektronen leicht aktiviert zu werden, ihre Moll. zeigen eine größere Neigung, in ihren Normalzustand zurückzukehren u. Strahlung abzugeben als chem. zu reagieren. — Das Ausbleichen der Farbstoffe im Licht führen die Vff. in den meisten Fällen auf eine Oxydation zurück, nur in wenigen Fällen auf Zerstörung, hat aber mit der Fluorescenz nichts zu tun. — Die Erzeugung der Hg-Linie 2537 Å bei der Rk. zwischen Na u. Cl in Ggw. von Hg erklärt sich so, daß Elektronen erzeugt werden, deren Energie einer Temp. von 2400° entspricht; diese Elektronen werden von Hg-Atomen

absorbiert, die dadurch aktiviert werden entsprechend einer Temp. von 2400°; kehren diese aktivierten Moll. in den inakt. Zustand zurück, so wird eine Strahlung von der Wellenlänge 2537 Å erzeugt. Ähnliche Erklärung finden andere derartige Erscheinungen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 125—36. Allahabad [Indien], Univ.) BLOCH.

George Birtwistle, The new quantum mechanics. New York: Maximilian 1928. (303 S.) 8°. Lw. § 5.50.

Paul Niggli, Krystallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1928. (XII, 317 S.) gr. 8°. = Handbuch d. Experimentalphysik. Bd. 7, 1. M. 30.50; Subskr.-Pr. M. 25.95. geb. M. 32.50; Subskr.-Pr. nn. M. 27.65.

Richard Reinicke, Über die Veranschaulichungsmöglichkeit des gesamten Spektralgebietes durch ein gemeinsames kubisches Elektronengitter. München-Schwabing: Selbstverlag 1928. (16 S.) 8°. [Umschlagt.] nnn. M. 1.—

William Colebrook Reynolds, Atomic structure as modified by oxidation and reduction. Diags. and folding table. London: Longmans 1928. (136 S.) 8°. 7. s. 6 d. net.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

S. Glasstone und T. E. Symes, Die elektrolytische Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen. Teil II. (I. vgl. C. 1927. II. 1128.) In Fortsetzung der früheren Verss. wird zunächst der Einfluß anderer Anionen-Borat statt -Acetat als Puffer — von Chlorid- u. von NH₄-Ionen untersucht; es ergeben sich nur unwesentliche Änderungen. Weiterhin werden die Unterss. bei höheren Temp. 53 u. 90° ausgeführt. Auch hier ist die Zus. des Nd. unabhängig von dem p_H. Das Verhältnis Fe/Fe + Ni steigt bei höheren Temp. viel weniger mit der Stromdichte an als bei niederen; dies war auf Grund von Potentialmessungen (vgl. C. 1927. I. 858) schon früher vermutet worden. Sowohl die Anfangs- u. die End- u. die welche das Maximum an Eisen enthalten, sind bei 53° weniger eisenreich als bei 15°. Rühren u. Verdünnung ähneln in ihren Einflüssen denen bei gewöhnlicher Temp., naturgemäß ist wegen der vergrößerten Diffusion der Röhreinfluß bei 53° geringer. Von einem gewissen Minimalgeh. des Elektrolyten an Eisen an enthält der Nd. verhältnismäßig weniger Eisen als der Elektrolyt. Dieser „Minimalgeh.“ erniedrigt sich mit steigender Temp., vermutlich deshalb, weil Eisen die Abscheidung von stabilem Nickel um so weniger verzögert, je höher die Temp. ist. (Trans. Faraday Soc. 24. 370—78. Exeter, Univ.) KLEMM.

S. Wernick, Über den Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung von Silber aus Silbernitratlösungen. Die bisherigen Unterss. über den Einfluß von Kolloiden auf die Korngröße von elektrolyt. abgeschiedenen Metallndd. werden besprochen, insbesondere werden die Unterss. von MÜLLER u. BAHTJE (C. 1906. I. 1634) hervorgehoben, aus denen sich bei CuSO₄-Lsgg. ein direkter Zusammenhang zwischen der „Goldzahl“ eines Kolloids u. der Korngröße des Nd. ergab. Um diese Ansicht weiter zu stützen, gegen die Einwendungen von FREUNDLICH u. FISCHER (C. 1912. II. 1885) gemacht worden waren, untersucht Vf. den Einfluß von 13 Kolloiden auf die Abscheidung von Ag aus AgNO₃-Lsgg. Um dabei wirklich vergleichbare Verhältnisse zu erhalten, wird nicht die Goldzahl, sondern entsprechend eine „Silberzahl“ bestimmt u. diese mit der Korngröße des Ag im Nd. verglichen. Zunächst wurde versucht, Silbersole nach KOHLSCHUETTER oder nach BREDIG zu untersuchen, die elektrolytfrei sind; da sie zu wenig konzentriert u. zu instabil sind, benutzte man Sole nach CAREY LEA. Bei der Best. von Silberzahlen an solchen Solen ergaben sich eine Reihe von Schwierigkeiten, am besten bewährte sich die Fällungsmethode von ZSIGMONDY. AgNO₃ konnte aus verschiedenen Gründen nicht in allen Fällen als Fällungsmittel benutzt werden, andere Fällungselektrolyte (KCl, KNO₃) hatten ungefähr die gleiche Wirkung. — Die App. zur Abscheidung des Ag aus den AgNO₃-Lsgg., die 0,02% Kolloidzusätze enthielten, wird ausführlich beschrieben. Die Größe der einzelnen Kristalle wird so bestimmt, daß Mikrophotographien (im allgemeinen 1:100) von den unveränderten Ndd. aufgenommen u. die Kristallzahl ausgezählt wurde. Mechan. Behandlung (Anschleifen usw.) vertragen die Ndd. zumeist nicht. Es ergab sich, daß die Kristallgröße im allgemeinen — mit Ausnahme von Dextrin — um so kleiner war, je kleiner die Silberzahl des betr. Kolloids ist, wenn auch eine quantitative Beziehung nicht gegeben werden kann u. auch noch andere Gründe mitspielen. Immerhin lassen sich mit Sicherheit ausgesprochen „gute“ von „schlechten“ Kolloiden unterscheiden. (Trans. Faraday Soc. 24. 361—66. London, Sir John Cass Technical Institute.) KLEMM.

L. Juma, Zur Theorie der Bleisammlerbatte. Die klass. Theorie des Bleiakкумуляtors (GLADSTONE u. TRIBE), die die Vorgänge bei Ladung u. Entladung

durch die reversible Gleichung: $\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt, ist in neuerer Zeit von FERY (Rev. Gen. Electr. 1 [1917]. 10. 19 [1926]. 296, vgl. auch C. 1926. I. 1117) angegriffen worden, der statt dessen einsetzt: $\text{Pb}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{PbO}_2$. Vf. zeigt, daß die Annahme der Existenz von Pb_2O_3 auf der positiven Platte auf Grund von FERYs eigenen Vers. Daten nicht haltbar sei, u. daß auch die Bldg. von Pb_2SO_4 nicht begründet sei. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 6 Seiten Sep. 195—200.)

STAMM.

Julius Grant, *Überspannung bei metallischen Kathoden. Cadmium und Antimon in neutralen und alkalischen Lösungen.* (Vgl. C. 1928. II. 129.) Ähnlich wie früher für Ag wird jetzt der Zusammenhang zwischen Überspannung u. p_{H} für Cd u. Sb bestimmt; es ergibt sich lineare Beziehung. Bei Silber hatten sich Abweichungen ergeben, namentlich in NH_3 - u. HCO_3^- -haltigen Lsgg. Da diese Lsgg. leicht Gase abgeben, können dadurch Störungen bedingt sein. Ferner ist für neutrale Lsgg. zu bedenken, daß eine wirksame Pufferung fehlt; schaltet man diese Werte aus, dann wird die Zuordnung zu einer Geraden auch bei den Ag-Werten besser. (Trans. Faraday Soc. 24. 367—70. London, Sir John Cass Technical Inst.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, *Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. I. Der Temperaturkoeffizient des Normal-Elektrodenpotentials der zehntelnormal-Kalomel-Elektrode.* Für biolog. Messungen braucht man oft das Potential der Normalelektrode über ein größeres Temp.-Bereich, wofür zuverlässige Werte nicht vorliegen. Überhaupt sind alle bisherigen Messungen (SØRENSEN, LEWIS) anfechtbar, weil sie als 2. Elektrolyten HCl benutzen u. die ganzen Unsicherheiten, betreffend die starken Elektrolyte, in die Resultate eingehen. Infolgedessen verwendet Vf. die dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz folgende *Buttersäure*; als Dissoziationskonstanten werden benutzt die Werte: $0^\circ 1,6 \cdot 10^{-5}$; $25^\circ 1,48 \cdot 10^{-5}$; $35^\circ 1,4 \cdot 10^{-5}$. Daraus werden die p_{H} -Werte zwischen 13 u. 43° berechnet. — Die Potentialmessung ist auf 0,0001 V genau, Temp.-Konst. auf $\pm 0,1^\circ$. Der Wasserstoff wird elektrolyt. entwickelt; zur Entfernung etwaigen Sauerstoffs wird er über Pt-Asbest geleitet; alle Hähne usw. sind mit Hg gedichtet, Gummiverb. usw. sind gänzlich vermieden. Der H_2 wird erst temperiert u. mit Wasserdampf entsprechend der Tension der Säurelsg. gesättigt. Um Leitungsfehler durch Wasserdampf zu vermeiden, ist das W. des Thermostaten mit Öl bedeckt. Ein Diffusionspotential bestand, wie Sondervers. zeigten, nicht. — Für den Wert E_0 der Gleichung $P_{\text{H}} = (E - E_0)/(0,0001983 \cdot T)$ wird aus der Kette $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ at}) | \text{Buttersäure} (0,1\text{-mol.}) || \text{KCl} (0,1\text{-mol.}) \text{HgCl} | \text{Hg}$ gefunden. $E_0 = 0,337 096 - 0,000 54 t - 0,00 001 t^2 = (E_0)_{18} - 0,000 001 (t^2 + 54 t - 1296)$; $(E_0)_{18} = 0,3358$; SØRENSEN fand 0,3380, LEWIS-CLARK 0,3360. Der Temp.-Verlauf weist, wenn man bei allen Autoren den Wert 0,3380 bei 18° zugrunde legt, keine sehr großen Verschiedenheiten auf. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 95—107. Sep.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, *Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. II. Experimentelle Kritik der Aktivitätstheorie von Ghosh und von Debye und Hückel mit Bezug auf Lösungen starker Elektrolyte.* Es sollte untersucht werden, ob die Berechnung der Aktivitäten des H^+ in einer HCl-Lsg. nach der Theorie von GHOSH oder von DEBYE-HÜCKEL den tatsächlichen Verhältnissen besser entspricht; es wird zu diesem Zweck die EK. der Zelle $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{KCl} (3,5\text{- oder }1,75\text{-mol.}) | \text{KCl} (0,1\text{-mol.}) \text{HgCl} | \text{Hg}$ bei 13, 18 u. 25° gemessen. Die Übergangspotentiale werden gemessen, Diffusionspotentiale eliminiert; die Messungen beziehen sich auf Verdünnungen 10 bis 480; bei größeren Verdünnungen zu messen, war für die vorliegende Aufgabe gegenstandslos, da bei Verdünnungen > 500 die Abweichungen der beiden Theorien \leq der Meßgenauigkeit sind, wie in einer Tabelle gezeigt wird. Die Berechnung — wobei alle Rechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt sind — ergibt, daß die gefundenen Werte befriedigend mit der Theorie von GHOSH übereinstimmen, nicht aber mit der von DEBYE u. HÜCKEL. Nun kann man durch Einführung eines Korrekturfaktors, der den Einfluß des Ionenradius auf die mittlere Ionenentfernung berücksichtigt, auch mit der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL Übereinstimmung erzielen; Vf. errechnen $a \cdot 10^8$ für $13^\circ 21,6$; $18^\circ 15,3$; $25^\circ 13,2$; freilich lassen sich diese Werte nicht theoret. berechnen. — Es wird daher empfohlen, zur Best. des Potentials der Normalelektrode nach GHOSH zu rechnen; besonders geeignet ist eine 0,01-mol. Lsg. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 109—22. Sep.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, *Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. III. Eine verbesserte Methode zur Bestim-*

mung der Konzentration von Chlorionen. Zur Best. von Cl^- für biolog. Zwecke eignet sich die $\text{Ag} | \text{AgCl}$ -Elektrode besser als die Kalomelektrode; denn bei der Vorbereitung der letzteren müssen Hg , HgCl u. die zu untersuchende Fl. zu einer Paste verrieben werden, wobei die Einw. der Luft stören kann. Zur Herst. einer AgCl -Elektrode verfährt man auch HOu (Journ. Biophysics 1. 163 [1925]), wenn die Cl^- -Konz. durch die absorbierten Gase beeinflusst wird; man verwendet einen 3 cm langen u. 0,05 cm dicken Pt-Draht als Elektrode u. schwärzt das Gefäß von außen, da das Potential durch Belichtung erheblich gestört wird. Sonst benutzt man ein Gefäß von 2 ccm Inhalt mit eingeschlifftem Stopfen mit Pt-Draht u. Hg-Kontakt; Verbindung zur Brückenfl. wie üblich mit Hahn. Der sorgfältig gereinigte Draht wird erst mit einer Lsg., die 3,4% AgNO_3 u. 5,4% KCN enthält, mit 2 V 30 Min. lang versilbert; dann wird 2 Min. lang in einer 0,095-n. KCl + 0,005-n. NH_4Cl -Lsg. anod. chloriert u. mit W. gewaschen, alle Operationen unter Ausschluß von wirksamem Licht; damit ist die Elektrode gebrauchsfertig. Tagelanges Stehenlassen mit W. bzw. KCl -Lsg. ist überflüssig. — Das Potential der Kette $\text{Hg} | \text{HgCl} \text{ KCl} (0,1\text{-mol.}) || \text{Cl}^- \text{ AgCl} | \text{Ag}$ wird mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. $\frac{1}{10}$ -n. KCl -Lsg. gemessen; für E der Gleichung $P_{\text{Cl}} = [E_0 - (\pm E_0)]/0,0001983 T$ ergibt sich — nach Elimination der Übergangspotentiale — $0,0107 \pm 0,003$ bzw. $0,01104 \pm 0,003$; nach GHOSH berechnet sich dann das Normalpotential der $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode gegenüber der Silberchloridelektrode zu 0,1064 bei 18°. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 123—31. Sep.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. IV. Über die Aktivität von KCl und NaCl in wäßriger Lösung. In ähnlicher Weise wie in II. bei HCl wird die Anwendbarkeit der Theorien von GHOSH u. von DEBYE-HÜCKEL bei wss. NaCl u. KCl -Lsgg. geprüft. Die Messungen erfolgten bei großen Verdünnungen (500—50) bei 20°, bei geringen (27—1) bei 18°. Die Übergangspotentiale werden berücksichtigt. Die Rechnung ergibt weder Übereinstimmung mit der Theorie von GHOSH noch mit der von DEBYE-HÜCKEL; werden Korrekturglieder (vgl. II.) eingeführt, so lassen sich beide den Ergebnissen gleich gut anpassen. Die Werte für die „wahren Ionenradien“ nach DEBYE-HÜCKEL werden dabei aber z. T. negativ, so daß man eine Korrekturgröße erhält, die ihren ursprünglichen physikal. Sinn verloren hat. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 133—43. Sep.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. V. Eine verbesserte Methode zur Messung der Aktivität von Alkalimetallionen in einer Lösung. In das Gefäß, das zur Aufnahme der zu messenden Lsg. dient (vgl. Abhandlung III.) ist ein Schliff mit einem dünnen, nach unten verengten Rohr eingeschlifft, das einen Pt-Draht f eingeschmolzen enthält, u. oben durch einen Hahn mit einem Gefäß c in Verbindung steht, an das sich wieder ein Hahn u . ein Gefäß a schließt; das Ganze ist 7,5 cm hoch, 1,8 cm Durchmesser. Zur Herst. des Amalgams wird erst alles mit H_2 gefüllt (Reinigung vgl. Abhandlung I.) u. dann a u. c z. T. mit Hg gefüllt. Das in a befindliche Hg wird mit konz. NaCl bzw. KCl -Lsg. überschichtet u. bei 4 V Spannung etwa 20 Min. elektrolysiert; als Kathode dient ein Pt-Draht, der in a unten eingeschmolzen ist. Dann wird der Inhalt von a nach c überführt u. durch Schütteln für völlige Homogenisierung gesorgt; schließlich läßt man durch die untere Spitze das Amalgam in die Lsg. fließen — die gut mit H_2 ausgespült ist — u. mißt das Potential (Kontakt f). Nach der Messung muß noch die Konz. des Amalgams bestimmt werden. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 145—49. Sep.)

KLEMM.

Yoshitaka Katsu, Studien über die aus Elektroden-Potentialmessungen ermittelte Ionenaktivität und ihre biologische Bedeutung. VI. Über die Vereinigung von Glykokoll und Chlorion. Als einfachstes Beispiel der Rk. zwischen Cl^- u. Proteinen wird Glykokoll untersucht; hierfür hatten T. ORYNG u. W. PAULI (C. 1915. II. 746) als Erklärung eine Adsorptionserscheinung angenommen, während P. PFEIFFER u. Mitarbeiter (vgl. C. 1915. II. 335. 591) Salzbdg. annahmen. Vf. untersucht Glykokollsg. (1-n.) mit KCl , NaCl u. CaCl_2 -Lsg. in Verdünnungen 50, 100, 200, 400; potentiomet. mit einer AgCl - HgCl -Kette (vgl. Abhandlung III.) u. findet durchweg eine Verminderung der Cl^- -Aktivität gegenüber glykokollfreien Lsgg. Die rechner. Auswertung zeigt, daß 1. Salzbdg. (PFEIFFER), 2. die Bldg. einer stark dissoziierten Verb. u. 3. eine Änderung der DE. nicht in Frage kommen. Dagegen lassen sich nach der bekannten Adsorptionsisotherme $d = a [\text{Cl}^-]^{1/n}$ (d = Verminderung der Cl^- -Aktivität, a = Aktivitätskoeffizient) mit den n -Werten 1,087 für KCl , 1,121 für NaCl u. 1,222 für CaCl_2 , die experimentellen

Daten gut wiedergegeben, so daß die Erklärung als Adsorptionsphänomen gut gestützt ist. (Journ. Biophysics 2 [1927]. 151—64. Sep. Kyoto, Univ.) KLEMM.

Arthur Bramley, Dielektrizitätskonstante von wäßrigen Natriumchloridlösungen. Aus der interferometr. gemessenen Elektrostriktion, die in NaCl-Lsgg. verschiedener Konz. durch ein angelegtes elektr. Feld verursacht wird, läßt sich durch Vergleichung mit Messungen an W. die DE. der Lsgg. berechnen. Es wird die Änderung des Brechungsindex für W., A. u. wss. NaCl-Lsgg. ($0,71 - 2,13 \cdot 10^{-2} \cdot n$) mit Potentialdifferenzen von 3000—7000 V bestimmt. Die DE. der NaCl-Lsgg. (D) lassen sich aus der DE. des W. (D_0) u. der Konz. y berechnen nach der Formel $D^2 = D_0^2 (1 - 15,7 y)$, bzw. für geringe Konz. $D = D_0 (1 - 7,85 y)$. (Journ. Franklin Inst. 206. 649—57.) R. K. MÜLLER.

H. Gehlen, Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. III. Erzeugung stärkster magnetischer und elektrischer Felder. (II. vgl. C. 1928. II. 169.) Im Cavendishlaboratorium in Cambridge ist es gelungen, magnet. Felder von ca. 320000 Gauss zu erzielen, die bis 900000 Gauss gesteigert werden sollen. Es wurde darin die Widerstandsänderung von Wismut untersucht. Bei der Temp. der fl. Luft wächst der Widerstand im Feld von 300000 Gauss auf das 1000-fache, bei Zimmertemp. auf das 50-fache des n. — Unter Benutzung des luftelektr. Feldes durch Aufspannen eine Antenne zwischen zwei Bergspitzen haben BRASCH, LANGE u. URBAN eine Spannung von mindestens 1700000 Volt zwischen Antenne u. Erde erreicht. Die erreichbare Grenze ist von der Größe des luftelektr. Feldes abhängig, liegt jedoch wesentlich höher. Durch Anwendung dieser Energien zur Erzeugung von Kathodenstrahlen höchster Geschwindigkeit sind interessante Verss. auf atom-physikal. Gebiet, besonders auf dem der Atomzertrümmerung, zu erwarten. (Ztschr. angew. Chem. 41. 714—16. Berlin.) RÖLL.

Kamekichi Shiba, Über den Widerspruch der Thermodynamik der Gase und der kinetischen Theorie. Die kinet. abgeleiteten Gleichungen $pV + a/V = RT$ u. $U = -(3a/[n-1]V) + CT$ lassen sich mit der thermodynam. Beziehung $(\partial U/\partial V)_T = T \cdot (\partial p/\partial T)_V - p$ nicht in Einklang bringen ($n = 4$ ist unwahrscheinlich). (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 33.) R. K. MÜLLER.

Kamekichi Shiba, Über die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der mittleren kinetischen Energie eines Gasmoleküls. Der Widerspruch zwischen kinet. Theorie u. Thermodynamik (vgl. vorst. Ref.) läßt sich auf einen solchen zwischen letzterer u. Energieverteilungsgesetz reduzieren, wenn man die mittlere kinet. Energie $\bar{\epsilon}$ eines Mol. abhängig von der D. annimmt u. setzt $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT + (n-4)A/NV$. ($A =$ Konstante). (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 54.) R. K. MÜLLER.

K. Stachorski, Wärmekapazität und innerer Druck von Flüssigkeiten. (Vgl. C. 1928. I. 2584.) Für den inneren Druck B werden folgende Gleichungen aufgestellt: $B = (c_p - c_v)/0,0242 v\alpha$ (v das spezif. Vol. der Fl., α der Ausdehnungskoeffizient); $B = 413,2/M v\alpha$ ($M =$ Mol.-Gew. der Fl.). Für assoziierte Fl. muß M durch xM ($x =$ Assoziationsgrad) ersetzt werden. Nach dieser u. einer älteren Gleichung berechnet sich der Druck B von W. bei 100° zu ca. 6500—8500 at. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 163—70. Charkow, Inst. f. angew. Chemie.) BIKERMAN.

A. Dibrowa, Die Schmelz- und Siedepunkte homöopolarer Verbindungen als Funktion der Elektronenverteilung im Molekül. Nach Vfs. Unterr. an Verb. aus homologen Reihen läßt sich eine Eigenschaft (q) einer homöopolaren Verb. als Funktion einiger molekularer Konstanten ausdrücken: $q = F(N_M, N_A, N, K)$. Darin ist q die Größe der Eig., N_M die Zahl der Elektronen in molekularer Bindung, N_A die Zahl der durch den Verb.-Prozeß nicht berührten Elektronen, N die Kernladung, K eine von den Vers.-Bedingungen abhängige Konstante. Für die Kpp. u. FF. homöopolarer Verb. — geprüft wurden

hauptsächlich solche der homologen Reihen — gilt T_F (oder K_P) = $f(N, P) \frac{N_A}{\sqrt{N_M}}$.

Für $P > 0 = \text{const.}$ ist $f(N, P)$ in homologen Reihen eine lineare Funktion, die für die verschiedenen Verb. nahe beieinander liegende Werte hat. Für $P = 760$ mm ist T_{Kp} etwa 40, T_F etwa 30. Für $P = 0$ ist T nur abhängig von der Zahl der Elektronen im Mol.; T_{Kp} ist dann ca. 20. — Für variables P nimmt $f(N, P)$ die Form:

$f(N, P) = a [(b - N) \sqrt[3]{P} + d]$ an, wo a, b u. d für die homologe Reihe charakterist. Konstanten sind. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil [russ.] 3. 1—38. Uman, Staatl. Technikum.) RÖLL.

E. Kordes, Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. V. Mitt. Die Bestimmung von Molekulargewichten aus der Lage des Eutektikums. (IV. Mitt. vgl.

C. 1928. I. 1628.) Zwei der häufigsten Ursachen zur Abweichung von der früher gegebenen Gleichung $[(T_b - T_e)/T_b] : [(T_a - T_e)/T_a] = a : b$ werden besprochen, nämlich der *Einfluß von Grenzmischkristallen u. von Mischungslücken* im fl. Zustand auf die *Lage des eutekt. Punktes*. Die eutekt. Temp. bzw. der Quotient T_e/T_a wird in den allermeisten Systemen aus zwei Metallen infolge Auftretens von Grenzmischkristallen, in ganz besonders starkem Maße bei Entmischung im fl. Zustand gegenüber den n. Systemen, in denen die Komplikationen nicht vorhanden sind, deutlich erhöht. Nur im System Pb-Bi ist die eutekt. Temp. eine wesentlich tiefere. Der gleiche Einfluß von Mischkristallbildg. oder Entmischung im fl. Zustand zeigte sich auch bei der Mehrzahl der Elektrolyte u. der Molekülverb. — Obige allgemeine eutekt. Gleichung,

umgeformt in $M_b = M_a \cdot \frac{\text{Gew.}\%_b}{\text{Gew.}\%_a} \cdot \frac{\Delta T_b}{\Delta T_a}$ läßt sich zur Best. von Mol.-Geww. ver-

wenden u. zwar im Gegensatz zu den nur für verd. Lsgg. geltenden, von RAOULT-VAN'T HOFF aufgestellten Gesetzen, sowohl bei sog. „normalen“ Stoffen wie auch bei Elektrolyten. Allerdings ist hier das Mol.-Gew. der einen Komponente immer nur relativ zu dem der anderen zu erhalten, das des „Lösungsmittels“ muß bekannt sein, doch ist es hier unnötig, die „molare“ Gefrierpunktniedrigung zu kennen. Gefunden wurden so ($AlBr_3$)₂ aus den Eutektica der Systeme mit Urethan, p-Xylol u. AsBr₃, ($AlCl_3$)₄ aus $AlBr_3$ - $AlCl_3$, $AsCl_3$ aus $AsCl_3$ - Cl_2 , ($SnCl_4$)₄, $S_{8/5}$ bzw. S_8 (monoklin) aus S + Naphthalin bzw. S + J_2 , Se_4 aus grauem Se- J_2 . Wasser als Komponente zeigt einfache Molekulargröße. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 1—13. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.) BLOCH.

D. Tarassenkow, *Über Gefrierpunkte an Äthylalkohol-Wassergemischen*. Die Best. der *Gefrierpunkte von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen* in Konz. von 5,1 bis 74,7 Gewichtsprozent A. in einem besonders konstruierten u. beschriebenen App. ergaben in ihrer graph. Auswertung eine komplizierte Kurve, die für die Bldg. von Krystallhydraten beim Gefrieren von A.-W.-Mischungen spricht. (Ztschr. angew. Chem. 41. 704. Moskau, Staatsuniv.) SIEBERT.

Elmer Hutchisson, *Die Molarwärme und -entropie von Chlorwasserstoff, aus Bandenspektren berechnet*. Vi. benutzt KEMBLE'S Werte für die Energieniveaus (C. 1926. I. 2291) u. die „a priori-Wahrscheinlichkeiten“ der neuen Quantenmechanik. Vgl. auch GIAUQUE u. WIEBE (C. 1928. I. 1508). Die Molwärmen von gasförmigem HCl werden aus den Bandenspektren für die Temp. 1—600 abs. berechnet; bei 12,5° abs. tritt ein scharfes Maximum auf; bei 0° stimmt der berechnete Wert ($C_v = 4,977$) gut mit dem einzig sicheren, beobachteten überein (4,995), während die ältere Quantenmechanik zu dem Wert 4,879 führt. Die zur Ableitung der Entropie notwendigen Werte $\int (C/T) dT$ werden berechnet. Bei 0° ergeben sich pro Mol 44,04 oder 43,72 Entropieeinheiten, je nachdem ob man TETRODES oder LEWIS' Wert für die chem. Konstante benutzt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1895—1900. Pittsburgh, Penns.) W. A. ROTH.

Russell W. Millar, *Die spezifischen Wärmen von Manganooxyd, Mangan-Manganioxyd und Manganioxyd bei niedrigen Temperaturen*. Daten für tiefe Temp. liegen bisher kaum vor. Vf. arbeitet nach NERNST-EUCKEN. Als Heizwiderstand u. Widerstandsthermometer dient Kupferdraht. Durch dünne Cu-Wände u. Füllung mit H_2 in dem 130 ccm fassenden, 115 g schweren Cu-Calorimeter wird schneller Wärmeaustausch (3—10 Min.) erreicht. Eichung des Cu-Widerstandsthermometers mit einem angelöteten Cu-Konstantanelement, das an das H_2 -Thermometer angeschlossen war.

Mn_3O_4 wird aus $MnSO_4$ durch Erhitzen auf 1100° dargestellt; Nacherhitzen im HCl -Strom, Abkühlen im N_2 -Strom: Prod. feinkristallin. MnO wird aus Mn_3O_4 durch Erhitzen im H_2 -u. Krystallisieren im HCl -Strom dargestellt. MnO_2 wird aus $Mn(NO_3)_2$ dargestellt durch Erhitzen, bis sich keine Stickoxyde mehr entwickeln. Bei MnO steigt die Mol.-Wärme in der Gegend von 116° abs. stark an, bei MnO_2 bei etwa 90° abs. schwach. Die Diskontinuitäten sind reproduzierbar u. von der Vorgeschichte unabhängig. Die Kurve für Mn_3O_4 steigt regelmäßig mit der Temp. Alle drei Oxyde werden etwa zwischen 70 u. 300° abs. durchgemessen.

Bei der Durchrechnung wird angenommen, daß unterhalb 30° abs. die DEBYESche T^3 -Gleichung gilt. Die Kurve für MnO ist durch eine DEBYE-Funktion ($\beta \nu = 231$) u. eine EINSTEIN-Funktion ($\beta \nu = 502$) darstellbar. Die Entropie von MnO ist bei 298° abs. 14,92 cal/Grad, diejenige von Mn_3O_4 , wo die Funktionen komplizierter sind,

ist bei 298° abs. 35,73 cal/Grad, für MnO₂ 13,93 cal/Grad. Die Änderung der freien Energie bei der B. des Oxyds aus den Elementen ΔF wird aus den Bildungswärmen

	ΔH	ΔS	ΔT bei 298° abs.
Mn + $\frac{1}{2}O_2 = MnO$	-90,900	-17,0	-85,830
3Mn + $2O_2 = Mn_3O_4$	-328,000	-84,6	-302,800
Mn + $O_2 = MnO_2$	-125,300	-42,6	-112,600

ΔH u. T mal der Änderung der Entropie (ΔS) berechnet; dabei wird die Entropie von O₂ bei 298° abs. zu 49,2 cal/Grad angenommen, diejenige des Mn zu 7,3. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1875—83. Pacific Experiment Station, Bureau of Mines.) W. A. R.

T. J. Webb, *Änderungen der freien Energie bei der Lösung von Ionen in Wasser.* (Trans. Amer. electrochem. Soc. 51 [1927]. 10 Seiten Sep. 685—94. New Jersey, Princeton Univ. — C. 1926. II. 1924.) STAMM.

Erich Lange, *Über Lösungs- und Verdünnungswärmen einiger starker Elektrolyte.* (Vgl. C. 1928. I. 16, woselbst weitere Literatur.) Theoret. Zusammenfassung der modernen Anschauungen über den Lösungs- u. Verdünnungsvorgang. Kritik der Meßmethoden, Beschreibung der vom Vf. benutzten Apparaturen u. Angabe von Resultaten (dabei orientierende Messungen an $La(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $SmCl_3$, $Y_2(SO_4)_3$ u. $ThBr_4$). Neu sind Kontrollmessungen, ob die Werte durch Adsorption an der Glaswandung (molare Adsorptionswärmen aus Lsgg. ca. 5 kcal pro Moll) gestört werden können. Weder Überziehen der Calorimeterwand mit Vaseline, noch Zusatz von viel Glaspulver ändert die Resultate, so daß während der Dauer des Vers. Adsorption nicht stört. Das gleiche negative Resultat ergaben Messungen mit $CsCl$, wo man beim Verdünnen in großen u. kleinen Stufen die gleichen Endwerte erhielt. Die vom Vf. gemessenen Verdünnungswärmen stimmen mit denen der NERNSTschen Schule befriedigend überein. Auch beobachtete spezif. Wärmen von verd. Lsgg. gehen gut mit den aus dem Temp.-Koeffizienten von Verdünnungswärmen u. nach DEBYE-HÜCKEL berechneten zusammen. Ein Vergleich mit den nach DEBYE-HÜCKEL für das Grenzgebiet berechneten Werten der Verdünnungswärmen stößt noch auf Schwierigkeiten, weil die DE. u. ihr Temp.-Koeffizient nicht genügend genau bekannt ist. Sämtliche aus Fällungswärmen abgeleiteten Lösungswärmen swl. Salze dürften korrekturbedürftig sein. Die Resultate einzelner Versuchsreihen werden graph. zusammengefaßt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch bei noch kleineren Konz., als bisher untersucht sind, individuelle Unterschiede zwischen den Verdünnungswärmen von gleichwertigen Salzen bestehen bleiben. (Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19. Nr. 6. 1—83. München, Chem. Labor. Akad. d. Wiss., phys.-chem. Abt.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

E. Gapon, *Beitrag zur Theorie der Stabilität disperser Systeme.* Vf. gibt der von P. P. VON WEIMARN (Grundzüge der Dispersoidchemie 1911. 36—46) gegebenen Gleichung für die Existenzdauer (A) von Dispersionen:

$$A = \frac{\text{Flockungstendenz}}{\text{Flockungswiderstand}} = K \frac{\text{Konz. der dispersen Phase}}{\text{Aktivitätsgrad des Mediums}}$$

die vereinfachte Form $ZC = S$ (Z = Existenzdauer der dispersen Phase, C = Konz. derselben, S = Aktivitätsgrad des Mediums) u. prüft sie an Dispersionen von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in Bzl. Diese wurden hergestellt durch Einleiten von HCl-Gas in benzol. Lsgg. von Cu-Oleat. Bei großem HCl-Überschuß, der das im Bzl. gelöste W. bindet, wird die Gleichung bestätigt gefunden, während bei kleineren HCl-Mengen dieses W. die Flockung beschleunigt. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil [russ.] 3. 133 bis 137. Charkow, Inst. f. Volksbildung.) RÖLL.

W. A. Lott, *Kolloidales Bariumsulfat.* Verss. wurden angestellt, $BaSO_4$ als reversibles Kolloid herzustellen u. zwar wurden die besten Resultate nach folgendem Verf. erhalten: 60 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ wurden mit W. zu einer Paste angerührt, dazu wurde Eisessig bis zur neutralen Rk. gegen Phenolphthalein zugefügt. Abkühlung auf 65°. Ein Gemisch von 16,2 g 96%ig. H_2SO_4 u. 65 g A. wurde auf 0° abgekühlt u. der Ba-Lsg. unter schnellem Rühren zugesetzt. Die erhaltene kolloidale Lsg. wurde im Vakuumexsiccator bei 60° getrocknet u. das getrocknete $BaSO_4$ wieder kolloidal in W. gel. Die Lsg. ging vollständig durch ein WHATMAN-Filter Nr. 5 u. blieb mehrere Tage beständig. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 454—56. Brooklyn [N. Y.], E. R. SQUIBB u. Sons.) L. JOSEPHY.

A. Dumanski und **A. Kniga**, *Die Weinsäuremethode zur Herstellung negativ geladener Sole*. I. *Die Eigenschaften der Verbindungen von Zinn- und Titanoxyd mit Weinsäure*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 229—36. — C. 1928. II. 22.) BKM.

M. Samec, *Studien über Pflanzenkolloide*. XX. Mitt. *Verhalten der Stärkesole im Dunkelfeld*. Nach Verss. von **J. Rosa**. (XIX. vgl. C. 1927. II. 1450.) Vf. benutzt das ultramkr. Verh. der Stärkelsgg. zur Charakterisierung der bei fortgesetztem Erhitzen der Lsgg. unter Druck entstehenden Sole. Kartoffel- u. Weizenstärke wurden einmal ohne weitere Reinigung verwandt, einmal mit verd. HCl von den Kationen befreit; im letzteren Falle bedingt die eigensaurer Rk. eine so weitgehende Peptisation, daß ein großer Teil der gel. Substanz durch Kollodiummembranen hindurchgeht. Ferner wird das ultramkr. Verh. der nach **LINTNER** hergestellten *Dextrine* u. der Einfluß von Bestrahlung der Stärke mit ultraviolettem Licht geprüft. Alle Lsgg. konnten ultramkr. aufgelöst werden. Beim Altern der Stärkesole hört zunächst die **BROWN**-sche Bewegung auf, es folgt erst eine Vibration, dann Ruhe. Die Teilchen aggregieren, u. nach einer gewissen Zeit sind keine freien Ultramikronen mehr sichtbar; dabei treten bei Solen mit blauer Jodfarbe kugelige, bei Solen mit roter Jodfarbe perlschnurartige Aggregationsformen auf. Ultrafiltrate von Stärkesolen enthalten wesentlich weniger sichtbare Teilchen, u. diese sind viel kleiner als beim Ausgangssol. Zwischen Weizen- u. Kartoffelstärke bestehen nur quantitative Unterschiede. Beim Kochen der Sole nimmt die Zahl der sichtbaren Teilchen ab, die Bewegung geht verloren, aber die typ. Aggregationsform bleibt erhalten. Es scheinen u. a. minimale P_2O_5 -Reste noch immer eine stabilisierende Wrkg. auszuüben. Vergleich der aus dem osmot. Druck gefundenen mittleren Molekulargrößen u. der durch Zählung erhaltenen Teilchenmenge ergibt, daß nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der gel. Substanz der ultramkr. Beobachtung zugänglich war. (Biochem. Ztschr. 195. 40—71. Laibach, Univ.) KRÜGER.

M. Samec, *Studien über Pflanzenkolloide*. XXI. Mitt. *Über die Verteilung von Phosphor und Stickstoff innerhalb des Stärkekornes*. (Nach Verss. von **N. Tomazo**.) (XX. vgl. vorst. Ref.) Bei allmählicher Verkleisterung der Stärkekörner geht die Inhaltssubstanz in Lsg., während die Hüllensubstanz zunächst in Form gequollener Säcke zurückbleibt; mit fortschreitendem Verkleisterungsprozeß nimmt der ungel. Bruchteil der Hüllensubstanz ab. Wird ein genügend verd. Kleister zentrifugiert, so setzen sich die gequollenen Hüllen ab, u. die Lsg. läßt sich elektrodialyt. in eine Sol- u. eine Gelphase zerlegen. Aus dem Zentrifugat kann nach Zusatz von etwas W. elektrodialyt. das die Kornhüllen umfassende Gel von einer Solsubstanz getrennt werden, die mit der elektrodialyt. aus der Lsg. erhaltenen Solsubstanz ident. ist. Vf. bestimmt die Menge u. den P- u. N-Geh. der 3 Fraktionen, 1. Sol (Inhaltssubstanzen), 2. elektrodialyt. abgeschiedenes Gel (in Lsg. gegangenes Amylopektin = innere Hüllpartien des Kornes), 3. zentrifugiertes Gel (äußere Partien des Kornes), wobei durch verschiedenes langes Erhitzen des Kleisters auf 80° die in Lsg. gegangene Menge Hüllensubstanz variiert wurde. Kartoffel-, Weizen- u. Maisstärke zeigen einen großen Unterschied im P-Geh. u. ein erheblich differentes Verh. des N; Kartoffelstärke verliert bei 1-std. Erhitzen auf 80° u. nachfolgender Elektrodialyse 90% des im Korn enthaltenen N, bei der Weizenstärke u. Maisstärke fällt unter den gleichen Bedingungen der N-Geh. auf $\frac{1}{3}$ bzw. um kaum 20%. Der P- u. N-Geh. steigt vom Sol über das elektrodialyt. absehbare zum zentrifugablen Gel, d. h. von den inneren zu den äußeren Kornpartien außerordentlich an. Der Amylocelluloseanteil der Kartoffelstärke ist N-frei oder sehr N-arm, bei Weizen- u. besonders bei Maisstärke enthält er dagegen sehr viel N-haltige Substanz u. bei allen 3 Stärkearten viel P u. SiO_2 . Behandlung der Körner mit NaOH bringt neben einer partiellen Auslaugung der N-haltigen Substanz vor allem einen Teil der Amylocellulosesubstanz in leichter reaktive Form, so daß diese in Lsg. geht u. dadurch der Amylocelluloseester reicher an P, unter Umständen auch reicher an N wird, als bei nicht gewaschener Stärke. Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Resistenz der Amylocellulose u. ihrem N-Geh. scheint nicht zu bestehen. Entfernung der SiO_2 aus dem Korn ändert die Ausbeute an Amylocellulose nicht. (Biochem. Ztschr. 195. 72—78. Laibach, Univ.) KRÜGER.

Br. Jirgensons, *Die Koagulation stark solvatisierter Sole mit organischen Stoffen und Salzen*. I. (Vgl. C. 1928. I. 2364.) Unters. der Koagulation von Casein- u. Eialbuminsolen durch Gemische von organ. Stoffen u. Salzen (bei Casein **A.**, **Chlf.**, **Essigsäureäthylester**, **Aceton**, **Äthylenglykol**, **Methylalkohol**, **A.** u. **Isopropylalkohol**, **CaCl₂**,

bei Eialbumin Methylalkohol, A., Isopropylalkohol u. Aceton, *KCl*, *K-Citrat*, *SrCl₂* u. *CaCl₂*) nach der früher beschriebenen Methode ergibt, daß sich beide ähnlich u. fast ebenso wie Hämoglobinlgg. (vgl. JIRGENSONS u. JANEK, C. 1928. I. 1272) verhalten. Beim Zusammenwirken von organ. Stoffen u. Salzen geht im Falle kleinerer oder mittlerer Konz. der einen oder der anderen die Koagulation rascher vor sich als nur mit Salz oder organ. Stoff. Dasselbe wird auch bei großer Konz. an Salz oder organ. Stoff beobachtet, insbesondere dann, wenn nur das eine Agens in kleinerer Konz. angewandt wird. Sind die Mengen des organ. Stoffes sehr groß u. koaguliert man mit sehr hohen Salzkonz., so kommt bei organ. Stoffen mit kleiner DE. (besonders Isopropylalkohol, weniger A. u. Aceton) eine Verlangsamung der Koagulation zustande; die Stabilisation ist um so ausgesprochener, je höher die Menge des organ. Stoffes u. die Salzkonz. im Koagulationsgemisch sind. (Biochem. Ztschr. 195. 134—41. Riga, Lettland. Univ.) KRÜGER.

Vera Schröder, *Ultramikroskopische Beobachtungen über den Einfluß anorganischer Ionen auf die Dispersität von Eialbumin und Hämoglobin bei variiert H-Ionenkonzentration*. Zählung der Teilchen im Ultramikroskop bei Lsgg. von *Eialbumin* + 0,05—0,1-mol. *KCl*, *KBr*, *KJ*, *K₂SO₄*, *K₂HPO₄*, *KSCN*, *LiCl*, *NaCl*, *RbCl*, *CaCl₂* oder *MgCl₂* u. von *Hämoglobin* (mit 0,25% A.) + *KCl* oder *CaCl₂* ergibt, daß das bei einer bestimmten H-Konz. zu beobachtende Flockungsmaximum durch Salzzusatz verschoben wird. Die Anionen verschieben das Maximum ins saure Gebiet u. zwar in der Reihenfolge $SO_4'' < HPO_4'' < Cl', Br', J' < SCN'$ (*SCN'* wirkt stark flockend). Ca^{++} u. Mg^{++} verschieben das Teilchenmaximum der Eialbuminlgg. nach der alkal., *K'* nach der sauren Seite, *Rb'*, *Na'* u. *Li'* sind annähernd indifferent. Bei den Hämoglobinlgg. tritt die maximale Teilchenzahl in Ggw. von *KCl* bei deutlich saurer, in Ggw. von *CaCl₂* bei etwas alkalischerer Rk. auf als ohne Salzzusatz. Steilheit u. Höhe des Flockungsmaximums sind bei den einzelnen Ionen sehr verschieden. (Biochem. Ztschr. 195. 210—19. Kiel, Univ.) KRÜGER.

N. K. Adam, *Kohäsion bei Oberflächenfilmen*. (Vgl. auch C. 1927. I. 1798. 1926. II. 2399.) Es werden die früher gegebenen Anschauungen nochmals kurz dargelegt. Die bisher vom Vf. gegebene Vorstellung, betreffs fl. gedehnter Filme, daß die einzelnen Moll. schraubenförmig zusammengerollt sind u. sich berühren, muß aufgegeben werden. Es wird jetzt angenommen, daß die Ketten in „fl. gedehnten“ Oberflächenfilmen eine gewisse Schrägstellung haben — gegenüber dem „kondensierten“ mit senkrechter u. dem „gasförmigen“ Filzzustand mit horizontalen Ketten. In geringer Abänderung der Vorstellungen von MÜLLER (C. 1927. II. 780) wird angenommen, daß die Köpfe der Verb. die Raumbeanspruchung bestimmen, u. daß die — evtl. geneigten — Ketten den verfügbaren Raum so dicht wie möglich ausfüllen. — Bei gewissen Harnstoffderiv. findet man „feste“ Filme, die eine Dicke von etwa 3 Molekülen haben dürften u. somit wohl die dünnsten bekannten festen Körper darstellen. Sie zeigen eine Veränderung bei einer gewissen Temp., die man als F. bezeichnen kann. — An einer Reihe von Stoffen wird gezeigt, wie die Temp. halber Ausbreitung von der Natur der Kopfgruppen u. der Länge der Ketten abhängen. Insbesondere die doppelte Bindung erniedrigt diese Temp. sehr, wohl deshalb, weil hier das W. besonders starke Attraktionskräfte hervorruft. Wenn diese Kräfte z. B. durch Zufügung von *KMnO₄* zum W. noch weiter vermehrt werden, wird der Film „gasförmig“, d. h. die Ketten liegen dann platt auf der Oberfläche. Zu berücksichtigen ist natürlich, daß der wahre Zustand des Films von 2 Faktoren bedingt wird: den richtenden der Kohäsion u. denen der Temp., die die Ordnung stören; Temp.-Steigerung macht also „kondensierte“ Filme zu „ausgedehnten“ u. schließlich „gasförmigen“. — Wenn man die Anziehung der Endgruppen für W., die für das Ausbreiten der Substanzen auf dem W. verantwortlich sind, klassifiziert, so bekommt man 3 Gruppen: sehr schwache Anziehung, keine Filme: Kohlenwasserstoffe, —*CH₃J*, —*CH₂Br*, —*CH₂Cl*; schwache Anziehung (instabile Filme) —*CH₂·O·CH₃*, —*C₆H₄OCH₃*, —*COO·CH₃*. Starke Anziehung: —*CH₂OH*, —*COOH*, —*CN*, —*CONH₂*, —*CH:NOH*, —*C₆H₄OH*, —*CH₂COCH₃*. Daneben spielt die Länge der Kette eine Rolle: im allgemeinen haben Krystalle mit langer Kette keine Neigung, Filme zu bilden. Schließlich werden die Beziehungen zwischen den intermolekularen Kräften, wie sie sich im Film zeigen, u. denen im Krystall erörtert. Auch hier zeigt sich der Einfluß von Kettenlänge u. Endgruppen in den Schmelzpunkten: Je länger die Kette einer Fettsäure, um so höher der F., wird die *COOH*-Gruppe verestert, sinkt der F., besitzt dagegen die veresternde Gruppe eine lange Kette, so steigt der F. wieder. Eine Reihe weiterer Beispiele zeigt ähnliches. (Trans. Faraday Soc. 24. 149—54.) KLEMM.

F. Blank und E. Valkó, *Das Schichtungsphänomen bei der Elektrodialyse als elektro-phoretische Erscheinung*. Vf. stellen die wichtigsten Beobachtungen von PAULI u. Mitarbeitern über die Schichtung bei der *Elektrodialyse* im PAULISCHEN App. (Trennung der in der Mittelzelle befindlichen kolloiden Lsg. in 2 scharf gegeneinander abgegrenzte Schichten bei Stromdurchgang) zusammen u. zeigen an Hand einiger Verss., daß das Phänomen als Folge der Elektrophorese u. der Hydrostatik hinreichend erklärt werden kann. Die Anwesenheit einer Membran ist belanglos. (Biochem. Ztschr. 195. 220—27. Wien, Univ.) KRÜGER.

H. F. Pierce, *Über Nitrocellulosemembranen abgestufter Permeabilität*. Die Zus. des verwendeten Kollodiums, die Temp. bei der Trocknung des Films u. die Bedingungen der Trocknungsatmosphäre müssen konstant gehalten werden, um reproduzierbare Membranen zu erhalten, deren Permeabilitätsgrad von der Trocknungszeit abhängt. Der Permeabilitätsgrad kann noch einfacher in gewünschter Weise eingestellt werden durch Zusatz eines in W. l., nicht flüchtigen, quellenden Agens in geeigneter Menge zu einem wasserfreien, ätheralkohol. Kollodium, durch vollkommene Verdampfung des flüchtigen Lösungsm. u. Eintauchen des entstehenden Gels in W. Der primäre Faktor für die Permeabilität einer Membran ist das Verhältnis zwischen quellendem Agens und Lösungsm. u. Nitrocellulose im Film beim Einbringen des Films in W. Die Charakteristika einer Kollodiummembran glaubt Vf. auf die Bindung von Nitrocellulosevalenzen mit Valenzen des quellenden Agens zurückführen zu dürfen. Bei einer zu verd. Ä.-A.-Lsg. von Nitrocellulose entsteht nach Verdampfen des Ä. kein Gel, sondern eine Suspension von A.-Nitrocellulose-Komplexen. Derartig entstandene Membranen sind sehr brüchig. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 795—815. New York, Columbia Univ.) HAMBURGER.

B. Anorganische Chemie.

Otto Ruff, *Fortschritte in der Chemie des Fluors*. Vortrag über Fortschritte der *Fluorchemie* u. neuere Arbeiten des Vf. über die Fluorierung von *Rhodium* u. *Palladium* u. der Eisenmetalle. Gemeinsam mit **E. Ascher** wurde diese Gruppe von Elementen bearbeitet. Erhitzt man in einem Rohr aus Flußspat metall. Rh mit Fluor auf Rotglut, so verbrennt es unter Bldg. von *Rhodiumtrifluorid*, RhF_3 , rote Krystalle, sehr beständig gegen W., Säuren u. Laugen. Daneben entsteht eine geringe Menge eines zweiten leichter flüchtigen, hygroskop., hellbraunen Fluorids, dessen nähere Unters. noch aussteht (RhF_4 ?). — *Palladium* bildet unter gleichen Bedingungen bei 450 bis 500° *Palladiumtrifluorid*, PdF_3 , schwarze Krystalle; beständig in k. W., mit HCl Entw. von Cl_2 ; Red. durch H_2 bei gewöhnlicher Temp. direkt zu Pd-Metall. Als Nebenprod. entsteht eine braune Verb. (PdF_2 ?). — Auch die Fluorierung von Fe, Co u. Ni gelang in Flußspatrohren. Bequemer wird die Fluorierung erreicht, wenn man von ihren W.-freien Chloriden ausgeht. Diese können schon bei wesentlich niedrigeren Temp. u. in Quarzgefäßen in die mit F gesätt. binären Fluoride FeF_3 , CoF_3 u. NiF_2 übergeführt werden. Bisher unbekannt war das *Kobalttrifluorid*, CoF_3 , hellbraune Krystalle, hygroskop. u. l. reduzierbar; in W. Hydrolyse, mit Mg Verpuffung. — Unter Mitarbeit von **J. Fischer** u. **F. Luft** gelang Vf. die Darst. des *Stickstoff-3-fluorids* durch Elektrolyse von geschmolzenem, W.-freiem *Ammoniumbifluorid*. Es ist eine temperaturbeständige, reaktionsfähige Verb., ein farbloses Gas, das bei -119° sd. u. unter -210° erstarrt. Mit H_2 explodiert es wie Knallgas, im Gemisch mit W.-Dampf reagiert es nach elektr. Zündung gleichfalls. Man erkennt eine gelbe Flamme, die in der Gasmischung langsam fortschreitet, u. es entsteht ein braunes Gemisch von NO_2 u. NO (N_2O_3) neben HF. (Ztschr. angew. Chem. 41. 737—40. Breslau.) SIEBERT.

E. Herlinger, *Neuere Theorien über die Konstitution der Silicate*. I. *Über die neueren Grundlagen der Konstitutionsuntersuchung an Silicaten*. Nach kurzer Einleitung bespricht Vf. zuerst die Verwendbarkeit der sog. Modellsilicate von V. M. GOLDSCHMIDT zur Aufklärung der Konst. der Silicate. Es wird gezeigt, daß ein Studium der Modellsilicate die Konstitutionsermittlung erleichtern kann, daß es aber andererseits nicht möglich ist, gerade bei den wichtigsten Silicaten, den Alumosilicaten, dies Verf. anzuwenden, da sich Modellsilicate für diesen Typ nicht darstellen lassen. Es wird dann weiter die Prüfung der Silicatkonstitution mittels der röntgenograph. Strukturunters. besprochen. Der Gang einer Röntgenanalyse u. die aus den Ergebnissen mit Sicherheit zu ziehenden Schlüsse werden auseinandergesetzt. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß

die Strukturanalyse in der Lage ist, zu entscheiden, ob bestimmte Radikale vorhanden sind, ferner inwieweit konstitutive Gleichwertigkeit von Gruppen vorliegt, u. ob Gleichheit des strukturellen Aufbaus mit anderen Substanzen zu konstatieren ist. In besonderen Fällen können weiter Moleküle im Gitter nachgewiesen werden. Vf. geht dann zu der Frage über, in welcher Weise die Röntgenanalyse das Bild von der Konst. der Silicate modifiziert hat. Ein Vergleich der röntgenograph. gefundenen Strukturen mit den WERNERSchen Strukturformeln zeigt, daß diese Koordinationsformeln jetzt etwas anders interpretiert werden müssen als früher; es wird gezeigt, daß im Prinzip eine jede Atomart die Rolle des Zentralatoms in den Koordinationsformeln zu spielen vermag. Es werden dann weiter die sog. Packungsverhältnisse besprochen. Nach V. M. GOLDSCHMIDT kann man die Abhängigkeit bestimmter Koordinationszahlen von dem Verhältnis der Atomradien bzw. den Radien der Wirkungsbereiche untersuchen, u. findet dabei, daß für bestimmte Radienverhältnisse ganz bestimmte Koordinationszahlen charakteristisch sind. Es werden dann weiter die Anschauungen von W. L. BRAGG besprochen, der unter der Annahme dichtester hexagonaler oder kub. Kugelpackung der Sauerstoffatome eine Reihe von Silicaten mit Erfolg strukturell untersucht hat. Hieran anschließend geht Vf. noch kurz auf die Frage der Isomorphieverhältnisse u. der sog. Massenisomorphie ein. (Ztschr. angew. Chem. 41. 488 bis 492.)

GOTTFRIED.

H. Kautsky und H. Thiele, Oxysiloxene. Bei der Hydrolyse der Halogen- u. Säureverb. des *Siloxens* erhält man die den Substitutionsstufen dieser Verb. entsprechenden Oxysiloxene. Im *Bromsiloxen* wird — durch luftfreien A. mit 20% W. im N₂-Strom bei rotem Licht u. Eiskühlung — das gesamte Br durch OH ersetzt nach: $\text{Si}_6\text{O}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr}$. Die gleiche Hydrolyse erleidet schwach gelblichgrünes Jodsil. zu dem gleichen gelben Monooxysil., gelbgrünes $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_4\text{J}$ (OOCCH_3) wird zu braunrotem Dioxysil., gelbgrünes $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Br}_2$ zu hellrotem, gelbes $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_2\text{Br}_2$ (OOCCH_3) zu violettrottem $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{OH})_3$, tiefgelbes $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_2\text{Br}_4$ u. $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_2\text{Br}_2$ (OOCCH_3)₂ zu braunvioletttem $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_2(\text{OH})_4$ u. oranges $\text{Si}_6\text{O}_3\text{Br}_6$ wird zu schwarzem $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OH})_6$. Die Entstehung von Oxysiloxenen durch Einw. organ. Halogenverb. auf Siloxene beim Belichten stellt ebenfalls eine Hydrolyse primär gebildeten Halogensil. vor. — Die Oxysiloxene sind sehr zers., spalten beim Erwärmen auf 100° H₂ ab u. werden dabei unter Ausbleichen selbst oxydiert. Ihre Farbe wird mit steigender OH-Zahl tiefer u. intensiver u. ist beeinflusst von der Stellung der Substituenten (Trioxysiloxene!). Mit der Farbe symbat gehen Fluorescenz u. Chemiluminescenz; von Einfluß auf Farbe u. Fluorescenz scheint das Verteilungsmittel zu sein. — Das Siloxen u. seine Derivv. dürften aus einzelnen übereinander geschichteten Lamellen aufgebaut sein, deren Dicke eine Molekülschicht ist. Freie Einzelmoleküle existieren nicht, trotzdem verhalten sich diese Verb. so, als ob sie in Lsg. wären; besonders zeigt sich dies bei den quantitativen Umsetzungen in den unveränderlich festen Körpern. — Die Hydrolyse der Halogen- u. Säureverb. des Siloxens ist reversibel, das Gleichgew. neigt sich stark nach der Seite des Oxysil., es stellt sich äußerst rasch ein. Die Oxysil. sind also zur Salzbdg. zu Sulfaten, Phosphaten, Halogeniden, Formiaten, Acetaten etc. — prakt. erkennbar durch Farbumschlag mit konz. Säure — befähigt, sie verhalten sich wie schwache Basen. Die Säurederivv. sind mit zunehmender Oxydationsstufe grünlich, gelb bis orange, Oxyverb. dagegen gelb, rot, braunviolett bis schwarz. Die Salzbdg. ist nur bei völligem Ausschluß von W. (z. B. mit HCl gel. in Essigsäureanhydrid) beinahe vollständig. — Ein zweites Verf. der Darst. von Oxysil. besteht in der Oxydation von SiH-Bindungen — Si-Si-Bindungen bleiben erhalten — durch *schweflige Säure*; diese wird dabei zu *hydrochwefliger Säure* reduziert; die Rk. erfolgt in einer Lsg. von schwefliger Säure in Aceton, das die Reduktionsprodd. zu Acetonsulfoxylsäure bindet: $\geq\text{SiH} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Si}\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_2$; $\text{H}_2\text{SO}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. So wird aus Siloxen selbst Hexaoxysiloxen. Auch Silicoameisensäure ($\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$)_n bildet mit schwefliger Säure hydrochweflige Säure, nicht aber Silicooxalsäure [$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$]_n. Von dem farblosen, beständigen Silicoameisensäureanhydrid (enthaltend —SiH) zeigt das diesem isomere *Hexaoxysiloxen* (enthaltend —SiOH) viele Unterschiede; es ist schwarz u. außerordentlich explosiv; im getrockneten Zustand explodiert es bei Luftzutritt im offenen Gefäß unter Zertrümmerung desselben zu Staub. Auch Siloxen selbst u. die Oxysiloxene entzünden sich bei Luftzutritt. Geringer ist die Empfindlichkeit von Silicoamesoxalsäure u. noch geringer von Silicooxalsäure. Die Explosivität wächst mit steigendem Geh. an SiOH-Gruppen u. zunehmender Zahl der Si-Si-Bindungen, ist aber an das Vorhandensein beider Faktoren geknüpft, also an die Gruppierungen Si-SiOH,

bzw. Si-Si-Acyl. Die sonst unlösbare Bindung Si-OH ist also in Ggw. von Si-Si-Bindungen labil u. leicht austauschfähig.

Das von F. WÖHLER aus CaSi_2 mit verd. HCl in Ggw. von SO_2 erhaltene *geschwefelte Silicon* ist ein Silicon, in welchem höher substituierte Oxysiloxene enthalten sind; es enthält den S nicht in gebundener Form, sondern als freien S mechan. festgehalten. *Silicon* selbst ist ein weitgehend oxydiertes Siloxen, das neben farblosen Oxydationsprodd. Oxy- u. Halogensiloxene enthält; die Annahme besonderer unbekannter Siloxenderivv. ist überflüssig; seine Besonderheit findet ihre Erklärung im Bau; beim Silicon liegen die übereinandergeschichteten Lamellen viel dichter gepackt als im Siloxen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 115—24. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Physik. Chem. u. Elektrochem.) BLOCH.

A. Rakowski und D. Tarassenkow, Löslichkeit von Chromanhydrid in wäßrigen Lösungen von Schwefelsäure. (Vgl. TARASSENKOW, C. 1928. I. 230 u. nachst. Ref.) In 100 g wss. Lsg. sind bei 0°, 20, 40, 60, 80, 100° 61,94 ± 0,04; 62,58 ± 0,07; 63,12 ± 0,14; 63,78 ± 0,14; 65,47 ± 0,10; 66,54 ± 0,01 g CrO_3 enthalten. In konz. (z. B. 90% ig.) H_2SO_4 bildet sich bei der Auflösung von CrO_3 die Verb. $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$, gelbbraune M.; sie wird rot (Freiwerden von CrO_3), sobald die relative Feuchtigkeit der Luft 0,017 übersteigt. Diese Verb. ist als Bodenkörper zugegen bei 0°, wenn die Lsg. mehr als ca. 31 Mol.-% SO_3 (1,23 Mol.-% CrO_3 u. ca. 68 Mol.-% H_2O) enthält, bei 20° (40, 100°), wenn die Lsg. mehr als ca. 32, 32,5, 36% SO_3 enthält (vom Ref. nach einer Abb. geschätzt). Einige Löslichkeiten in diesem Gebiet ($x = \text{Mol.-% CrO}_3$, $y = \text{Mol.-% SO}_3$, 100-x-y = Mol.-% H_2O in der Lsg.). 0°. $x = 0,09; 0,13; 0,17; 0,25; 0,33; 0,58; 0,65; 0,82$ bei $y = 44,40; 43,35; 40,48; 36,70; 35,52; 33,18; 32,84; 31,40$. 20°. $x = 0,11; 0,17; 0,29; 0,37; 0,69; 1,33; 1,44$ bei $y = 46,44; 43,40; 38,97; 37,36; 34,07; 32,05; 31,73$. 40°. $x = 0,29; 0,62; 1,33; 1,66$ bei $y = 56,88; 62,57; 65,53; 66,19$. 100°. $x = 1,30; 1,57; 2,30; 2,74$ bei $y = 41,90; 39,30; 36,83; 36,44$. In verdünnteren Lsgg. ist CrO_3 als Bodenkörper enthalten. Einige Löslichkeiten in diesem Gebiet: 0°. $x = 10,93; 3,28; 0,65; 0,10; 0,75; 3,32; 10,19$ bei $y = 35,22; 33,18; 29,61; 23,22; 16,51; 12,09; 7,36$. 20°. $x = 8,48; 4,65; 2,59; 0,41; 0,10; 0,22; 0,87; 5,40; 12,73; 20,57$ bei $y = 37,89; 35,07; 33,58; 28,92; 23,64; 19,88; 16,77; 10,53; 6,00; 1,87$. 40°. $x = 6,14; 3,58; 0,12; 1,03; 10,95$ bei $y = 36,52; 34,01; 22,84; 16,51; 7,31$. 100°. $x = 4,97; 2,47; 0,31; 0,64; 13,38$ bei $y = 35,13; 32,59; 24,01; 20,08; 7,13$. Wie ersichtlich, ist die Löslichkeit von CrO_3 im Gemisch von ca. 75 Mol.-% SO_3 + 25% H_2O minimal. In stärkerer Säure sind die an CrO_3 gesätt. Lsgg. zum Teil bzgl. $\text{CrO}_3 \cdot \text{SO}_3$ übersättigt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 7—12. Moskau, I. Univ.) BIKERMAN.

A. Rakowski, Über die Darstellung chemisch-reinen Chromsäureanhydrids. (Vgl. vorst. Ref.) 1. Man löst 300 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 500 ccm W. u. 420 ccm H_2SO_4 (D. 1,84), filtriert KHSO_4 ab, versetzt das Filtrat mit noch H_2SO_4 u. dampft ein, bis beim Abkühlen CrO_3 -Krystalle sich ausscheiden. Sie werden mit HNO_3 gewaschen, dann beim Umrühren bis 100°, schließlich im Trockenschrank bei 100—120° getrocknet. Die Ausbeute: 50—60% der Theorie. CrO_3 -Geh.: 99,73—100,07%. — 2. Man führt $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in CaCrO_4 über u. zerlegt es mit 2 ccm W. u. 1 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) auf 1 g CaCrO_4 . Weitere Behandlung wie oben. Ausbeute 77%. Die Reinheit ist fast ebenso vollkommen, wie bei der 1. Methode, die aber — als eine sicherere — vorzuziehen ist. — 3. Man reinigt techn. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Behandeln mit BaCr_2O_7 u. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. Umkrystallisation, löst 200 g gereinigtes Salz in 500 ccm W. u. läßt in die Lsg. unter Umrühren 500 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) einfließen, worauf sich klein krystallin. CrO_3 niederschlägt. Dieses Verf. (ohne vorherige Reinigung des techn. Na-Dichromats) ist das günstigste zur Darst. des techn. CrO_3 . (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 13—17.) BKM.

Fr. Fichter und Salomon Stern, Über Mercuritetramminpersulfat. Nach TARUGI (Gazz. chim. Ital. 33 [1903]. I. 127) soll aus Hg oder HgCl_2 u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Ggw. von konz. NH_4OH ein krystallisiertes Komplexsalz von der Zus. $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NH}_3$ entstehen. Dasselbe soll unl. in HNO_3 u. H_2SO_4 , l. in HCl sein u. bei der Hydrolyse ein wl. Salz der Sulfomonopersäure von der Zus. $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NH}_4)\text{SO}_5$ liefern. Eine Nachprüfung ergab, daß die Auffassung von TARUGI unrichtig ist. — Schüttelt man Hg mit festem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. konz. NH_4OH , so tritt unter starker Erhitzung Lsg. ein. Filtrat vom Hg liefert bei Eiskühlung durchsichtige Nadeln, welche an der Luft NH_3 verlieren u. matt werden, daher im NH_3 -gefüllten Excicator über CaO bis zur Konstanz aufbewahrt werden. Nach Analysen u. oxydimetr. Titrierung liegt *Mercuritetramminpersulfat*, $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2]\text{S}_2\text{O}_8$, vor. Das Salz ist unl. in Sauerstoffsäuren, l. in HCl, ferner in w. konz. NH_4OH , aus dem es bei Eiskühlung unverändert krystal-

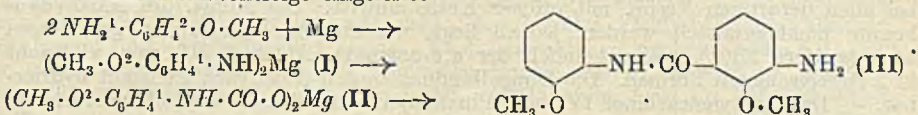
liert. Man erhält es auch leicht aus Mercurinitrat oder noch besser -acetat, der äquivalenten Menge $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. konz. NH_4OH . Hydrolyse mit W. ergibt kein definiertes Prod., sondern Gemische von bas. Mercurisulfaten u. -persulfaten, keinesfalls ein Salz der Sulfomonopersäure. (Helv. chim. Acta 11. 754—58. Basel, Univ.) LB.

D. Organische Chemie.

A. Terentjew, *Umsetzungen des aktivierten Magnesiums*. I. Deckt sich zum Teil mit C. 1927. II. 679. Nachzutragen ist, daß man Mg-Malonester (MEUNIER, Bull. Soc. chim. France [3] 29. 1175 [1903]) auch aus Mg-Alkoholat u. sd. Malonester darstellen kann. Beim Kochen mit Diäthylsulfat liefert Mg-Malonester Äthylmalonensäureester. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 85—89.) BIKERMAN.

A. Terentjew, *Umsetzungen des aktivierten Magnesiums*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Deckt sich inhaltlich mit der Mitt. in Ztschr. anorgan. allg. Chem. 162. 349 (C. 1927. II. 679). (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 91—93.) BIKERMAN.

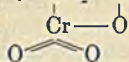
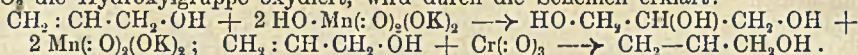
A. Terentjew und **A. Rubinstein**, *Umsetzungen des aktivierten Magnesiums*. III. *Einwirkung von o-Anisidin*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit aktiviertem Mg wurde die nachstehende Reaktionsfolge eingeleitet



I, Darst.: Man schüttet in 65 g sd. o-Anisidin allmählich 3 g aktiviertes Mg ein. II, aus dem rohen I durch Einleiten von CO_2 bei 150° . Ist krystallin., luftbeständig, unl. in W., wird durch Säuren in CO_2 u. o-Anisidin gespalten. III, *Anisidid der 2-Methoxy-3-aminobenzoesäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, durch 2—4-std. Erhitzen von ungereinigtem II auf $250\text{—}270^\circ$ in CO_2 -Atmosphäre, Abtreiben von o-Anisidin u. Zers. durch HCl; Tafeln (aus W.), F. 178° . L. in A., Ä., sd. Bzl., reduziert ammoniakal. AgNO_3 -Lsg., färbt sich mit FeCl_3 rot. Gibt Salze mit Säuren. Es wurde durch einen besonderen Vergleich bewiesen, daß III nicht mit Di-o-anisylharnstoff ident. ist. — *Formylderiv.* von III, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$, aus III mit vss. HCO_2H beim Kochen, Krystalle (aus W.), F. 133° . — Durch Kochen von III mit NaOH entsteht *2-Methoxy-3-aminobenzoesäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, F. 153° . Durch Diazotieren u. Red. mit SnCl_2 wurde aus dieser Säure eine Substanz erhalten, die beim Sublimieren Phthalid lieferte, also 2-Methoxybenzoesäure war. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 95—101. Moskau, 1. Univ.) BIKERMAN.

B. Tronow und **M. Lukanin**, *Über den Mechanismus der Wirkung einiger Oxydationsmittel auf Alkohole*. (Vgl. C. 1928. I. 2925.) Zur Aufklärung dieser Wrkg. ist die Entscheidung wichtig, ob die Alkohole primär nach $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{O} \text{—} \text{H}$ den H oder nach $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \text{—} \text{OH}$ das OH abspalten. In vielen Fällen ist die H-Abspaltung wahrscheinlicher. So entsteht aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ mit PCl_3 zunächst $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OPCl}_2$, das erst mit freiem Chlor $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{POCl}_3$ liefert. Diese Rk. mit Chlor ist so rasch, daß sich Cl_2 an $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OPCl}_2$ gar nicht anlagert u. nur $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ gibt. Man kann also auch die Einw. von PCl_5 als über die Dissoziation $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \text{—} \text{H}$ verlaufend denken. Ebenso wird bei der Oxydation meist erst der H weggespalten. Hierzu gehört die Oxydation von Phenanthrenhydrochinonmonoäthern (vgl. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55. 3194; C. 1923. I. 75). — Zur Erklärung der Tatsache, daß Isopropylalkohol mit Br_2 , HNO_3 u. KMnO_4 rascher reagiert als Propylalkohol, mit CrO_3 langsamer, muß angenommen werden, daß der Mechanismus der Rk. in beiden Fällen verschieden ist. Entweder besteht die Oxydation erst aus Komplexbildung, der der Zerfall unter H-Abspaltung folgt; dann würde bei der Einw. von CrO_3 die erste Stufe, bei anderen Oxydationsmitteln die 2. Stufe geschwindigkeitsbestimmend sein, weil die Komplexbildung von primären Alkoholen rascher erfolgt, als von sekundären. Oder ergibt der Alkohol mit dem Oxydationsmittel einen Ester, der dann unter Bldg. von Aldehyd oder Keton zerfällt; auch in diesem Falle würde bei der Einw. von CrO_3 die 1. Stufe geschwindigkeitsbestimmend sein, weil die Veresterung primärer Alkohole rascher vor sich geht als die Veresterung sekundärer. Die Bldg. von Salpetersäure- bzw. Chromsäureestern bei der Oxydation durch HNO_3 bzw. CrO_3 wurde mehrmals beobachtet. Ä. wird langsamer oxydiert als A., weil er schwerer Ester liefert; eine Ausnahme macht alkal. KMnO_4 , das den Ä. rascher oxydiert u. also wohl nicht erst ver-

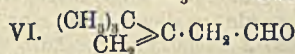
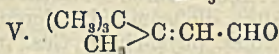
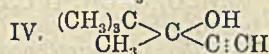
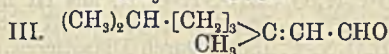
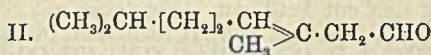
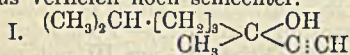
estert. — Die Tatsache, daß KMnO_4 in alkal. Lsg. vorzugsweise die Doppelbindung, CrO_2 die Hydroxylgruppe oxydiert, wird durch die Schemen erklärt:



Der Vierring mit Cr bildet sich sehr träge, weshalb die Oxydation der Doppelbindung nur schwer erfolgt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 181—91. Tomsk, Univ.)

BIKERMAN.

H. Rupe und Louisa Giesler, *Aldehyde aus Acetylen-carbinolen*. II. *Dimethyloctylenaldehyd, Tertiärbutylmethylacrolein und Versuche mit dem Acetylen-carbinol aus Acetophenon*. (I. vgl. C. 1928. I. 2811.) Die Umlagerung des Acetylen-carbinols I. führt zu wenigstens 2 Aldehyden (A u. B), welche mittels der Semicarbazone getrennt werden können. A bildet ca. 90% des Rk.-Prod. u. liefert bei der Oxydation als Hauptprod. Isocapronsäure, ist folglich *2,6-Dimethyloctylen-(2)-aldehyd* (II.; unrichtige Bezeichnung, d. Ref.). Bemerkenswert ist die Verschiebung der zuerst sicher in α, β befindlichen Doppelbindung nach β, γ , ein Fall, der, wie später gezeigt wird, bei allen derartigen Verbb. mit offener Kette eintritt. Die Konst. des Aldehyds B konnte nicht ermittelt werden, jedoch liegt, wie aus Analogiegründen geschlossen wird (spätere Mitt.), wahrscheinlich der α, β -ungesätt. Aldehyd III. vor, vielleicht in 2 stereoisomeren Formen. Die Doppelbindung in den Aldehyden ist leicht hydrierbar. — Das Acetylen-carbinol IV. (aus Pinakon) liefert mit sehr schlechter Ausbeute ebenfalls 2 Aldehyde, deren Mengenverhältnis von der Konz. der Ameisensäure abhängt. Der eine ist zweifellos *β-tert.-Butyl-β-methylacrolein* (V.), der andere entweder stereoisomer mit V., oder er besitzt (weniger wahrscheinlich) Formel VI. — Die Darst. des Acetylen-carbinols aus Acetophenon u. ebenso die Umlagerung desselben sind mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, so daß nur sehr wenig *β-Methylzimtaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, erhalten werden konnte. Verss. vom Propiophenon aus verliefen noch schlechter.



Versuche. *Methylisohexyläthiny-carbinol* (I.). Methylisohexylketon in Ä. unter Eiskühlung mit NH_2Na umsetzen, mit C_2H_2 sättigen, am anderen Tage auf Eis gießen, mit verd. HCl, Bisulfit, Soda waschen. Kp.₁₀ 80—82° (vgl. LOCQUIN u. SUNG, C. 1923. I. 33). Ag-Deriv. erst ölig, auf W.-Bad pulverig u. gelb. Mit konz. NaOH weißes, voluminöses Na-Deriv. *Benzoylderiv.*, in Pyridin dargestellt, Kp.₁₀ ca. 64° unter geringer Abspaltung von Benzoesäure. — *2,6-Dimethyloctylen-(2)-aldehyd* (Aldehyd A), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (II.). I. mit 6—7 Teilen 86%ig. Ameisensäure erhitzen, nach Ablauf der spontanen Rk. noch 1/2 Stde. kochen, auf Eis gießen, in Ä. aufnehmen, mit Soda waschen usw. Hauptfraktion von Kp.₁₁ 82—97° in die Semicarbazone überführen, diese aus A. fraktioniert kristallisieren. Das wl. Hauptprod. ist das *Semicarbazon von II.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, aus A., F. 170°. Daraus durch Dampfdest. mit Oxalsäure freies II., Kp.₁₃ 94°, von dumpfem, citralartigem Geruch. Wird von sd. K_2CO_3 -Lsg. nicht angegriffen. *Phenylhydrazon*, Schuppen oder Nadeln aus A. + wenig W., schnell in rotbraunes Harz übergehend. *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}$, kümmelartig riechendes Öl, Kp.₁₁ 131 bis 132°. — Mutterlauge obigen Semicarbazons liefert mit W. wenig *Semicarbazon des Aldehyds B*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, aus sehr verd. A., F. 122°. *Freier Aldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (III.?), Kp.₁₁ 98—100°, ähnlich riechend wie II. Aus I. entstehen bestenfalls 88% Aldehyde. — Oxydation von II. gelingt schlecht mit Ozon, gut mit 4%ig. KMnO_4 in etwas Soda-lsg. Die isolierte *Isocapronsäure* (Kp. 192—195°, Kp._{12.5} 96—99°) wurde über das Chlorid (Kp. 129—130°) in das *p-Toluidid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}$, übergeführt, Nadeln aus A. + W., F. 61—62°, u. mit einem Vergleichspräparat identifiziert. — *2,6-Dimethyloctylenaldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Durch Hydrieren von II. in wss. A. in Ggw. von Ni-Katalysator. Kp.₁₁ 78 bis 79°, erfrischend, etwas anhaftend riechend. Gibt keine Bisulfitverb. *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, aus verd. A., F. 97°. *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$, Kp.₁₇ 131—132°. — *Methyl-tert.-butyläthiny-carbinol* (IV.). Darst. nach LOCQUIN u. SUNG (l. c.). — Mit sd. 60%ig.

Ameisensäure liefert IV. fast nur V., mit 86%ig. Säure auch den isomeren Aldehyd. Trennung durch fraktionierte Krystallisation des Semicarbazongemisches aus verd. A., wobei das wl. Deriv. von V. zuerst ausfällt. Außer den Aldehyden entstehen reichlich hochsd. Öle, vermutlich Kondensationsprodd. der Aldehyde. Die Ausbeuten übersteigen daher nie 18%₀. — *β*-*tert*-Butyl-*β*-methylacrolein, C₈H₁₄O (V.), Kp.₁₁ 69—70° (Rohprod.). Semicarbazon, C₉H₁₇ON₃, Nadelchen, F. 193°. Daraus durch Dampfdest. mit Oxalsäure der reine Aldehyd, von starkem, cumarinartigem Geruch, sehr oxydabel, D.₂₀⁴ 0,8822, n_D²⁰ = 1,46718, E_E für D = +0,79, für *β*—*α* = +40,8%₀. Oxim, C₈H₁₂ON, dickes Öl, Kp.₁₀ 131°. — Semicarbazon des isomeren Aldehyds, C₈H₁₇ON₃, F. 148—149°. Der freie Aldehyd sd. bei ca. 150°. — Phenylmethyläthylcarbinol, C₁₀H₁₀O. Acetophenon mit NH₃Na oder Na in Ä. unter starker Kühlung 6—7 Stdn. rühren, sofort C₂H₂ unter 15—20 cm Hg Überdruck einleiten, 12 Stdn. im Eisschrank stehen lassen, mit Eiswasser u. verd. Säure zers., Prod. mehrfach mit langer Kolonne fraktionieren. Reinausbeute mit NH₃Na 10, mit Na 16%₀. Kp.₁₂ 102—103°, zu Nadeln von F. 49° erstarrend, ll., aus der äth. Lsg. beim Verdunsten schöne monokline Krystalle. Ag-Deriv. weiß, aber bald gelb. — Der hochsd. Anteil liefert viel Acetophenonpinakon, C₁₆H₁₈O₂, aus verd. A., F. 121—122°. — *β*-Methylzimtaldehyd. Obiges Carbinol mit 5 Teilen techn. Ameisensäure vorsichtig erwärmen, nach Ablauf der spontanen Rk. 10 Min. kochen, mit verd. NaOH unter Eiskühlung neutralisieren, mit Dampf dest. Ausbeute sehr gering. Nach Zimtaldehyd riechendes Öl, Kp.₁₂ 122 bis 130°. Semicarbazon, C₁₁H₁₃ON₃, gelbliche Nadeln aus A., F. 201°. — Acetylen-carbinol aus Propiophenon zeigte Kp.₁₀ 108°. (Helv. chim. Acta 11. 656—69. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Karl Fuchs, *Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl*. An Stelle von Methyljodid wird Dimethylsulfat zum Methylieren verwandt. Beim Schütteln eines Gemisches von Dimethylsulfat, Na-Amalgam u. Essigsäuremethylester als Katalysator verläuft die Rk. unter Selbsterwärmung so schnell, daß sich in kurzer Zeit größere Mengen Dimethylquecksilber, Kp.₇₁₅ 91,5—92,5°, herstellen lassen. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 209—10. Wien, Univ.)

FIEDLER.

P. Panjutin, *Über den Mechanismus der Umlagerungen der Ricinolsäure*. Während die Ozonisation für die Ricinolsäure die Konst. CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH₂·CH:CH·[CH₂]₇·CO₂H (I) ergibt, entstehen bei der Hitzezers. Önanthaldehyd u. Undecylensäure CH₂:CH·[CH₂]₈·CO₂H, deren Bldg. mit der Konst. CH₃·[CH₂]₅·CH(OH)·CH:CH·[CH₂]₈·CO₂H (II) besser im Einklang stünde. Der Vf. versuchte nachzuweisen, daß der Hitzezers. die Umlagerung I → II zuvor geht. Er destillierte Ricinolsäuremethylester unter Atmosphärendruck, wobei eine starke, oder unter 80—100 mm, wobei eine schwache Zers. stattfand, unterbrach die Dest. in der Mitte u. destillierte den Rückstand unter 8—10 mm: es ging der unveränderte Ricinolsäuremethylester über, der durch das Drehungsvermögen charakterisiert wurde. Auch beim raschen Abkühlen des Rückstandes konnte nur der Ausgangsester nachgewiesen werden. Es konnte also kein Beweis für die Umlagerung I → II gebracht werden. — Ricinolsäure wurde aus dem Ricinusöl durch Verseifung, dreifaches Aussalzen, Füllen mit Bleiacetat, Ausziehen des getrockneten Nd. mit Ä. + 10%₀ Bzl., Verdampfen des Lösungsm., Zerlegung des Bleiricinolats mit 10%₀ig. H₂SO₄, Extraktion mit Lg. u. Trocknen mit CaCl₂ in ca. 72—75%₀ig. Ausbeute dargestellt. — Ricinolsäuremethylester liefert beim Auftropfen auf mit Borax getränkten u. im Ölbad erhitzten Bimsstein unter 145 mm Druck 93%₀ Önanthaldehyd u. 87%₀ Undecylsäuremethylester. Soda u. Zinkat wirken schwächer als Borax; Metalle u. saure Salze begünstigen die Verharzung. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1—6. Moskau, Wiss. chem. Inst.)

BIKERMAN.

P. A. Levene und Harry Sobotka, *Die Lactonbildung aus Lacto- und Maltobionsäure und ihre Bedeutung für die Struktur der Lactose und Maltose*. (Vgl. C. 1928. II. 542.) Maltobionsäure u. Lactobionsäure besitzen eine geringe positive Mutarotation, die nach 2 Stdn. ihr Maximum erreicht hat u. dann (24 Stdn.) unverändert bleibt. Die SZ. hat während der ganzen Zeit den theoret. Wert von 377. Da die Hydrolyse der <1,5>-Lactone so schnell verläuft, daß sie titrimetr. nicht gemessen werden kann, wird die Annahme von einer <1,5>-Lactonnatur der Malto- u. Lactobionsäure gestützt. — Die Säuren wurden durch Zers. der Ca-Salze mit der äquivalenten Menge HCl hergestellt. Zur Reinigung wurden die Ca-Salze in 25%₀ig. Lsg. mit dem 1½-fachen Vol. 95%₀ig. A. gefällt u. der Nd. nach Dekantieren u. Lösen in möglichst wenig W. durch Umfällen mit Methylalkohol weiter gereinigt. Die Drehung der Maltobionsäure war in 0,125-n. Lsg. im 2 dm-Rohr bei 24° u. λ = 5892 Å sofort 9,58°, nach 2 Stdn. 10,72°, die der

Lactobionsäure in 0,117-n. Lsg. unter denselben Bedingungen in 2 Verss. sofort 1,62 u. 1,66°, nach 2 Stdn. 2,02 u. 2,03°. (Journ. biol. Chemistry 71 [1927]. 471—75. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

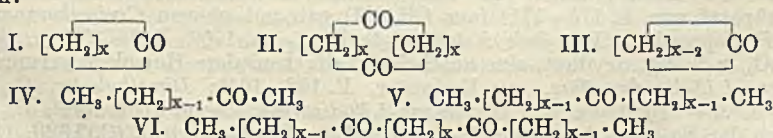
P. A. Levene und Oskar Wintersteiner, *Die Lactonbildung aus Galaktoarabonsäure und Melibionsäure und ihre Bedeutung für die Strukturen von Lactose und Cellobiose*. Nach LEVENE u. SOBOTKA (vorst. Ref.) kann bei Bionsäuren mit Hilfe der Mutarotation die Bindungsstelle der beiden Zucker des entsprechenden Disaccharids erschlossen werden. Der Verlauf der Lactonbildung der Lactobionsäuren hatte für Lactose nach dieser Methode dieselbe Konstitution wie nach der von ZEMPLEN ergeben. Sie beruht darauf, daß bei der Substitution des C-Atoms (4) ein $<1,5>$ -Lacton, bei der Substitution von (5) ein $<1,4>$ -Lacton, bei freien (4) u. (5) aber 2 Lactone gebildet werden. Zur weiteren Prüfung der Methode wurde ein Disaccharid von bekannter Struktur, Lactose \rightarrow Galaktoarabiose \rightarrow Galaktoarabonsäure, mit Bindungsstelle am C-Atom (3) untersucht, u. die erwartete Mutarotationskurve wie für unsubstituierte Zuckersäuren gefunden: zunächst Abfall der Rechtsdrehung mit folgender langsamer gleichmäßiger Zunahme, wobei die zweite Phase auf die $<1,4>$ -Lactonbildung zu beziehen ist. Hydrolyse tritt nicht auf. Die Lactonbildung verhält sich bei den Bionsäuren genau so wie bei einfach mit Alkyl substituierten Zuckersäuren. Die Anwendung der Methode auf Melibiose ergab, daß die Lactonbildung hier ebenso wie bei der Lactobionsäure verläuft, daß also die Bindungsstelle beim C-Atom (4) der Glucose liegt, nicht bei (5) (nach HAWORTH u. LEITCH) bzw. (3) (nach ZEMPLEN). Die freien Bionsäuren wurden durch Umsatz der Ca-Salze mit der äquivalenten Menge HCl hergestellt.

Versuche. Darst. von Galaktoarabiose nach ZEMPLEN aus Lactose über das Benzylphenylhydrazon ($C_{24}H_{32}O_8N_2$; aus 80% ig. A. F. 220—221°), Überführung mit Benzaldehyd in den freien Zucker ($[\alpha]_D^{21} = -52,9^\circ$) u. Oxydation nach GOEBEL mit Ba-Hypoiodit zur Galaktoarabonsäure. Ca-Salz, $(C_{11}H_{10}O_{11})_2 \cdot Ca \cdot 1 H_2O$, aus verd. A. Krystalle, die das letzte Mol. Krystallwasser nicht ohne Zers. verlieren; $[\alpha]_D = +33,6^\circ$. — $[\alpha]_D^{21}$ der freien Säure = +31,9°. — Melibionsäure, aus roher Raffinose mit Bäckerhefe ($[\alpha]_D^{20} = +117,4^\circ$) u. Oxydation mit Ba-Hypoiodit; Ca-Salz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 \cdot Ca$, aus verd. A. Krystalle; $[\alpha]_D^{32}$ der freien Säure = +108,8°. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 315—24. New York, The Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOH.

Frederick Challenger und Arnold Thornton Peters, *Die Nitrierung von aromatischen Thiocyanaten und Selenocyanaten*. (CHALLENGER u. COLLINS (C. 1924. II. 828). — *o-Tolylyrhodanid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCN$ gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 3—8° hauptsächlich *5-Nitro-o-tolylyrhodanid*, $C_8H_6O_2N_2S$ (Nadeln aus A., F. 117,5—118,5°) u. wenig *4-Nitro-o-tolylyrhodanid* (Nadeln, F. 70—70,5°). Darst. der Nitrotolythiocyanate aus den entsprechenden Nitrotoluidinen durch Diazotieren u. Umsetzen mit $CuCNS$ u. $KCNS$. — *Phenylselenocyanat*, C_6H_5NSe . Aus Benzoldiazoniumsulfat u. $KSeCN$. Schwach gelbes Öl, Kp_{10} 134°, sd. unter gewöhnlichem Druck bei 250° (Zers.). Einw. von HNO_3 (D. 1,5) bei —5° gibt *p-Nitrophenylselenocyanat* (Tafeln aus A., F. 141°, gibt mit alkoh. KOH rote Färbung) u. sehr wenig *o-Nitrophenylselenocyanat* (F. 142—143°, gibt mit alkoh. KOH Purpurfärbung). — *m-Nitrophenylselenocyanat*, $C_6H_4O_2N_2Se$. Aus diazotiertem m-Nitranilin u. $KSeCN$. Tafeln aus PAe. F. 65°. — Bei der Nitrierung von *p-Tolylyselocyanat* mit Salpeterschwefelsäure bei 3° erfolgt Oxydation; es entstehen *2-Nitro-p-toluolseleninsäure*, $C_7H_7O_4NSe$ (Krystalle aus Aceton-PAe., F. 151°) u. *Di-2-nitro-p-tolyldiselenid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2$ (gelbe Krystalle aus Aceton-PAe., F. 69°), welches auch aus *2-Nitro-p-toluolseleninsäure* durch Red. mit Zn u. HCl oder aus *2-Nitro-p-tolylyselocyanat* u. KOH entsteht. Nitrierung von *p-Tolylyselocyanat* ohne Oxydation erfolgt mit HNO_3 (D. 1,5) bei —10° u. liefert *2-Nitro-p-tolylyselocyanat*, $C_8H_6O_2N_2Se$ (gelbe Nadeln aus PAe., F. 69—70°) u. verhältnismäßig wenig *3-Nitro-p-tolylyselocyanat*, $C_8H_6O_2N_2Se$ (gelbe Nadeln aus PAe., F. 150°). Darst. von Vergleichspräparaten durch die Diazork. Salpeterschwefelsäure liefert bei —10 bis —15° dieselben Prodd. u. etwas Nitrotoluolseleninsäure. — *p-Chlorphenylselenocyanat* wird durch Salpeterschwefelsäure unterhalb 3° zu *Di-p-chlorphenyldiselenid* (Hauptprod., orange Krystalle, F. 89°) u. *p-Chlorbenzolseleninsäure*, $C_6H_4O_2ClSe$ (F. 180°) oxydiert; ähnlich wirkt $NaNO_3 + H_2SO_4$; HNO_3 (D. 1,41) wirkt zwischen —10 u. +60° nicht ein; HNO_3 (D. 1,5) + Acetanhydrid gibt bei —10° *p-Chlorbenzolseleninsäure*. HNO_3 (D. 1,5) liefert bei —10° neben *p-Chlorbenzolseleninsäure* etwas *2-Nitro-p-chlorphenylselenocyanat*, $C_7H_3O_2N_2ClSe$, schwach gelbe Krystalle aus A., F. 127°; Vergleichspräparat aus der entsprechenden Diazoverb. mit $KSeCNS$. — *p-Bromphenylselenocyanat* liefert mit HNO_3 (D. 1,5) bei —10° ausschließlich *p-Brom-*

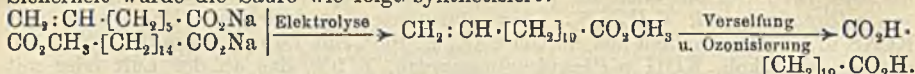
benzolseleninsäure, F. 186° (Zers.) (aus A.). Red. mit Zn u. HCl gibt *Di-p-bromphenyl-diselenid* (F. 113°), das auch aus p-Bromphenylselenocyanat u. alkoh. KOH entsteht. — *p-Dirhodanbenzol*, $C_8H_4N_2S_2$. Aus diazotiertem p-Aminophenylthiocyanat mit KCNS u. CuCNS. Nadeln aus Aceton-PAc., F. 106°, mit Dampf etwas flüchtig. Gibt mit 50%ig. alkoh. KOH *p-Phenylendimercaptan*, F. 95°, das an der Luft oder mit alkoh. NH_3 in einen weißen, unl. Stoff (polymeres p-Phenylendisulfid?) übergeht, der sich bei ca. 330° zers. Salpeterschwefelsäure liefert *Nitro-p-dirhodanbenzol*, $C_8H_3 \cdot O_2N_2S_2$, das auch aus 4-Chlor- oder Brom-3-nitroanilin oder 2-Nitro-4-rhodananilin durch Diazotieren u. Umsetzen mit KCNS + CuCNS durch Austausch des Halogens oder Umlagerung eines intermediären Diazoniumrhodanids entsteht. Gelbe Nadeln aus A. F. 143—144°. — *p-Rhodanphenylselenocyanid*, $C_8H_4N_2S_2Se$. Aus diazotiertem p-Rhodananilin mit KSeCN. Nadeln aus Chf.-PAc. F. 109—110°. Sil. in Aceton, Chf., etwas mit Dampf flüchtig. Salpeterschwefelsäure liefert *p-Rhodanbenzolseleninsäure*, $C_7H_3O_2N_2SSe$. Krystalle aus Aceton-A., F. 154°. — *4-Rhodanacetanilid* (F. 187°) gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 3° *2-Nitro-4-rhodanacetanilid*, $C_8H_7O_3N_2S$ (gelbe Nadeln aus A., F. 138—139°) u. eine geringe Menge *2-Nitro-4-rhodananilin*, $C_7H_5O_2N_2S$, F. 113°. — *Di-3-nitro-4-aminophenyldisulfid*, $C_{12}H_{10}O_4N_4S_2$ (?). Aus Nitrorhodananilin bei langer Einw. von HCl oder bei Behandlung mit alkoh. Alkali. Gelbe, acetonhaltige Nadeln aus Aceton; gibt bei 100° Aceton ab u. wird dabei rot, F. 169°. — *2-Nitro-4-rhodananilin* gibt beim Diazotieren in alkoh. Lsg. *m-Nitrophenylrhodanid* (F. 56°); durch Eratz der Diazogruppe wurden ferner daraus erhalten: *4-Chlor-3-nitrophenylrhodanid* (F. 63°), *4-Brom-3-nitrophenylrhodanid*, $C_7H_3O_2N_2BrS$ (schwach gelbe Nadeln aus PAc., F. 83°), *Nitro-p-dirhodanbenzol* (F. 143—144°) u. *2-Nitro-4-rhodanphenylselenocyanat*, $C_8H_3O_2N_2S_2Se$ (gelbe Nadeln aus A., F. 147°, gibt mit alkoh. Alkali Purpurfärbung). — *p-Selenocyanacetanilid*, $C_8H_7ON_2Se$. Krystalle. F. 206°. Gibt mit HNO_3 (D. 1,5) bei —20° in etwa gleichen Mengen *2-Nitro-4-selenocyanacetanilid*, $C_8H_7O_3N_2Se$ (gelbe Nadeln, F. 157°) u. ein bei 215° schm. Prod. — *2-Nitro-4-selenocyananilin*, $C_7H_5O_2N_2Se$. Aus der Acetylverb. mit w. HCl. Orange Nadeln aus wss. A., F. 118°. — *Best. von Selen* durch Erhitzen mit rauchender HNO_3 auf 300° (60 Stdn.), Eindampfen mit HCl u. Fällung des Se mit SO_2 . Die Werte sind etwas zu niedrig, aber ausreichend genau. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1364—75. Manchester, Univ.) OSTERTAG.

L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XI. Über den 10-, 11-, 20- und 22-gliedrigen Kohlenstoffring und über die Bildung aliphatischer Ketone neben den cyclischen bei der Zersetzung von Metallsalzen der Polymethylen dicarbonsäuren.* (X. vgl. C. 1928. I. 2804.) Die Zers. der Th- u. Ca-Salze der Dicarbonsäuren $CO_2H \cdot [CH_2]_x \cdot CO_2H$ mit $x = 7, 8$ u. 14 (2., 3., 4. u. 10. Mitt.) hat gezeigt, daß in einem Idealfall folgende Ketontypen zugleich erhalten werden können:



Vff. haben untersucht, ob sich neben den höhergliedrigen Ketonen I. einzelne dieser Prodd. isolieren lassen. Da die Ketone I. von $x = 8$ ab nur mit geringer Ausbeute entstehen, so war der Nachweis der Ketone III. in den kleinen Mengen nicht möglich. Desgleichen konnte noch nicht entschieden werden, ob sich bei mittlerem x (7—8) auch Ketone vom Typus V. bilden. Wohl aber gelang der Nachweis der Ketone IV. in allen bisher untersuchten Fällen ($x = 9—12$ u. $14—17$), da dieselben als Bisulfidverb. isolierbar sind. — Die Diketone II. lassen sich als fast unl. Disemicarbazone sehr leicht abscheiden. Nach den bisherigen Fällen mit $x = 7, 8$ u. 14 (10. Mitt.) entstehen die Verb. II. mit ca. 0,5—1% Ausbeute, u. diese ist unabhängig von den stark schwankenden Ausbeuten an I. (2—25%). Die Menge des aus 2 Moll. Dicarbonsäure gebildeten Salzanteils ist von annähernd konstanter Größenordnung. Neu untersucht wurden die Fälle mit $x = 9$ u. 10 . Die zugehörigen Ketone I. hatte man früher (2. Mitt.) aus den Th-Salzen der Dicarbonsäuren mit 0,1—0,2% Ausbeute gewonnen. Die Zers. der Y-Salze verläuft nur unwesentlich besser. Die Diketone II. entstehen wieder mit fast 1% Ausbeute. Ihre Konst. wurde wie früher (10. Mitt.) bewiesen. — II. ($x = 9$) konnte partiell zu I. ($x = 19$) reduziert werden. Ein mit letzterem ident. Keton erhielten Vff. durch Zers. des Th-Salzes der *Japansäure*, deren

Konst. als *Nonadecan-1,19-dicarbonsäure* noch nicht absol. feststand. Zur weiteren Sicherheit wurde die Säure wie folgt synthetisiert:



Versuche. *Cyclodecanon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (I., $x = 9$). Y-Salz der Nonan-1,9-dicarbonsäure im elektr. Ofen unter 18 mm bei 350—500° zers., Dämpfe mit Xylol gewaschen, unter 17 mm fraktioniert. Aus den Fraktionen 70—150° die Semicarbazone abgeschieden, diese nach Waschen mit W. u. P.Äe. mit Oxalsäure zerlegt, aus dem Ketongemisch mit gesätt. Bisulfitlsg. das aliphat. Keton (IV.) entfernt (dieses vgl. unten), Rückstand wieder in das Semicarbazon übergeführt. Aus A. (3-mal), F. 205 bis 207°. Daraus regeneriertes Keton zeigte Kp._{13} 106—107°, F. 16—17°, D._{13} 0,9576, $\text{n}_D^{19} = 1,4790$. Nach längerem Stehen bei ca. 10° kristallisierte Hauptmenge zeigte F. 28°, D._{20} 0,9654, $\text{n}_D^{30} = 1,4782$, fl. Rest $\text{n}_D^{30} = 1,4733$. — *Cycloekosandion*-(I,II), $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (II., $x = 9$). Aus Fraktion 190—250° von der Zers. obigen Y-Salzes erhaltenes *Disemicarbazon* (F. 228°) mit Oxalsäure zerlegt. $\text{Kp.}_{0,3}$ 193°, sofort erstarrend, Säulen aus A., F. 49—51°, D._{59} 0,9232, $\text{n}_D^{59} = 1,4662$. *Dioxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2$, kugelige Aggregate aus A., F. 147—148°. — Aufspaltung des Diketons über das Benzyliden-deriv. (zu dessen Darst. 2 Wochen stehen lassen) wie früher (10. Mitt.). Erhalten: *9-Oxooctadecan-1,18-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_6$, $\text{Kp.}_{0,1}$ 210—230°, Blättchen aus CH_3OH , F. 59—60°. Daraus durch Verseifung mit alkoh. KOH, Red. der Säure nach CLEMMENSEN unter Durchleiten von HCl u. Ausziehen mit Bzl.: *Octadecan-1,18-dicarbonsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$, aus Bzl., F. 119—121°, ident. mit einer nach der KOLBESCHEN Synthese gewonnenen Säure (spätere Mitt.). — *Cycloekosanon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$ (I., $x = 19$). Obiges Diketon nach CLEMMENSEN reduzieren, ausäthern, Semicarbazone darstellen, diese mit h. A. gründlich waschen, wobei das Disemicarbazon zurückbleibt. Lsg. liefert das *Semicarbazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{ON}_3$, nach fraktioniertem Krystallisieren u. Waschen mit P.Äe. Blättchen, F. 179—180°. Daraus mit 15%ig. HCl das *freie Keton*, $\text{Kp.}_{0,3}$ 170—171°, Blättchen aus A., F. 58—59°. — Verarbeitung des Japanwachses kurz wie folgt: Mit wss.-alkoh. KOH verseift, aus den Rohsäuren die Fettsäuren unter 0,5 mm bis 195° entfernt, Rückstand mit alkoh. H_2SO_4 verestert, Estergemisch soweit möglich unter 0,5 mm dest., Rest mit P.Äe., dann A. ausgezogen, Gesamtester unter 0,2 mm fraktioniert. Die Fraktionen 195—220° lieferten nach Verseifen mit alkoh. KOH *Japansäure*, mehrfach aus A., F. 110—111° u. selbst 115°. *Dimethylester*, Blättchen aus CH_3OH , F. 60—61°. Die Präparate wurden mit synthet. Material (vgl. unten) ident. befunden, jedoch erfordert die Beurteilung von Mischproben nicht ganz reiner Prodd. Vorsicht. Sodann wurde das Th-Salz der rohen Japansäure (F. 100—110°) zers., Fraktion 150—190° (0,3 mm) in das Semicarbazon übergeführt. Ein Präparat von F. 170—171° (aus CH_3OH) gab mit obigem *Cycloekosanonderiv.* keine F.-Depression. Das *freie Keton* zeigte $\text{Kp.}_{0,3}$ ca. 170°, F. 56—57° u. lieferte, mit CrO_3 in h. Eg. oxydiert, eine anscheinend durch niedere Homologe verunreinigte *Octadecan-1,18-dicarbonsäure*, aus Essigester, F. 102—104°; *Dimethylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$, F. 51—53°. — Synthese der *Nonadecan-1,19-dicarbonsäure* (*Japansäure*), $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Gemisch der Na-Salze der Octen-(1)-säure-(8) [von FAIRWEATHER (C. 1926. II. 188) als Nebenprod. bei der Elektrolyse von Azelainestersäure erhalten] u. des Tetradecan-1,14-dicarbonsäuremonomethylesters (durch partielle Verseifung des Dimethylesters; F. 60—62°) elektrolysiert. Aus dem neutralen Anteil nach geeigneter Reinigung erhaltene *Dokosen-(1)-säure*-(22) (mkr. Blättchen aus A. u. Bzl., F. 68—69°) in CO_2 ozonisiert, resultierende Säure über den *Dimethylester* (nach Dest. Blättchen aus CH_3OH , F. 56—57°) gereinigt. Mehrfach aus A. u. Essigester, F. 111—113°.

Cycloundecanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (I., $x = 10$). Y-Salz der Decan-1,10-dicarbonsäure unter 10 mm bei 300—450° zers., Destillat in Ä. aufgenommen, unter 10 mm fraktioniert, aus den Fraktionen 80—150° die Semicarbazone abgeschieden, weiter wie beim Cyclodecanon. Aus dem reinen Semicarbazon (F. 202—203°) regeneriertes Keton zeigte Kp._{10} 108°, D._{17} 0,9466, $\text{n}_D^{17} = 1,4786$, erstarrt bei 0°, F. 9—10°, riecht campher- u. schimmelartig. — *Cyclodokosandion*-(I,II), $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (II., $x = 10$). Nachlauf von der Zers. obigen Y-Salzes unter 1 mm fraktioniert, aus Fraktion 240 bis 250° abgeschiedenes *Disemicarbazon* (nach Auskochen mit viel A. Zers. bei 228 bis 230°) zerlegt. Kp._{1} 230°, Nadeln aus A., F. 55—56°, D._{61} 0,9114, $\text{n}_D^{61} = 1,4633$. *Dioxim*, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_2$, Würzchen aus A., F. 151—153°. — Aufspaltung des Diketons (wie oben) ergab *Eikosanon*-(10)-*1,20-dicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_6$, $\text{Kp.}_{0,5}$ ca.

240°, aus A., F. 68—70°. Daraus durch Verseifung u. Red.: *Eikosan-1,20-dicarbonsäure*, Würzchen aus Bzl., F. 120—122°, ident. mit einer elektrolyt. gewonnenen Säure (spätere Mitt.). — Die folgenden aliph. Ketone IV. werden aus den bei der Reinigung der Ketone I. abfallenden Bisulfidflsgg. (vgl. oben) gewonnen. Manchmal muß wochenlang mit Bisulfid geschüttelt werden. — *Methylnonylketon*. Semicarbazon, $C_{12}H_{25}ON_3$, aus CH_3OH , F. ca. 115°. — *Methyldecylketon*. Semicarbazon, $C_{13}H_{27}ON_3$, F. 104—105°. — *Methylundecylketon*. Semicarbazon, $C_{14}H_{29}ON_3$, F. 115—116°. — *Methyldodecylketon*. Semicarbazon, $C_{15}H_{31}ON_3$, F. 115—117°. — *Methyltetradecylketon*. Semicarbazon, $C_{17}H_{35}ON_3$, F. 117—118°. Freies Keton zeigte F. 38°. Wurde zum Vergleich wie folgt synthetisiert: Dodecylalkohol mit HBr-Gas bei 100° in Dodecylbromid (Kp.₁₅ 145°), dieses mit KCN in sd. wss. A. in das Nitril übergeführt, daraus mit h. KOH-gewonnene Tridecansäure mit alkoh. H_2SO_4 verestert, Ester (Kp.₁₂ 155°) mit Na u. A. reduziert zum Tridecylalkohol (Kp.₁₃ 155°), daraus bereitetes Bromid (Kp.₁₂ 150°, erstarrend) mit Na-Acetestigester kondensiert zum Tridecylacetessigester (Kp.₁₅ 150—160°), diesen mit $Ba(OH)_2$ in stark verd. A. gekocht. Das Keton zeigte Kp.₁₂ 165°; Semicarbazon, F. 120°, keine Depression mit obigem. — *Methylpentadecylketon*. Semicarbazon, $C_{18}H_{37}ON_3$, F. 116—118°. — *Methylhexadecylketon*. Semicarbazon, F. 114 bis 116°. — *Methylheptadecylketon*. Semicarbazon, $C_{20}H_{41}ON_3$, F. 117—119°. (Helv. chim. Acta 11. 670—86.) LINDENBAUM.

L. Ruzicka, H. Schinz und M. Pfeiffer, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XII. Über die Herstellung methylierter 14-, 15- und 17-gliedriger cyclischer Ketone*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Da Muscon als 1-Methylcyclopentadecanon-(3) erkannt worden ist, suchten Vff. den Geruch von Methylderiv. solcher höherer cycl. Ketone festzustellen, welche an sich schon moschusartig riechen, also der vom 14- bis 17-Ring. Als zu diesem Zweck die Th- oder Y-Salze entsprechender Dicarbonsäuren mit CH_3 in Stellung 1, 2, 3 oder 4 vom CO_2H aus zers. wurden, zeigte sich, daß nur Säuren mit CH_3 in 3 oder 4 cycl. Ketone liefern, die anderen keine oder nur Spuren. In einigen der letzteren Fälle erhaltene Ketone riechen nicht nach Moschus u. sind wahrscheinlich die entsprechenden aliph. Methylketone (vgl. vorst. Ref.). Die positiv verlaufenden Verss. ergaben 1-Methylcyclohexadecanon-(4), -pentadecanon-(4) u. -pentadecanon-(5), welche den gleichen Moschuseruch aufweisen wie die methylfreien Muttersubstanzen. 1-Methylcyclopentadecanon-(2) u. -heptadecanon-(2), durch Methylierung der Muttersubstanzen dargestellt, riechen eine Spur schwächer als diese. — RUZICKA u. STEIGER (C. 1927. II. 2450) hatten angenommen, daß die opt. Inaktivität der vom d-Citronellal aus gewonnenen Dicarbonsäuren auf Racemisierung im Verlauf der Darst. zurückzuführen sei. Nun lieferte aber die l. c. beschriebene 4-Methyltetradecan-1,14-dicarbonsäure, welche sich auch bei nochmaliger Prüfung als inakt. erwies, ein akt. 1-Methylcyclopentadecanon-(5). Daraus folgt, daß jene Säure latent opt.-akt. sein muß. Tatsächlich wurden bei einigen anderen Dicarbonsäuren (l. c.) schwache Linksdrehungen festgestellt. Die Annahme einer Racemisierung muß daher wohl aufgegeben werden. — Anschließend wird die Synthese des Methylcyclopentadecans beschrieben (hierzu vgl. 8. Mitt.).

Versuche. Darst. der erforderlichen Dicarbonsäuren vgl. CHUIT u. Mitarbeiter (C. 1927. I. 2534) bzw. eine spätere Mitt. derselben Autoren. — Das Th-Salz der Tetradecan-2,13-dicarbonsäure, wie üblich zers., ergab aus den Fraktionen 110 bis 210° (12 mm) über die Semicarbazone u. darauf Thiosemicarbazone schließlich ein Keton von Kp.₁ ca. 125°, angenehm, aber nicht nach Moschus riechend, wahrscheinlich das aliph. Methylketon $C_{16}H_{32}O$. — Das Th-Salz der 2-Methyldodecan-1,12-dicarbonsäure u. das Y-Salz der Tetradecan-1,13-dicarbonsäure lieferten keine charakterist. Prodd. — Zers. des Y-Salzes der 3-Methyltridecan-1,13-dicarbonsäure: Fraktion 140—160° (1 mm) lieferte am meisten, die angrenzenden Fraktionen etwas weniger Semicarbazone. Nach 5-maligem Krystallisieren aus CH_3OH blieb der F. 182 bis 183° konstant. Es lag reines 1-Methylcyclohexadecanon-(4)-semicarbazon, $C_{16}H_{31}ON_3$, vor. Daraus regeneriertes Keton, $C_{15}H_{28}O$, zeigte Kp.₁₂ 155°, F. 28—29°. Das aus den Mutterlaugen-Semicarbazonen regenerierte Ketongemisch wurde 8 Tage mit Bisulfidflsg. geschüttelt; das aus letzterer abgeschiedene Keton lieferte Methyl- $[\alpha$ -methyltridecyl]-ketonsemicarbazon, $C_{17}H_{35}ON_3$, F. 118—119°. — Das Th-Salz der Pentadecan-1,14-dicarbonsäure ergab kein definiertes Prod. Das Ketongemisch (Kp.₁₂ 150—180°) roch nicht nach Moschus. — 1-Methylcyclopentadecanon-(2), $C_{16}H_{30}O$. Cyclopentadecanon in Ä. mit unter Bzl. verriebenem NH_2Na 2 Tage schütteln, Suspension des Na-Deriv. abdekantieren, 2 Tage mit CH_3J kochen, W. zusetzen usw.

Nach Reinigung über das *Semicarbazon*, $C_{17}H_{33}ON_3$, aus CH_3OH , F. 149—150°, zeigt das Keton Kp.₁₂ 171—173°, D.₁₆⁴ 0,9213, $n_D^{16} = 1,4812$. — Das Y-Salz der *Hexadecan-2,15-dicarbonensäure* gab keine festen Semicarbazone u. keine Ketone mit Moschusgeruch. — Zers. des Th.-u. Y-Salzes der *2-Methyltetradecan-1,14-dicarbonensäure*: Nur die Fraktionen 110—170° (1 mm) lieferten festes Semicarbazon. Nach 3-maligem Krystallisieren aus CH_3OH lag reines *Methyl-[α -methyltetradecyl]-ketonsemicarbazon*, $C_{18}H_{37}ON_3$, F. 122°, vor. Das aus dem übrigen Semicarbazongemisch regenerierte Ketongemisch gab an Bisulfit noch etwas von demselben aliph. Keton ab. Der mit Bisulfit nicht reagierende Anteil roch deutlich nach *Muscon* u. lieferte (beim Y-Salz) außerdem ein *Semicarbazon* von F. 83° (aus CH_3OH), nach der Analyse isomer mit dem von F. 122°. Vielleicht liegt hier das andere der beiden möglichen Isomeren vor. — Das Y-Salz der *2,13-Dimethyltetradecan-1,14-dicarbonensäure* lieferte aus den von 120—170° (1 mm) sd. Anteilen wenig *Methyl-[2,13-dimethyltetradecyl]-ketonsemicarbazon*, $C_{19}H_{39}ON_3$, Blättchen aus CH_3OH , F. 78—79°. Außerdem war schwacher, aber deutlicher Moschusgeruch festzustellen. — *1-Methylcyclopentadecanon-(4)*, $C_{16}H_{30}O$. Durch Zers. des Th-Salzes der *3-Methyltetradecan-1,14-dicarbonensäure*. Fraktion 120 bis 160° (0,5 mm) lieferte das *Semicarbazon*, $C_{17}H_{33}ON_3$, nach Trennung von Öl u. Schütteln mit PAe. aus CH_3OH , F. 161—162°. Das Keton zeigte Kp._{0,5} 125°. Sonst wurde kein festes Semicarbazon erhalten, auch nicht aus dem mit Bisulfit reagierenden Anteil. — *1-Methylcyclopentadecanon-(5)*, $C_{16}H_{30}O$. Durch Zers. des Th-Salzes der *4-Methyltetradecan-1,14-dicarbonensäure*. Die Fraktionen 100—145° (12 mm), 100 bis 160° u. 160—185° (0,5 mm), besonders die mittlere, lieferten ein Semicarbazongemisch von F. 144—149°, welches sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht zerlegen ließ, wohl aber durch Bisulfit. Das aus letzterem regenerierte Keton (*Semicarbazon*, F. 113—116°) wurde wegen geringer Menge nicht untersucht. Das nicht reagierende Keton lieferte das *Semicarbazon* obigen Ketons, $C_{17}H_{33}ON_3$, aus CH_3OH , F. 164°. Das Keton zeigte Kp._{0,5} ca. 125°. — Das Y-Salz derselben *latent opt.-akt. Dicarbonensäure* lieferte in gleicher Weise *d-1-Methylcyclopentadecanon-(5)*, $[\alpha]_D = +3,5^\circ$ in ca. 30%_{ig} alkoh. Lsg. *Semicarbazon*, F. 164—165°. — *1-Methylcycloheptadecanon-(2)*, $C_{18}H_{34}O$. Dargestellt wie *1-Methylcyclopentadecanon-(2)*. Kp._{0,5} ca. 150°. *Semicarbazon*, $C_{19}H_{37}ON_3$, aus CH_3OH , F. 142—143°. — *1-Methylcyclopentadecanol-(1)*, $C_{16}H_{32}O$. Lsg. von Cyclopentadecanon unter Eiskühlung in CH_3MgJ -Lsg. tropfen, 20 Stdn. stehen lassen, mit Eis zers. Blättchen aus verd. A., wobei zuerst ein wl., hochschm. Prod. ausfällt, dann CH_3OH , F. 85—86°. Das hochschm. Prod., aus A., F. 162°, besitzt die Zus. des Cyclopentadecanons u. ist vielleicht ein Dimeres desselben oder das Pinakon $C_{30}H_{58}O_2$. — *1-Methylcyclopentadecan-(1)*, $C_{16}H_{30}$. Aus vorigem mit 90%_{ig} Ameisensäure (W.-Bad). Kp.₁₂ 152—153°, D.₂₄⁴ 0,8697, $n_D^{22} = 1,4853$. — *Methylcyclopentadecan*, $C_{16}H_{32}$. Durch Hydrieren des vorigen in Essigester (+ Pt). Kp.₁₂ 147 bis 148°, D.₄²¹ 0,8576, $n_D^{21} = 1,4735$. (Helv. chim. Acta 11. 686—700. Genf, Lab. d. Firma M. NAEF & Co., u. Utrecht, Univ.)

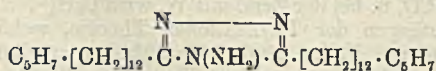
LINDENBAUM.

C. Naegeli und G. Stefanowitsch, *Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren*. Der Abbau der *Chaulmoogra-säure* zum *Homohydnocarpylamin*. Ein modifizierter *Curtiusscher Abbau*. Nach einer histor. Einleitung werden die verschiedenen Verff. besprochen, welche für den Abbau hochmolekularer ungesätt. Säuren zu dem um ein C ärmeren Amin bekannt geworden sind. Für den Abbau der *Chaulmoogra-säure* kämen in Frage: 1. der HOFMANNsche Abbau; 2. der CURTIUSsche Abbau; 3. der Abbau über die Hydroxamsäure (LOSSEN); 4. der Abbau über das Ag-Salz mit J (SIMONINI). Vff. haben sich bisher mit den ersten beiden Verff. beschäftigt. Der HOFMANNsche Abbau gab noch keine positiven Resultate, während der CURTIUSsche Abbau zu dem gewünschten *Homohydnocarpylamin* führte. Allerdings erwies sich das Verf. in seiner ursprünglichen Form, obwohl es schließlich zum Ziel führte, als sehr umständlich u. verlustreich, da die Reindarst. der Zwischenstufen, *Hydrazid* u. *Azid*, erheblichen experimentellen Schwierigkeiten begegnet. Diese wurden dadurch umgangen u. das ganze Verf. somit erheblich vereinfacht, daß man das Säurechlorid direkt mit N_3Na in das *Azid* überführte u. letzteres nicht isolierte, sondern gleich mit A. oder W. zum *Urethan* oder *Harnstoff* verarbeitete, welche Verbb. mit recht guter Ausbeute erhalten wurden. Ihre Hydrolyse zum Amin verlief allerdings wieder wenig glatt.

Versuche. Als Ausgangsmaterial diente ein Handelsprod. mit der falschen Bezeichnung „*Oleum Gynocardiae*“ u. den Konstanten F. 29—31°, D.₃₅³⁵ 0,9521, $n_D^{29} = 1,4779$, $[\alpha]_D^{17,5} = +55,16^\circ$ in Chlf., SZ. 14,76, VZ. 197,2, JZ. 98,11. Ver-

seifung erfolgte nach GRÜN u. SCHÖNFELD (Ztschr. angew. Chem. 29 [1916]. 38) im H-Strom (App. im Original abgebildet). Das trockene Fettsäuregemisch (F. 42°) wurde aus einem CLAISEN-Kolben mit angeschm. Kühler, durch welchen Dampf geleitet wurde (Abbildung im Original), im H-Strom unter ca. 0,5 mm fraktioniert, u. zwar nicht nach Kp.-Kriterien, sondern einfach unter Zerlegung in 3 Fraktionen, nämlich je 500 g in 180, 140 u. 180 ccm. Die 2. u. 3. Fraktion wurden dann aus A. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln umkrystallisiert. Ausbeute an reiner *Chaulmoograsäure* 15,30%. F. 68,5°. Der Rest. (F. 45°) scheint ein durch Umkrystallisieren nicht weiter trennbares Gemisch von *Chaulmoogra-* u. *Hydnocarpssäure* zu sein.

Abbau nach dem Verf. von CURTIUS: *Chaulmoograsäurechlorid*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot COCl$ (Rest C_5H_7 , wie nebenst.). Mit $SOCl_2$ (55°, 1½ Stdn.), dieses durch mehrfaches Abblasen mit CCl_4 im Vakuum bei 60° entfernen. Braungelb, nicht weiter zu reinigen. — *N,N'-Dichaulmoograsäurehydrazid*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_7$. 1. In 3 Moll. unverd. N_2H_4 -Hydrat 1 Mol. Chlorid tropfen, erwärmen, Rohprod. mit W., 70%ig. A. u. Ä. waschen. 2. In wss. Lsg. von 6 Moll. N_2H_4 -Hydrat unter Eiskühlung 1 Mol. Chlorid tropfen. 3. Lsg. von 1 Mol. Chlorid in Bzl. unter Eiskühlung mit Bzl.-Emulsion von 3 Moll. N_2H_4 -Hydrat versetzen. Aus 90%ig. A. mikrokrystallin., gelblich, F. 127°, nicht reduzierend. Gibt kein Hydrochlorid. — Tropft man die äth. Lsg. von 1 Mol. Chlorid bei -2° in die alkoh. Lsg. von 3 Moll. N_2H_4 -Hydrat, so entstehen ca. 40% des vorigen u. 48% prim. Hydrazid (dieses vgl. unten). Trennung durch k. A. — *Chaulmoograsäureäthylester*. Darst. mit HCl-Gas. Kp.₁₄ 218—227°. — *Chaulmoograsäurehydrazid*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Tropft man voriges in 3 Moll. sd. N_2H_4 -Hydrat (Ölbäd) u. kocht noch 24 Stdn., so entsteht ein Gemisch des Hydrazids mit einem höher schm. Prod., welches nicht glatt trennbar ist. Bei dem gleichen Vers. mit 5 Moll. N_2H_4 -Hydrat enthielt das Gemisch noch mehr höher schm. Prod., ließ sich aber durch Krystallisieren aus 90%ig. A. zerlegen. Über das höher schm. Prod. (F. 132—133°) vgl. unten. Darauf wurde der Ester bei einer Badtemp. von 100° in 4 Moll. N_2H_4 -Hydrat getropft, 10 Stdn. auf 100°, 30 Stdn. auf 120°, 18 Stdn. auf 140° erhitzt, wobei der Kühler zur Entfernung des A. mit Dampf geheizt wurde. Rohprod. in Chlf. bei 5—6° mit HCl-Gas behandelt, gebildetes Hydrochlorid mit alkoh. KOH zerlegt, mit W. gefällt. Ausbeute 79%. Aus A. krystallin., F. 92°, $[\alpha]_D^{22} = +28,34^\circ$ in Chlf., meist l., wl. in Ä., unl. in W. Reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. u. w. FEHLINGSche Lsg. Geht beim Erhitzen über den F. in obiges höher schm. Prod. über u. liefert mit *Chaulmoograsäurechlorid* in Bzl. obiges Dihydrazid. — *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{35}ON_2Cl$. Mit HCl-Gas in Bzl.-Ä. (2:1). Aus absol. A. krystallin., Sintern bei 115—120°, Zers. bei 130°. — *Benzoylderiv.*, $C_6H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. In sd. Bzl. Aus A., F. 114°. — *Benzylidenderiv.*, $C_{25}H_{38}ON_2$. Mit Benzaldehyd in h. A. Aus 90%ig. A. krystallin., F. 89,5—91°. — *o-Oxybenzylidenderiv.*, $C_{25}H_{38}O_2N_2$, schwach grünlich, krystallin., F. 109°. — Obige Verb. von F. 132—133° ist ll. in Chlf., Bzl., h. A., wl. in Ä., zeigt $[\alpha]_D^{22} = +21,54^\circ$ in Chlf. u. bildet sich auch glatt durch 5-std. Erhitzen des Hydrazids auf 160°. Ist wahrscheinlich *3,5-Dihomohydnocarpyl-4-amino-1,2,4-triazol* (nebenst.),



obwohl die Analysen nicht scharf dazu stimmen. Das Mol.-Gew. wurde in Campher zu 585 u. 603 gefunden. Aber die Eigg. der Substanz entsprechen denen der C,C-disubstituierten N-Aminotriazole, denn sie liefert kein Hydrochlorid, reagiert nicht mit Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden u. HNO_2 u. wirkt nicht reduzierend. — *Chaulmoograsäureazid*, $C_{18}H_{31}ON_3$. Lsg. des Hydrazids in 90%ig. A. unter Eiskühlung mit $NaNO_2$ versetzen, konz. HCl eintropfen, mit Eiswasser fällen, mit 0,2%ig. Soda-lsg. waschen, sofort in Ä. lösen, trocknen. Sehr zersetzlich, jedoch weder durch Erhitzen noch Schlag verpuffend. Verflüssigt sich an der Luft unter N-Abgabe, erstarrt langsam wieder u. zeigt dann F. 42°. Nach dem N-Wert liegt *Homohydnocarpylisonocyanat*, $C_{18}H_{31}ON$, vor. — *Homohydnocarpylcarbaminsäureäthylester*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Trockene äth. Lsg. des Azids mit A. versetzen, Ä. abdest., 1 Stde. kochen, einengen, mit W. fällen. Aus 80%ig. A. mikrokrystallin., F. 48,5°, $[\alpha]_D^{22} = +47,62^\circ$ in Chlf. — *Symm. Dihomohydnocarpylharnstoff*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_7$. Äth. Lsg. des Azids in sd. W. tropfen. Aus A. mikrokrystallin., F. 113,5°, $[\alpha]_D^{22} = +54,96^\circ$ in Chlf. — *Homohydnocarpylamin*, $C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot NH_2$. 1. Aus dem Urethan mit 35%ig. HCl (Rohr, 100°, 8 Stdn.), mit KOH alkalisieren, in Ä. auf-

nehmen, über KOH trocknen. Ausbeute nur 26%. 2. Durch Dest. des Harnstoffs mit 4 Teilen Ca(OH)_2 , Destillat in verd. HCl auffangen. Ausbeute ca. 40%. Hellgelbe Fl., unangenehm riechend, im Hochvakuum destillierbar, mit Dampf flüchtig, CO_2 anziehend. *Hydrochlorid*, $\text{C}_7\text{H}_3\text{NCl}$, mit HCl-Gas in Ä. oder PAe., Blättchen oder Nadeln aus wenig W., Zers. gegen 160° , $[\alpha]_D^{20} = +54,90^\circ$ in A. *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4$, aus alkoh. Lsg. gelb, kristallin., F. 112° , unl. in W. *Chloroplatinat*, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, ziegelrot, mikrokristallin.

Abbau nach dem vereinfachten Verf. von CURTIUS: *Homohydnocarpylcarbaminsäureester*. Absol. äth. Lsg. von Chaulmoograsäurechlorid mit ca. 2 Moll. N_3Na $3\frac{1}{2}$ Stdn. kochen, absol. A. zugeben, Ä. abdest., 1 Stde. kochen, einengen, mit Eiswasser fällen. Ausbeute 90%. Außerdem entstehen ca. 8% des folgenden. — *Dihomohydnocarpylharnstoff*. Zunächst wie vorst., äth. Lsg. des Azids mit W. versetzen, Ä. abdest., $\frac{1}{2}$ Stde. kochen. Ausbeute bis 96%. — Die Beschaffenheit des N_3Na ist von besonderer Bedeutung. Gewisse Präparate lieferten aus unbekanntem Gründen nur unbrauchbare Prodd. (näheres vgl. Original). — Schließlich wird noch über negative Verss. berichtet, Chaulmoograsäure nach dem abgeänderten HOFMANNschen Verf. (vgl. RINKES, C. 1927. I. 273) abzubauen. Außer viel unverändertem Amid wurde ein Prod. von F. $81,5^\circ$ unbekannter Natur erhalten. (Helv. chim. Acta 11. 609—56. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

M. Ulmann, Über ein Benzolmodell auf elektronentheoretischer Grundlage und die Substitutionsgesetzmäßigkeiten. Vf. versucht auf Grund elektronentheoret. Überlegungen ein räumliches Modell des Benzols abzuleiten, das trotz Beibehaltung eines inneren Zusammenhanges mit Modellen anderer organ. oder anorgan. Verb. die für den arom. Charakter des Bzl. maßgebenden Faktoren widerspruchlos abzulesen gestattet u. vor allem eine einfache Grundlage für die Substitutionsgesetzmäßigkeiten abgibt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß das ehem. u. physikal. Verh. einer Verb. durch eine bestimmte Elektronenanordnung u. durch die Lage der einzelnen Atome zueinander bedingt wird. Das aufgestellte räumliche Modell gestattet, dessen charakterist. Eig., insbesondere die Substitutionsregelmäßigkeiten, auf bestimmte modellmäßige Vorstellungen zurückzuführen u. dürfte eine umfassendere Grundlage für das Studium arom. Verb. bilden, als es andere Formeln oder Modelle ermöglichen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 674—80. Berlin.) SIEBERT.

N. Maxim und N. Ioanid, Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die N-substituierten Zimtsäureanilide. MAXIM (C. 1928. I. 1961) hat gefunden, daß N-Diäthylzimsäureamid mit $\text{R}'\text{MgX}$ unter Bldg. der gesätt. Amide I. reagiert, welche zu den Säuren II. verseift werden können. Die einzelnen Stufen des Verf. verlaufen zwar quantitativ, aber das erforderliche $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ist ziemlich teuer. Vff. haben daher an Stelle obigen Diäthylamids die weit billigeren N-substituierten Zimtsäureanilide III. mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt. Dieselben reagieren mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ unter quantitativer Bldg. der gesätt. Amide IV. ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ oder C_6H_5), welche glatt zu den Säuren II. ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ oder C_6H_5) verseift werden können. Mit CH_3MgJ reagieren die Anilide III. dagegen nur schwach, u. zwar unter ausschließlicher Bldg. von Benzyliden-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. — Der Rk.-Mechanismus ist nur im letzten Falle eindeutig. Das CH_3MgJ addiert sich an das CO , u. bei der Zers. mit W. wird $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHR}$ abgespalten. Die Addition erfolgt also entgegen der THIELESchen Theorie, welche 1,4-Addition verlangen würde. In den anderen Fällen sind 2 Hypothesen möglich: Entweder addiert sich das Agens — entgegen der THIELESchen Theorie — direkt an die Äthylenbindung oder — im Sinne der THIELESchen Theorie — an die Konjugation $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{O}$ in 1,4. In beiden Fällen entsteht dasselbe Endprod. Wie die Rk. wirklich verläuft, läßt sich vorläufig nicht sagen.

I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ II. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

III. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ IV. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Versuche. Zur Darst. der Verb. III. läßt man in eine stark gekühlte Lsg. des substituierten Anilins in viel Bzl. unter Rühren eine ebensolche Lsg. von Cinnamylchlorid tropfen, saugt nach beendeter Rk. ab, wäscht die Lsg. mit W. usw. *Zimtsäuremethylanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$, Kp.₁₅ 231° , F. 70° , sl. *Äthylanilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$, Kp.₁₅ 234° , viscos, F. 46° , sl. *Phenylanilid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$, Krystalle aus A. oder Ä., F. 156° . — Zur äth. Lsg. der Organ.-Mg-Verb. gibt man allmählich das Anilid in äth. Lsg. oder gepulvert, kocht 4 Stdn., läßt 12 Stdn. stehen, zers. unter starker Kühlung mit 20%ig. H_2SO_4 usw. — β -Phenylvaleriansäuremethylanilid, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}$ (IV., $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$). Aus III. ($\text{R} = \text{CH}_3$) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Kp.₁₂ 206° . Daraus mit sd. konz. HBr (6 Stdn.):

β -Phenylvaleriansäure (II., $R' = C_2H_5$), F. 66° (vgl. l. c.). — β, β -Diphenylpropion-säuremethylanilid, $C_{22}H_{21}ON$ (IV., $R' = C_6H_5$). Mit C_6H_5MgBr . Kp.₁₃ 261°, viscos. Daraus mit HBr: β, β -Diphenylpropionsäure (nach II.), F. 155° (l. c.). — β -Phenylvaleriansäureäthylanilid, $C_{10}H_{23}ON$. Aus III. ($R = C_2H_5$) u. C_2H_5MgBr . Kp.₁₅ 214°, viscos. — β, β -Diphenylpropionsäureäthylanilid, $C_{23}H_{23}ON$. Mit C_6H_5MgBr . Kp.₂₅ 278°, viscos. — β -Phenylvaleriansäurephenylanilid, $C_{23}H_{23}ON$. Aus III. ($R = C_6H_5$) u. C_2H_5MgBr . Kp.₁₅ 265°, sehr viscos, langsam erstarrend, F. 52—53°. — β, β -Diphenylpropionsäurephenylanilid, $C_{27}H_{23}ON$. Mit C_6H_5MgBr . Krystalle aus A. oder Ä., F. 130°. — Bei der Einw. von CH_3MgJ auf die Verb. III. wurde das Benzylidenacetol aus der zuerst übergehenden Fraktion 140—160° (12 mm) als Semicarbazol, $C_{11}H_{13}ON_3$, F. 185°, abgeschieden. Außerdem wird viel unverändertes III. zurückgewonnen. Die gleichzeitig gebildeten Amine C_6H_5-NHR wurden ebenfalls isoliert. (Bulet. Soc. Chim. Romania 10. 29—48. Bukarest, Univ.)

LINDENBAUM.

Frederic Stanley Kipping und Arthur George Murray, Organosiliciumverbindungen. XXXVI. Hochkomplexe Kondensationsprodukte des Diphenyl- und Di-p-tolylsilicandiols. Sprengung der $Si-C_6H_5$ -Bindung. (XXXV. vgl. C. 1928. I. 802.) Durch die Einw. von h. Alkali auf Diphenylsilicandiol entstehen zwei Verb., $[Si(C_6H_5)_2O]_A$ u. $[Si(C_6H_5)_2O]_B$. Die letztere gibt in Campher Depressionen, welche $M = 3900$ oder $B = 19$ bis 20 entsprechen, die erstere ist, aus der geringen Löslichkeit zu schließen, noch komplexer. Analog können aus Di-p-tolylsilicandiol zwei Verb., $[Si(C_7H_7)_2O]_A$ u. $[Si(C_7H_7)_2O]_B$ erhalten werden, von denen eine $M = 4150$ liefert. Ob in Analogie zu Ruzickas cycl. Ketonen Ringe vorliegen, oder lange Ketten, ähnlich den Methylketten, konnte nicht entschieden werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß Diphenylsilicandiol mit 20% KOH bei 95—100° langsam Benzol abgibt unter Sprengung der $Si-C_6H_5$ -Bindung.

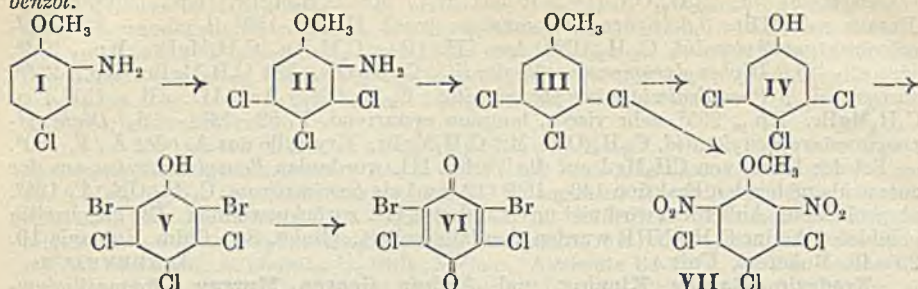
Versuche. Aus Diphenylsiliciumdichlorid in Aceton mit 10% KOH u. Eingenen auf dem Wasserbad ein in Bzl. unl. Teil A u. ein l. Teil B. A löst sich wenig in Campher, leicht in Anilin, B ist in Chf. l., unl. in A. u. Ä. Ebenso aus Di-p-tolylsiliciumdichlorid ein unl. Prod. $[Si(C_7H_7)_2O]_A$ u. ein l. Prod. $[Si(C_7H_7)_2O]_B$, li. in Campher, Bzl. u. Chf., unl. in Aceton. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1427—31.) TAUBE.

Alfred Raymond Steele und Frederic Stanley Kipping, Organosiliciumverbindungen. XXXVII. Die Gewinnung des Tetrabenzylsilicans, Tribenzylsiliciumoxyds und anderer Produkte durch die Einwirkung von Natrium auf Dibenzylsiliciumdichlorid. (XXXVI. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von Natrium auf Dibenzylsiliciumdichlorid in Toluol bei Abwesenheit von O_2 führt zu geringen Mengen von Tribenzylsiliciumoxyd, $[Si(C_6H_5)_2CH_2]_3O$, 15% Tetrabenzylsilican u. einem harzigen Prod., welches als Octabenzylsilicotetraoxyd, $[Si(CH_2 \cdot C_6H_5)_2]_4O$, identifiziert werden konnte. Der Geh. von nur 1,8% O läßt scharfe Analysenzahlen nicht zu; die Abwesenheit von Siliciumwasserstoffen konnte jedoch durch Best. des Wasserstoffwertes (Zers. mit Alkali) erwiesen werden. Der in den Verb. auftretende Sauerstoff rührt nach Ansicht der Vff. nicht aus dem Dibenzylsiliciumdichlorid oder von Spuren W. her, sondern stammt aus dem Alkalimetall.

Versuche. Reines Dibenzylsiliciumdichlorid reagiert in Toluol mit Alkalimetall unter N_2 in der Hitze zu Tribenzylsiliciumoxyd, F. 205—206°, Tetrabenzylsilican, durch fraktionierte Fällung aus Aceton mit A. Krystalle vom F. 128—129° u. als Hauptprod. Octabenzylsilicotetraoxyd, amorphe, spröde M. vom unscharfen F. 40—60°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1431—39. Nottingham, Univ.) TAUBE.

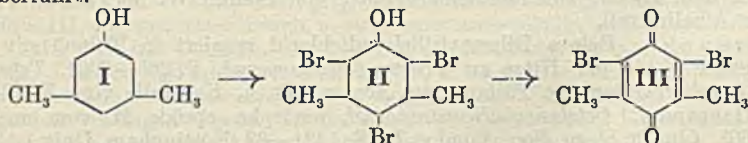
Moritz Kohn und Regine Kramer, Über das 3,4,5-Trichlorphenol. XXXI. Mitt. über Bromphenole. (XXX. vgl. C. 1928. II. 650.) Die Chlorierung des p-Chloranisidins verläuft nicht so glatt wie die in der XXX. Mitt. beschriebene Bromierung, da sich beträchtliche Mengen Farbstoff dabei bilden. Der eingeschlagene Weg wird durch die Formeln I—IV gekennzeichnet. Das rohe Trichloranisidin (II) wurde in schwefelsaurer Lsg. diazotiert, die Lsg. verkocht u. der Wasserdampfdest. unterworfen. Auf diese Weise wurden kleine Mengen des 3,4,5-Trichloranisols (III) vom F. 63°, Kp. 256 bis 261° isoliert. Entmethylierung mit HBr-Eg. ergab 1-Oxy-3,4,5-trichlorbenzol (IV) vom F. 91°; das Benzoylderiv. schm. bei 120°. Durch Übergießen mit Brom konnte das 1-Oxy-2,6-dibrom-3,4,5-trichlorbenzol (V) dargestellt werden, das sich durch Oxydation mit rauchender HNO_3 in das 2,6-Dibrom-3,5-dichlorchinon (VI) umwandeln läßt. Das von HOLLEMAN (C. 1921. III. 621) aus 3,4,5-Trichloranilin durch Diazotieren u. Verkochen gewonnene Trichlorphenol wird auf Grund der Übereinstimmung des F. des Benzoylderiv. mit dem von den Vff. dargestellten Prod. als 3,4,5-Trichlor-

phenol erkannt. — Trichloranisol liefert mit HNO_3 1-Methoxy-2,6-dinitro-3,4,5-trichlorbenzol.



Versuche. 1-Methoxy-2-amino-4-chlorbenzol (I), gel. in wenig Eg., liefert mit 4 Mol mit CO_2 verd. Cl das 3,4,5-Trichloranisidin (II) als ein schwarzes, teeriges Prod., das sich schlecht reinigen ließ. Die Weiterverarbeitung erfolgte mit dem Rohprod. durch Diazotieren in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. unter Kühlung u. nachfolgendem Verkohlen der Lsg. Das 3,4,5-Trichloranisol, $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$ (III) kristallisiert in weißen prismat. Nadeln, aus verd. A., F. 63°, Kp. 256—261°. 3,4,5-Trichlorphenol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$ (IV), aus dem Anisol durch Kochen mit 66%ig. HBr in Eg., weiße, prismat. Nadeln, aus PAe., F. 91°, Kp. 271—277°. Benzoylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_3$, Nadeln, aus A., F. 120°. 2,6-Dibrom-3,4,5-trichlorphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Br}_2$ (V), durch Übergießen des Trichlorphenols mit Brom, nadelige Krystalle, aus Eg., F. 180°; kristallograph. Unters. durch Hlawatsch; D. (in THOULETScher Lsg.) 2,554. — 2,6-Dibrom-3,5-dichlorchinon, $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ (VI), aus V mit rauchender HNO_3 unter Kühlung, gelbe, glitzernde Blättchen, aus Eg., bis 240° erfolgt noch keine Zers. — 2,6-Dinitro-3,4,5-trichloranisol, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$ (VII), aus III mit rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 unter Kühlung; Prismen, aus A., F. 95 bis 96°. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 137. 161—68. Monatsh. Chem. 49. 161—68.) HILLGER.

Moritz Kohn und M. K. Feldmann, Darstellung des 2,6-Dibrom-m-xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol. XXXII. Mitt. über Bromphenole. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Das bereits von NÖLTING u. FOREL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18 [1885]. 2679) u. ANSELMINO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 147) beschriebene 2,4,6-Tribrom-5-oxy-1,3-dimethylbenzol (II) haben Vf. durch Bromierung des symm. Xylenols (I) in Eg. gewonnen. Mit rauchender HNO_3 geht II in 2,6-Dibrom-3,5-dimethylbenzochinon-1,4 (III) über, das von JACOBSON (LIEBIGS Ann. 195 [1879]. 271) schon früher durch Einw. von wasserhaltigem Brom auf 2,4,6-Trimethylphenol erhalten worden ist. Das Chinon wurde durch Kochen mit einer starken wss. Lsg. von schwefliger Säure zum Hydrochinon red. u. letzteres in das Benzoylderiv. u. den entsprechenden Dimethyläther überführt.

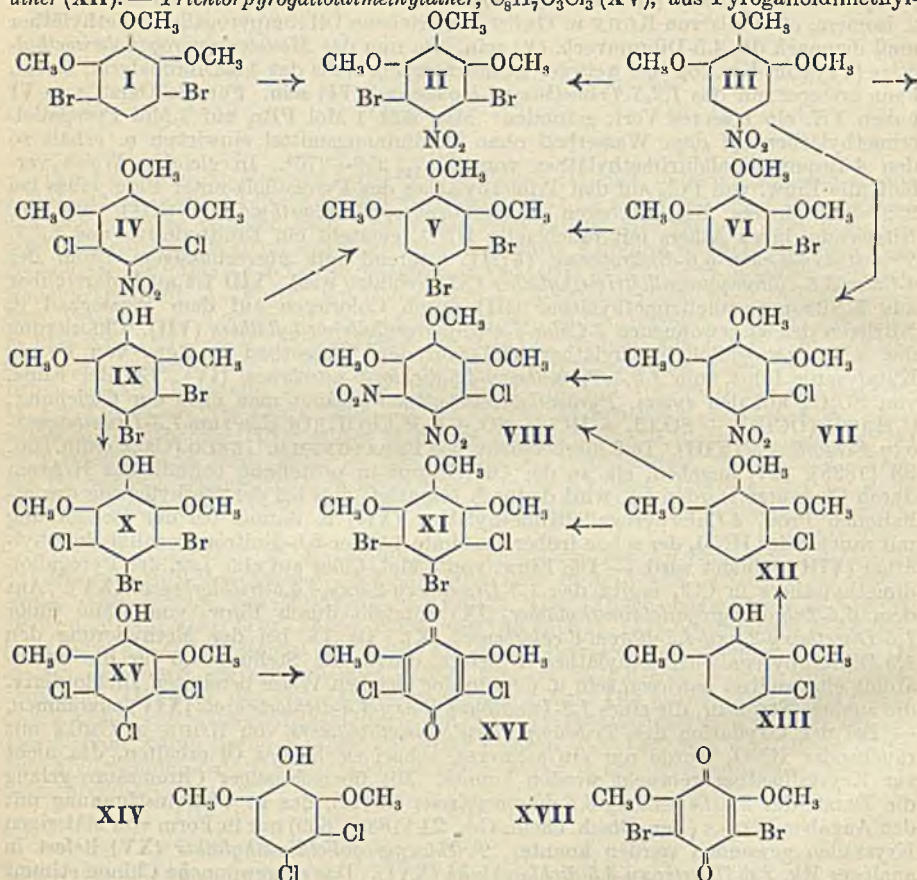


Versuche. 1,3-Dimethyl-2,4,6-tribrom-5-methoxybenzol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OBr}_3$, aus symm. Xylenol (I) mit 3 Mol Brom in Eg. unter Kühlung u. nachfolgendem Kochen des rohen Tribromxylenols mit Dimethylsulfat u. KOH; Krystalle, aus A., F. 116°, Kp. 319—322° (BLANKSMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21 [1902]. 328 gibt F. 111° an). Dibromxylochinon, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$ (III), aus II beim gelinden Erwärmen mit rauchender HNO_3 ; gelbe Blättchen, aus A., F. 176°. Die kristallograph. Unters. von Hlawatsch ergab das Vorliegen von mäßig stark doppelbrechenden rhomb. (?) Tafeln. Die Substanz ist bei Luftzutritt nicht beständig. 1,3-Dimethyl-4,6-dibrom-2,5-dioxybenzol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$, beim Erhitzen einer Lsg. von III in wenig A. mit einer starken wss. Lsg. von H_2SO_3 ; weiße Prismen, aus Bzl. + wenig A., verkohlen gegen 180°. Dibenzoylderiv., $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$, beim Stehen des Hydrochinons mit Benzoylchlorid u. 5%ig. KOH; Nadeln, aus A. + wenig Bzl., F. 253°. Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus dem Hydrochinon durch Erhitzen mit Dimethylsulfat u. KOH; Krystalle, aus A., F. 116°, Kp. 309—311°. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIb. 137. 169—72; Monatsh. Chem. 49. 169—72.) HILLGER.

Moritz Kohn und **Elisabeth Gurewitsch**, *Chlor- und Brompyrogalloläther*. XXXIII. Mitt. über Bromphenole. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Der von KOHN u. GRÜN (C. 1926. I. 2330) durch Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers erhaltene 4,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (I) (Kp. 294—296°) lieferte durch Nitrierung das 1,2,3-Trimethoxy-4,6-dibrom-5-nitrobenzol (II). Daß die angenehme Konst. richtig ist, wird bewiesen dadurch, daß dasselbe Prod. (II) auch durch Übergießen des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (III) mit überschüssigem Brom erhalten werden konnte. Der 2. isomere, ebenfalls von KOHN u. GRÜN beschriebene Dibrompyrogalloltrimethyläther muß demnach die 4,5-Dibromverb. (V) sein. Da nun der Monobrompyrogalloltrimethyläther (VI) vom Kp. 265° bei weiterer Bromierung ebenfalls das 4,5-Dibromderiv. liefert, kann ersterer nur das 1,2,3-Trimethoxy-4-brombenzol (VI) sein. Für die Darst. von VI haben Vff. ein besseres Verf. gefunden: Man läßt 1 Mol PBr₅ auf 1 Mol Pyrogalloltrimethyläther auf dem Wasserbad ohne Verdünnungsmittel einwirken u. erhält so den 4-Brompyrogalloltrimethyläther vom Kp.₇₄₈ 258—270°. In gleicher Weise verläuft die Einw. von PCl₅ auf den Trimethyläther des Pyrogallols unter Bldg. eines bei 252—256° unzers. destillierbaren Monochlorpyrogalloltrimethyläthers (XII). Bei der Nitrierung dieses Äthers mit rauchender HNO₃ entsteht ein Dinitroderiv., das 1,2,3-Trimethoxy-4-chlor-5,6-dinitrobenzol (VIII), während mit überschüssigem Brom der 4-Chlor-5,6-dibrompyrogalloltrimethyläther (XI) gebildet wird. VIII ist auch darstellbar aus 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III) durch Chlorieren auf dem Wasserbad u. Nitrieren des so gewonnenen 4-Chlor-5-nitropyrogalloltrimethyläthers (VII). Chlorierung des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (III) auf dem Wasserbad in Ggw. von Fe als Katalysator führt zum 1,2,3-Trimethoxy-4,6-dichlor-5-nitrobenzol (IV). Bei der Einw. von SO₂Cl₂ auf den *symm.* Pyrogalloldimethyläther gelangt man nach der Gleichung: C₆H₃(OH)(OCH₃)₂ + SO₂Cl₂ = HCl + SO₂ + C₆H₂Cl(OH)(OCH₃)₂ zum 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4-chlorbenzol (XIII). Daß hierbei nicht, wie PERATONER u. GENCO (Gazz. chim. Ital. 28 [1898]. 197) angeben, ein zu der OH-Gruppe in p-Stellung befindliches H-Atom durch Cl ersetzt worden ist, wird dadurch bestätigt, daß bei der Methylierung des erhaltenen Prod. 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (XII) u. daraus bei der Behandlung mit rauchender HNO₃ der schon früher erwähnte 4-Chlor-5,6-dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII) gebildet wird. — Die Einw. von 3 Mol. Chlor auf eine Lsg. des Pyrogalloldimethyläthers in CCl₄ ergibt das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5,6-trichlorbenzol (XV). Aus dem 4,5-Dibrompyrogalloldimethyläther (IX) entsteht durch Einw. von 1 Mol Chlor 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5-dibrom-6-chlorbenzol (X). Da IX bei der Methylierung den 4,5-Dibrompyrogalloltrimethyläther V liefert, dürfte die Stellung 4,5 für die Bromatome einwandfrei bewiesen sein u. dem in der gleichen Weise bereiteten Dichlorderiv. die analoge Struktur, die eines 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5-dichlorbenzols (XIV) zukommen. — Bei der Oxydation des Tribrompyrogalloldimethyläthers von KOHN u. GRÜN mit rauchender HNO₃ wurde nur ein schweres, scharf riechendes Öl erhalten, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Mit überschüssiger Chromsäure gelang die Darst. des 2,6-Dimethoxy-3,5-dibromchinons (XVII), das in Übereinstimmung mit den Angaben WILLS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 609) nur in Form von blättrigen Krystallen gewonnen werden konnte. Trichlorpyrogalloldimethyläther (XV) liefert in analoger Rk. 2,6-Dimethoxy-3,5-dichlorchinon (XVI). Das so gewonnene Chinon stimmt in allen seinen Eigg. mit dem von GRÄBE u. HESZ (LIEBIGS Ann. 340 [1905]. 240) durch direkte Chlorierung des 2,6-Dimethoxychinons gewonnenen 3,5-Dichlordimethoxychinon überein.

Versuche. 4-Brompyrogalloltrimethyläther (VI) aus 1 Mol Pyrogalloltrimethyläther beim Erhitzen mit 1 Mol PBr₅ auf dem Wasserbad, Kp.₇₄₈ 258—270°; Nitrierung von VI ergab den Dinitromonobrompyrogalloltrimethyläther vom F. 134—135°. — 1,2,3-Trimethoxy-4,6-dibrom-5-nitrobenzol, C₆H₃O₅NBr₂ (II) aus 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III) mit Brom, weiße Nadeln, aus A., F. 112—114°. Die Krystallograph. Unters. von **Hlawatsch** bewies die Identität dieses mit dem früher von KOHN u. GRÜN dargestellten Prod. — 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther, C₆H₁₁O₃Cl (XII), aus 1 Mol Pyrogalloltrimethyläther mit 1 Mol PCl₅ oder aus 4-Chlorpyrogalloldimethyläther (XIII) mit überschüssigem Dimethylsulfat, Kp._{748,5} 252—256°. — 4-Chlor-5,6-dinitropyrogalloltrimethyläther, C₆H₃O₅N₂Cl (VIII), aus XII u. rauchender HNO₃ mit oder ohne Eg. unter Eiskühlung oder aus VII beim schwachen Erwärmen mit rauchender HNO₃, Prismen, aus A., F. 118—119°. — 4-Chlor-5-nitropyrogalloltrimethyläther, C₆H₁₀O₅NCl (VII), beim Einleiten von 6 Mol Chlor in geschm. 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III), dünne Nadeln, aus A., F. 77—78°. — 4-Chlor-5,6-dibrompyrogalloltrimethyläther,

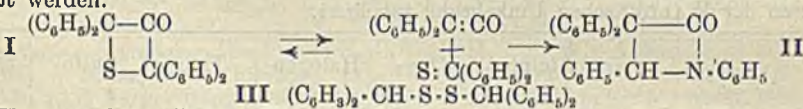
$C_9H_9O_2ClBr_2$ (XI), aus XII mit Brom in Eg., Prismen, aus verd. A., F. 57—58°. — *4,6-Dichlor-5-nitropyrogalloltrimethyläther*, $C_9H_9O_2NCl_2$ (IV), beim Einleiten von ca. 12 Mol Chlor in geschm. 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III) in Ggw. von Fe-Pulver; dünne Tafeln, aus sd. A., F. 103—104°. — *4-Chlor-pyrogalloldimethyläther*, $C_8H_7O_2Cl$ (XIII), beim Erhitzen von 1 Mol *Pyrogalloldimethyläther* mit 1 Mol SO_2Cl_2 , Kp.₇₅₄ 270—275°, Kp.₁₈ 175°, liefert mit Dimethylsulfat *4-Chlorpyrogalloltrimethyläther* (XII). — *Trichlorpyrogalloldimethyläther*, $C_8H_7O_2Cl_3$ (XV), aus *Pyrogalloldimethyläther*



äther mit etwas mehr als 3 Mol mit CO_2 verd. Chlor bei guter Kühlung, dünne Nadeln, aus verd. A., F. 121—122°. *Benzoylderiv.* von XV, $C_{15}H_{11}O_4Cl_3$, weiße Prismen, aus A., F. 102°. — *4,5-Dibrom-6-chlorpyrogalloldimethyläther*, $C_8H_7O_2Br_2Cl$ (X), aus *4,5-Dibrompyrogalloldimethyläther* (IX) mit Chlor, Nadeln, aus A. oder CCl_4 , F. 123—124°. *Benzoylderiv.* von X, $C_{15}H_{11}O_4Br_2Cl$, weiße Prismen, aus A., F. 119—120°. — *4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther*, $C_8H_7O_2Cl_2$ (XIV), aus 1 Mol in CCl_4 gel. symm. *Pyrogalloldimethyläther* mit Chlor unter Kühlung, Prismen, aus verd. A., F. 103—104°. *Benzoylderiv.* von XIV, $C_{15}H_{12}O_4Cl_2$, tafelige Krystalle, aus A., F. 122—123°. — *4,5-Dichlor-6-brompyrogalloldimethyläther*, $C_8H_7O_2Cl_2Br$, aus *4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther* mit Brom, Nadeln aus verd. A., F. 117—118°. — *2,6-Dimethoxy-3,5-dibromchinon* (XVII), aus *Tribrompyrogalloldimethyläther* in Eg. mit CrO_3 , rotgelbe, blättrige Krystalle, aus Eg., F. 175°. — *2,6-Dimethoxy-3,5-dichlorchinon*, $C_8H_6O_4Cl_2$ (XVI), aus *Trichlorpyrogalloldimethyläther* in Eg. mit einer wss. Lsg. von CrO_3 ; ziegelrote Blättchen, aus Eg., F. 159°. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 137. 173—86. Monatsh. Chem. 49. 173 bis 186.) HILLGER.

H. Staudinger und H. Freudenberg, *Über Thiobenzophenon*. Angeregt durch die von SCHÖNBERG, SCHÜTZ u. NICKEL (C. 1928. II. 551) veröffentlichte Methode

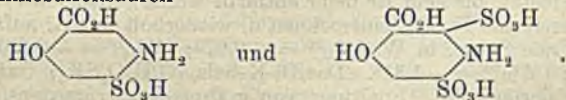
zur Darst. von reinem *Thiobenzophenon* teilen Vff. ihre, gemeinsam mit **Senn** u. **Siegwart** durchgeführten Methoden zur Gewinnung dieses Körpers mit. Das farblose Anlagerungsprod. von Thiobenzophenon an *Diphenylketen* (I) zerfällt beim Erhitzen auf den F. 180—181° in seine Komponenten. *Benzylidenanilin* vereinigt sich mit dem Diphenylketen zu II, während es mit Thiobenzophenon nicht reagiert; letzteres wurde im Hochvakuum abdest. Versetzen einer alkoh. Lsg. von *Benzophenonchlorid* mit der berechneten Menge NaSH liefert ein tiefblaues Öl von ca. 75% Thiobenzophenongeh. Das von ENGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 11 [1878]. 922) u. SIEGWART (Dissertat. Zürich 1917) als polymeres Thiobenzophenon angesprochene Prod. vom F. 146° existiert nicht, sondern besteht aus mit S verunreinigtem *Dibenzhydryldisulfid* vom F. 152—153°. Durch Einw. von H₂S auf Benzophenonchlorid bei 150° erzielte **Fritz Müller** ein Prod. mit 75% Thiobenzophenon, während bei längerer Reaktionsdauer *Tetraphenyläthylen* u. S gebildet wird. Als einfachste Methode, die es ermöglicht, Thiobenzophenon in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnen, wird die Einw. von trockenem HCl u. H₂S auf eine alkoh. Lsg. von Benzophenon empfohlen. Reines Thiobenzophenon polymerisiert sich weder bei längerem Stehen, noch durch Zusätze von *Py*, *Trimethylamin* oder *Triäthylphosphin*. Durch Natriumsulfid, Natriumsulfhydrat oder noch leichter durch Ammoniumsulfid wird es in alkoh. Lsg. zum *Dibenzhydryldisulfid* (III) (F. 152—153°) red. III ist zugänglich aus *Thiobenzhydrol* mit der berechneten Menge J u. wird durch Red. mit Al-Amalgam in *Thiobenzhydrol* überführt; beim Erhitzen geht letzteres unter S-Abspaltung in *Diphenylmethan* über. Die stark chromophore C: S-Gruppe des Thiobenzophenons ist reaktionsfähiger als die schwach chromophore C: O-Gruppe des Benzophenons: Diphenylketen lagert sich in der Kälte rasch an; mit aliph. Diazoverbb. erfolgt Bldg. von Äthylensulfiden; *Anilin* u. *Phenylhydrazin* reagieren mit Thiobenzophenon unter Bldg. von *Benzophenonanil*, bzw. *-phenylhydrazon* u. H₂S. Kondensation mit *Acetaldehyd*, *Aceton* oder *Essigsäureäthylester* ließ sich nicht verwirklichen. Beim Erhitzen auf 160—170° tritt Zerfall in *Tetraphenyläthylen* u. S ein. Thiobenzophenon erleidet leicht Autoxydation zu Benzophenon, SO₂ u. S neben einem Trisulfid vom F. 124°. Schwefelmonoxyd konnte trotz der niedrigen Reaktionstemp. nicht gefaßt werden.



Versuche. Reines *Thiobenzophenon* wird gewonnen durch Versetzen des benzophenonhaltigen Prod. mit Diphenylketen in Ä. Anlagerungsprod. I, weiße Krystallmasse, F. 180—181°. Vermengen mit *Benzylidenanilin* u. nachfolgende Dest. im Vakuum bei 0,5 mm lieferte das Thiobenzophenon, C₁₃H₁₀S, in tief violetten Nadeln, aus PAe., F. 54—55°; Kp._{0,5} 165—169°. Das β-*Lactam* II kristallisiert aus A., F. 159 bis 160°. Thiobenzophenon ist sl. in Bzl. u. Chlf., wl. in k. A. u. PAe., die Lsgg. sind tief blau. Löst sich in konz. H₂SO₄ u. in fl. HCl mit brauner Farbe. Eine 2%ig. Lsg. in PAe. absorbiert zwischen 525 u. 670 μμ. Beim Einleiten von Chlor in Thiobenzophenon erfolgt unter Erwärmen Bldg. von *Benzophenonchlorid*. Konz. HNO₃ bewirkt Bldg. von H₂SO₄. Bei der Einw. von NaSH-Lsg. auf Benzophenonchlorid in CO₂-Atmosphäre entsteht Thiobenzophenon; (durch Dest. isoliert). Dagegen wird, wenn man umgekehrt Benzophenonchlorid zu der alkoh. Lsg. des NaSH setzt, in ca. 70% Ausbeute *Dibenzhydryldisulfid* (III) vom F. 152—153° gebildet. Zers. des Disulfids im Hochvakuum ergab *Diphenylmethan*, Kp._{0,05} 68°, *Thiobenzophenon*, Kp._{0,05} 116°, neben *Tetraphenyläthylen* u. S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1576—83. Zürich u. Freiburg i. Br.)

HILLGER.

W. Gulinow, *Eine Methode zur Gewinnung von Nitrososalicylsäure mit Hilfe von Kupfernitril.* (Vgl. C. 1928. I. 1327.) In eine Lsg. von 16 g *Na-Salicylat* in 450 ccm H₂O wird in dünnem Strahl eine Lsg. von 25—35 g *CuSO₄* u. 7 g *NaNO₂* in 150 ccm H₂O gegossen. Nach 24-std. Stehen scheidet sich das *Cu-Salz* der *Nitrososalicylsäure* ab. Ausbeute 95—97%. Durch Behandlung mit 5% NaOH wird es in das Na-Salz übergeführt. — Bei unmittelbarer Red. des *Cu-Salzes* mit Na₂SO₃ bildet sich ein Gemisch der Aminosulfonsäuren



Durch Red. des Na-Salzes oder der freien Säure mit Sn u. HCl wird *Aminosalicylsäure* gewonnen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 125—26.) RÖLL.

J. A. Handy und L. F. Hoyt, *Phthalsäuredimethylester und andere Ester der o-Phthalsäure*. *Phthalsäuredimethylester* ist eine ölige Fl., farb- u. geruchlos, Geschmack bitter wie der Diäthylester (vgl. C. 1927. I. 2248). Der Dimethylester ist mehr l. in W. als der Diäthylester (4 g:1 u. 1 g:1). Anwendung zum Denaturieren von A., die so denaturierte Fl. wird auf Zusatz von W. im Gegensatz zu Denaturierung mit Diäthylester nicht getrübt; durch Entstehung von CH₃OH bei Verseifung jedoch tox. Wrkg. — Es wurden ferner der *Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Diisoamyl- u. Diphenylester* der o-Phthalsäure geprüft. Der Diphenylester bildet weiße Krystalle, die andern Ester sind ölige Fl. Die Ester vom Di-n-butylester ab sind prakt. geschmacklos. Nur der Diäthyl- u. Dimethylester dest. bei At.-Druck ohne Zers. Mit zunehmendem Mol.-Gew. der Alkylgruppe nimmt D. u. Refraktionsindex ab, Kp. zu. (Ausnahme Refraktionsindex des Diisopropylesters.) (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 458—61.) L. JOS.

P. A. Levene, T. Mori und L. A. Mikeska, *Über Waldensche Umkehrung. X. Über die Oxydation von 2-Thiocarbonsäuren zu den entsprechenden Sulfosäuren und über die Waldensche Umkehrung in den Serien der 2-Oxycarbonsäuren*. (IX. vgl. C. 1928. II. 233.) Für 2-Oxysäuren bekannter Konfiguration gilt die Regel, daß jene Säuren, die die Konfiguration der l-Milchsäure haben, eine Änderung der Drehung nach rechts beim Übergang vom unionisierten Zustand (freie Säure) zum ionisierten Zustand (Salz) zeigen. Diese Säuren werden als d-Säuren bezeichnet u. umgekehrt. Dieselbe Regel gilt auch für die 2- u. 3-Oxybuttersäure u. 4-Oxyvaleriansäure u. wird jetzt auf andere als -OH in Stellung (2) befindliche Substituenten wie -NH₂, -SH, -SO₂H ausgedehnt bei *n-Buttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-Capronsäure, Isocapronsäure u. Phenylelessigsäure* (vgl. Tabelle). Abweichungen zeigen die Sulfoverbb. der n-Valerian- u. n-Capronsäure, die Oxy- u. Sulfoverbb. der Isocapronsäure, die Amino- u. Oxyverbb. der Phenylelessigsäure. In der Mitt. sind ferner die Ergebnisse über Rkk. an in Stellung (2) substituierten Säuren über das Eintreten bzw. Nicht-eintreten der WALDENschen Umkehrung tabelliert.

		Amino-	Oxy-	Halogen-	Thio-	Sulfo-	Serie
Propionsäure	frei	+ 13,60	+ 1,80	+ 37,96	+ 58,98	+13,76	
	Salz	+ 2,40	- 11,88	- 9,34	- 5,58	- 3,28	1
n-Buttersäure	frei		+ 2,40	+ 20,57	+ 21,19	+ 6,66	
	Salz		- 9,55	+ 2,09	- 1,98	0	1
n-Valeriansäure	frei		+ 1,65	+ 36,72	+ 20,05	- 0,96	
	Salz		- 3,71	+ 14,76	- 0,69	-19,5	1
Isovaleriansäure	frei	+ 44,21	- 11,44	+ 8,16	+ 9,17	+ 3,04	
	Salz	+ 7,48	- 16,52	+ 3,27	+ 3,49	- 8,07	1
n-Capronsäure	frei	+ 35,18	+ 4,95	+ 44,11	+ 23,61	- 6,04	
	Salz	+ 5,89	- 14,76	+ 15,67	+ 1,29	-34,63	1
Isocapronsäure	frei	+ 26,30	- 0,70	+ 52,22	+ 22,30	- 8,27	
	Salz	- 13,62	- 4,33	+ 22,52	- 1,40	-39,72	1
Phenylelessigsäure	frei	+295,6	+237,12	-224,9	-120,1	- 3,09	
	Salz	+170,0	+194,88	-243,1	-149,9	-14,56	1

Versuche. Derivv. der n-Buttersäure. Opt. Spaltung von α -Brom-n-buttersäure mit Brucin; Kp.₁₅ 105—107°. Drehung der freien Säure, in Ä.: $[\alpha]_{D}^{20} = +35,20^{\circ}$, $[M]_{D}^{20} = +58,8^{\circ}$; in W.: $[\alpha]_{D}^{20} = +12,9^{\circ}$, $[M]_{D}^{20} = +21,6^{\circ}$. Drehung des Na-Salzes in W.: $[\alpha]_{D}^{20} = +1,67^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = +3,15^{\circ}$. — α -Thio-n-buttersäure, C₄H₈O₂S, aus vorst. Verb. mit überschüssiger konz. Lsg. von Na₂S, Stehenlassen über Nacht u. $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen auf dem Wasserbad. Kp.₁₅ 103—107°. In Ä.: $[\alpha]_{D}^{20} = -17,66^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = -21,2^{\circ}$. Mono-Na-Salz in W.: $[\alpha]_{D}^{20} = +1,38^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = +1,96^{\circ}$. Di-Na-Salz in W.: $[\alpha]_{D}^{20} = +0,31^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = +0,61^{\circ}$. — *l*- α -Sulfo-n-buttersäure; vorst. Verb. wurde mit Br₂ bei 0° versetzt, bis kein Br mehr entfärbt wurde; einengen zur Trockne, lösen in W., neutralisieren mit K₂CO₃, eintrocknen u. wiederholt mit A. aufnehmen; schneeweiße Nadeln. Freie Säure, in W. $[\alpha]_{D}^{20} = -3,97^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = -6,66^{\circ}$. Mono-K-Salz, $[\alpha]_{D}^{20} = -2,09^{\circ}$; $[M]_{D}^{20} = -4,31^{\circ}$. Das Di-K-Salz (C₄H₈O₆SK₂) war opt. inakt. — Derivv. der n-Valeriansäure. Spaltung von α -Brom-n-valeriansäure, am besten mit

Chinin. Kp.₁₆ 123—124°; Drehung der Säure (C₅H₉O₂Br) in Ä.: [α]_D²⁰ = +31,0°; in W. [α]_D²⁰ = +20,3°; [M]_D²⁰ = +36,7°; Na-Salz [α]_D²⁰ = +7,28°; [M]_D²⁰ = +14,76°.

l-α-Xantho-n-valeriansäure, aus dem K-Salz der vorst. Verb. mit K-Xanthat bei tiefer Temp.; [α]_D²⁰ in Ä. = -18,1°. — *l*-α-Thio-n-valeriansäure, C₅H₁₀O₂S, aus vorst. Verb. mit konz. NH₃ bei 0°; Kp.₁₃ 122—124°; in Ä. [α]_D²⁰ = -17,1°; in 60°/ig. A. [α]_D²⁰ = -14,8°; [M]_D²⁰ = -19,8°. Mono-Na-Salz, [α]_D²⁰ = +0,44°; [M]_D²⁰ = +0,69°. Di-Na-Salz, [α]_D²⁰ = +3,55°; [M]_D²⁰ = +6,32°. — *d*-α-Sulfo-n-valeriansäure, (Ba-Salz, C₅H₉O₅SBa, wl. in W.); aus dem Ba-Salz der vorst. Verb. mit 3 Br₂; [α]_D²⁰ der freien Säure in W. = +0,53°; [M]_D²⁰ = +0,96°. Mono-Na-Salz [α]_D²⁰ = +0,42°; [M]_D²⁰ = +0,86°; Di-Na-Salz [α]_D²⁰ = +8,81°; [M]_D²⁰ = +19,5°. — Derivv. der Isovaleriansäure. Spaltung der α-Bromisovaleriansäure, mit Cinchonidin besser als mit Bruzin, C₅H₉O₂Br. Erste Krystallfraktion Kp.₁₄ 119—120°; in Ä. [α]_D²⁰ = -7,7°. Die Krystalle aus der Mutterlauge zeigten in Ä. eine [α]_D²⁰ = +7,6° (+7,43°); in W. [α]_D²⁰ = +4,5°; [M]_D²⁰ = +8,1°. Na-Salz, [α]_D²⁰ = +1,44°; [M]_D²⁰ = +2,92°. — *d*-α-Thioisovaleriansäure, aus *l*-α-Bromisovaleriansäure mit Na₂S bei 0°, Kp.₁₃ 114—115°; [α]_D²⁰ in Ä. = +13,3°. Die akt. Säure u. die racem. Verb. sind bei Zimmertemp. fest, F. etwa 35°. Die Darst. des Xanthats gelang nicht. — Spaltung der α-Thioisovaleriansäure; besser als die Spaltung der entsprechenden Br-Verb. gelingt die der inakt. Thiosäure, die mit Na₂S durch 3-std. Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt wurde (nicht bei 0°). Spaltung mit Cinchonidin. C₅H₁₀O₂S; in Ä.: [α]_D²⁰ = +13,7°; in 40°/ig. A.: [α]_D²⁰ = +6,83°; [M]_D²⁰ = +9,2°; Mono-Na-Salz, [α]_D²⁰ = +2,24°; [M]_D²⁰ = +3,49°; Di-Na-Salz, [α]_D²⁰ = -4,03°; [M]_D²⁰ = -7,17°. — *d*-α-Sulfoisovaleriansäure (Ba-Salz, C₅H₉O₅SBa); aus der d-Thiosäure mit Ba(OH)₂ + Br. [α]_D²⁰ der freien Säure in W. = +1,67°; [M]_D²⁰ = +3,04°; Mono-Na-Salz, [α]_D²⁰ = +0,98°; [M]_D²⁰ = +2,02°; Di-Na-Salz, [α]_D²⁰ = -3,57°; [M]_D²⁰ = -7,92°. — Derivv. der n-Capronsäure. Spaltung von α-Brom-n-capronsäure, mit Strychnin; Kp.₁₄ der Säure (C₆H₁₁O₂Br) 129—130°; [α]_D²⁰ in Ä. = -27,0°; in 30°/ig. A. [α]_D²⁰ = -22,6°; [M]_D²⁰ = -44,1°. Na-Salz, [α]_D²⁰ = -7,22; [M]_D²⁰ = -15,67°. — *d*-α-Thio-n-capronsäure, C₆H₁₂O₃S; mit Na₂S bei 0° über Nacht u. 30 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad; Kp._{1,8} 112—115°. In Ä. [α]_D²⁰ = +29,29°; in 40°/ig. A. [α]_D²⁰ = +15,9°; [M]_D²⁰ = +23,5°; Mono-Na-Salz, [α]_D²⁰ = +0,76°; [M]_D²⁰ = +1,29°; Di-Na-Salz, [α]_D²⁰ = -6,05; [M]_D²⁰ = -11,6°. — *l*-α-Sulfo-n-capronsäure (Ba-Salz, C₆H₁₀O₅SBa · 2H₂O, aus W. + A. Nadeln, wl. in W.), mit Ba(OH)₂ + Br aus der d-Thiosäure. [α]_D²⁰ der freien Säure in W. = -3,08°; [M]_D²⁰ = -6,04°; nach Zurückdrängen der Ionisation mit konz. HCl [α]_D²⁰ = -2,46°. Mono-Na-Salz [α]_D²⁰ = -2,77°; [M]_D²⁰ = -6,04°. Di-Na-Salz [α]_D²⁰ = -14,43°; [M]_D²⁰ = -34,63°. — Derivv. der Isocapronsäure. Spaltung der α-Bromisocapronsäure, mit Chinin; Kp.₁₀ der Säure C₆H₁₁O₂Br = 131—131,5°; in Ä. [α]_D²⁰ = +29,8°; in 20°/ig. A. [α]_D²⁰ = +26,8°; [M]_D²⁰ = +52,2°. Na-Salz [α]_D²⁰ = +10,37°; [M]_D²⁰ = +22,50°. — *l*-α-Thioisocapronsäure, C₆H₁₂O₂S, aus der d-Bromsäure mit Na₂S bei 0° u. kurzes Erwärmen. Kp.₁₅ 126—126,5°; [α]_D²⁰ in Ä. = -15,6°. — Spaltung der α-Thioisocapronsäure, aus der inakt. Bromverb. mit Na₂S unter 3-std. Erwärmen. Spaltung mit Chinin; Kp.₁₅ der Säure C₆H₁₂O₂S = 127—128°. In Ä.: [α]_D²⁰ = +19,4°; in 40°/ig. A.: [α]_D²⁰ = +15,1°; [M]_D²⁰ = +22,3°. Mono-Na-Salz: [α]_D²⁰ = -0,87°; [M]_D²⁰ = -1,48°. Di-Na-Salz: [α]_D²⁰ = -11,68°; [M]_D²⁰ = -22,4°. — *l*-α-Sulfoisocapronsäure (Ba-Salz, C₆H₁₀O₅SBa · 2H₂O; aus W. + A. lange Nadeln). [α]_D²⁰ der freien Säure in W. = -4,22°; [M]_D²⁰ = -8,27°. Mono-Na-Salz [α]_D²⁰ = -3,38°; [M]_D²⁰ = -7,37°. Di-Na-Salz [α]_D²⁰ = -16,9°; [M]_D²⁰ = -40,6°. — Derivv. der Phenyllessigsäure. Spaltung der α-Bromphenyllessigsäure, mit Morphin; F. der Bromsäure C₈H₇O₂Br 87—88°; [α]_D²⁰ in Ä. = -104,6°; [M]_D²⁰ = -225,0°. Na-Salz: [α]_D²⁰ = -102,6°; [M]_D²⁰ = -243,0°. — *d*-α-Thiophenyllessigsäure (Thiomandelsäure), aus der *l*-Bromsäure mit Na₂S bei 0° u. kurzes Erwärmen. Der destillierbare Anteil der Rk.-Prodd. ist die d-Thiosäure (C₈H₇O₂S; F. 80—87°, Farbkr. mit FeCl₃); [α]_D²⁰ in Ä. = +71,5°; [M]_D²⁰ = +120,0°. Der Dest.-Rückstand scheint α,α'-Thiodiphenyllessigsäure zu sein (C₁₆H₁₄O₄S; aus Bzn. Prismen, F. 127—130°, keine FeCl₃-Rk.); [α]_D²⁰ dieser Säure in Ä. = +53,7°. Das Gemisch der Rk.-Prodd. vor der Dest. zeigte eine [α]_D²⁰ in Ä. = +114,5°. Bei den aliph. α-Thiosäuren war eine solche Racemisation nicht beobachtet. Mono-Na-Salz der d-α-Thiophenyllessigsäure, [α]_D²⁰ = +78,9°; [M]_D²⁰ = +149,9°. Di-Na-Salz [α]_D²⁰ = +33,2°. [M]_D²⁰ = +70,5°. — *d*-α-Sulfophenyllessigsäure. Die Oxydation der Thiosäure gelang mit Br in 50°/ig. Essigsäure oder in wss. Lsg. in Ggw. von Na₂CO₃, dagegen nicht mit HNO₃ + KMnO₄ oder Ba(OH)₂ + Br. Das Na-Salz C₈H₅O₅SNa₂ · 3H₂O krystallisierte aus W. + A. in Platten oder Prismen. [α]_D²⁰ der freien Säure

in W. = +1,43°; $[M]_D^{20} = +3,09^\circ$. Mono-Na-Salz: $[\alpha]_D^{20} = +1,83^\circ$; $[M]_D^{20} = +4,36^\circ$. Di-Na-Salz, $[\alpha]_D^{20} = +5,6^\circ$; $[M]_D^{20} = +14,6^\circ$. — α -Oxysäuren. *l*- α -Oxy-*n*-valeriansäure, aus *d*- α -Brom-*n*-valeriansäure ($[\alpha]_D^{20} = +31,0^\circ$ in Ä.) mit Na_2CO_3 unter 5-std. Erhitzen auf dem Wasserbade. Ba-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ba} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus W. + C_3 wachstartige Platten. $[\alpha]_D^{20}$ der freien Säure in W. = -1,40°; $[M]_D^{20} = -1,65^\circ$. Na-Salz $[\alpha]_D^{20} = +2,65^\circ$; $[M]_D^{20} = +3,71^\circ$. — *d*- α -Oxy-*n*-capronsäure, aus *l*- α -Brom-*n*-capronsäure ($[\alpha]_D^{20} = -28,5^\circ$ in Ä.), mit Na_2CO_3 unter Erhitzen. Ba-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ba}$, aus W. + A. Platten. $[\alpha]_D^{20}$ der freien Säure in W. = +0,72°. Na-Salz $[\alpha]_D^{20} = -4,02^\circ$. — Spaltung der α -Oxy-*n*-capronsäure, aus der inakt. Verb. mit Cinchonidin in Chlf. Freie Säure ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus Ä. + PAe. Platten, F. 60—61°; etwas hygroskop.); $[\alpha]_D^{20}$ in W. = -3,75°; $[M]_D^{20} = -4,95^\circ$. Na-Salz: $[\alpha]_D^{20} = +14,77^\circ$; $[M]_D^{20} = +22,75^\circ$. — α -Oxyisocapronsäure, aus der α -Bromisocapronsäure ($[\alpha]_D^{20} = -12,1^\circ$ ohne Lösungsm.) mit Na_2CO_3 unter Erwärmen über das Ba-Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ba}$. $[\alpha]_D^{20}$ der freien Säure = -0,53°; $[M]_D^{20} = -0,70^\circ$. Na-Salz: $[\alpha]_D^{20} = -2,81^\circ$; $[M]_D^{20} = -4,33^\circ$ (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 337—65. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.)

LOHMANN.

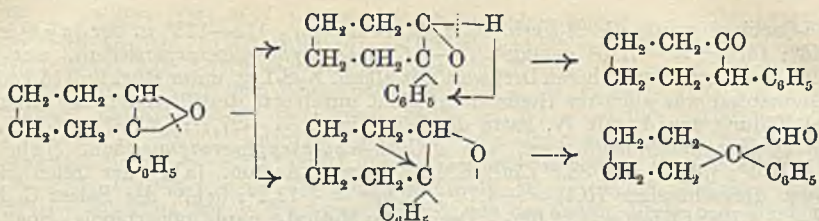
P. A. Levene und L. A. Mikeska, Über Waldensche Umkehrung. XI. Über die Oxydation der sekundären Mercaptane zu den entsprechenden Sulfosäuren und über die Waldensche Umkehrung in der Reihe der sekundären Carbinole. (X. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. über die Halogenierung opt. akt. sekundärer Alkohole wurde weiterhin auf *n*-Propylmethylcarbinol, Cyclohexylphenylcarbinol, Methyl- α -naphthylcarbinol, Cyclohexylmethylcarbinol u. Cyclohexyläthylcarbinol ausgedehnt (vgl. C. 1927. I. 594). Die Halogenierung erfolgte in jedem Falle mit Thionylchlorid bzw. Halogenwasserstoff oder Phosphor-pentahalid. Beim *n*-Propylmethylcarbinol sowie Cyclohexylmethylcarbinol konnte jedoch mit SOCl_2 kein Halogenderiv. erhalten werden. Nach den bisherigen Ergebnissen verläuft 1. die Halogenierung der einfachen aliphat. sekundären Alkohole sowie der Benzyl- u. Phenylcarbinole ohne WALDENSche Umkehrung, 2. bewirkt bei den Methyl-, Äthyl-, Cyclohexylphenylcarbinolen nur SOCl_2 Umkehrung, verläuft 3. in *n*-Propyl-, Isopropyl- u. *n*-Butylphenylcarbinol u. in Methylnaphthylcarbinol die Halogenierung stets mit WALDENScher Umkehrung. — Die Oxydation der Mercaptane verläuft mit 2 Ausnahmen stets mit Änderung des Drehungssinns. In allen diesen Fällen wird angenommen, daß die Carbinole konfiguratv mit den entsprechenden Haliden verwandt sind, die in der entgegengesetzten Richtung drehen, so daß also die Unterschiede $\text{OH} \rightarrow \text{Halogen}$ u. $\text{SH} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$ in derselben Richtung liegen. Für die beiden Ausnahmen Methylnaphthylcarbinol u. Cyclohexylphenylcarbinol, bei denen die $[M]_D^{20}$ -Werte beim Übergang von der Thio- zur Sulfoverb. sich von -46,6 auf -157,8 bzw. +89,2 auf 12,18° ändern, wird ausgeführt, daß auch hier das Carbinol zu dem entgegengesetzt drehenden Halid gehört.

Versuche. Deriv. des *n*-Propylmethylcarbinols. Spaltung von *n*-Propylmethylcarbinol, ausgeführt nach PICKARD u. KENYON (Journ. chem. Soc., London 99. 45) über den Phthalsäureester (F. nach dem Umkrystallisieren aus Ä. 62—63°) u. Spaltung mit Strychnin. $[\alpha]_D^{20}$ des Phthalats = +40,7°; $[M]_D^{20} = +95,6^\circ$. Verseifung durch Wasserdampfdest. in alkal. Lsg. Kp. des *d*-*n*-Propylmethylcarbinols = 117—118°; in Ä. $[\alpha]_D^{20} = +18,5^\circ$; $[M]_D^{20} = +16,3^\circ$. — *d*-*n*-Propylmethylbrommethan, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, aus *l*-*n*-Propylmethylcarbinol ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -9,06°; $[M]_D^{20} = -8,0^\circ$) durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit konstant siedender HBr. Kp. 115—118°; $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +9,14°; $[M]_D^{20} = +13,8^\circ$. — Bei der Einw. von SOCl_2 auf *n*-Propylmethylcarbinol entsteht nicht das erwartete Amylchlorid, sondern das Diamylsulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$; $[\alpha]_D^{20} = +5,58^\circ$; $[M]_D^{20} = +5,9^\circ$. — *l*-*n*-Propylmethylmercaptomethan, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$, aus *d*-Methylpropylchlormethan ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +6,8°; $[M]_D^{20} = +7,2^\circ$) mit alkoh. K_2S -Lsg. unter Rückfluß. Kp. 112°; $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -4,66°; $[M]_D^{20} = -4,8^\circ$. — *l*-Pentan-2-sulfosäure, aus *d*-*n*-Propylmethylmercaptomethan ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +7,92°; $[M]_D^{20} = +8,2^\circ$) durch Oxydation mit $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ in wss. Aceton, $[\alpha]_D^{20}$ des Ba-Salzes (Krystalle aus W.) = -2,51°; $[M]_D^{20} = -5,51^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$ der Säure = -3,25°; $[M]_D^{20} = -4,9^\circ$. — Deriv. des Cyclohexylphenylcarbinols. Spaltung des Cyclohexylphenylcarbinols über den Phthalsäureester (Krystalle aus Ä. vom F. 163°) mit Cinchonidin. $[\alpha]_D^{20}$ des *d*-Carbinolphthalats (Krystalle aus Ä.) in Chlf. = +52,5°; $[M]_D^{20} = +177,4^\circ$. Nach Verseifen u. Umkrystallisieren aus PAe. war $[\alpha]_D^{20}$ des *d*-Carbinols in Ä. = +37,6°; $[M]_D^{20} = +71,2^\circ$. — Bei der Einw. von SOCl_2 auf *l*-Cyclohexylphenylcarbinol ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -21,4°; $[M]_D^{20} = -40,7^\circ$) wurde das *l*-Cyclohexylphenylchlormethan, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ vom Kp. 105—107° erhalten; $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -29,4°; $[M]_D^{20} = -61,3^\circ$. Bei der Einw. von PCl_5 auf das-

selbe l-Carbinol wurde die Cl-Verb. $C_{13}H_{17}Cl$ vom Kp._{1,3} 112—113° u. der $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = 3,43°; $[M]_D^{20} = -7,15^0$ gebildet. — *Cyclohexylphenylmercaptomethan*, aus der vorst. Cl-Verb. mit dem höheren Drehwert mit alkoh. K_2S -Lsg. unter Rückfluß (8 Stdn.). Das Mercaptan war auch im Hochvakuum nicht unzerstört destillierbar; eine (fraktionierte) Fällung aus A. mit W. hatte die $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +27,7°; $[M]_D^{20} = +57,0$. — *Cyclohexylphenylmethansulfosäure*, aus *d-Cyclohexylphenylmercaptomethan*, ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +40,1°; $[M]_D^{20} = +82,6^0$) mit $KMnO_4$ in wss. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ der freien Säure (in Ggw. überschüssiger HCl) = +4,79°; $[M]_D^{20} = +12,2^0$; $[\alpha]_D^{20}$ des Salzes $C_{13}H_{17} \cdot O_2SK = +4,10^0$; $[M]_D^{20} = +12,0^0$. — Derivv. des Methyl- α -naphthylcarbinols. Spaltung des *Methyl- α -naphthylcarbinols* mit geringer Modifikation nach PICKARD u. KENYON (Journ. chem. Soc. London 105. 1126) über den Halbester der Phthalsäure u. Spaltung mit Strychnin. $[\alpha]_D^{20}$ des Halbesters in Chlf. = +37,7°; $[M]_D^{20} = +120,6^0$. Nach Verseifen $[\alpha]_D^{20}$ in A. = -69,8°; $[M]_D^{20} = -120,0^0$. — Bei der Einw. von $SOCl_2$ auf *d-Methyl- α -naphthylcarbinol* ($[\alpha]_D^{20} = +11,06^0$) entsteht das *l-Methyl- α -naphthylchloromethan*, $C_{12}H_{11}Cl$, mit einer $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -36,4°; $[M]_D^{20} = -69,4^0$; Krystalle aus Pae. im CO_2 -Schnee-Ä.-Bad, die bei Zimmertemp. schmelzen. Bei der Einw. von PCl_5 auf *l-Methyl- α -naphthylcarbinol* ($[\alpha]_D^{20}$ in A. = -35,2°; $[M]_D^{20} = -60,5^0$) entsteht die (nicht weiter gereinigte) Verb. $C_{12}H_{11}Cl$ mit einer $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +5,42°; $[M]_D^{20} = +10,3^0$. — *d-Methyl- α -naphthylmercaptomethan*, $C_{12}H_{12}S$, aus *l-Methyl- α -naphthylchloromethan* ($[\alpha]_D^{20} = -12,1^0$; $[M]_D^{20} = -23,1^0$) mit alkoh. K_2S -Lsg. unter Rückfluß (3 Stdn.). $[\alpha]_D^{20} = +9,2^0$; $[M]_D^{20} = 17,3^0$. — *Methyl- α -naphthylmethylsulfosäure*, aus *l-Methyl- α -naphthylmercaptomethan* ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -24,8°; $[M]_D^{20} = -46,6^0$) mit $KMnO_4$ in wss. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ der freien Säure (in Ggw. überschüssiger HCl) = -66,9°; $[M]_D^{20} = -157,8^0$. $[\alpha]_D^{20}$ des K-Salzes $C_{12}H_{11}O_3SK$ (Krystalle aus W.) = -53,6°; $[M]_D^{20} = -146,9^0$. — Derivv. des Cyclohexylmethylcarbinols. Spaltung des *Cyclohexylmethylcarbinols* nach DOMLEO u. KENYON über den Phthalsäureester (aus Ä. Prismen, vom F. 138°) mit Brucein in Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ des Esters in Ä. = +45,3°; $[M]_D^{20} = +125,0^0$. Nach Verseifen zeigte das d-Carbinol die $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +8,43°; $[M]_D^{20} = +10,8^0$. — Bei der Einw. von PCl_5 auf d-Cyclohexylmethylcarbinol wird ein *Cyclohexylmethylchloromethan*, $C_8H_{15}Cl$, vom Kp.₁₅ 70—72° erhalten mit der $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -5,02°; $[M]_D^{20} = -7,4^0$. — *Cyclohexylmethylmercaptomethan*, aus Cyclohexylmethylchloromethan ($[\alpha]_D^{20} = +3,83^0$; $[M]_D^{20} = +5,6^0$) mit alkoh. K_2S -Lsg. unter Rückfluß (16 Stdn.); Kp. unter vermindertem Druck = 70—80°; $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -3,60°; $[M]_D^{20} = -5,2^0$. — *Cyclohexylmethylmethansulfosäure*, aus vorst. Verb. mit $KMnO_4$ in wss. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ der Säure in Ggw. überschüssiger HCl = +9,1°; $[M]_D^{20} = +17,5^0$; $[\alpha]_D^{20}$ des K-Salzes $C_8H_{15}SO_3K$ (Krystalle aus A.) = +7,4°; $[M]_D^{20} = +16,9^0$. — Derivv. des Cyclohexyläthylcarbinols. Spaltung des *Cyclohexyläthylcarbinols* über den Phthalsäureester (F. 87—89°) mit Strychnin in Chlf. + Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ des Esters in Ä. = +10,5°; $[M]_D^{20} = +30,2^0$. $[\alpha]_D^{20}$ des l-Carbinols = -9,60°; $[M]_D^{20} = -13,6^0$. — Bei der Einw. von PCl_5 auf d-Cyclohexyläthylcarbinol ($[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = +8,95°; $[M]_D^{20} = +12,70^0$) wurde ein *l-Cyclohexyläthylchloromethan*, $C_8H_{17}Cl$, vom Kp.₁₈ 88—93° erhalten; $[\alpha]_D^{20}$ in Ä. = -1,20°; $[M]_D^{20} = -1,92^0$. Mit $SOCl_2$ wurde eine Cl-Verb. vom Kp.₁₃ 90—91° u. einer $[\alpha]_D^{20}$ = -2,97°; $[M]_D^{20} = -4,8^0$ erhalten. — *Cyclohexyläthylmercaptomethan*, $C_8H_{18}S$, aus *l-Cyclohexyläthylchloromethan* ($[\alpha]_D^{20} = -0,92^0$; $[M]_D^{20} = -1,48^0$) mit alkoh. K_2S -Lsg. unter Rückfluß (14 Stdn.); Kp.₁₈ 95—100°; $[\alpha]_D^{20} = +0,64^0$; $[M]_D^{20} = +1,10^0$. — *Äthylcyclohexylmethansulfosäure*, aus vorst. Verb. mit $Ba(MnO_4)_2$ in wss. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ der Säure = +2,97°; $[M]_D^{20} = +7,7^0$. $[\alpha]_D^{20}$ des Ba-Salzes (aus W. mit A. gefällt) = +1,79°; $[M]_D^{20} = +4,7^0$. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 587—605. New York, The Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOH.

Jeanne Lévy und J. Sfras, *Über den Übergang eines C_6 -Rings in einen C_5 -Ring mit molekularer Umlagerung durch Isomerisierung der Oxyde des 1-Phenylcyclohexens-(1) und 1-Phenyl-4-methylcyclohexens-(1)*. Dest. man genanntes Phenylcyclohexenoxyd mit etwas H_2SO_4 -Bimsstein oder einer Spur $ZnCl_2$, so isomerisiert es sich einerseits zu Phenylcyclohexanon, andererseits unter Ringverengerung zu Phenylcyclopentanaldehyd. Die Umlagerungen werden wie folgt erklärt (s. folgende Seite).

Phenylmethylcyclohexenoxyd wird ganz analog isomerisiert. — Über ähnliche Ringverengerungen vgl. VAVON u. MITCHOVITCH (C. 1928. I. 2255) u. GODCHOT u. CAUQUIL (C. 1928. I. 2612). — *1-Phenylcyclohexen-(1)-oxyd*. Aus Phenylcyclohexen u. Perbenzoesäure. Kp.₁₅₋₁₆ 136°, D.^o 1,0758, $n_D^{17} = 1,5434$. — *1-Phenylcyclohexanon-(2)*. Ausbeute 60%. Semicarbazon, F. 166°. — *1-Phenylcyclopentanaldehyd-(1)*, Kp.₁₅₋₁₆ 134°. Ausbeute 9°/o. Reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. u. w. Fehlingsche Lsg.



Semicarbazon, F. 196,5°. Mäßige Oxydation liefert 1-Phenylcyclopentancarbonsäure-(1), F. 155—157°; Amid, F. 108°. — *1-Phenyl-4-methylcyclohexen-(1)-oxyd*, F. 36°, Kp.₁₅ 140—141°. — *1-Phenyl-4-methylcyclohexanon-(2)*. Ausbeute 55%. Gibt keine Bisulfidverb. *Semicarbazon*, F. 217°. Das Keton wird durch KMnO₄ oxydiert zu 1-Benzoyl-3-methylpentansäure-(5), F. 56°; *Semicarbazon*, F. 214°. — *1-Phenyl-3-methylcyclopentanaldehyd-(1)*. Ausbeute 20%. Reduziert w. FEHLINGSche Lsg. *Semicarbazon*, F. 172°. Oxydation liefert 1-Phenyl-3-methylcyclopentancarbonsäure-(1), F. 124°. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 45—47.) LINDENBAUM.

Thomas Martin Lowry, Charles Alexander Hamilton Mac Conkey und Henry Burgess, *Studien über dynamische Isomerie*. XXVII. *Die Absorptionsspektren von prototypen Verbindungen. Physikalische Eigenschaften der stabilen und labilen Formen des Benzoylcamphers*. (XXV. vgl. C. 1928. I. 31; vgl. ferner C. 1928. I. 183. 465.) Die Angabe von MORTON u. ROSNEY (C. 1926. I. 3385), daß die beiden Isomeren des Benzoylcamphers (stabil = Enol, labil = Keton) bei gleicher Wellenlänge, aber mit verschiedener Intensität absorbieren, ist irrtümlich. Die Absorptionsbanden sind annähernd gleich stark, aber in der Wellenlänge verschieden. Die Absorption des Gleichgewichtsgemisches in sehr verd. alkoh. Lsg. stimmt gut mit der eines Gemisches von 2 Tln. Enol u. 1 Tl. Keton überein. Die VAN'T HOFFSche Beziehung zwischen den Löslichkeiten der beiden Formen u. ihren Gleichgewichtskonz. trifft für Lsgg. in A., Aceton u. Bzl. innerhalb ±8% zu. Aus der Anfangs- u. Endlöslichkeit der Enolform in A. ergibt sich für die gesätt. alkoh. Lsg. ein Enolgeh. von ca. 58%; er berechnet sich aus dem Drehungsvermögen zu 59%. — *Benzoyloxybenzoylcamphen*. Vorschriften aus der Literatur erwiesen sich als unzulänglich. 150 g Campher werden in 400 cm über Na getrocknetem Toluol gelöst, 15 g Na, am besten in einem Stück zugefügt, dann wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Na zu schmelzen beginnt, dann wird geschüttelt u. mit Eis gekühlt u. unter Rühren 75 g Benzoylchlorid in kleinen Anteilen zugesetzt, wobei man die Temp. auf 25—28° steigen läßt. Das vaselinähnliche Prod. wird nach 2 Stdn. mit W. geschüttelt, bis sich dies nicht mehr färbt, dann auf dem Wasserbad erst bei 120 mm, dann bei 15 mm von Toluol befreit, mit Dampf destilliert; falls das Prod. Benzoesäure enthält, mit sd. W. geschüttelt, darauf nach möglicher Abtrennung des W. mit dem halben Vol. A. versetzt. — *Benzoylcampher, Enolform*. Aus Benzoyloxybenzoylcamphen in A. mit alkoh. NaOH auf dem Wasserbad. Benzoylcampher wird durch Einleiten von CO₂ in die wss. Aufschlammung der Na-Salze gefällt. Prismen aus Ä., Reindarst. durch Lösen in sd. PAe. oder Heptan u. Rühren mit einem Glasstab, den man vorher in die Dämpfe von konz. HCl gehalten hat, die Krystalle werden mit etwas HCl enthaltendem Ä. gewaschen. F. 89,5°. Die Enolform kristallisiert aus dem geschmolzenen Gleichgewichtsgemisch bei 84° (Tripelpunkt) aus; jedes reine Benzoylcampherpräparat erstarrt nach dem Schmelzen bei dieser Temp., die FF. beider Formen nähern sich diesem Wert, wenn vor dem Schmelzen Zeit zur Umlagerung gegeben wird. (Durch Vers. an Acetanilid wurde gefunden, daß bei der F.-Best. Schmelzen in < 15 Sek. nicht zu erreichen ist; die Substanz schmilzt in ca. 15 Sek., wenn die Badtemp. 0,2° über dem F. liegt). [α]_D²⁰ der Enolform (c = 1,25%) in A.: +331° (Anfangswert) bzw. +258° (Endwert, entsprechend 59% Enol), in Aceton: +339° bzw. +248° (entsprechend 53% Enol), in Bzl. +315° bzw. +256° (entsprechend 78% Enol). Rotationsdispersion bei 4358—6438 Å vgl. Original. Anfangslöslichkeit bei 17° in A. 3,37, in Aceton 19,0, in Bzl. 37,3 g (in 100 g Lsg.) Molekulare Extinktionskoeffizienten bei λ = 3140 18 400, bei λ = 2420 4300. — *Benzoylcampher, Ketonform*. Aus der Enolform durch Erhitzen mit Ameisensäure (Krystalle aus PAe. F. 112°). [α]_D²⁰ in A.: +152°, in Aceton +145°, in Bzl. +50° (c = 1,25%); Endwerte siehe oben, Rotationsdispersion s. Original. Löslichkeit in A. 2,95, in Aceton 19,3, in Bzl. 16,9 g in 100 g Lsg. — Für das Gleichgewichtsgemisch ist F. 84°, Löslichkeit in A. 5,83, in Aceton 36,4, in Bzl. 43,1 g in 100 g Lsg. (feste Phase Enol); Drehwerte

siehe beim Enol. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1333—47. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

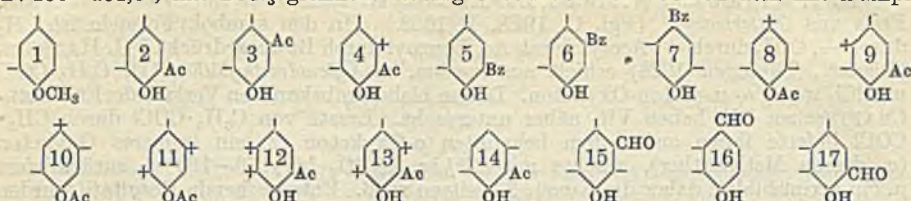
K. v. Auwers und W. Mauss, *Zur Kenntnis der Reaktionen von Friedel und Crafts, Fries und Gattermann*. (Vgl. C. 1928. I. 1853.) [In den symbol. Formeln ist CH_3 durch $-$, C_2H_5 durch $+$, Acetyl durch Ac, Benzoyl durch Bz ausgedrückt.] I. HANSEN (Dissert., Tübingen 1926) erhielt aus *asymm. m-Xylenolmethyläther* (1), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ u. AlCl_3 wenig o- u. viel m-Oxyketon. Diesen bisher unbekanntem Verlauf der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. haben Vff. näher untersucht. Ersatz von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ durch $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ lieferte ihnen außer dem bekannten o-Oxyketon (2) ein isomeres Oxyketon (u. dessen Methyläther), welches mit 84%ig. H_3PO_4 bei 170—190° 1 zurückliefert u. ein Oxim bildet, daher die Konst. 3 besitzen muß. Entsprechende Resultate wurden einerseits mit Chloracetylchlorid, andererseits mit 2-Äthyl-4-methylanisol erhalten. Danach dürften alle Phenoläther vom Typus 1 außer o- auch m-Oxyketone liefern. — Auch Verb. vom Mesitoltypus sind zur Bldg. von m-Oxyketonen befähigt, wie schon l. c. am 2,4-Dimethyl-6-äthylanisol gezeigt worden ist. Vff. haben analog den Mesitolmethyläther in m-Acetomesitol übergeführt, welches mit H_3PO_4 Mesitol zurückliefert. — Verwickelter verläuft die Rk., wenn lose haftende Substituenten, z. B. C_2H_5 , vorhanden sind. Schon l. c. wurde gefunden, daß beim 3-Methyl-4,6-diäthylanisol das 6-ständige C_2H_5 teilweise durch Acetyl ersetzt wird. Entsprechend liefert das isomere 4-Methyl-2,5-diäthylanisol als Hauptprod. 4-Methyl-5-äthyl-2-acetophenol, Kp.₁₅ 144—147°, mit FeCl_3 tiefblau. Dessen Konst. folgt aus der Red. zu 4-Methyl-2,5-diäthylphenol. Das n. o-Oxyketon entsteht nur in sehr geringer Menge. — Auch m-ständiges C_2H_5 ist abspaltbar. Denn das durch Red. des Methyläthers von 3 erhaltliche 2,4-Dimethyl-5-äthylanisol liefert reichlich 3 u. wenig 4. Dieses wurde nicht ganz rein erhalten, zeigt Kp.₁₄ 150—160°, gibt gelbe alkal. Lsgg., blaue FeCl_3 -Rk., u. sein Oxim liefert mit sd. HCl ein Amin. — In sämtlichen Fällen erfolgt also trotz möglichen n. Verlaufs C_2H_5 -Abspaltung, wobei die p-orientierende Wrkg. der Alkyle deutlich hervortritt.

II. HANSEN erhielt aus *asymm. m-Xylenylbenzoat* durch Erhitzen mit AlCl_3 außer 70% unverändertem Material nur 17% eines Gemisches von 5, 6 u. 7. Bei demselben Vers. erhielten Vff. dagegen ca. 50% des n. Verschiebungsprod. 5, ca. 4% 6 u. kein 7. HANSENS Ausgangsmaterial enthielt zweifellos etwas p-Xylenol (Bldg. von 7), u. sein AlCl_3 war nicht frisch, zur FRIESSchen Verschiebung untauglich, hat daher nur etwas $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ abgespalten, u. dieses hat FRIEDEL-CRAFTSSche Synthese unter Bldg. von o- u. m-Oxyketon (vgl. oben) bewirkt. Bei dem Vers. der Vff. war die Verseifung ganz gering. — Wesentlich ist, daß gewisse Phenole bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. m-Oxyketone als Hauptprodd. liefern können, nicht aber bei der FRIESSchen Verschiebung, bei der sich das Acyl schon im Mol. befindet u. welche sich daher im Gegensatz zu jener Rk. innerhalb eines Mol. abspielt. — Vff. hatten l. c. beobachtet, daß bei der FRIESSchen Verschiebung von 8 gewisse Mengen 9 entstehen; zur Wanderung gezwungenes CH_3 drängt C_2H_5 zur Seite. Eine solche Verdrängung scheint immer einzutreten, denn 10 liefert 9 sogar als einziges Umlagerungsprod. — Dagegen wird 11 fast ganz in 12 umgelagert; C_2H_5 wandert zwar, verdrängt aber nicht das CH_3 . Daneben scheint sehr wenig 13 zu entstehen, kenntlich an einem Oxim, welches mit sd. HCl ein Amin liefert. — Die nochmals nachgeprüfte FRIESSche Verschiebung des p-Xylenylacetats hat die früheren Resultate (C. 1926. I. 3470) bestätigt. Jedoch bildet sich auch sehr wenig des n. Verschiebungsprod. 14, da das Oximgemisch der o-Oxyketone mit HCl etwas Amin lieferte.

III. Vff. haben sodann geprüft, ob auch bei der GATTERMANNschen Aldehydsynthese unter Umständen m-Oxyaldehyde entstehen. Bei einer Reihe von Phenolen, auch beim *asymm. m-Xylenol*, war dies nicht der Fall. Dagegen lieferte Mesitolmethyläther bei 2 Vers. sehr geringe Mengen eines Oxyaldehyds, der nach Zus. u. Eigg. vermutlich die Konst. 15 besitzt. Bei einem anderen Vers. erhielt man jedoch einen Dimethyloxybenzaldehyd, dessen Konst. nicht ermittelt werden konnte. — *vic. o-Xylenol* liefert fast ausschließlich 16 u. nur Spuren o-Isomeres. Aber auch *vic. Hemellitenol* ergab hauptsächlich 16 u. nur wenig der n. Verb. 17, ein neuer Beweis für die starke Tendenz zur Bldg. von p-Oxyaldehyden. Die auffallende Verdrängung des CH_3 ist wohl auf dessen schwächere Bindung infolge der benachbarten CH_3 -Gruppen zurückzuführen.

Versuche. I. Lsg. von 1 u. $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ in CS_2 auf AlCl_3 (unter CS_2) tropfen lassen, 5 Stdn. kochen usw. Mit W.-Dampf flüchtigen Anteil mittels CLAISENScher Lauge zerlegt in o-Aceto-*asymm. m-xylenol* (2; vgl. C. 1925. I. 1188) u. 2,4-Dimethyl-

5-acetoanisol, $C_{11}H_{14}O_2$ (nach 3), Kp.₁₃ 140—142°, Krystalle aus PAc., F. 50—51°. Daraus mit $AlCl_3$ *2,4-Dimethyl-5-acetophenol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (3), Nadeln aus W. oder A., F. 130—131,5°, mit $FeCl_3$ grünlich. Wenig 3 befindet sich auch in dem mit Dampf



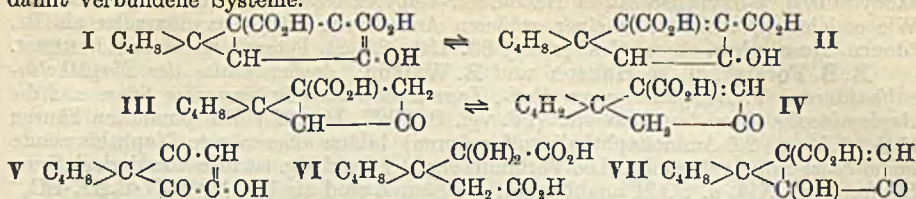
nicht flüchtigen Anteil. *Oxim*, roh F. 142—146°. — Der analoge Vers. mit Chloracetylchlorid ergab *o-Chloraceto-asyymm. m-xylolenol* u. die isomere *m-Verb.*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Nadeln aus Lg., F. 107—107,5°, etwas mit W.-Dampf flüchtig. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, durch Zinkstaub zu 3 reduziert. — *2-Äthyl-4-methylanisol*, $C_{10}H_{14}O$. Aus dem Phenol. Kp. 206—208°. — Daraus wie oben: a) *2-Äthyl-4-methyl-5-acetoanisol*, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp.₁₆ 148—150°. b) *2-Äthyl-4-methyl-6-acetophenol*, Kp.₂₅ 144—146° (vgl. C. 1926. I. 3470). c) *2-Äthyl-4-methyl-5-acetophenol*, $C_{11}H_{14}O_2$, Plättchen aus A., F. 120—121°, unl. in PAc., dadurch trennbar von b, mit $FeCl_3$ schwach grün. Wird auch aus a mit $AlCl_3$ erhalten, durch h. H_3PO_4 zu *2-Äthyl-4-methylphenol* zurückgespalten. — *4-Methyl-2,5-diäthylphenol*, $C_{11}H_{16}O$. Aus c nach CLEMMENSEN. Nadeln aus PAc., F. 54—54,5°, Kp. 248—250°. *Methyläther*, $C_{12}H_{18}O$, Kp. 234—236°. — *m-Acetomesitol*, $C_{11}H_{14}O_2$, Kryställchen aus A., F. 81—82°. Keine $FeCl_3$ -Rk. Bei der Darst. wurden ca. 2/3 des Mesitolmethyläthers zurückgewonnen.

II. *o-Benzoyl-asyymm. m-xylolenol*, $C_{15}H_{14}O_2$ (5). Asymm. m-Xylenylbenzoat mit $AlCl_3$ 4 Stdn. auf 130—140° erhitzen, mit Dampf dest. Kp.₁₇ 192—194°, nach Reinigung über das Na-Salz gelbe Nadelchen aus PAe., F. 40—41°, mit $FeCl_3$ tiefgrün. *Oxim*, F. 153—154°. — Aus dem Rückstand der Dampfdest. wurden weitere Mengen 5 u. etwas *m-Benzoyl-asyymm. m-xylolenol* (6), F. 140—141° (HANSSEN), isoliert. — *2,5-Dimethyl-4-äthylphenol*, $C_{10}H_{14}O$. Durch Red. von p-Aceto-p-xylolenol. Nadelrosetten aus PAe., F. 39—40°, mit $FeCl_3$ schwach grün. *Acetat* (10), Kp. 248—250°. Aus diesem mit $AlCl_3$ (150°, 15 Min.) erhaltenes 9 vgl. l. c. — *4-Methyl-2,5-diäthylphenylacetat* (11), Kp. 260—262°. — *4-Methyl-2,3-diäthyl-6-acetophenol* (12). Aus 11 mit $AlCl_3$ (130°, 4—5 Stdn.). Mit W.-Dampf flüchtiges Öl (Kp.₁₆ 154—162°) lieferte ein *Oxim*, nach fraktionierter Krystallisation aus A. F. 117—118° (l. c. 108—109°, unrein), welches durch HCl zu reinem 12 (l. c.) gespalten wird.

III. *2,4,6-Trimethyl-3-oxylbenzaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_2$ (15). Aus Mesitolmethyläther nach dem HCN-Verf. Mit Dampf dest., sehr geringe höher sd. Fraktion mit $AlCl_3$ verseifen. Nadeln aus A., F. 108—109°. Alkal. Lsgg. gelblich, keine $FeCl_3$ -Rk. Gab nach CLEMMENSEN ein Prod. von F. 75—76,5° (aus PAe.), wahrscheinlich unreines *2,3,4,6-Tetramethylphenol*. — *Dimethyloxybenzaldehyd*, F. 106—107°. Alkal. Lsgg. farblos, keine $FeCl_3$ -Rk. *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$, F. 164,5—165°. — *2,3-Dimethyl-4-oxylbenzaldehyd* (16), F. 171—172°. — *3,4,5-Trimethyl-2-oxylbenzaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_2$ (17). Aus dem mit Dampf flüchtigen Anteil über das Na-Salz. Nadelchen aus PAe., F. 36 bis 37°. Lsg. in verd. NaOH gelb. Mit $FeCl_3$ tief grünlichblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1495—1507. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

Frank Robert Goss, *Die Chemie polycyclischer Strukturen in Beziehung zu ihren homocyclischen ungesättigten Isomeren*. IX. *Die Wirkung der Spirocyclopentangruppierung auf den intraannulartautomeren Fünfkohlenstoffkern*. (VIII. vgl. INGOLD u. SEELEY, C. 1927. II. 1954.) Die zweibas. Säure I oder II u. die Ketonsäure III oder IV werden mit $K_3Fe(CN)_6$ u. $KMnO_4$ oxydiert (wegen ähnlicher Unters. in der Cyclohexanspirodicyclopentenreihe vgl. INGOLD, SEELEY u. THORPE, C. 1923. III. 132). I oder II gibt wie das Cyclohexananaloge mit $K_3Fe(CN)_6$ ein cycl. 1,4-Diketon (V), mit $KMnO_4$ Oxalsäure u. eine substituierte α,α -Dioxyglutarsäure (VI), die bei Entwässerung in eine α -Ketoglutarsäure übergeht. III oder IV weicht vom Cyclohexananalogen etwas ab; mit $K_3Fe(CN)_6$ entsteht zwar das 1,4-Diketon V, als Nebenprod. aber kein Aconitsäurederiv., sondern eine einbas. Oxyketonsäure VII. $KMnO_4$ liefert die α,α -Dioxyglutarsäure VI u. die zugehörige Ketoglutarsäure; es geht daraus hervor, daß die ungesätt. Phase sicher vorhanden ist, doch ist das Fehlen von Aconitsäurederiv. unter den Oxydationsprodd. ein Hinweis auf die geringere Wichtigkeit der ungesätt.

Phase in der untersuchten Reihe, in Übereinstimmung mit anderen Unterss. über die Wrkg. von gemischten Dimethyl-, Spirocyclopentan- u. Spirocyclohexangruppen auf damit verbundene Systeme.



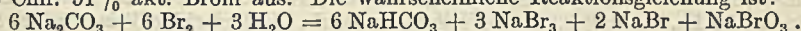
Versuche. Oxydation von 5-Cyclopentanspirocyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) [5-Cyclopentanspirocyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)] (I oder II) mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ in mit K_2CO_3 versetzter wss. Lsg. bei 60° (168 Stdn.) liefert 5-Cyclopentanspirocyclopentanon-(3)-dion-(1,4), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (V) (Hauptprod., Nadeln aus Xylol oder W., F. 154°, gibt mit alkoh. FeCl_3 Kirschrotfärbung, entwickelt aus NaHCO_3 -Lsg. CO_2 , entfärbt KMnO_4) u. 5-Cyclopentanspirocyclopentanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1) [bzw. 5-Cyclopentanspirocyclopentanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1)] (VII), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (Nadeln aus Xylol, F. 110° [Zers.]). Trennung der Prodd. durch Veresterung mit methylalkoh. H_2SO_4 : 3-Methoxy-5-cyclopentanspirocyclopentendion-(1,4) (Methyläther von V), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Nadeln aus Ä., F. 65°, Kp.₁ 145°; Methyl ester von VII, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Nadeln, F. 145°, Kp.₁ 165°. — 5-Cyclopentanspirodicyclopentenol-(3)-dicarbonsäure-(1,2) bzw. 5-Cyclopentanspirocyclopentadienol-(3)-dicarbonsäure-(1,2) liefert mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ in sodaalkal. Lsg. (256 Stdn. bei 60°) das Diketon V; andere Prodd. wurden nicht aufgefunden; KMnO_4 in sodaalkal. Lsg. gibt α, α -Dioxycyclopentan-1,1-diessigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (VI), Prismen aus Chlf., F. 98°, die bei 1-std. Erhitzen auf 90° in α -Ketocyclopentan-1,1-diessigsäure (F. 112°, Chinoxalinderiv., F. 222°) übergeht. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1306—10. Leeds, Univ.)

OSTERTAG.

P. Petrenko-Kritschenko, Über das Gesetz der Periodizität. III. Mitt. Deckt sich inhaltlich mit Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1324 (C. 1927. II. 1028). (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 149—52.)

BIKERMAN.

D. Tischtschenko, Über die Halogenierung aromatischer Verbindungen in wässrigen Lösungen. Es wurde die Einw. von in wss. Sodalsg. gel. Brom u. Chlor auf arom. Verb. untersucht. Versetzt man 29 g Sodakrystalle mit 16 g Br u. füllt mit W. auf 75 ccm auf, so fällt die Temp. auf -2°, wobei NaBr u. NaHCO_3 ausfallen. Aus der Fl. zieht Chlf. 51% akt. Brom aus. Die wahrscheinliche Reaktionsgleichung ist:



Zum Bromieren verwendet man eine Lsg. von je 0,1 Mol. Br_2 u. Na_2CO_3 in 100 ccm W.; sie wird unter Umrühren zu einer Aufschwemmung von 0,1 Mol. organ. Substanz in 50 ccm W. zugegossen; nach der Entfärbung setzt man 0,05 Mol. H_2SO_4 oder HCl zu. Auf diese Weise werden Benzol, Toluol u. Xylole nicht bromiert. Naphthalin liefert 80% α -Bromnaphthalin, welches beim Stehen sich nicht grünt. Phenol gibt mehr als 70% p-Bromphenol, mit einem doppelten Überschuß an Br entstehen p-Bromphenol u. Tribromphenol. Quantitativ bildet sich Tribromphenol aus 4 g Phenol, 20 g Br u. 36 g Soda. Resorcin ergibt in 15%ige Ausbeute das Dibromresorcin von ZEHENTER (Monatsh. Chem. 9. 296) (F. 111°), β -Naphthol in 60%ige Ausbeute α -Brom- β -naphthol (F. 84°). Pyrogallol u. Hydrochinon werden verharzt. Aus o-Kresol entsteht 6-Brom-o-kresol (Ausbeute 84%, F. 63—64°), aus m-Kresol 6-Brom-m-kresol (Ausbeute 70%, F. 54—55°), aus p-Kresol ein Monobrom-p-kresol (Ausbeute 60%, Kp.₁₉ 110—114°, D. 1,54). Anthrachinon, Alizarin, Na-Benzoat u. -Phthalat werden nicht angegriffen. Indigo wird zu Indoxyl oxydiert. Aus Na-Salicylat entstand Bromsalicylsäure (F. 162 bis 164°). Da das Resorcin (s. o.) hauptsächlich oxydiert wird, während es in sauren Bromlsg. quantitativ Tribromresorcin liefert (FRANCIS u. HILL, C. 1925. I. 414), so ist anzunehmen, daß für die Rk. in alkal. Lsg. BrO^- in saurer Lsg. Br_2 maßgebend ist. — Zum Chlorieren leitete man Cl_2 in eine Aufschwemmung der organ. Substanz in Sodalsg. Bzl., Toluol, Xylole u. Naphthalin bleiben unverändert. Aus den entsprechenden Oxyverb. entstanden o- u. p-Chlorphenol (gesamte Ausbeute 75%), o- u. p-Chlor-o-kresol (gesamte Ausbeute 80%), 3-Methyl-4-chlor- u. 3-Methyl-6-chlorphenol; 4-Chlorthymol (Ausbeute 80%); 2-Oxy-8-chlornaphthalin (20%) u. β, β' -Dinaphthol (30% Ausbeute). Resorcin u. Anilin werden oxydiert. Aus Dimethylanilin bildeten sich in gleichen Mengen o- u. p-Chlordimethylanilin; Acetanilid, Acetoluide, Acet-

naphthalide, α -Aminoanthrachinon, Diphenylamin werden nicht chloriert. Sulfanilsaures Na liefert Azobenzol-4,4'-disulfosäure, Na-Salicylat ein Gemisch von Chlor-salicylsäuren, p-oxybenzoesaures Na 3-Chlor-4-oxybenzoesäure (Ausbeute quantitativ). Wie ersichtlich, wirkt Cl in einer größeren Anzahl von Fällen oxydierender als Br. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 153—62. St. Petersburg, Univ.) BKERM.

R. B. Forster, T. H. Hanson und R. Watson, *Arylaminsalze der Naphthalinsulfonsäuren. V. Acetylierung von Peri-, Laurentscher und Brönmerscher Säure und die Arylaminsalze ihrer Acetyl-derivate.* (IV. vgl. C. 1927. II. 828.) Die genannten Säuren (1,8-, 1,5- u. 2,6-Aminonaphthalinsulfonsäuren) bilden ebenso wie Naphthionsäure keine Salze mit Arylaminen. Die Verhinderung der Salzbdg. ist also von der relativen Stellung von NH_2 u. SO_3H unabhängig; die Säuren sind als Dipole $^+\text{H}_3\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_3^-$ zu formulieren. Die Acetyl-deriv. sind sll. in W., Eg., ll. in A., sonst unl., leicht hydrolysierbar, ihre Na- u. K-Salze sind völlig beständig, aus W. umkrystallisierbar. Die acetylierten Säuren lassen sich mit NaOH u. Phenolphthalein titrieren. Die Arylaminsalze bestehen aus 1 Mol Amin + 1 Mol Acetylverb. bzw. 1 Mol Diamin + 2 Moll. Acetylverb. — Alle F.-Angaben sind korr. — 1-Acetaminonaphthalin-8-sulfosäure (Acetylperisäure). Darst. mit Acetanhydrid u. Pyridin. Nadeln. Unl. in Aceton. Na-Salz, mkr. Nadeln, etwas l. in Chlf., sonst unl. K-Salz, Tafeln, etwas l. in k., ll. in h. A., etwas in Chlf. Anilinsalz. Rötliche Nadeln. F. 273°. Swl. in A., in Es. [= 1%ig. Essigsäure] 5,26 bei 18°. o-Toluidinsalz. Unregelmäßige Krystalle. F. 198°. wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 18° 2,71. p-Toluidinsalz. Prismen. F. 207°. Wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 18° 1,35. Pseudocumidinsalz, Nadeln, F. 257°. Swl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 19° 0,065. α -Naphthylaminsalz. Nadeln, F. 242°. Wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 19° 0,25. Benzidinsalz. Lederfarbige Krystalle. F. 287° (Zers.). Unl. in k., swl. in h. A., in Es. bei 19° 0,063. Tolidinsalz. Bräunliche Prismen. F. 267° (Zers.). Swl. in A., in Es. bei 19° 0,22. Dianisidinsalz. Mkr. Nadeln. Kein F. Unl. in A., in Es. bei 20° 0,13. p-Chloranilinsalz. Nadeln. Kein F. Unl. in A., in Es. bei 19° 0,014. p-Nitro-o-toluidinsalz. Cremefarbige Nadeln. F. 277° (Zers.). Swl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 20° 0,025. — 1-Acetaminonaphthalin-5-sulfosäure (Acetyl-Laurentsche Säure). Die freie Aminonaphthalinsulfonsäure wird mit Acetanhydrid u. Pyridin acetyliert; bei Anwendung des Na-Salzes entgeht ein Teil der Acetylierung. Na-Salz, Nadeln, sll. in W., unl. in A., Chlf. K-Salz, rötliche Nadeln, leichter l. in W. als das Na-Salz, ll. in Chlf., unl. in A. u. anderen organ. Mitteln. Anilinsalz. Krystalle, F. 344° (Zers.). Unl. in A., in Es. bei 18° 0,80. o-Toluidinsalz. Prismen. F. 259°. Wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 18° 0,90. p-Toluidinsalz. Prismen, F. 255°. Swl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 19° 0,53. α -Naphthylaminsalz. Rötliche Prismen. F. unbestimmt. Unl. in A., in Es. bei 18° 0,05. β -Naphthylaminsalz. Lederfarbige Prismen. F. 280°. Unl. in k., swl. in h. A., in Es. bei 18° 0,38. Benzidinsalz. Rötliche Prismen, F. 322° (Zers.). Unl. in A., in Es. bei 18° 0,13. Tolidinsalz. Prismen. F. 307° (Zers.). Unl. in A., in Es. bei 20° 0,273. Dianisidinsalz. Prismen. F. 328° (Zers.). Unl. in A., in Es. bei 20° 0,014. Pseudocumidinsalz. Federige Nadeln. Kein F. Wl. in A., in Es. bei 19° 0,52. p-Chloranilinsalz. Nadeln. Kein F. Unl. in A., in Es. bei 19° 0,11. p-Nitro-o-toluidinsalz. Kein F., wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 19° 0,51. — 2-Acetaminonaphthalin-6-sulfosäure. Aus der freien Säure mit Acetanhydrid u. Pyridin. Acetylierung der Salze ist unvollständig. Na-Salz, Prismen, wl. in A., K-Salz, Tafeln. Zl. in h., wl. in k. A. Anilinsalz. Nadeln, F. 256°. Unl. in A., in Es. bei 15° 0,78. o-Toluidinsalz. Nadeln, F. 262°. Unl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 15° 0,234. p-Toluidinsalz. Nadeln, F. 243°. Unl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 20° 1,48. Pseudocumidinsalz. Schwach gelbe Nadeln, F. 277°. Unl. in k., swl. in h. A., in Es. bei 22° 0,10. α -Naphthylaminsalz. Krystalle. F. 258°. Unl. in k., swl. in h. A., in Es. bei 15° 0,35. β -Naphthylaminsalz. Prismen, F. 262°. Unl. in k., swl. in h. A., in Es. bei 20° 0,18. Benzidinsalz. Nadeln, F. 246°. Swl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 16° 0,23. Tolidinsalz. Graue Nadeln, F. 315° (Zers.). Swl. in A., in Es. bei 19° 0,082. p-Chloranilinsalz. Nadeln, F. 275°. Swl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 16° 0,21. p-Nitro-o-toluidinsalz. Nadeln, F. 287° (Zers.). Unl. in A., in Es. bei 20° 0,09. o-Anisidinsalz. Nadeln, F. 230°. Wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 22° 0,98. o-Phenetidinsalz, Nadeln, F. 225°. Wl. in k., zl. in h. A., in Es. bei 20° 0,63. m-Bromanilinsalz. Nadeln, F. 249°. Unl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 20° 2,18. p-Bromanilinsalz. Nadeln, F. 267° (Zers.). Unl. in k., wl. in h. A., in Es. bei 19° 0,21. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 155—57.)

OSTERTAG.

R. B. Forster und D. H. Mosby, *Arylaminsalze der Naphthalinsulfonsäuren. VI. Salze der Kochschen Säure, H-Säure und Chromotropsäure.* (V. vgl. vorst. Ref.)

1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure (Kochsche Säure) bildet mit 1 Mol α -Naphthylamin oder *p*-Toluidin u. 2 At. Na n. Salze, keine Sultamderiv. Die Arylaminsalze bestehen aus 1 Mol Säure u. 2 Mol Monoamin oder 1 Mol Diamin. Mit Ausnahme der Diaminsalze sind sie II. in W. u. bilden leicht übersätt. Lsgg., sind I. in A., unl. in andern organ. Mitteln. Vor dem Schmelzen erfolgt anscheinend Sultamldg. *Anilinsalz*, F. 312° (Zers.). *o-Toluidinsalz*, Nadeln mit 3 H₂O, F. 304° (Zers.). *p-Toluidinsalz*, Prismen mit 2 H₂O, F. 292° (Zers.). *m-Xylidinsalz*, Cremefarbige Prismen mit 3 H₂O, F. 284° (Zers.). *o-Anisidinsalz*, Schwach violette Prismen, F. 290° (Zers.). *p-Anisidinsalz*, Schwach violette Prismen mit 4 H₂O, F. 287° (Zers.). *α -Naphthylaminsalz*, Schwach violette Prismen mit 2 H₂O, F. 312° (Zers.). *β -Naphthylaminsalz*, Prismen mit 3 H₂O, F. 322° (Zers.). *Benzidinsalz*, Wasserfreie Prismen, Zers. bei 348°. Wl. in W. u. A. *Tolidinsalz*, Lederfarbige Nadeln mit 2½ H₂O, Zers. bei 345°. Zl. in W., wl. in A. *Dianisidinsalz*, Lederfarbige Nadeln mit 4 H₂O, Zers. bei 339°. — *8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure* (*H-Säure*). Bildet keine Sultamsalze. Die Salze mit Monoaminen bestehen aus 1 Mol Säure u. 1 Mol Amin, die Salze mit Diaminen aus 2 Mol Säure u. 1 Mol Diamin (entgegen LYNCH, C. 1923. II. 162). Die Salze zers. sich beim Erhitzen ohne zu schm. *Anilinsalz*, Nadeln mit 1½ H₂O, Zers. bei 340°. Zl. in W., wl. in A. *o-Toluidinsalz*, Gelblichweiße Nadeln mit 2 H₂O, Zers. bei 320°. Wl. in W. u. A. *p-Toluidinsalz*, Gelblichweiße Nadeln mit 2 H₂O, Zers. bei 335°. Wl. in W. u. A. *p-Nitro-o-toluidinsalz*, Schwach violette Nadeln mit 1½ H₂O, Zers. bei 286°. Wl. in W. u. A. *m-Xylidinsalz*, Nadeln, Zers. bei 327°. Zl. in W., wl. in A. *α -Naphthylaminsalz*, Graue Nadeln mit 2 H₂O, Zers. bei 324°. Wl. in W., swl. in A. *β -Naphthylaminsalz*, Schwach violette Nadeln mit 2 H₂O, Zers. bei 345°. Wl. in W., swl. in A. *Benzidinsalz*, Schwach violette Nadeln mit 8 H₂O, Zers. bei 325°. Zl. in W., swl. in A. *Tolidinsalz*, Schwach violette Nadeln mit 7 H₂O, Zers. bei 340°. Zl. in W., wl. in A. *Dianisidinsalz*, Schwach violette Nadeln, Zers. bei 345°. Wl. in W., swl. in A. — *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (*Chromotropsäure*). Die Salze bestehen aus 1 Mol Säure u. 2 Mol Monoamin oder 1 Mol Diamin, sind (ausgenommen das Benzidinsalz) sl. in W. u. A., sonst unl. Sie werden ebenso wie die der KOCHSchen u. H-Säure zweckmäßig aus 1/50-n. HCl umkrystallisiert. *Anilinsalz*, Bräunliche Prismen, F. 300° (Zers.). *o-Toluidinsalz*, Braunrote Prismen, F. 290° (Zers.). *p-Toluidinsalz*, Braunrötliche Prismen, F. 308° (Zers.). *m-Xylidinsalz*, Rötliche Prismen, F. 307° (Zers.). *α -Naphthylaminsalz*, Graue Prismen mit 3 H₂O, F. 311° (Zers.). *β -Naphthylaminsalz*, Bräunliche Prismen mit 3 H₂O, F. 293° (Zers.). *Benzidinsalz*, Citronengelbe Nadeln, Zers. bei 312°. Zl. in W., swl. in A. — Aus den bisherigen Unterss. geht hervor, daß nur solche Sulfonsäuren mit Arylaminen Salze bilden, deren Na-Salze in verd. Mineralsäuren beständig sind. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 157—59. Leeds, Univ.)

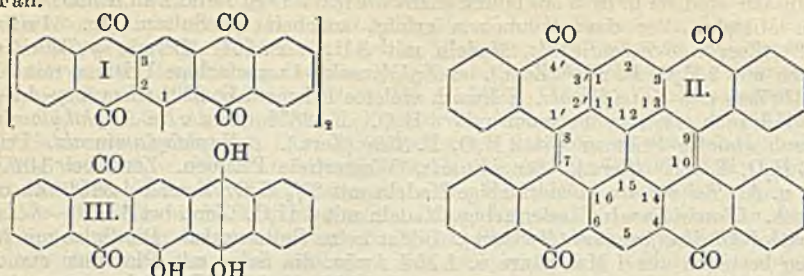
OSTERTAG.

Albin Marty, *Über die Hydrierung der Äther*. Vf. hat die Hydrierung verschiedenartiger Äther mit Ni als Katalysator, zum Teil unter vermindertem Druck, untersucht. — *Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl- u. Isoamyläther* werden bei 250—300° (am günstigsten scheint 300° zu sein) in *Alkohole u. KW-stoffe* gespalten. Spaltung des Isopropyläthers erfolgt leichter als die des Isoamyläthers, aber der Isoamylalkohol ist stabiler als der Isopropylalkohol, welcher völlig zu CO u. C₂H₆ zers. wird. — *Phenetol* wird bei 180° glatt zu C₂H₅OH u. C₆H₆, letzteres weiter zu *Cyclohexan* hydriert. Bei 250° bilden sich außerdem C₂H₆ u. C₆H₆.OH. Der C₂H₅OH zerfällt teilweise in CO u. CH₄. — *β -Naphtholmethyläther u. -äthyläther* werden bei 280° nach beiden Richtungen gespalten u. liefern daher CH₃OH bzw. C₂H₅OH (bzw. deren Zers.-Prodd.), reichlich *Dihydronaphthalin* (F. 15°, Kp. 212°), wenig *Tetrahydronaphthalin* (Kp. 206°) u. *Tetrahydro- β -naphthol* (Kp. 264°). — *Guajacol* liefert unter 300 mm bei 180° *Hexahydroguajacol*, *Brenzcatechin*, *Phenol* u. *Cyclohexanol*. — *Diphenyläther* liefert unter 30 u. besonders unter 300 mm bei 180—200° *Dicyclohexyläther* (Kp. 239—240°), jedoch nicht über 5%, ferner *Phenol*, *Cyclohexanol*, *Benzol* u. *Cyclohexan*. Ähnliches Resultat unter 3—5 kg Überdruck bei 310°. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 47—49.)

LINDENBAUM.

Henri de Diesbach und **Tonny Janzen**, *Über Dibenzoylxylyle und Dinaphthanthracendichinone*. IV. (III. vgl. C. 1926. I. 365.) Vf. haben die dem Mesobenzdianthron (*Helianthron*) analoge Verb. II. in der Dinaphthanthracendichinonreihe dargestellt. Da dieselbe jedoch noch viel schwerer durch Hydrosulfit reduziert wird als *Helianthron*, so besitzt sie keine färber. Eig. — Nach PHILIPPI (Monatsh. Chem. 32 [1911]. 631) liefert die alkal. Hydrosulfitlg. des Dinaphthanthracendichinons mit Luft

nicht das Ausgangsprod. zurück, sondern ein Salz des Phthalylanthrahydrochinons. Vff. haben daraufhin die um OH reichere Verb. III. dargestellt, um zu sehen, ob dieselbe wegen der peri-ständigen OH-Gruppen vielleicht Alizarineigg. besitzt. Dies ist nicht der Fall.

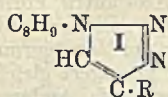


Versuche. *1,3-Dimethyl-2-amino-4,6-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{19}O_2N$. Aus der 2-Nitroverb. (2. Mitt.) mit Fe-Pulver in sd. starker Essigsäure (3 Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 188,5°, wl. in verd. Säuren. *Acetylderiv.*, $C_{24}H_{21}O_3N$, Nadeln aus A., F. 190,5°. — *1,3-Dimethyl-2-chlor(brom)-4,6-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{17}O_2Cl(Br)$. Voriges in konz. H_2SO_4 bei 40° lösen, auf 5° abkühlen, Lsg. von $NaNO_2$ in konz. H_2SO_4 zugeben (Temp. nicht über 15°), nach $\frac{1}{2}$ Stde. auf Eis gießen, Diazoniumsalz in verd. HCl (HBr) suspendieren, in sd. CuCl (CuBr)-Lsg. gießen, rotes Öl mit Ä. extrahieren, Extrakt mit verd. NaOH waschen. Stäbchen aus 50%ig. Essigsäure, dann verd. A., F. 92,5° bzw. 121—122°. — *2-Chlor(Brom)-4,6-dibenzoylbenzol-1,3-dicarbonssäure*, $C_{22}H_{13}O_6Cl(Br)$. Vorige mit HNO_3 (D. 1,15) im Rohr 8 Stdn. auf 170° erhitzen, Prod. in Soda lösen, mit alkal. $KMnO_4$ nachoxydieren. Nadeln aus verd. A., F. 155—157° bzw. 206°. — *6-Chlor(Brom)dinaphthanthracendichinon*, $C_{22}H_9O_4Cl(Br)$. Aus den vorigen mit konz. H_2SO_4 bei 160—200°. Gelbbraune Prismen aus Nitroblz., gelbe Nadeln aus Eg., gegen 320° sublimierend. Hydrosulfitküpen rotviolett, dann gelbbraun, an der Luft untl. grünblaue Salze. — *2,3,2',3'-Diphthalyl-1,1'-dianthrachinonyl*, $C_{44}H_{18}O_8$ (I.). Vorige in Nitroblz. mit Cu-Pulver 4 Stdn. kochen, mit Bzl. fällen, Cu mit h. verd. HNO_3 entfernen. Orange gelbe Stäbchen aus Nitroblz., nicht bei 360° schm., meist untl. H_2SO_4 -Lsg. orange gelb. Hydrosulfitküpe violett, braun, grün, dann untl. grünblaues Salz. — *Tetra-8,11,1-9,13,3-10,14,4-7,16,6-[4'-oxonaphthalino-(1',2',3')]pyren*, $C_{44}H_{18}O_4$ (II.). Voriges in konz. H_2SO_4 mit Cu-Pulver unter Rühren 10 Stdn. auf 70—80° erhitzen, auf Eis gießen, violetten Nd. mit Eg., dann Nitroblz. auskochen, bis mit A. kein Nd. mehr fällt, in h. konz. H_2SO_4 lösen, Filtrat in W. gießen. H_2SO_4 -Lsg. dunkelgrün. Swl. in alkal. Hydrosulfit (hellbraun), Färbung auf Baumwolle sehr schwach rotbraun. — *6-Aminodinaphthanthracendichinon*, $C_{22}H_{11}O_4N$. Nitroverb. (2. Mitt.) mit alkal. Hydrosulfit erhitzen, violette Lsg. mit Luft oxydieren. Violette Nadeln. — *6-Oxydinaphthanthracendichinon*, $C_{22}H_{10}O_5$. Voriges in konz. H_2SO_4 wie oben diazotieren, W. eintropfen bis zur Bldg. eines Nd., auf W.-Bad kurz erhitzen, in W. gießen, kochen. Braunrote Nadeln aus Nitroblz., gegen 300° sublimierend, wl. Hydrosulfitküpe blau, an der Luft violett, dann untl. violettblaues Salz. Dieses liefert mit w. verd. H_2SO_4 ein rotbraunes Prod., offenbar *1-Oxy-2,3-phthalylanthrahydrochinon* (III.), welches in wss. Suspension mit Tonerde gebeizte Baumwolle sehr schwach rotbraun färbt. (Helv. chim. Acta 11. 724—30. Freiburg [Schweiz], Univ.) LINDENBAUM.

Alfred Bertho und Fritz Hölder, *Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole*. I. *Über die Vorgänge bei der Verkokung von Arylaziden in Natriumalkohollösungen primärer Alkohole*. Bezugnehmend auf eine frühere Arbeit über 4-Alkyl-1-phenyl-1,2,3-triazole (C. 1925. II. 185), über deren Resultate Vf. zunächst einen Überblick gibt, wird in der vorliegenden Abhandlung das Verh. des *p*-Xylylazids gegen Alkoholate primärer Alkohole untersucht. In bezug auf Triazolbildung, wurden analoge Ergebnisse wie beim Phenylazid erzielt. Wegen der leichteren Versäufung des *p*-Xylylazids jedoch werden in diesem Falle die besten Ausbeuten an Triazol erhalten, wenn die Reaktionsdauer kurz ist, was durch genügend hohe Temp. begünstigt wird. Die Triazolausbeuten sind außerdem davon abhängig, ob die Ablösung der H-Atome aus den Alkoholaten, welche die überschüssigen Azidreste zum Amin hydrieren, leicht oder schwer verläuft, u. zwar ist das Verh. des β -H-Atoms für die Enolatbildung ausschlaggebend. In der Größe von dessen Haftfestigkeit wird die Valenzbeanspruchung des in 4-Stellung

im Triazolring auftretenden Restes R zum Ausdruck kommen. Die Größe der Triazol-bldg. müßte also Schlüsse auf den Valenzanspruch der Radikale R ziehen lassen. In der Tat stimmen die Befunde der Arbeit überein mit der von MEERWEIN (C. 1920. I. 153) für Valenzanspruch aufgestellten Reihe.

Versuche. *p*-Xylylazid, aus *p*-Xylylhydrazin-Hydrochlorid durch Diazotieren mit NaNO_2 . Gelbes Öl. — *1-p*-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (I, R = $\cdot\text{CH}_3$),



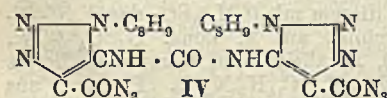
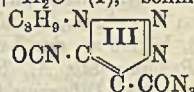
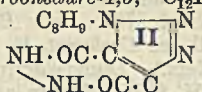
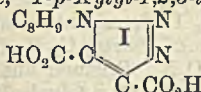
aus *p*-Xylylazid u. *n*-Propylalkohol + Na. Aus Lg. Blättchen, F. 57,5°, mit W.-Dampf flüchtig. Nebenbei bilden sich *p*-Xylydin u. *p*-Xylenol. — *1-p*-Xylyl-4-isopropyl-1,2,3-triazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (I, R = $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); aus *p*-Xylylazid u. Isoamylalkohol + Na.

Aus PAe. weiße Nadelchen, F. 118°. — *1-p*-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (I, R = $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$), aus *p*-Xylylazid u. Phenyläthylalkohol + Äthylalkoholat. Weiße Prismen, F. 129°. — Aus *p*-Xylylazid mit Äthyl- bzw. *n*-Butylalkoholat konnten die erwarteten Triazole nicht isoliert werden. — Die Verss. zur Aufklärung der Konst. des früher (C. 1925. II. 185) aus den Verkochungen des Phenylazids erhaltenen hochschmelzenden Prod. führten zu keinem Resultat. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren in reiner Form erhalten u. zeigte F. 232° (Zers.), d. h. 10° höher als früher angegeben. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 173—88. Heidelberg, Univ.)

FIEDLER.

Alfred Bertho und Fritz Hölder, Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II. Abbau der *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure nach Curtius. (I. vgl. vorst. Ref.) Beabsichtigt war, durch Abbau der *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5 nach CURTIUS zum *1-p*-Xylyl-4,5-diamino-1,2,3-triazol zu gelangen. Dieses Ziel wurde nicht erreicht, da das Dihydrizid der Dicarbonensäure bei Einw. von HNO_2 nicht das erwartete Diazid liefert. Eine Carbonazidogruppe, wohl die in 5-Stellung, verliert bereits beim Entstehen Stickstoff u. geht in die Isocyanatgruppe über. Bei der Verkochung des Azidoisocyanats mit Alkoholen entstanden nicht die Diurethane, sondern bei Anwendung von Methylalkohol bildete sich ein symm. Harnstoff, bei dessen Hydrolyse sich die leichte Zerstörbarkeit des Triazolringes zeigte, der durch event. entstandene Aminogruppen noch erheblich an Stabilität verloren haben würde.

Versuche. *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5-dimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, aus Acetyldicarbonensäuredimethylester u. *p*-Xylylazid. Die Rk. verläuft bei ca. 80° stark exotherm (mit kleinen Mengen arbeiten). Nadeln (aus A.), F. 86°. Die freie Säure, *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (I), schm., aus



wenig h. W. umkrystallisiert bei 151° unter CO_2 -Abgabe (vgl. MICHAEL, LÜHN, HIGBEE, Amer. Chem. Journ. 20 [1899]. 377). — Ag-Salz, wl. — *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5-dihydrizid, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_7$, aus dem

Dimethylester mit Hydrazinhydrat. Aus W. glänzende Blättchen, F. 133,5°. — Diacetylverb. des *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5-dihydrizids, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_7$. Aus Aceton Blättchen, F. 207°. — Dibenzalverb. des *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5-dihydrizids, $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_7$. Aus CH_3OH , F. 136°. — Neben dem normalen Hydrizid entstand ein sekundäres Hydrizid der *1-p*-Xylyl-1,2,3-triazoldicarbonensäure-4,5, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$ (II). Aus Eg. krystallisiert es mit 1 Mol. Eg., F. 286° (Zers.). — [*1-p*-Xylyl-1,2,3-triazolyl-5]-isocyanat-carbonsäure-4-azid, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_7$ (III), aus dem Dihydrizid durch Diazotieren mit NaNO_2 . Zers. bei ca. 150°. Die Verb. liefert beim Verkochen mit A. nur Harze, deren Hydrolyse zu keinen positiven Ergebnissen führte. Beim Verkochen mit CH_3OH jedoch bildet sich *N,N'*-Bis-[*1-p*-xylyl-1,2,3-triazolyl-5]-harnstoff-dicarbon-säureazid-4,4', $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_{14}$ (IV). Nadelchen, F. 164° (Zers.), verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel. Die Hydrolyse gab keine positiven Ergebnisse. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 189—98. Heidelberg, Univ.)

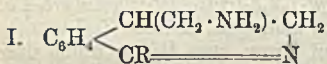
FIEDLER.

B. Tronow und A. Gerschewitsch, Einfluß von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Reaktion von halogenierten organischen Verbindungen mit Aminen. (Vgl. C. 1928. I. 2924.) Untersucht man den Einfluß des Lösungsm. auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so verwendet man das Lösungsm. im großen Überschuß, wodurch eine starke Verd.

der reagierenden Stoffe bedingt wird. Vff. setzten zum Gemisch von je 1 Mol. Reaktionskomponenten nur 1 Mol. Lösungsm. zu; die durch die Verd. bewirkte Verlangsamung der Rk. kann also nur ca. 50% betragen haben. Untersucht wurde die Rk. zwischen *Benzylchlorid* u. *Pyridin*, in geringerem Umfange auch die zwischen *Benzylbromid* u. *Pyridin* u. zwischen *Chlorpikrin* u. *Pyridin*. *Benzylbromid* reagiert rascher als *Benzylchlorid*, das rascher als $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ reagiert. Die Rkk. werden besonders durch KW-stoffe, CS_2 , Ä., *Methylacetat* verzögert, durch *Nitromethan*, *Alkohole*, *Acetonitril*, *Formamid* usw. beschleunigt. In allen verzögernden Fl. ist *Benzylpyridiniumchlorid* unl. u. scheidet sich im Laufe der Rk. aus. Das kann eine (oder die) Ursache der Verzögerung sein; das dem Reaktionsgemisch zugesetzte *Benzylpyridiniumchlorid* verzögert gleichfalls die Anlagerung. Die Beschleuniger der Rk. lösen meist ihr Prod. auf. Andererseits sieht man, daß die Verzögerer zur Komplexbldg. weniger befähigt sind als die Beschleuniger. *Formamid* ist mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ wenig mischbar, beschleunigt aber die Addition — wohl infolge einer Komplexbldg. — Mit *Na-Methylat* reagiert *Chlorpikrin* ca. 3500-mal so rasch als mit *Pyridin*, *Benzylchlorid* ca. 2—5-mal so rasch, *Benzylbromid* ca. 3—15-mal langsamer, so daß der Unterschied der Reaktionsfähigkeit gegenüber NaOCH_3 viel geringer ist als gegenüber *Pyridin*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 171—80.)

BIKERMANN.

Joseph Gilbert Jackson und **James Kenner**, α, γ -*Diamino- β -phenylpropan* und verwandte Verbindungen von pharmakologischem Interesse. Es sollte festgestellt werden, ob α, γ -*Diamino- β -phenylpropan* in seiner Wrkg. auf den Blutdruck mehr dem β -*Phenyläthylamin* oder dem α, γ -*Diaminopropan* entspricht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Base u. auch ihr *N,N'*-*Dimethylderiv.* den Blutdruck einer Katze nicht merklich beeinflussen. Daran ändert auch die Einführung von OH-Gruppen in das C_6H_5 nichts. Die aus den *Diacylderiv.* der Base durch Ringschluß erhältlichen *Dihydroisochinolin*deriv. I. setzten den Blutdruck einer Katze herab.

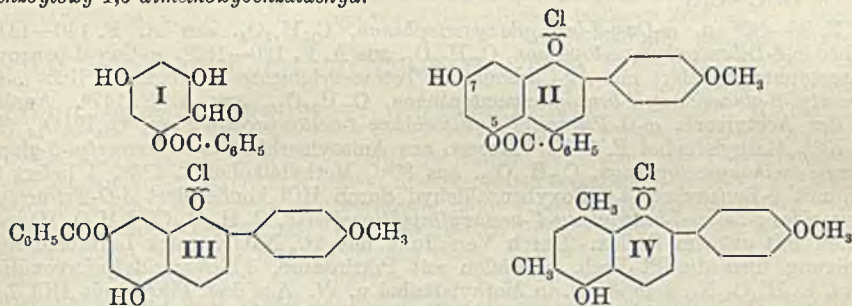


Versuche. β -*Phenylglutarsäureäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Kp.₁₄ 180—184°, viscos. — β -*Phenylglutarsäuredihydrazid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus vorigem. Prismen aus A., F. 177°, ll. in W. — *Diurethan* $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$. Voriges in A. mit *Amylnitrit* u. *HCl*-Gas bi zur beendeten N-Entw. kochen, mit Dampf dest., Rückstand mit Bzl. extrahieren. Brauner Sirup kristallisiert langsam. Nadeln aus Bzl.-Pac., F. 73—74°. — α, γ -*Diamino- β -phenylpropan*. Voriges (Sirup) 6 Stdn. mit *HBr* (D. 1,45) kochen, β -*Phenylglutarsäure* mit Ä. entfernen, stark eindampfen. Das *Dihydrobromid*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$, bildet Prismen aus A.-Ä., F. 252°, Zers. bei 272°. Freie Base, Kp.₁₅ 150°, mischbar mit W. (alkal.), bildet an der Luft schnell das *Carbonat*, F. 172° (Zers.). *Pikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_8$, gelbe Prismen aus A., F. 247° (Zers.). *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, Prismen aus Bzl., F. 153—154°. *Dibenzoylderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 179°. *Di-p-toluolsulfonyl*deriv., $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, Prismen aus A., F. 91°. Aus diesem mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ das *N,N'*-*Dimethyl-di-p-toluolsulfonyl*deriv., $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, gereinigt aus k. konz. H_2SO_4 + W., F. 60°. Hydrolyse mit H_2SO_4 -Eg. (100°, 8 Stdn.), Alkalisieren u. Dampfdest. liefert *N,N'*-*Dimethyl- α, γ -diamino- β -phenylpropan*dihydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$, Prismen aus A.-Ä., F. 249°. — γ -*Amino- β -phenylbuttersäurehydrobromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$. Durch Verdampfen der Mutterlauge obigen *Dihydrobromids*. Platten aus Bzl., F. 114°. — *4-Phenylpyrrolidon*(2), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$. Aus vorigem mit k. 10%ig. *KOH*. Prismen aus Bzl.-Pac., F. 60°. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, Platten aus A., F. 63°. *Benzoylderiv.*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$, Prismen aus Bzl.-Pac., F. 145°. — *4-[Aminomethyl]-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (nach I.). Aus *Diacetamino- β -phenylpropan* u. P_2O_5 in sd. Toluol (20 Stdn.). Platten aus Bzl., F. 182°. *Dihydrochlorid*, Prismen aus A.-Ä., F. 222°. — *4-[Aminomethyl]-1-phenyl-3,4-dihydroisochinolin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Aus *Dibenzamino- β -phenylpropan* wie vorst. (26 Stdn.). Hier entsteht erst das *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, Prismen aus A., F. 114°. Daraus mit sd. 50%ig. H_2SO_4 die freie Base, Blättchen aus verd. A., F. 169°. *Dihydrochlorid*, Prismen, F. 291°. — β -[*p*-*Methoxyphenyl*]-*propan- α, α - γ -tricarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7$. Aus *p*-*Methoxyzimtsäure*ester u. *Na-Malonester* in A. (Raumtemp., 14 Tage). Gelbes, viscoses Öl, Kp.₁₂ 225—240°. — β -[*p*-*Methoxyphenyl*]-*glutarsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Voriges mit k. wss.-alkoh. *NaOH* versetzen, durch teilweises Ansäuern etwas *Methoxyzimtsäure* entfernen, rohe *Tricarbonsäure* auf 130° erhitzen. Prismen aus W., F. 165°. *Anhydrid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Prismen, F. 152°. *Methylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$, Prismen, F. 42°, Kp.₂₀ 205—210°. *Äthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$, Kp.₁₄ 206—210°. *Dihydrazid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$, Nadeln, F. 190°. — *Diurethan* $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, Prismen aus verd. A., F. 99

bis 100°. — α,γ -Diamino- β -[*p*-oxyphenyl]-propandihydrobromid, $C_9H_{10}ON_2Br_2$. Aus vorigem mit sd. HBr. Prismen aus A.-Ä., F. 316°. Mit $FeCl_3$ violett. Tribenzoylderiv., $C_{30}H_{28}O_4N_2$, Prismen aus A., F. 206—207°. — 3,4-Dimethoxybenzylidenmalonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$. Aus Veratrumaldehyd, Malonsäure u. 4-n. alkoh. NH_4OH (100°, 6 Stdn.) neben 3,4-Dimethoxyzimtsäure. Hellgelbe Prismen aus W., F. 208° (Zers.). — β -[3,4-Dimethoxyphenyl]-propan- α,α,γ -tricarbonsäureäthylester, $C_{20}H_{28}O_8$. Analog dem Monomethoxyderiv. Kp.₁₄ 245—248°, sehr viscos, schwach grün fluoreszierend. — β -[3,4-Dimethoxyphenyl]-glutarsäure, $C_{13}H_{16}O_6 + H_2O$, Prismen aus W., F. 125—130°, wasserfrei 184°. Anhydrid, $C_{13}H_{14}O_5$, Prismen, F. 124°. Methyl ester, $C_{15}H_{20}O_6$, Nadeln, F. 73°. Äthylester, $C_{17}H_{24}O_6$, Kp.₁₅ 226—229°. Dihydrazid, $C_{13}H_{20}O_4N_4$, Nadeln, F. 182°. — α,γ -Diamino- β -[3,4-dioxyphenyl]-propandihydrobromid, $C_9H_{10}O_2N_2Br_2 + H_2O$. Aus dem sirupösen Diurethan (24 Stdn. kochen). Prismen, wasserfrei F. 294°. Tetrabenzoylderiv., $C_{37}H_{30}O_8N_2$, Prismen aus A., F. 217°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1657 bis 1662. Sheffield, Univ.)

LINDENBAUM.

Alexander Robertson, Robert Robinson und Ada Margaret Struthers, Versuche zur Synthese von Anthocyaninen. IV. Die Konstitution des O-Benzoylphloroglucinaldehyds. (III. vgl. C. 1927. II. 2059.) Für eine Formulierung des O-Benzoylphloroglucinaldehyds nach I sprechen die Eigg. des Benzoylacetylindinchlorides II, gewonnen aus I u. *p*-Acetylanisol. Das Flavylum Salz liefert eine rote, alkalilunl. (nicht debenzoylierte) Anhydrobase, ähnlich derjenigen der 7-Oxyflavylum Salze, Formel III scheidet infolgedessen aus. Eine Bestätigung der Formulierung kann in der Synthese der Verb. aus O-Benzoylphloroglucin, HCN u. Anisoylacetaldehyd erblickt werden. Die Methylierung von I gelingt mit K_2CO_3 u. CH_3J in sd. Aceton, es resultiert 2-Benzoyloxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd.



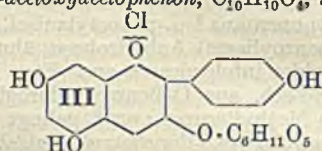
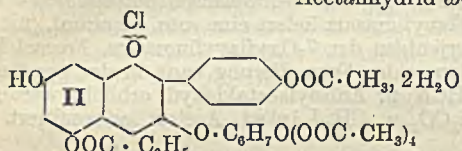
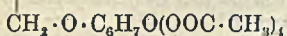
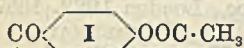
Versuche. Aus O-Benzoylphloroglucin u. HCN in absol. Ä. mit HCl bei Zimmer-temp. 4,6-Dioxy-2-benzoyloxybenzaldehyd, $C_{14}H_{10}O_6$ (I), aus Chlf. farblose Prismen vom F. 198—200°, Rötterfärbung bei 195°. Aus I in Aceton mit $CH_3J \cdot K_2CO_3$ am Rückfluß 2-Benzoyloxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd, $C_{16}H_{14}O_5$, aus A. oder Essigester F. 148°, kristallisiert mit $\frac{1}{2} H_2O$. Durch Verseifung mit alkoh. NaOH 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd; mit ω -Methoxyacetoveratran kondensiert, liefert dieser ein Flavylum Salz von den Eigg. des O-Pentamethylcyanidinchlorids. Ferrichlorid, F. 210°. Die Kondensation von Anisoylacetaldehyd u. O-Benzoylphloroglucin mit HCl bei 15° liefert 7-Oxy-5-benzoyloxy-4'-methoxyflavylumchlorid, $C_{23}H_{17}O_5Cl, H_2O$ (II), aus $\frac{1}{2}\%$ HCl gelbrote prismat. Nadeln, Pikrat, F. 230—231° unter Zers. u. Verfärbung bei 215°. Analog aus *m*-Xylorcyaldehyd u. *p*-Acetylanisol mit HCl in $HCOOH$ 5-Oxy-4'-methoxy-6,8-dimethylflavylumchlorid, $C_{18}H_{17}O_5Cl, 3 H_2O$ (IV) aus 4% HCl violette Nadeln. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1455—59.)

TAUBE.

Alexander Robertson und Robert Robinson, Versuche zur Synthese von Anthocyaninen. V. Eine Synthese des 3, β -Glucosidylpelargonidinchlorides, welches für identisch mit Callistephinchlorid gehalten wird. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die früher ausgesprochene Anschauung, daß das Callistephinchlorid aus Callistephus chinensis von WILLSTÄTTER u. BURDICK (LIEBIGS Ann. 412 [1916]. 149) das 3- oder 7-Glucosid des Pelargonidinchlorids darstellt, konnte durch die Synthese des 3-Glucosids III u. direkten Vergleich bewiesen werden. ω -Chlor-4-oxyacetophenon, $HO \cdot C_6H_4CO \cdot CH_2Cl$ wurde in ω -Acetoxy-4-oxyacetophenon, $HO \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2OOC \cdot CH_3$ übergeführt u. weiter zu dem Na-Salz des ω ,4-Dioxyacetophenons $NaO \cdot C_6H_4CO \cdot CH_2OH$ umgewandelt. Von den hergestellten Carbomethoxy-, Benzoyl- u. Acetylderiv. konnte nur letzteres zur Synthese verwandt werden. Durch Kondensation mit O-Tetracetyl- α -glucosidylbromid konnte

das *O*-Tetracetyl- β -glucosid des Carbinols erhalten werden (I). Von hier aus führte die Synthese durch Rk. mit *O*-Benzoylphloroglucinaldehyd in Ä.-Chlf. zu dem *Flavylium*-salz II, aus dem durch Verseifung mit 80% k. wss. NaOH das *Glucosid* III zugänglich ist. Bzgl. des Pelargoninchlorides sind Vff. der Ansicht, daß es ein 5- oder 7-Diglucoisid des Pelargonidinchlorides darstellt. KARRER u. Mitarbeiter (Helv. chim. Acta 10. 729 [1927]) haben sich für die Formulierung der wichtigsten Anthocyanine (Pelargonin, Cyanin, Paeonin u. Malvin) als Anthocyanidin-3-saccharide ausgesprochen. Vff. zeigen, daß die Vers. von KARRER auch eine Deutung in der Richtung erfahren können, daß der Zuckerrest sich in der 5-Stellung befindet, bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Versuche. Aus Chloracetylchlorid u. Anisol in CS₂ mit AlCl₃ ω -Chlor-4-oxy-acetophenon, F. 148°; hieraus mit K-Acetat u. Acetanhydrid ω ,4-Diacetoxyacetophenon, F. 98°, mit K-Acetat u. Eg. ω -Acetoxy-4-oxyacetophenon, F. 133°. Letzteres gibt mit 16% wss. NaOH verseift ω ,4-Dioxyacetophenon, F. 98°. Aus dem Na-Salz des Dioxyketons u. Chlorameisenester ω -Oxy-4-methylcarbo-nacetoxyacetophenon, C₁₆H₁₀O₅, aus W. F. 84°. Analog mit Acetanhydrid ω -Oxy-4-acetoxyacetophenon, C₁₀H₁₀O₄, aus



W. F. 95—96° u. ω -Oxy-4-benzoyloxyacetophenon, C₁₅H₁₂O₄, aus A. F. 140—141°. Ebenso ω ,4-Dibenzyloxyacetophenon, C₂₂H₁₆O₅, aus A. F. 180—182°. ω -Oxy-4-benzoyloxyacetophenon liefert mit Ag-Carbonat u. Tetracetylglucose in trockenem Bzl. ω -*O*-Tetracetyl- β -glucosidoxy-4-benzoyloxyacetophenon, C₂₉H₃₀O₁₃, aus A. F. 147°. Analog aus der Acetylverb. ω -*O*-Tetracetyl- β -glucosidoxy-4-acetoxyacetophenon, C₂₄H₂₈O₁₃ (I), aus 70% Methylalkohol F. 132°. Ebenso aus Anisoylcarbinol ω -*O*-Tetracetyl- β -glucosidoxy-4-methoxyacetophenon, C₂₃H₂₈O₁₂, aus 80% Methylalkohol F. 133°. I liefert in Chlf. mit 2-Benzoyloxy-4,6-dioxybenzaldehyd durch HCl kondensiert 3-*O*-Tetracetyl- β -glucosidoxy-7-oxy-5-benzoyloxy-4'-acetoxyflavyliumchlorid, C₃₈H₃₅O₁₁Cl, 2 H₂O (II) rote Platten mit grünem Reflex. Durch Verseifung mit 8% NaOH unter Luftausschluß, Reinigung über die Pb-Verb. u. Fäßen mit Pikrinsäure, 3- β -Glucosidylpelargonidin-pikrat, C₂₇H₂₅O₁₇N₃, l. in A., ll. in Methylalkohol u. W. Aus dem Pikrat mit HCl 3- β -Glucosidylpelargonidinchlorid (Callistephinchlorid) C₂₁H₂₁O₁₀Cl (III) kristallisiert mit 2 H₂O, gelbrote, feine Nadeln. Der Verteilungswert zwischen Amylalkohol u. 1/2% HCl ergibt sich zu 32% des gesamten Materials im Amylalkohol. Die Verseifung mit HCl führt zu Pelargonidinchlorid. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1460—72. Manchester, Univ.)

TAUBE.

Frederick Grill, *Bemerkungen über Spektrum und Pharmakologie des Chlorophylls*. Allgemeines über die Chemie des Chlorophylls u. seine Beziehungen zum Hämoglobin in chem., biol. u. spektralanalyt. Hinsicht. Nach MANILOFF läßt sich mit Hilfe von Blutrkk. das Geschlecht bei Menschen u. Tieren bestimmen u. durch Chlorophyll bei Pflanzen. An Hand von Abb. bespricht Vf. die Absorptionsspektren von Chlorophyll-extrakten verschiedenen Alters u. in verschiedenen Lösungsm. — Die pharmakolog. Prüfung von Chlorophyllextrakt ergab schon durch geringe Dosen eine Reizwrkg. auf tier. Gewebe u. Organe. Mit ganzen Chlorophyllkörnern (nicht Extrakt) wurde diese Wrkg. nicht erzielt. Die Herzfähigkeit wird durch Chlorophyll verlangsamt, die Kon-traktion vergrößert, ähnliche Wrkg. wie bei Digitalis. Die biol. Verss. wurden zum Teil an Regenwürmern, zum Teil am Froschherz durchgeführt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 422—27. Oregon.)

L. JOSEPHY.

P. Karrer und Harry Salomon, *Zur Kenntnis der Safransfarbstoffe*. III. (II. vgl. C. 1928. I. 2839.) Es war schon früher aufgefallen, daß das Dinatriumsalz des α -Croce-tins nicht recht zu der Formel C₂₄H₂₈O₅ stimmt (Na zu hoch, C zu tief), u. Vff. hatten daher auch Formel C₁₉H₂₂O₄ in Betracht gezogen, diese aber zurückgestellt, weil die OCH₃-Werte des β - u. γ -Croce-tins recht gut den C₂₅- u. C₂₆-Formeln entsprachen. Eine erneute Prüfung hat jedoch ergeben, daß die niederen Formeln richtig sind (vgl. auch nachst. Ref.), also C₁₉H₂₂O₄ oder C₁₇H₂₀(CO₂H)₂ für α -, C₂₀H₂₄O₄ oder C₁₇H₂₀(CO₂H)

(CO₂CH₃) für β- u. C₂₁H₂₆O₄ oder C₁₇H₂₀(CO₂CH₃)₂ für γ-Crocin. Die CH-Werte dieser u. der früheren Formeln sind prakt. ident. Die früher zu tiefen OCH₃-Werte rühren daher, daß beim Umkrystallisieren von β u. γ aus E_g. schon teilweise Verseifung der Estergruppen eintritt. Krystallisiert man γ aus Chlf.-Ä. um, so erhält man richtige Werte für C₂₁H₂₆O₄. — Das Hydrierungsprod. von γ ist ein *Tetradekahydroderiv.*, C₁₇H₂₄(CO₂CH₃)₂. — α-Crocin erhält Formel C₁₇H₂₀(CO₂C₁₂H₂₁O₁₀)₂. — Die Formel des I. CO₂H·[C:C]₇·CO₂H $\left\{ \begin{array}{l} C_3 \\ H_{20} \end{array} \right.$ II. CO₂H·CH:[CH·C(CH₃):CH·CH]₃:CH·CO₂H

α-Crocetins ist jetzt nach I. aufzulösen. Am wahrscheinlichsten ist II. (Helv. chim. Acta 11. 711—13. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Willy Wiegand, Über konjugierte Doppelbindungen. VI. Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten. Über das Vorkommen von Polyfarbstoffen im Pflanzenreiche. (V. vgl. C. 1928. I. 2840.) Der in den Samen von *Gardenia grandiflora* L. (Rubiaceae) vorkommende Farbstoff Gardenin, ein Glykosid, soll nach seinem Entdecker ROCHLEDER mit dem Safranfarbstoff ident. sein. Es ist Vff. gelungen, das Aglykon des Gardenins, *Gardenidin* (I), rein zu isolieren. Dasselbe ist tatsächlich mit dem α-Crocin von KARRER u. SALOMON (vorst. Ref. u. frühere Arbeiten) ident., besitzt jedoch nicht die Formel C₂₄H₂₆O₅, sondern C₁₉H₂₂O₄, wie aus der Titrierung u. den Analysen der Salze folgt (vgl. denselben Befund im vorst. Ref.). I ist somit das Deriv. einer Heptaendicarbonsäure u. steht dem *Bixin* sehr nahe, für welches die Formel C₂₅H₃₀O₄ (5. Mitt.) bestätigt wurde. I unterscheidet sich vom *Norbixin* durch den Mindergeh. der Gruppe C₅H₈ (dehydrierter Isoprenrest). — I scheint in der Natur recht verbreitet zu sein u. in ganz verschiedenen Pflanzenfamilien u. Pflanzenteilen vorzukommen. Vff. haben es auch aus den Blütenblättern von *Crocus luteus* (Iridaceae) u. den Narben von *Crocus neapolitanus* isolieren können. — I besitzt wahrscheinlich nebenst. Formel,

I CO₂H·CH:[CH·C(CH₃):CH·CH]₃:CH·CO₂H

II CO₂CH₃·CH:[CH·C(CH₃):CH·CH]₁:CH·CO₂H

1,14-dicarbonsäuremonomethylester. — Für die Konst.-Ermittlung der Polyfarbstoffe ist der Abbau durch Oxydation oder Kalischmelze ungeeignet, weil dabei nur kleine Bruchstücke erhalten werden. Ozonisierung kann größere Spaltstücke liefern. Sehr bewährt hat sich die Hydrierung. Wertvoll dürften auch gewisse Farbrkk. sein, welche diese Farbstoffe mit den synthet. Polymeren teilen, so mit konz. H₂SO₄ (blau), mit Br-Dampf (blau bis blaugrün), mit Ameisen-, Di- u. Trichloressigsäure, HClO₄ usw. Mit Pikrinsäure geben I u. II wegen Fehlens arom. Ringe keine Molekülverb. (vgl. dazu 4. Mitt.).

Versuche. α-Crocin (*Gardenidin*), C₁₉H₂₂O₄ (I). 1. Früchte von *Gardenia grandiflora* mit PAc., dann Ä. extrahiert, Rückstand 24 Stdn. mit 70°/ig. Aceton geschüttelt, Aceton abdest., etwas Öl mit Ä. entfernt, mit NaOH (α-Naphtholphthalein) neutralisiert, weitere NaOH bis zu 1°/ig. Konz. zugegeben, nach 3 Stdn. mit E_g. angesäuert, zentrifugiert. Ausbeute 1,5 g aus 1 kg Früchten. 2. Trockene, gemahlene Blütenblätter von *Crocus luteus* mit 70°/ig. Aceton geschüttelt, dann im wesentlichen wie vorst. Ziegelrote Rhomben aus Acetanhydrid, F. 285° (korr.) unter Verfärbung u. Zers. — *Dikaliumsalz*, C₁₉H₂₀O₄K₂. Suspension von I in 30°/ig. A. mit 1°/ig. wss. KOH u. nach erfolgter Lsg. mit mehr derselben KOH versetzen, Nd. aus 50°/ig. A. + alkoh. KOH ausfällen. Orangefarbige Blättchen. *Dinatriumsalz*, C₁₉H₂₀O₄Na₂, Nadelbüschel. — Zur Titrierung wird I in w. Aceton gel., α-Naphtholphthalein u. überschüssige 1/30-n. NaOH zugegeben u. die olivgrüne Lsg. mit 1/40-n. H₂SO₄ auf orange gelb zurücktitriert. — *Bixin*, C₂₅H₃₀O₄ (II). Aus Essigester, F. 198° (korr.). Titrierung wie vorst. Bei der Hydrierung (+ Pd-Kohle) in E_g. wurden 18 H aufgenommen. — Schließlich werden die Farbrkk. von I u. II mit konz. H₂SO₄, H₂SO₄ + Chlf., H₂SO₄ + Chlf. + Acetanhydrid, rauchender HNO₃ + Chlf., Ameisensäure, Trichloressigsäure + Chlf. u. Dichloressigsäure ausführlich beschrieben. Der Einfluß der Anzahl konjugierter Doppelbindungen ist deutlich erkennbar. (Helv. chim. Acta 11. 716—24. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

P. Karrer und Rose Widmer, Pflanzenfarbstoffe. VII. Über Lycopin. (Vorl. Mitt.) (VI. vgl. C. 1928. I. 2839.) (Vgl. auch nachst. Ref.) Der Pflanzenfarbstoff *Lycopin*, aus Lg., F. 173°, kann wie Carotin (ZECHMEISTER u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 1970) in Cyclohexan, E_g. oder schneller in Ä. in Ggw. von PtO₂ hydriert werden.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_{40}H_{56}$ von WILLSTÄTTER u. ESCHER (Ztschr. physiol. Chem. 64 [1910]. 47) wird genau die für die Red. zu einem Paraffin berechnete H-Menge aufgenommen. Lycopin ist demnach rein aliphatisch. Natur wie Crocetin (vorvorst. Ref.) u. Bixin (vorst. Ref.). *Perhydrolycopin* wurde als farbloses Öl von $Kp_{0,03}$ 238 bis 240° erhalten u. ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren. Die Analyse stimmt auf $C_{40}H_{82}$. Als Mol.-Gew. wurde Kryoskop. in Bromoform 845, in Campher 837, in Bzl. 525 gefunden. (Helv. chim. Acta 11. 751—52. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

H. H. Escher, *Krystallisierte Carotinoide aus Blüten des Wiesenranunkels und aus Hagebutten*. Trockene Ranunculusblüten wurden erst mit k. PAe., dann mit k. 90%ig. A. extrahiert. Der PAe. nahm sehr wenig, der A. fast sämtlichen Farbstoff auf. Beide Extrakte wurden zusammen verarbeitet. Außer einem Wachs wurde ein Farbstoff isoliert, welcher aus CH_3OH mkr. braungelbe, zu Sternchen vereinigte Nadelchen bildete, von typ. Form u. Farbe des Xanthophylls aus Blättern u. des Eidotterluteins. Zu weiterer Unters. reichte die Menge nicht aus. — Hagebutten einer Gartenrose wurden durch eine Hackmaschine getrieben, mit Aceton geschüttelt, getrocknet, gemahlen u. mit k. PAe. extrahiert, stark eingedampft, Extrakt mit CS_2 u. A. versetzt, abgeschiedener Farbstoff von Öl mit PAe. befreit, aus CS_2 -A. umgefällt, aus Schwebz. umkrystallisiert. Die Krystalle waren nach Form u. Farbe ident. mit *Lycopin* aus Tomaten (vgl. vorst. Ref.). (Helv. chim. Acta 11. 752—54. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

J. Barcroft, *Hämoglobin*. Zusammenfassender Überblick über den gegenwärtigen Stand der Hämoglobinchemie. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 609—18.) SIEBERT.

Ross Aiken Gortner, *Die Art der Kombination zwischen bestimmten sauren Farbstoffen und Eiweißkörpern*. HOFFMANN u. GORTNER (Colloid symposium monograph. New York 1925. II. 209) sind der Ansicht, daß die Bindung von Eiweiß u. Farbstoffen je nach der pH (über oder unter 2,5) verschiedenen Mechanismus hat. CHAPMAN, GREENBERG u. SCHMIDT (C. 1927. II. 706) sind anderer Meinung. Die Ursache liegt darin, daß diese den Farbstoff zu der sauren oder alkal. Lsg. gaben, also sicher bei bestimmten Säuregraden nicht Eiweiß mit Farbstoff, sondern mit negativ geladenen Farbstoffmicellen u. H^+ reagieren ließen. — Die Eiweiß-Farbstoff-Flockungskurven sind unter $pH = 2,5$ keine Konstanten. — Man kann aus genannter Arbeit eine Bestätigung der Auffassung von HOFFMANN u. GORTNER entnehmen. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 409—13. St. Paul, Univ. of Minnesota.) F. MÜLLER.

N. Ishiyama, *Zur Kenntnis der Chromoproteide. Über das Säurebindungsvermögen des Globins*. Die von GAMGEE u. HILL (Beitr. Physiol. 4. 6) zur Zerlegung des Hämoglobins in Hämatin u. Globin angegebene Menge HCl steht in keinem einfachen Verhältnis zu der Menge Hämatin, die von ihr in Freiheit gesetzt wird. Denn berechnet man die dem Hämatin äquivalente Menge von HCl für Hämoglobin, so ergibt sich, wenn man für Hämatin die Formel $C_{33}H_{33}O_5N_4Fe$ wählt u. den Körper als 2-bas. Säure ansieht, etwa der 10. Teil von derjenigen Menge, die GAMGEE als notwendig für die Spaltung des Hämoglobins in Globin u. Hämatin angegeben hat. Es ließ sich zeigen, daß dies mit dem verschiedenen Bindungsvermögen des Globins für verschieden starke Säuren zusammenhängt. *Globinchlorhydrat*, dargestellt durch Lösen von Globin in HCl u. Fälln. mit A. + Ä., zeigt einen Cl-Geh. von 5,07%. *Globinphosphat* in analoger Weise dargestellt, zeigt einen H_3PO_4 -Geh. von 11,45—12,07%, während sich als Äquivalent für 5,07% HCl 12,55% H_3PO_4 berechnen würden. *Globineosinat*, dargestellt aus einer wss. Lsg. von Globinchlorhydrat u. Eosinnatrium, zeigt einen Eosingeh. von 32,10 u. 32,59% als Äquivalent für 5,07% HCl, berechnet 37,98%. Beim *Globintaurin* ist der berechnete Wert 15,59%, der gefundene 1,16%. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 294—300. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

Ryosuke Nakashima, *Über ein Tetrapeptid aus Gliadin*. (Vgl. C. 1926. II. 769.) Das bei dem pept. Abbau des Gliadins erhaltene kryst. Tetrapeptid aus 1 Mol. Tyrosin, 7 Moll. Glutamin u. 1 Mol. Glutaminsäure spaltet bei der Desamidierung [Kochen in $Ba(OH_2)$] $\frac{1}{3}$ des Gesamt-N als NH_3 ab. Die mit A. als weißes Pulver gefällte desamidierte Verb. ist ein Tetrapeptid aus 1 Mol. Tyrosin u. 3 Moll. Glutaminsäure u. als *Tyrosyldiglutamylglutaminsäure* (I) anzusehen. Während das nichtdesamidierte Tetrapeptid nicht durch die hydrolyt. Fermente verdaut wird, wird das desamidierte von Erepsin u. aktiviertem Papain gespalten, nicht von Pepsin, aktiviertem Trypsin sowie nichtaktiviertem Papain.

Versuche. I, aus A. weißes Pulver, ll. in W., unl. in A. u. Ä.; F. 180—182° unter Aufschäumen; deutliche Biuretreakt. $[\alpha]_D^{12} = -32,72^\circ$. $\frac{1}{4}$ des Gesamt-N liegt als Amino-N vor. — Mit β -Naphthalinsulfoclorid wurde das *Dinaphthalinsulfotyrosin*

erhalten; sintert bei 98—100°, wird ölig bei 123° u. schäumt bei 155°. — *Dibenzoyltetrapeptid*, amorphes Pulver, F. 135°. (Journ. Biochemistry 7 [1927]. 441—46. Chiba, Med.-chem. Inst.) LOHMANN.

E. Biochemie.

E₃ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Paul Mayer, *Assimilationsprobleme. Überblick über den gegenwärtigen Stand der Chemie der Kohlenstoff- u. Stickstoffassimilation.* (Ztschr. angew. Chem. 41. 672—74.) SIEBERT.

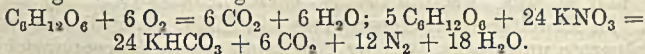
P. H. Andresen, *Über den Einfluß von Metallsalzen auf die Entwicklung der Bakterien. II. Silbersalze.* (I. vgl. C. 1927. II. 2507.) Zum Studium der Wrkg. des Ag auf *Colibazillen*, mußte ein Nährboden hergestellt werden, der 24—48 Stdn. lang eine bestimmte [Ag] auch bei Bruttemp. zu halten imstande war. Auf 300 ccm peptonhaltige Bouillon kamen 100 ccm $\frac{1}{100}$ -m. KJ u. 50 ccm $2 \cdot 10^{-2}$ -m. AgNO₃. Die gewünschte [Ag] wurde durch Zufügung kleiner Mengen von AgNO₃-Lsg. hergestellt u. dann steigende Mengen von KJ-Lsg. zugefügt. Man erhielt Nährböden, deren [Ag] zwischen $1,6 \cdot 10^{-11}$ u. $0,42 \cdot 10^{-11}$ lag u. bei eintägiger Bebrütung relativ konstant blieb. Die entwicklungs-hemmende Konz. freier Ag-Ionen betrug für *Coli* $0,6 \cdot 10^{-11}$; *Staphylokokken* wurden nicht beeinflusst, das Wachstum von *Proteus* nur verzögert. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 107. 392—97. Kopenhagen, Pathol. Inst. u. Pharmazeut. Lehranstalt.) SCHNITZ.

G. F. Reddish, *Die Stabilität von Mercurochromlösungen.* Die baktericide Wrkg. u. die Toxizität von Mercurochromlsgg. wurde durch fünfjährige Aufbewahrung bei Zimmertemp. in Glasstopfenflasche nicht verändert. (Journ. Lab. clin. Med. 13. 859—61. Baltimore.) MEIER.

Ezio Milanese, *Der Synergismus bei der bakterienhemmenden und bakterien-tötenden Wirkung des Urotropins in Verbindung mit Salicylsäure.* Das Urotropin übt auch in sehr verd. Lsg. eine bemerkenswerte entwicklungs-hemmende Wrkg. auf Typhus- u. Colibakterien aus, während im Vergleich damit Salicylsäure die Entw. dieser Keime nur schwach hemmt. Salicylsäurelsgg. u. Urotropinlsgg. vereinigt wirken so stark, daß man von einem Synergismus beider Substanzen sprechen kann. Bei der Prüfung der bakterientötenden Wrkg. konnte eine additive Wrkg. beider Körper nicht festgestellt werden. (Arch. Farmacol. sperim. 43 [1927]. 205—17.) OTT.

C. M. Carpenter und Ruth Boak, *Brucella abortus in Milch und Milchprodukten.* Durch Tiervers. (Meerschweinchen) konnten in der Sahne der Milch von 378 Kühen in 6,08% *Abortusbazillen* nachgewiesen werden. In Butter u. Käse glückte der Nachweis nicht. Die Bakterien bleiben bei künstlicher Impfung in Sahne bei 8° 8—10 Tage lebensfähig, in Butter sogar 32—81 Tage. Ein Stamm u. ein weiterer von menschlicher Herkunft hielten sich in Butter 142 bzw. 192 Tage infektionstüchtig. (Amer. Journ. publ. Health 18. 743—51. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) SCHNITZER.

M. Korsakowa, *Über den Chemismus des Denitrifikationsprozesses.* Der Denitrifikationsprozeß ist eine Red. der Nitrate in anaeroben Bedingungen; die hierzu erforderliche Energie wird durch die Oxydation organ. Substanz geliefert; bei Mangel an letzterer kein n. Gang der Nitratred. In Ggw. von Glucose bleibt die p_H unverändert; bei Ggw. von Citronensäure wird die Lsg. im Verlaufe der Denitrifikation alkal. Dabei bildet sich doppelt soviel CO₂ wie in Ggw. von Glucose. Die Red. von Nitraten verläuft in drei Phasen: $2 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{HNO}_2 + \text{O}_2$; $2 \text{HNO}_2 \rightarrow$ Zwischenprodukt + O₂; Zwischenprod. $\rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Die Natur des bei der Red. von HNO₂ zu N₂ entstehenden Zwischenprod. wird vom Vf. nicht festgestellt. Das Vorhandensein eines solchen nimmt Vf. als bewiesen an. Dieses Prod. könnte nach Vf. das Nitrosyl NHO von ANGELI sein. Bei der Denitrifikation wird die in der Lsg. vorhandene Glucose zu CO₂ oxydiert. Die Beziehungen zwischen der Menge der oxydierten Glucose u. des reduzierten Nitrats einerseits u. den gebildeten Mengen CO₂ u. N₂ andererseits werden experimentell festgestellt. Vf. bringt sie in der Formel zum Ausdruck:



(Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.] [6] 1927. 1221—50.) GOINKIS.

Geoffrey Lewis Peskett, *Studien über das Wachstum der Hefe. IV. Eine nephelometrische Methode, um Hefesuspensionen auszuzählen.* (III. vgl. C. 1927. II. 1482.) Die Methode beruht auf dem Vergleich der Flockung der Hefesuspension mit einer

Standardsuspension (Bariumsulfat). Näheres siehe Original. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 460—66. Oxford, Biochem. Labor.) HIRSCH-KAUFFMANN.

E_g. Tierphysiologie

Karl Csépai und **Joseph Fernbach**, *Sezerniert die Schilddrüse nebst Thyroxin auch andere Hormone?* Es besteht nach den Verss. keine Veranlassung zu dieser Annahme. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 129. 256—60. Budapest, I. Med. Klin.) P. W.

H. Rosin, *Über Herz hormone*. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1130—32. Berlin.) FRANK.

E. Kosminski, *Zur Kritik der Ovarialhormontherapie*. Die Anwendung der Ovarialhormontherapie stößt nach Ansicht des Vfs. in der Praxis wegen der fehlenden exakten Dosierbarkeit der Präparate auf Schwierigkeiten. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 147—48. Berlin.) PFLÜCKE.

F. Lange, *Zur „Kritik der Ovarialhormontherapie“*. Zurückweisung der von KOSMINSKI (vgl. vorst. Ref.) geäußerten Unzufriedenheit mit der Wrkg. fast aller im Handel befindlichen Ovarialhormonpräparate. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1041 bis 1043. Dorpat, Univ.) FRANK.

E. Woencckhaus, *Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Blut und blutbildende Organe an weißen Laboratoriumsratten*. Durch Bestrahlung mit geringen Röntgendosen gelingt es bei jungen, wachsenden Ratten schwere Anämie zu erzeugen. Diese Röntgenanämie ist aber nur in den allerersten Lebenstagen der Versuchsratten zu erzielen. Bei einem 29-tägigen Versuchstier trat eine Schädigung nicht mehr ein. Wird die Röntgenbestrahlung bei einer jungen Ratte vorgenommen, die mit rachitogenem Futter 3143 von MC COLLUM gefüttert ist, so ist die beobachtete Blutveränderung nicht schwerer als bei den Versuchsratten, die nur bestrahlt wurden. Ein Zusatz von Lebertran zu dem rachitogenem Futter wirkt sich in den Blutsveränderungen nicht nennenswert aus. Werden bei den Bestrahlungen die Milz u. die Leber durch Blei geschützt, so ist bei den sonst gleichen Versuchsbedingungen keine Anämie mehr zu erzielen. Außer dem Blute wurden noch Milz, Leber, Knochenmark, Brustknorpel u. Magen-Darm untersucht. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 131. 335—56. Wien, Holzknechtinst. Gießen, Med. Klinik.) MAHN.

Michael Somogyi, *Reduzierende „Nicht-Zucker“ und echter Zucker im Menschenblut*. Käuflische Hefe wird in 5—10 Teilen W. suspendiert, solange unter Zentrifugieren ausgewaschen, bis das W. nicht mehr Cu reduziert. Diese Hefe kann in der Kälte mit öfters gewechseltem W. aufgehoben werden. Man nimmt davon 1 Teil auf 10 Teile W. u. benutzt von dieser Suspension bei 20—28° 7½ Teile auf 1 Teil Blut, mischt, läßt 5 Min. oder länger stehen, fällt mit 1 Teil 10%_{ig} Natriumwolframat u. 1 Teil 2/3-n. H₂SO₄ filtriert nach 5 Min. oder zentrifugiert u. filtriert. — Zuckerbest. nach SCHAFFER-HARTMANN. — „Nichtzucker“, der reduziert, wahrscheinlich *Ergothionein* von BENEDICT ist zu 27 ± 4 mg-% im n. u. patholog. Blut (ohne Rest-N-Erhöhung) konstant enthalten. Bei Rest-N-Erhöhung kann er bis 43 mg-% steigen. In den Erythrocyten ist davon immer im Durchschnitt 47, im Plasma nur 10 mg-% enthalten. — Man kann beim Menschen 27 mg-% von dem mit der modifizierten SCHAFFER-HARTMANN-Rk. ermittelten Zuckerwert abziehen, um mit ± 4 mg-% Fehler den wahren Glucosegeh. zu bekommen. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 33—43. St. Louis, Jüd. Hosp.) F. MÜLLER.

Shōichi Terashima, *Über den Einfluß von Atropin auf die alimentäre Hyperglykämie*. Aus den Verss. an Gesunden u. Diabetikern über den Blutzuckergeh. nach intraduodenaler Zufuhr von Zucker (bzw. intraperitonealer bei Kaninchen) u. 1 mg Atropin (subcutan) ergibt sich, daß das Atropin durch Verzögerung der Zuckerresorption die alimentäre Hyperglykämie herabsetzt. Daher wirkt das Atropin nicht in denjenigen Fällen, wo die alimentäre Hyperglykämie infolge schlechter Assimilation sehr lange dauert, z. B. bei Diabetikern mit einer ihre Toleranz überschreitenden Kohlenhydratkost. (Journ. Biochemistry 7 [1927]. 489—503. Tokyo, Med. Klinik, Kaiserl. Univ.) LOH.

S. Láng und **M. Vas**, *Einfluß der parasymphathischen Gifte auf die Blutzuckerkonzentration*. In Erweiterung früherer Verss. (C. 1927. II. 276) wurden eine Reihe offizineller Präparate untersucht. 0,2 mg Pilocarpin pro kg Körpergewicht übt keinen Einfluß auf die Blutzuckerkonz. aus. Bei 0,5—1 mg sank der Blutzucker um 13 bis 24%. Größere Dosen heben die Konz. bis über 100%. Bei größeren Dosen treten Speichelfluß, Tremor u. Unruhe ein. Bei Physostigmin bewirkten 0,025 mg eine Verminderung der Zuckerkonz. um 13%, 0,05 mg ergaben eine Erhöhung um 11%,

bei 0,58 mg betrug die Zunahme 80%, gleichzeitig trat Speichelfluß ein. 0,5 mg Muscarin ergab eine Erhöhung von 22%, daraufhin bald nachfolgende, gleichgroße Senkung. Bei 0,025—0,045 g Cholin tritt Verminderung von 15—25% ein. Bei Gaben von 0,10—0,20 g folgte der primären Erhöhung immer eine viel erheblichere Senkung. Dosen von 0,20 g rufen bereits gesteigerte Darmperistaltik u. Durchfälle hervor. Atropin wirkt bis zu 1 mg pro kg Körpergewicht um 15—30% senkend auf den Blutzucker ein. Bei 1,5 mg geht der ca. 10%ig. Senkung eine gleichgroße Erhöhung voran. In Dosen über 2 mg tritt eine deutliche Erhöhung um 30—50% ein. (Biochem. Ztschr. 192. 137—43. Budapest, Univ.) REWALD.

S. Láng und L. Rigó, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der parasympathischen Gifte auf die Blutzuckerkonzentration.* (Vgl. vorst. Ref.) *Arecolin* u. *Acetylcholin* sowie *Scopolamin*, in kleinen Dosen, vermindern, in großen erhöhen die Blutzuckerkonz. Atropin hebt den blutzuckersenkenden Einfluß des *Pilocarpins* auf. (Biochem. Ztschr. 192. 172—75. Budapest, Univ.) REWALD.

Barbara B. Stimson, *Änderungen in der Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs nach Milzexstirpation bei Kaninchen.* (Vgl. C. 1928. I. 3088.) Mittels der CO-Methode von VAN SLYKE wurde das Verhältnis von Gesamt-Blutfarbstoff u. O₂-Kapazität bestimmt. Man fand nach Milzexstirpation stärkere Abnahme der O₂-Kapazität als des Gesamthämoglobins, die in den ersten 3 Tagen von 4—20% des Gesamthämoglobins betrug. Methämoglobin war nicht vorhanden. — Es scheint eine Hämoglobinmodifikation aufzutreten, die O₂ nicht mehr bindet, aber nach Red. O₂ u. CO wieder voll bindet, also in dieser Hinsicht dem Methämoglobin ähnelt. — Nach 3—6 Tagen verschwindet die Anomalie. Die Milz scheint einen derartigen Stoff, der in der Zirkulation entsteht, in der Norm rückzuverwandeln. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 95—99. Physiol. Dept. Coll. of Physic. and Surgeons. Columbia Univ.) F. MÜLLER.

James B. Conant und Norman D. Scott, *Eine spektrophotometrische Studie über bestimmte Gleichgewichte bei Oxydation von Hämoglobin zu Methämoglobin.* Die Umwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin, Ferro- in Ferrizustand der O₂-Bindung, u. die Red. von Methb. in Hämoglobin ist restlos reversibel. Das elektr. gemessene Potential π_0 war $0,125 \pm 0,020$ bei p_H $6,9 \cdot \pi = \pi_0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{(Hb)}{(Methb)}$.

(N. H.-Elektrode = 1,0.) Ein ähnlicher Wert $\pi_0 = 0,150$ wurde mit Hilfe des Spektrophotometers gefunden. (Journ. biol. Chemistry 76 207—27. Cambridge, Harvard Univ.) F. MÜLLER.

Eric Ponder, *Untersuchungen über die Kinetik von hämolytischen Systemen.* II. *Die Reihen von Ryvosh.* (I. vgl. C. 1926. II. 2075.) Nach RYVOSH ordnen sich die Blutkörperchen nach ihrer Empfindlichkeit gegen Hämolyse in Reihen, die z. B. bei Saponinhämolyse eine andere Reihenfolge darbieten als bei der Hypotoniehämolyse. Die Ergebnisse von RYVOSH werden bestätigt. Weiterhin wird gefunden, daß zwischen der Widerstandsfähigkeit gegen Saponin u. dem Geh. der Blutkörperchen der verschiedenen Tiere an Gesamt-PO₄, anorgan. PO₄, organ. PO₄, Lecithin u. Phosphatid, Nuclein keine Parallele, dagegen scheint eine solche zum Eiweißgeh. der Blutkörperchen vorzuliegen. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 56—65. Univ. Edinburgh, Dep. of Physiology.) MEIER.

Eric Ponder, *Untersuchungen über die Kinetik hämolytischer Systeme.* III. *Zeit-Verdünnungskurven und Wirkungszone.* (II. vgl. vorst. Ref.) In einer früheren Arbeit (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 100. 199; C. 1926. II. 2075) wurde gezeigt, daß die Wrkgt.

einfacher Hämolytika nach der Gleichung einer monomolekularen Rk., $k' = \log \frac{c}{c-x}$, verläuft. Es wird gezeigt, daß für NH₃, Na-Stearat, Na-Palmitat, Na-Oleat, Na-Taurocholat, Saponin die errechnete Zeit bis zu einer bestimmten Lsg. mit der experimentell ermittelten übereinstimmt. Ein Versuch, die Größenordnung der Wirkungszone des Hämolytikums zu ermitteln, wird so angestellt, daß die Zeit-Lösungskurve zweier verschiedener Konz. an Zellen verglichen werden, wobei sich in den Systemen nur das Verhältnis der Wirkungszone zum Gesamtvolum. ändert. Der Radius der Wirkungszone ergibt sich daraus zu 1—9 μ^3 bei verschiedenen Zellen, u. seine Größe entspricht der Resistenz. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 119—26. Edinburgh Univ., Dep. of Physiology.) MEIER.

N. P. van Spanje, *Einfluß von Wärme und Chinin bei Gesunden, Kranken und nach Gebrauch von Heilmitteln.* Bei Erwärmung von roten Blutkörperchen in 0,9%ig.

NaCl-Lsg. tritt bei 63° Hämolyse auf. Fügt man Chinin 1,5:1000 hinzu, so findet man schon bei 57—58° nach 3 Min. totale Hämolyse. Unter Anwendung quantitativer Hämoglobinbest. prüft Vf. das Blut bei Normalen u. Kranken (Diabetes, Pneumonie, Anämie, Urämie) auf seine Resistenz gegen Chinin, bei 56,5°. Die Resistenz der roten Blutkörperchen kann gegenüber der Norm gesteigert oder vermindert sein. Auch nach Arzneigebrauch (Chinin, Salvarsan, Salicylsäure, Insulin) ändert sich die Empfindlichkeit der Blutkörperchen gegen die kombinierte Einw. von Chinin u. Wärme. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 72. I. 2984—3001. Amsterdam, Onze Lieve Vrouwegasthuis.) SCHNITZER.

Walther Arndt, *Die Spongien als kryptotoxische Tiere*. Verss. mit Preßsäften u. NaCl-Extrakten von Süßwasserschwämmen (*Spongilla lacustris*, *Sp. fragilis*, *Ephydatia fluviatilis* u. *E. mülleri*). Sie sind tox. bei intraperitonealer Injektion von Mäusen u. Meerschweinchen u. töten die Tiere binnen weniger Stdn. unter Durchfällen u. Atemnot. Hammelblut u. Meerschweinblut wird durch stärkere Konz. der Extrakte hämolysiert, das isolierte Froschherz zum Stillstand gebracht. Per os sind die Schwammssäfte ungiftig, die Toxizität ist gegen Erhitzung u. Trocknung resistent. Es handelt sich wohl nur um ein Stoffwechselfrod. mit tox. Eigg. (Zool. Jahrbücher 45. 343—60. Sep. Berlin, Zoolog. Mus.) SCHNITZER.

Enrico Sereni, *Studien über Anaphylaxie*. VI. *Anaphylaxie und Mineralwasser*. Eine der schockauslösenden Injektion vorausgehende Einspritzung von Mineralwasser (*Acqua di Fiuggi*) schwächt den Schock ab bzw. hebt ihn ganz auf. Bei der passiven Anaphylaxie ist dieser Effekt nicht nachzuweisen. Es handelt sich wohl um eine Abschwächung der Sensibilisierung. W. hat keinen Effekt. (*Rivista di patologia sperimentale* 2 [1927]. 171—84. Sep. Neapel, Zoolog. Stat.) SCHNITZER.

P. J. Hanzlik, F. de Eds, L. W. Empey und W. H. Farr, *Blutveränderungen in vitro durch Agenzien, die anaphylaktische Reaktionen verursachen*. Vff. untersuchen Blut, Plasma u. Serum verschiedener Tierarten unter dem Einfl. verschiedener Agenzien, in Konz., wie sie bei intravenöser Anwendung anaphylakt. Rkk. auslösen. Die bemerkenswerteste Veränderung war eine gleichmäßige, wenn auch quantitativ wechselnde Senkung der Oberflächentension ohne Beziehung zu den physikal. u. chem. Eigg. der untersuchten Substanzen (CuSO_4 , Arspnenamin, Pepton, *Acacia*, *Agar*, toxisiertes Serum, die in dieser Reihenfolge angewendet wurden). CuSO_4 , das die Tension am stärksten herabsetzt, erweist sich auch als das wirksamste Agens hinsichtlich der anaphylakt. Rkk. — Ferner wurde ein allgemeines Anwachsen des Verhältnisses Albumin:Globulin ohne Beziehung zur Natur des betreffenden Agens festgestellt. Die Änderung der Viscosität war unwesentlich bei den meisten Substanzen. Nur *Acacia*, *Agar* u. *Pepton* zeigten ausgesprochenes u. dauerndes Anwachsen. Die Änderung der Oberflächenspannung u. des Verhältnisses Albumin:Globulin stehen in reziprokem Verhältnis zueinander u. geben Hinweise auf die möglichen Gründe der physikal. Veränderung der Blutproteine. — Gesamtcholesterin war unverändert. — Die Sedimentierungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Oxalatplasma war nur gesteigert bei *Acacia* u. *Gelatine*, die übrigen Agentien riefen geringere Änderungen hervor oder erwiesen sich als indifferent. Ein schützender Einfluß auf die Blutkörperchen hinsichtlich der Hämolyse fand sich bei den Substanzen, die die Sedimentierungsgeschwindigkeit steigern, während Arspnenamin u. CuSO_4 schädigten u. die übrigen Substanzen unwirksam waren. — Die erhaltenen Resultate können mit der Theorie in Übereinstimmung gebracht werden, daß direkte Berührung des Blutes mit fremden Substanzen, sicherlich aber mit solchen, die anaphylakt. Rkk. auslösen u. intravenös angewendet werden, zu einer Störung des Gleichgewichtes der Blutkolloide führt. (*Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics* 32. 273—94. San Francisco, Stanford-Univ., Department of Pharmacology.) KRÖNER.

René Fabre und Henri Simonnet, *Beitrag zum physiologischen Studium des Glutathions nach der Methode der Organdurchströmung*. (*Journ. Pharmac. Chim.* [8] 7. 447—49. — C. 1928. I. 2626.) RÖLL.

A. Blanchetière, Léon Binet und L. Mélon, *Das reduzierte Glutathion des Blutes. Seine Beziehungen zur Lungenrespiration*. Der Geh. an Glutathion ist verschieden, je nach Tierart, er ist größer im venösen Blut als im arteriellen. Asphixie führt meistens zu einer nennenswerten Vergrößerung des Glutathions. Die Hyperventilation führt zu einer Verminderung. Entmilzte Tiere zeigten keinen Unterschied gegen normale. (*Compt. rend. Soc. Biologie* 97 [1927]. 1049—52.) REWALD.

George Eric Simpson und Arthur H. Wells, *Die Wirkung von starker Atmung und Atmung verhältnismäßig hoher Kohlensäurekonzentrationen auf die Absonderung von Wasser und Chloriden*. Die Absonderung von W. u. Cl durch den Harn nimmt bei intensiver Durchlüftung der Lungen zu. Umgekehrt nimmt beides ab, wenn man höhere Konz. von CO₂ atmet. — Die Veränderungen in der Cl-Ausscheidung hängen nicht allein von der Wasserausscheidung ab, sondern sind zum Teil auch spezif. — Beim Erwachen aus dem Schlaf nimmt die Ausscheidung von W. u. Cl zu. — Die Zunahme der CO₂-Spannung in den Alveolen bewirkt Abnahme, die Abnahme der ersten Zunahme von W. u. Cl im Harn. (Journ. biol. Chemistry 76. 171—84. Philadelphia, Physiol. chem. Dept.) F. MÜLLER.

David Rapport und Elaine P. Rail, *Die Art der als Energiespender für Muskelarbeit oxydierbaren Nahrungsmittel*. II. *Beim Phlorrhizintier*. (I. vgl. C. 1928. I. 1976.) Bei 3 jungen Hunden wurde die Steigerung des Stoffwechsels beim Laufen auf horizontaler Bahn während des Phlorrhizindiabetes studiert. Zuvor wurde Traubenzucker gegeben. Bei 2 Tieren änderte sich der respirator. Quotient nicht, beim dritten war er niedriger nach Phlorrhizingabe u. näherte sich dem Fettwert. — Selbst wenn Hyperglykämie beim phlorrhizinierten Tier besteht, nimmt die Oxydation der Kohlehydrate im ganzen ab. Sie werden gespeichert. Statt dessen wird mehr Fett als n. oxydiert. — Allerdings ist die Fähigkeit, Zucker zu oxydieren, nicht ganz verloren gegangen, wenn auch das Verhältnis von D (Traubenzucker) zu N 3,65 zu 1 beträgt. (Amer. Journ. Physiol. 85. 21—32. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

William E. Anderson und Lafayette B. Mendel, *Der Einfluß der Kost auf die Qualität des im Tierkörper gebildeten Fettes*. (Vgl. auch C. 1927. I. 127.) Die Ratten wurden durch Leuchtgas getötet, der Magendarmkanal entfernt u. der Tierkörper im Autoklaven 14—15 Stdn. bei 38—40 Pfund erhitzt. Bei Fütterung mit Vollmilch u. Weizen hat das Körperfett eine niedrige J-Zahl, es ist relativ hart. — Bei Fütterung mit 15% der Kal. durch Eiweiß, 40% durch Buttermilch u. Änderung des Restes in verschiedener Weise, war das Körperfett verschieden: bei Baumwollamenöl, Peanutöl, Sojabohnenöl u. Gerstenöl diesen Ölen ähnlich, bei Butterfett oder Corusöl viel reicher an ungesätt. Fettsäuren als diese. — Wurden die Kohlenhydrate durch Fette ersetzt, wurde hartes Körperfett mit J-Zahlen um 60 erhalten. — Bei Fütterung mit viel Eiweiß (96%), wurde ein ähnlich hartes Fett gebildet. — Man kann durch Nahrungsänderung mit zwischengeschalteten Hungerperioden die J-Zahlen des Körperfettes zwischen 65 u. 55 variieren. (Journ. biol. Chemistry 76. 729—47. New Haven, Yale Univ. Physiol. Chem. Lab.) F. MÜLLER.

E. Selehphake, *Zur Frage der Art der Stickstoffretention bei Fütterung von Ammoniaksalzen*. Beim Meerschweinchen bewirkt bei Eiweißunterernährung eine Zugabe von Ammoniumcitrat positive Stickstoffbilanz. In der Leber sind die Fraktionen der N-haltigen Stoffe bis auf eine geringe Zunahme des Gesamt-N unverändert. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 59—66. Rostock, Med. Poliklinik.) MEIER.

K. Seheer, *Die Säuretherapie des Ekzems*. *Cutanmilch* (Herst. Töpfer Trockemilchwerke, Böhlen bei Leipzig) ist eine nach Angaben vom Vf. hergestellte konz. Salzsäuremilch. Im Verhältnis 1 Teil Milch u. 2 Teile W. entspricht sie in der Konz. der Vollmilch. Sie hat in dieser Verd. einen aktuellen Säuregrad pH = 4,5, genau wie die frischbereitete HCl-Milch, die bei der Verwendung für Kinder noch entsprechend verdünnt werden kann. Mit dieser Milch konnte Vf. in zahlreichen Fällen Ekzeme bei Kindern schnell zur Heilung bringen. (Münch. med. Wehschr. 75. 852—53. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Leroy S. Palmer und Cornelia Kennedy, *Über die grundlegenden Ernährungsfaktoren für das Wachstum von Ratten*. II. *Über die Wirkung von Veränderungen im Gehalt und in der Art der anerkannten Nährstoffe*. (I. vgl. C. 1928. I. 1677.) Vff. glauben auf Grund ihrer Verss. an Ratten, subnormales Wachstum nicht auf einen Mangel an Vitamin C, D oder E zurückführen zu dürfen. Nährstoffe, die Vitamin A u. B enthalten, oder deren Extrakte variieren in ihrer wachstumsfördernden Wrkg., aber nicht proportional ihrem wasserl. oder fettl. Vitamingeh., wie man bisher annahm. Die nachteilige Wrkg. von *gereinigtem* Protein tier. Ursprungs ist nicht auf bisher angenommene Ursachen zurückzuführen; unreines, käufliches Casein wirkt in verschiedenem Grade wachstumsfördernd je nach seiner jahreszeitlichen Herkunft. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 619—59. St. Paul, Univ. von Minnesota.) HAMB.

Cornelia Kennedy und Leroy S. Palmer, *Über die grundlegenden Ernährungsfaktoren für das Wachstum von Ratten*. III. *Hefe und Hefefraktionen als Ergänzung*

synthetischer Rationen. (II. vgl. vorst. Ref.) Eine ganz reine synthet. Kost ohne B-Vitamin fördert das Rattenwachstum durch Beigabe von 0,6 g Schrot von trockener stärkfreier Hefe. Nicht genügt Hefextrakt nach OSBORNE u. WAKEMAN oder der Rückstand dieses Extrakts oder 2½ Stde. im Autoklaven bei Überdruck erhitzte Trockenhefe. — 0,2 g Trockenhefe, auch nach erschöpfender Extraktion mit 85 bis 90%ig. A. oder der Rückstand davon ohne die Vitaminfraktion von OSBORNE u. WAKEMAN oder im Autoklaven erhitzte Hefe fördert bei Ggw. von B-Vitamin das Wachstum. Der das Wachstum fördernde Stoff ist enthalten in diesen genannten Prodd. Er ist nicht „Bios.“ Er läßt sich schwer extrahieren durch A. oder saures W., ist beständig im Autoklaven. — Somit ist in der Hefe ein von B-Vitamin u. A-Vitamin verschiedener, das Wachstum fördernder Faktor enthalten, der ähnlich, aber nicht ident. ist mit dem von SMITH u. HENDRICK (Publ. Health Rep. 1926. 201) u. von GOLDBERGER (Publ. Health Rep. 1926. 297). (Journ. biol. Chemistry 76. 591—606. St. Paul, Sect. of Animal Nutrition.) F. MÜLLER.

Cornelia Kennedy und Leroy S. Palmer, *Die Grundstoffe der Ernährung für das Rattenwachstum. IV. Coprophagie als Ernährungsfaktor bei Ratten.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Wachstumskurven werden stark beeinflusst, wenn die Ratten ihren Kot fressen können. Der Kot bei n. gemischter Kost enthält nicht mehr vom wachstumfördernden Faktor als bei Ernährung mit gereinigtem synthet. Stoffgemisch. — Der im Kot enthaltene, das Wachstum fördernde Stoff wird durch Erhitzen zerstört, ist l. in A., unl. in Ä. (Journ. biol. Chemistry 76. 607—22. St. Paul, Sect. of Animal Nutrition.) F. MÜLLER.

Henry Wulff Kinnersley, Rudolph Albert Peters und Vera Reader, *Antineuritische Hefekonzentrate. III. Eine Kritik über die Heilwirkung bei Tauben.* (II. vgl. C. 1928. I. 1299.) Die Heilwrkg. hängt besonders von der vorangegangenen Ernährung ab u. außerdem von der Art der Versuchstiere. (Biochemical Journ. 22. 276—91. Oxford, Department of Biochem.) HIRSCH-KAUFFMANN.

L. S. Fridericia und Skúli V. Gudjónsson, *Versuche über das Verhältnis zwischen der Fähigkeit, photographische Platten zu schwärzen, und dem A-Vitamingehalt bei Lebertran und Schweinefett.* Vff. ließen frisch ausgeschm. Schweinefett in ca. 1 cm Entfernung auf eine photograph. Platte 26 Stdn. einwirken, wobei keinerlei Schwärzung auftrat. Wurde das Fett dagegen zunächst 19 Stdn. bei 105° mit einem Luftstrom behandelt, so war nach 19-std. Exponierung der Platte eine kräftige Schwärzung zu beobachten, ohne daß indessen dieses Präparat von A-Vitaminwrkg. war, wie ein Vers. an Ratten zeigte. — Während frisch hergestellter Dorschlebertran die photograph. Platte nicht beeinflusste, war bei einem Präparat, das 6 Wochen im geschlossenen Gefäß bei Dunkelheit gestanden hatte, eine deutliche Einw. zu beobachten. Wird frischer Lebertran bei 100° mit Luft behandelt u. nach 2, 4, 6, 8 u. 10 Stdn. eine herausgenommene Probe photograph. untersucht, so zeigte sich, daß der 2 Stdn. behandelte Tran am stärksten, der nicht u. der am längsten behandelte überhaupt nicht, die übrigen Proben nur mäßig die Platte beeinflusst hatten. Der Tiervers. ergab, daß durch 4-std. Behandlung mit Luft der Tran seinen A-Vitamingeh. verloren hatte. — Es besteht also beim Lebertran kein Parallelismus zwischen dem A-Vitamingeh. u. der Fähigkeit, die photograph. Platte zu schwärzen. (Bibliotek for Laeger 1927. 12 Seiten Sep. Kopenhagen, Univ.) W. WOLFF.

M. Kartagener, *Zur Pufferung der Fäces. Pufferstudien. X.* (IX. Mitt. vgl. KLINKE u. LEUTHARDT, Klin. Wchschr. 6. 2409; vgl. auch C. 1928. II. 59.) Modellvers. zur Klärung der Verhältnisse, die auf die [H⁺] der Fäces sich beziehen, unter Zugrundelegung der Tatsache, daß sich in den Fäces reichlich schwer l. Salze befinden, die als Bodenkörper auf die gelöste Phase einwirken. Essigsäure-Acetatpuffer von Ausgangs-pH 4,54 u. 5,25 werden durch Schütteln mit sek. u. tert. Ca-Phosphat stärker alkal. Die Verschiebung ist um so weniger stark, je weniger sauer die ursprüngliche Lsg. gewesen ist. Acetatpuffer von p_H = 5,96 lassen sich nur noch durch sek. Phosphat alkalisieren, während tert. Phosphat hier schon gegen die saure Seite verschiebt. Bei einem Ursprungs-p_H von 6,38 wirkt auch Zusatz sek. Phosphats säuernd. Diese Erscheinungen werden mit den Löslichkeitsverhältnissen der Ca-Phosphate erklärt, mit Gleichgewichtszuständen, die sich zwischen den Ca-Orthophosphaten u. ihren Zerfallsprodd. mit W. ausbilden. In Elektrolytlsgg. werden diese Gleichgewichte der hydrolyt. Spaltprodd. u. das Ausfallen von Ca(OH)₂ vom p_H der Lsg. beeinflusst. Analyt. Best. von Ca⁺⁺ u. PO₄^{'''} in den mit Phosphat geschüttelten Acetatpufferlsgg. bestärken die entwickelte Anschauung, insofern als berechnet auf Milliäquivalente Differenzen zwischen Ca⁺⁺ u. PO₄^{'''}

sich ergeben. Von PO_4 geht mehr in die Lsg. u. zwar wiederum beim tert. Phosphat in stärkerem Verhältnis als beim sek. Auch die stärker säuernde Wrkg. des tert. Phosphats hängt hiermit zusammen. Die dem ausfallenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ äquivalente PO_4 -Menge bleibt oben in der Lsg. $[\text{H}^+]$ einer definierten Pufferlsg. wird also von einem mit ihr in Gleichgewicht stehenden Bodenkörper in dem Sinn beeinflusst, als ob der Bodenkörper selbst als Puffer bestrebt sei, in der überstehenden Lsg. die $[\text{H}^+]$ herzustellen, die in seiner eigenen reinen wss. Lsg. herrscht. Neben Ursprungs- pH , Konz. der Lsg. u. chem. Natur des Bodenkörpers spielt auch die Natur des Säureions eine Rolle. Der Beweis wird durch Verwendung von Milchsäure-Lactat-Pufferlsgg. erbracht, die durch sek. u. tert. Ca-Phosphat viel stärker alkalisiert werden, als die Acetatpuffer. (Helv. chim. Acta 11. 548—62. Basel, Physiol. chem. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

L. Cannavo, *Das sympathisch-parasympathische Gleichgewicht bei der Zuckerregulierung. I. Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Pilocarpins, Atropins, Eserins, Ergotamins, Histamins auf das glykämische Niveau beim Kaninchen.* Pilocarpin subcutan 0,01 pro kg ruft Hyperglykämie hervor, beginnend $\frac{1}{4}$ Stde. nach Injektion, den Höhepunkt nach 2 Stdn. erreichend. Langsamer Abstieg bis unter den Anfangswert. 0,001 Atropin 1 Stde. nach Pilocarpin subcutan injiziert, hindert die weitere Erhöhung der Glykämie. Gleichzeitig mit Pilocarpin eingespritzt, hemmt Atropin nicht vollständig die Hyperglykämie verursachende Wrkg. des Pilocarpins. — Eserin 1 mg pro kg subcutan ruft nach $\frac{1}{4}$ Stde. Hyperglykämie hervor. Maximum nach 1 Stde. Langsamer Abstieg, bis nach 3 Stdn. n. Stand eintritt. Atropin wirkt bei Eserin wie bei Pilocarpin. — Atropin 1 mg pro kg subcutan hat keinen Einfluß auf die Glykämie, ebenso Ergotamin. Histamin verursacht rapide Vermehrung der Glykämie; Maximum nach 5—10 Min., rapider Abfall, nach 20 Min. n. Stand. Nicht alle Substanzen, welche das sympath.-parasympath. Gleichgewicht zu stören imstande sind, können eine Änderung im Zuckergeh. bewirken; eine solche Fähigkeit besitzen von den genannten Substanzen nur die Vagus- u. Sympathicus reizenden (Pilocarpin, Histamin, Eserin bzw. Adrenalin), während die hemmenden Substanzen (Atropin — Vagus u. Ergotamin — Sympathicus) ohne Einfluß auf das Zuckerniveau sind. (Arch. Pharmacol. sperim. 43 [1927]. 263—76.) OTT.

William H. Chambers, Harry J. Deuel jr. und Adolph T. Milhorat, *Tierische Calorimetrie.* 36. Mitt. *Die Wirkung von Insulin auf den Stoffwechsel von Hunden in Amytalnarkose.* (33. Mitt. vgl. C. 1926. II. 2737.) Bei hungernden, mit Amytal narkotisierten Hunden bleibt der respirator. Quotient 2—4 Stdn. nach Injektion von Insulin in Krampfdosis entweder unverändert oder steigt 2, auch 4 Stdn. lang an. — Es liegt keine Zunahme im Kohlehydratstoffwechsel vor, sondern eine Steigerung der Fettgegenüber der Kohlehydratverbrennung mit entsprechendem Sinken des O_2 -Verbrauchs, auch mit Anstieg des Gesamtsäuresatzes. — Die Alkalireserve nimmt regelmäßig ab. — Blutzucker- u. CO_2 -Ausscheidungskurven laufen parallel. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 423—34. New York City, Cornell Univ.) F. MÜLLER.

Herbert Isaac Coombs und Thomas Shirley Hele, *Studien über den Schwefelstoffwechsel beim Hunde.* VI. *Vergleichende Stoffwechseluntersuchungen bei dem Ferkel und dem Hunde.* (IV. vgl. C. 1926. II. 1975.) Im Gegensatz zum Hunde kann das Schwein nicht Schwefeläther u. Mercaptursäuren synthetisieren, auch kann es nicht — ebenso wie der Hund — Mercaptursäuren in Schwefeläther überführen. Die dreifache Menge der für den Hund tox. Dosis ruft beim Schweine keine Hämoglobinurie hervor. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 611—22. Cambridge, Biochem. Laboratory.) HIRSCH-K.

Herbert Isaac Coombs, *Studien über den Schwefelstoffwechsel des Hundes.* VII. *Die Wirkung von Fluorbenzol auf den Schwefelstoffwechsel.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Nach Verabfolgung von Fluorbenzol erfolgt ein zwar kleiner, aber deutlicher Anstieg des Neutralschwefels. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 623—24. Cambridge, Biochem. Labor.) HIRSCH-KAUFFMANN.

I. M. Rabinowitch, *Beobachtungen über den Stoffwechsel von Dioxyceton bei Normalen und Diabetikern.* (Vgl. auch C. 1927. II. 279.) Es besteht immer noch keine Einigkeit darüber, ob Dioxyceton ein zwangsläufiges Zwischenprod. bei dem n. Kohlenhydratstoffwechsel ist, ob es direkt u. schneller als Glucose zu den Endprodd. verbrannt wird oder erst in Glucose umgewandelt sein muß, um verbrannt zu werden. — Bei Diabetikern fand Vf. nach Zufuhr von 100 g Dioxyceton nach 30 Min. nur geringe Mengen davon im Blut, höchstens je nach der Methode 85 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Dabei ist zu beachten, daß es im alkal. Darminhalt leicht polymerisiert wird. — Vergleiche zwischen arteriellem (A) u. venösem (V) Blut von Diabetikern zeigten weiter, daß je schwerer

der Fall, um so geringer die Differenz im Blutzucker bei Gegenüberstellung von Glucose u. Dioxyacetonverrss. (1 Stde. nach 50 g). Immerhin ist $A-V$ im ersten Fall nur 7 bis 16, im zweiten 17—41 mg-%. — Alles spricht gegen primäre Umwandlung von Dioxyaceton in Glucose. Danach kann man jenes als Zuckerersatz anwenden bei Behandlung von Diabetikern. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 45—60. Montreal Gen. Hosp.) F. MÜLLER.

I. Marcou und A. Savulesco, *Beweglichkeit des Magens unter dem Einfluß des Ephedrins; Betrachtungen über den Amphotropismus dieses Alkaloids*. Ephedrin ist eine amphotrope Substanz (vgl. C. 1927. II. 956). Kleinste Dosen vergrößern den Tonus des Parasympathicus u. rufen eine gesteigerte gastr. Beweglichkeit hervor; etwas größere Dosen bewirken inkonstante Ausschläge, die manchmal gleich 0 sind, denn die beiden entgegengesetzt gerichteten Wrkgg. balancieren sich aus. Noch stärkere Dosen heben die Magenbeweglichkeit ganz auf. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 243—46. Bukarest, Klin.-med. Inst., Hospital Filantropia.) REWALD.

Luigi de Caro, *Das Lactacidogen in entnervten Muskeln*. Vf. hat den Geh. an Lactacidogen in entnervten Muskeln bestimmt. Es wurde eine Verminderung des Lactacidogengeh. festgestellt. Das Lactacidogen wurde nach EMBDEN bestimmt, d. h. aus der Differenz der Höchstmenge H_3PO_4 , die sich beim 2-std. Verweilen des Muskels in 2/6%g. Natriumbicarbonatlg. bei 45° bildet, u. der sofort nach der Entfernung aus dem Tier vorhandenen H_3PO_4 . Die Phosphorsäure wurde nach NEUMANN bestimmt. Die Verminderung des Lactacidogens stimmt gut zu der von TAFURI (Arch. Scienze Biol. 8 [1926]. 24) beobachteten Verminderung des Milchsäuregeh. u. dem von AVELLONE (Riv. Pat. sperm. 2 [1927]. 1) gefundenen höheren Glykogengeh. beim entnervten Muskel. — Es wurde auch festgestellt, daß der Geh. an freien Ca^{++} -Ionen beim entnervten Muskel geringer ist als beim n. Vf. sieht darin den Grund für die Verzögerung u. Verhinderung der Lactacidogenbldg. aus Glykogen. (Boll. della Societa Italiana di Biol. sperimentale 2 [1927]. 642—46. Sep. Neapel, Physiol. Inst. d. Univ.) WILLSTAEDT.

A. V. Hill, *Die Bedeutung der Oxydation für die Aufrechterhaltung des dynamischen Gleichgewichts in der Muskelzelle*. Die geringste anaerobe Ruhewärme (Froschsartorien) wird nach 1/2-std. Aufenthalt der Muskeln in N_2 erreicht. Diese Wärme entspricht der gleichzeitigen Milchsäurebldg. Bei fortgesetzter Ruheanaerobiose u. besonders nach anaerober Reizung steigt die Wärmebldg. an, u. zwar um so mehr, je stärker der Muskel vorher gereizt war. Die größte Wärmebldg. in der nachfolgenden Ruheperiode wird erreicht, wenn der Muskel durch einen übermäßigen elektr. Schlag abgetötet war. In der Versuchsdauer von 8 Stdn. (gelegentlich auch 24 Stdn.) ist dann die anaerobe Ruhewärme bis zu 15-mal so groß, als aus der gleichzeitigen Milchsäurebldg. berechnet werden kann. Der Temp.-Koeffizient Q_{10} ist 2,7. Erhöhte Säuerung des Muskels ist auf Grund von Verss. in CO_2 -Atmosphäre nicht die Ursache für diese vermehrte Wärmebldg. Sie ist bei Erholung des Muskels in O_2 je nach dem Grad der Ermüdung völlig oder teilweise reversibel. Unter den anormalen Versuchsverhältnissen müssen also bisher unbekannt anaerobe Spaltungsvorgänge stattfinden, die unter n. Verhältnissen durch oxydative Prozesse verhindert werden. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 103. 138—62. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

A. V. Hill, *Der absolute Wert des isometrischen Wärmekoeffizienten Tl/H bei einer Muskelzuckung, und der Einfluß von Reizung und Ermüdung*. Nach den Unterss. von MEYERHOF über die Beziehungen zwischen Wärme, Spannung u. Milchsäure bei einer größeren Zahl von Muskelzuckungen beträgt der Quotient Tl/H (Spannung \times Muskellänge: Wärme) für Muskeln mit parallelen Fasern 6,14. Nach direkten Bestst. des Verf. von Spannung u. Wärme an einzelnen Muskelzuckungen ist der Quotient im Mittel 6,16, so daß die Werte für einzelne u. viele Zuckungen gleichgesetzt werden können. Dieser Quotient nimmt erst bei sehr weit fortgeschrittener Ermüdung in einem beträchtlicheren Maße ab. Die bei der fermentativen Spaltung des Phosphagens in Kreatin u. Phosphorsäure auftretende Wärmetönung von 150 cal pro g H_3PO_4 in vitro (MEYERHOF u. SURANYI, C. 1928. I. 1432) findet bei dem Zerfall in vivo bei der Zuckung nicht statt. Verf. nimmt ebenso wie MEYERHOF eine ohne Wärmetönung verlaufende Instabilisierung des Phosphagens bei der Muskelreizung an oder eine in therm. Beziehung veränderte Form des isolierten Phosphagens gegenüber dem im Muskel vorhandenen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 103. 163—70. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

A. V. Hill, *Die Abwesenheit der verzögerten anaeroben Wärme in einer Serie von Muskelzuckungen*. Nach einer neuen Versuchsanordnung ist in der Anaerobiose die initiale Wärmeblgd. bei einer Muskelzuckung gleich oder nahezu gleich der gesamten Wärmeblgd. Entgegen früheren Ergebnissen des Vf. besteht also keine oder nur eine zu vernachlässigende verzögerte anaerobe Wärme. Daher kann auch keine verzögerte Milchsäureblgd. stattfinden u. die Milchsäure kann, da bei ihrer Bldg. Wärme auftreten muß, ausschließlich nur während der Kontraktion u. der Erschlaffung gebildet werden. Entgegenstehende Schlußfolgerungen vom EMBDEN, LEHNARTZ u. HENTSCHEL (C. 1927. II. 1723) werden abgelehnt. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 103. 171—82. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

A. V. Hill, *Die Erholungswärmebildung in Sauerstoff nach einer Reihe von Muskelzuckungen*. Das Verhältnis von gesamt Wärmeblgd. nach einer Serie von Muskelzuckungen in O₂ zu der entsprechenden Wärmeblgd. in N₂ ergab sich im Mittel zu 2,07. Hieraus berechnet sich als Oxydationsquotient der Milchsäure im Mittel ein Wert von 4,81, der mit dem von MEYERHOF durch Best. von Milchsäure u. Spannung direkt gefundenem Wert von 4,7 übereinstimmt. Durch nachfolgende Erholung in O₂ eines in N₂ gereizten Muskels können beide Wärmephasen völlig getrennt erhalten werden. Der isometr. Wärmekoeffizient einer Muskelzuckung T/H (H = initiale Wärme) ist in Bestätigung der Befunde von v. WEIZSÄCKER in O₂ u. N₂ gleich. Die initiale Wärmeblgd. ist also ausschließlich nichtoxydativer Natur. (Proceed. Royal Soc. London Serie B 103. 183—91. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

Charles Sheard, Harold D. Caylor und Carl Schlotthauer, *Photosensibilisierung bei Tieren nach Fütterung mit Buchweizen*. Nach Fütterung mit Buchweizen zeigen bes. Meerschweinchen, aber auch weiße Schweine u. Gänse, nicht Hunde, Ratten, Kaninchen u. Mäuse Sensibilisierung gegenüber Licht. Bei Bestrahlung treten anaphylaxieähnliche Symptome auf. Patholog. anatom. finden sich im wesentlichen Blutungen in den inneren Organen. Die wirksame Strahlung liegt zwischen 560 u. 600 μ . In dieser Zone findet Absorption statt, die nicht dem Chlorophyll eigen ist: Wahrscheinlich ist die photodynam. wirksame Substanz Phylloporphyrin. (Journ. exp. Med. 47. 1013—28. Rochester, Minnesota, Mayo Clinic and the Mayo Foundation, Div. of Exper. Pathol. and Surg.) MEIER.

Paul Roth, *Wirkung des Hydrochinons auf die elektrochemische Polarisation der Infusorien*. Verwendet wurde als Test *Stynolychia mytilus*, der angewandte Strom hatte 4,5 Volt. In einer Verdünnung von 1 : 10000 bewirkt der elektr. Strom eine starke Beschleunigung (totale Cytolyse in 1—3 Minuten), bei 1 : 20000 das gleiche (Cytolyse in 4—8 Minuten), aber bei 1 : 50000 ist die Beschleunigung von typischen Depolarisationen begleitet (Wirbel nach rückwärts), bei 1 : 100000 beobachtet man nur noch Depolarisations- u. Oscillationserscheinungen (Kreise u. Wirbel nach rückwärts). (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 377—79.) REWALD.

David I. Macht, *Die Ziele und Methoden der modernen Pharmakologie*. Ausführliche Darlegungen über das Wesen der modernen Pharmakologie. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 7—17. 111—21.) L. JOSEPHY.

T. Gordonoff, *Pharmakologische Untersuchung einiger neuer proteinogener Choline*. Die von KARRER (C. 1921. III. 826) dargestellten neuen sogen. „proteinogenen“ Choline, das *Alanincholin*, $[(\text{OH}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$], das *Leucincholin*, $[(\text{OH}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot[(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2]\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$], das *Phenylalanincholin*, $[(\text{OH}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$], das *Tyrosincholin*, $[(\text{OH}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$] u. das *Methyltyrosincholin*, $[(\text{OH}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, zeigten als Acetylverbb. in Form ihrer Jodsalze $[(\text{JN}\cdot(\text{CH}_3)_3]\cdot(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ usw.) die bekannten Endplattenwrkgg. des Cholins, also die parasymph. Hemmungswrkg. am nach STRAUB isolierten Froschherzen, die kontraktionserregende Wrkg. am isolierten Kaninchendünndarm, die Kontrakturwrkg. am isolierten Meerschweinchenuterus u. auf den parasymph. Teil der rezeptiven Substanz am isolierten Skelettmuskelpräparat des Frosches. Das gewöhnliche *Acetylcholin* wirkt etwa 100—1000-mal stärker parasymph. erregend am Herzen u. Darm als *Alanin-* u. *Leucinaacetylcholin*. Die parasymph. Wrkg. der neuen *Acetylcholine* wurde nur am isolierten Organ, nicht aber am intakten Organismus, selbst nicht bei intravenöser Injektion großer Dosen, beobachtet, was sich durch die schnelle Zerstörung der *Acetylcholine* durch die Blutesterase erklären läßt. In nicht acetylierter Form fehlte bei den neuen Cholin, welche wieder als Jodsalze verwendet wurden, die charakterist., parasymph. Erregungswrkg. Dagegen erregten *Tyrosincholin*, *Methyltyrosincholin* u. *Phenylalanincholin* in hohen Konz. (1 : 10000 bis 1 : 2000)

auffallenderweise das isolierte Froschherz schwach. (Biochem. Ztschr. **160** [1925]. 451 bis 463. Bern, Univ.)

BARZ.

Zenaide Klokaciova, *Wirkung der Chloride von Li, K, Na, Ca auf Teilung und kontraktive Vakuole von Paramecium caudatum*. Durch $\frac{1}{200}$ -n. Lsgg. von LiCl u. KCl wird die Teilung der Parameccien beschleunigt, durch CaCl_2 verlangsamt, die Wrkg. von NaCl ist verschieden. Die Wrkg. der Lsgg. auf die Vakuole läßt sich nicht einheitlich interpretieren, da die anzuwendenden Lsgg. den Gesamtorganismus meist zu stark beeinträchtigen. Nur bei $\frac{1}{10}$ -n. CaCl_2 finden sich eine allmählich zunehmende Volumenvergrößerung u. Strömungsveränderungen. (Boll. dell'Istituto di Zoologia della R. Università di Roma **4** [1926]. 15 S. Sep. Rom, Ist. di Zoolog.) SCHNITZER.

A. Galamini, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Alkohols. Wirkung auf den N-Stoffwechsel von Albinoratten, die mit einer an Protein und Fett armen, an Kohlehydraten überreichen Kost gefüttert wurden*. Der Alkohol (1,8 g/kg) wirkt günstig auf die Widerstandsfähigkeit des Körpers der Tiere bei partieller Inanition. Die Ratten erhielten als Futter Maismehl mit von 0,2 bis 0,03 g abnehmenden Gaben von Bierhefe. Die Wrkg. beruht nicht auf Ersparnis von Eiweiß, das von der mit Alkohol behandelten Ratte in größerer Menge verzehrt wurde. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 526—30. Rom, Univ.)

OTT.

Harold A. Abramson und Philip Eggleton, *Die Ausnutzung von intravenös zugeführtem Natrium-rac.-Lactat*. I. *Ausscheidung durch Nieren und Darm*. Injiziert man hungrigen Hunden in Narkose intravenös Na-rac.-Lactat, so können 7—40% je nach der Dosis u. Schnelligkeit der Injektion unverändert im Harn wieder erscheinen. Nach 3 Stdn. ist die Ausscheidung beendet. Das ausgeschiedene Lactat scheint in der Hauptsache racem. zu sein. — Durch den Darm wird es nicht ausgeschieden. — Mit der Abnahme der Konz. an Lactat im Harn geht die Änderung in der Konz. an Milchsäure im Blut parallel. Die Säure kann Milchsäure etwa auf das 10-fache konz. — Unter den vorliegenden Bedingungen wurden beide Isomere der Milchsäure vom Hund ausgenutzt. (Journ. biol. Chemistry **75** [1927]. 745—52. London, Univ. Coll. Physiol. Inst.)

F. MÜLLER.

Harold A. Abramson und Philip Eggleton, *Die Ausnutzung von intravenös zugeführtem Natrium-rac.-Lactat*. II. *Änderungen im Säure-Basen-Gleichgewicht als Zeichen der Ausnutzung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der CO_2 -Geh. des Blutes steigt nach intravenöser Injektion von Na-rac.-Lactat infolge unvollständiger Durchlüftung u. wird mehrere Stdn. nach Beendigung der Harnausscheidung noch erhöht. Gleichzeitig u. im umgekehrten Sinne verläuft die Basenausscheidung im Harn, die in der Hauptsache aus NaHCO_3 besteht, während das Phosphat im Harn ziemlich unverändert bleibt. — Es hat sich also eine starke Störung des Säure-Basen-Gleichgewichts eingestellt, eine Alkalose, die die Kohlenhydratsynthese beeinflussen kann. — Der respirator. Quotient ist daher nicht geeignet als Maßstab für die Ausnutzung des Lactats. (Journ. biol. Chemistry **75** [1927]. 753—61. London, Univ. Coll.)

F. MÜLLER.

Harold A. Abramson, M. Grace Eggleton und Philip Eggleton, *Die Ausnutzung von intravenös zugeführtem Natrium-rac.-Lactat*. III. *Glykogensynthese in der Leber. Blutzucker, Sauerstoffverbrauch*. (II. vgl. vorst. Ref.) Isolierte Leber oder Muskeln bilden in alkal. Medium aus Lactat Glykogen. Bei Durchströmung mit Milchsäure oder den Na-Salzen von d- oder rac.-Milchsäure findet der Abbau von Kohlehydraten nicht statt. — Während oder nach der intravenösen Injektion von Na-rac.-Lactat steigt der Milchsäuregeh. des Blutes in ähnlichem Umfange wie bei starker Muskelarbeit. Gleichzeitig sinkt der Blutzucker u. der Glykogengeh. der Leber. 0,5 g Milchsäure pro kg u. Stde. werden vom n. narkotisierten Hunde ausgenutzt. Der Grundumsatz ändert sich nicht nennenswert. — Starke hyperton. NaHCO_3 -Injektion bewirkt starkes Steigen des Grundumsatzes. — Somit ist eine Synthese von Traubenzucker oder Leberglykogen aus Na-rac.-Lactat in Amytalnarkose beim Hunde nicht nachweisbar. — Das Milchsäureion als solches spielt eine nur nebensächliche Rolle bei der Gewebsoxydation im Organismus des Hundes. (Journ. biol. Chemistry **75** [1927]. 763—78. London, Univ. Coll.)

F. MÜLLER.

R. Schnitzer, *Chemotherapie*. II. *Chemotherapie bakterieller Infektionen*. (Vgl. auch C. 1926. II. 47.) Sammelreferat über die Arbeiten der Jahre 1926—1927. Berücksichtigt sind besonders die chemotherapeut. Unters. zur Heilung der *Tuberkulose*, *Lepros* u. der durch *pathogene Kokken* hervorgerufenen Krankheiten. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 878—79. 1001—02. Berlin, Inst. R. KOCH.)

SCHNITZER.

de Rudder, *Ergebnisse der Chemotherapie in der Kinderheilkunde*. Von den zahlreichen chemotherapeut. Mitteln haben das *Chinin*, *Salvarsan* u. seine Abkömmlinge u. einige *Acridinium*-Farbstoffe nach wie vor Bedeutung. Alle anderen unter chemotherapeut. Gesichtspunkten in die pädiatr. Praxis eingeführten Verbb. haben bis heute die an sie geknüpften Hoffnungen nicht voll erfüllt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1083—85. Würzburg, Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

Anna Láncoz, *Quantitative Untersuchungen über die Leitfähigkeit des Nerven während der Narkose*. In einer weiteren Unters. über das „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ (MANSFELD, C. 1926. II. 1664) wurde untersucht, ob die Leitfähigkeit des Nerven während der Narkose sich symbat mit der Konz. des Narcoticiums ändert, oder ob sie sprunghaft Erlöschen bei der eben wirksamen Konz. erfährt. Als Versuchsobjekt wurde das Ischiadicus-Gastrocnemiuspräparat von Eskulenten gebraucht. Als Narcoticum wurde eine Lsg. von Urethan in RINGERScher Fl. angewendet, u. um einen Konzentrationsausgleich zu sichern, betrug die Versuchsdauer 4 Stdn. Es wurde gefunden, daß die Reizschwelle der Leitfähigkeit des Nerven bei unterschiedlicher Narcoticiumkonz. unverändert bleibt, um bei der wirksamen Grenzkonz. auf Null zu sinken. Die Leitfähigkeit folgt also ähnlich wie die Erregbarkeit der motor. Nervenendapp. dem „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“. Der Unterschied im Verh. der beiden ist nur ein quantitativer, indem die Erregbarkeit der motor. Endapp. bei einer geringeren Konz. erlischt, als die Leitfähigkeit des Nervenstamms. Bei der Urethannarkose beträgt der Unterschied in der wirksamen Konz. 0,2—0,4%. Weiterhin folgte, daß die Narkose der Leitfähigkeit demselben Zeitgesetz wie jene der Endapp. folgte. Erregbarkeit u. Leitfähigkeit des Nervenstamms erlöschten zur gleichen Zeit. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 297—304. Pécs, Pharmak. Inst. d. Univ.) MAHN.

Moritz Heinrich Herzberg, *Pharmakologische Versuche mit Avertin*. Verss. an Kaninchen. Eine *Avertin*-Ringerlsg. ruft an der Conjunctiva des Kaninchens eine lokale Reizung hervor, die bei Lsg. von Avertin in einem Schleimträger, wie Gummi-lsg., Salepschleim, Milch, ausbleibt. Eine patholog.-histolog. Veränderung der Rekta am Kaninchen wurde nicht beobachtet. Die Verss. ergaben weiter, daß eine intravenöse Injektion von Coffein in geeigneter Dosis imstande ist, die Avertinnarkose zu unterbrechen, insbesondere die Atmung zu beschleunigen u. zu vertiefen. Die Ergebnisse im Tiervers. sind nicht ohne weiteres auf den Menschen zu übertragen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1044—45. Berlin, Krankenh. Moabit, Univ.) FRANK.

B. Martin, *Das Avertin als Vollnarkotikum*. Mit *Avertin* in Form der Avertin-Narkophin-Skopolamin-Narkose waren die Erfahrungen des Vf. an 259 Kranken durchaus günstig. Das weitere Studium des Avertins, seiner Wirksamkeit u. seiner Anwendungsweise ist jedoch vor der allgemeinen Einführung in die Praxis erforderlich. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1154—56. Berlin, Univ.) FRANK.

V. Demole, *Zur Pharmakologie des Allylisopropylacetylcarbamids (Sedormid „Roche“)*. *Sedormid* (Herst. HOFFMANN LA ROCHE, Basel), ein Isopropylallyl-acetylcarbamid, ist ein mildes zuverlässiges u. ungefährliches Beruhigungs- u. Schlafmittel. Es wird im Körper außerordentlich schnell abgebaut u. zeigt daher keine Nachwirkg. u. keine Kumulation. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1166. Basel.) FRANK.

H. Naumann, *Sedormid als Beruhigungs- und Einschlafmittel*. Klin. Bericht über *Sedormid* (vgl. vorst. Ref.). *Sedormid* erwies sich als vortreffliches Beruhigungsmittel u. leichtes Schlafmittel, das bei genügender Aktivität keine nachteiligen Nebenwirkg. zeigte u. unbedenklich den Patienten übergeben werden kann. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1166—67. Halle, St. Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

M. J. King, Helen R. Hosmer und M. Dresbach, *Durch Alpha-Lobelin verursachte physiologische Reaktionen*. I. *Intravenöse Injektionen während Anästhesie und anderer Formen von Depression*. Vf. studieren den Einfluß von intravenösen Injektionen von alpha-Lobelin (Alkaloid aus *Lobelia inflata*) bei Hund, Katze, Affe, Kaninchen u. beim Menschen unter Anästhesierung mit Amytal (Iso-amyl-äthyl-barbitursäure), Morphium, Veronal, Äther, CO in Form von Leuchtgas u. CO₂. Bzgl. der Einw. auf die Respiration u. den arteriellen Blutdruck konnten die bisherigen Befunde anderer Forscher in der Hauptsache bestätigt werden. Die Respiration kann deutlich oder sogar heftig anwachsen beim unvorbehandelten Menschen oder Tier, als auch in schwacher oder mäßiger Anästhesie. Dabei finden sich deutlich individuelle Unterschiede. Die respirator. Effekte dauern nur kurz. — Auch der arterielle Blutdruck kann stark anwachsen u. bei schwach anästhesierten Tieren 6 Minuten oder länger über n. Höhe gehalten werden. Bei stark anästhesierten Tieren kann der arterielle

Blutdruck durch Lobelindosen gesenkt werden, die bei geringerem Anästhesierungsgrade die Respiration u. den Druck steigern. Bei so vorbehandelten Tieren ist die Wrkg. auf die Respiration möglicherweise klein oder fehlt ganz. Die Ausdehnung u. die Dauer des Druckabfalls variiert mit der Größe der Lobelindosis u. der Tiefe der Anästhesierung. Tödlich wirkender Druckabfall kann leicht erhalten werden. Auf die Gefährlichkeit der intravenösen Lobelininjektionen wird hingewiesen. Hinsichtlich seiner Wrkg. auf die Respiration, den Blutdruck u. auch auf den Blutzuckerspiegel weist das Lobelin starke Ähnlichkeit mit dem Adrenalin auf. — Als Nebenrk. kann bei Lobelininjektion Erbrechen auftreten; hinsichtlich seiner Giftigkeit ähnelt es dem Nicotin. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 241—72. New York, HEGEMAN Memorial Research Laboratory of the Metropolitan Life Insurance Company Sanatorium and Albany Medical College, Department of Physiology.) KRÖNER.

Peter K. Olitsky und Perrin H. Long, *Einfluß von Formalin auf das Virus der vesiculären Stomatitis der Pferde*. In 0,1%ig. Lsg. von Formalin wird das Virus in 72 Std. nicht abgetötet, jedoch nach 96 Std. Injektionen mit dem abgetöteten Virus rufen keinerlei Immunität hervor, Injektion von „Formalin-Vaccine“, die lebendes Virus enthält, ruft nach überstandener Infektion Immunität hervor. (Journ. exp. Med. 47. 835—41. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) MEIER.

Leo Jacobowitz, *Die perorale Behandlung von infektiösen Darmerkrankungen mit Targesin*. Targesin leistete bei der Behandlung akuter u. chron. Darmerkrankungen, per os gereicht, zum Teil mit lokaler Spülbehandlung kombiniert, gute Dienste. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1125—26. Berlin-Charlottenburg, Krankenh. Westend.) FK.

Wilhelm Schreyer, *Zur Urotropinbehandlung der eitrigen Meningitis und über die dabei beobachteten Blasen- und Nierenschäden*. Intravenöse Urotropinzufuhr in hohen Dosen hat bei eitriger Meningitis gute Wrkg., Vf. konnte jedoch in vielen Fällen eine Hämorrhag. Zystitis beobachten. Bei Auftreten von Albuminurie, Cylindrurie oder Hämaturie ist das Mittel abzusetzen, nur bei der gefährlichen eitrigen Meningitis kann es auch in diesen Fällen weiter gegeben werden. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1036—39. Breslau, Univ.) FRANK.

E. Treibmann, *Detoxin und Novocyt zur Behandlung von Anämie und Phthise*. Klin. Bericht über *Detoxin* u. *Novocyt* (Herst. I. A. WÜLFING, Berlin SW 48). Beide nach Angaben von E. JENA aus der Haut gewonnenen Präparate enthalten zwar kein reines Glutathion, aber in hohem Maße dessen Komponenten, das Cystin, Cystein u. die Glutaminsäure in einem Komplex verankert, in dem außerdem noch andere lebenswichtige Aminosäuren vorkommen. Die Na-Verb. heißt *Detoxin* u. ist für parenterale Zwecke bestimmt. Für die orale Zufuhr soll die Ca-Verb. dienen, die unter dem Namen *Novocyt* in den Handel kommt. Beide Präparate enthalten den gleichen wirksamen Körper. Vf. konnte gute Resultate bei der Behandlung von Anämie u. Phthise erzielen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1090. Leipzig.) FRANK.

N. von Jancsó jr., *Eine neue histochemische Methode zur biologischen Untersuchung des Salvarsans und verwandter Arsenobenzolderivate*. Durch Einlegung von Mikrotomschnitten in AgNO_3 -Glycerin- NH_3 u. Red. mit Thiosulfat entsteht bei Ggw. von Salvarsanderivv. im Gewebe ein bräunlicher Nd. Mit dieser Methode wird die Verteilung verschiedener Salvarsanpräparate im tier. Organismus festgestellt, Salvarsan-HCl, Silbersalvarsan, Eparseno, Neosalvarsan, Formaldehydsulfitsalvarsan, Sulfoxyloalsalvarsan, Arsalyl. Die Ablagerung gleicht dem saueren Farbstoffe. Besonders finden sich Ablagerungen im Reticuloendothel, in den Epithelien der Nierentubuli, in den mesenchymatösen Faserstrukturen, außerdem Embolie in den Capillaren. (Ztschr. ges. exp. Medizin 61. 63—92. Szeged, Med. Klinik d. Univ.) MEIER.

Renzo Agnoli und Giuseppe Lio, *Pharmakologische Wirkung einiger Liliaceen, besonders des Allium sativum*. I. *Wirkung aufs Herz*. Preßsaft, Infus, wss. Extrakt bzw. der in W. aufgenommene Verdampfungsrückstand alkoh. Extrakts der Zwiebeln von Knoblauch oder Küchenzwiebel wurde am isolierten u. auch dem in situ gelassenen Herzen geprüft. Beide besitzen eine Herz- u. Gefäßwrkg., die als neg. chronotrop, beim isolierten Herzen sich als chronotrop u. neg. inotrop erweist. Angriffspunkt ist wohl der Muskel. Daneben besteht eine vasodilatator. Wrkg. (Archives Internationales de pharmacodynamie et de Thérapie 33. [1927]. 251—66. Sep. Genua, Ist. di farmacol.) SCHNITZER.

K. Fahrenkamp und H. Nocke, *Über die verschiedene Beeinflussung der Gefäße durch Cardiazol, Coramin und Scillaren*. Nach Versuchen am Laewen-Trendelenburgschen Froschpräparat. Es wurden Verss. mit Cardiazol, Coramin allein, in Wechsel mit Adre-

nalin, Strophanthin u. Verss. mit Scillaren am LAEWEN-TRENDELENBURGSchen Froschpräparat — an Eskulenten — angestellt. Vff. schließen sich an die Versuchsanordnung an, die in den Arbeiten GOTTLIEBS u. seiner Schüler (1910—1912) angegeben ist. Dabei zeigte sich, daß je nach der Konz. Coramin, Cardiazol u. Scillaren eine gefäßerweiternde oder gefäßverengernde Wrkg., die ineinander übergeht, ausüben. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 367—75. Wien, Pharmak. Inst. d. Univ.) MAHN.

S. Anitschkow und A. Sarubin, *Über die Lokalisation der sensibilisierenden Wirkung des Cocains auf die Pupille*. Die Verss. der Pupillenerweiterung durch Cocain u. durch Adrenalin nach Cocainisierung waren so angelegt, daß jedesmal nur ein Auge mit Cocain behandelt wurde, um das andere Auge als Kontrolle verwenden zu können. Die Ergebnisse waren folgende: Die durch Cocain bewirkte Sensibilisation der Pupille gegen Adrenalin ist nur möglich bei unverletzter sympath. Innervation der Pupille (bei Unversehrtheit des oberen Halsganglions). Nach Denervation durch Entfernung des Halsganglions ist die Empfindlichkeit der Pupille gegen Adrenalin schon nach 24 Stdn. erhöht, während das Cocain nicht mehr instande ist, diese Empfindlichkeit (24 Stdn. nach der Operation) zu steigern. Das Cocain selbst ist im Anfang noch instande, die Pupille zu erweitern, verliert diese Fähigkeit erst bei weiterer Degeneration der sympath. Endungen. Die erhaltenen Tatsachen stimmen überein mit den Voraussetzungen von FRÖRLICH u. LOEWI, nämlich, daß die durch Cocain bewirkte Sensibilisierung die Folge der Beseitigung gewisser zentraler Impulse durch Cocain ist. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 376—82. Leningrad, Pharmak. Inst. Milit.-Med. Akad.) MAHN.

L. Scremin, *Änderungen des Ionengleichgewichts als Faktoren der pharmakologischen Wirkung*. I. *Kalium und krampferzeugende Arzneimittel*. Zur Prüfung wurden Pyramidon u. Kodein gewählt. Diese ergab, daß infolge des durch Vermehrung des K geänderten Gleichgewichts $\text{Na}^+\text{K}^+/\text{Ca}^{++}\text{Mg}^{++}$ die Zellen der hinteren Hörner intensiver auf die genannten Arzneimittelgaben reagieren, deren spezif. Wrkg. die Vermehrung der Reflexerregbarkeit ist. Wenn im allgemeinen die Wrkg. der Arzneimittel in einem bestimmten Verhältnis zum Ionengleichgewicht steht, so ist anzunehmen, daß, wenn dieses geändert wird, auch die Wrkg. sich ändert, vielleicht im Sinne einer anderen Verteilung der Arzneimittel. Die Wirkungslosigkeit der Präventivinjektion von KCl u. das Eintreten der Wrkg., wenn KCl nach dem Arzneimittel injiziert wird, ist ein Beweis für die Schnelligkeit, mit welcher der Organismus das gelöste Gleichgewicht herstellt. Nur wenn man gleichzeitig intravenös Arzneimittel + KCl appliziert, erreicht man, daß das erstere auf ein verändertes Substrat einwirkt, wodurch das Optimum der Einw. resultiert. Die verstärkende Wrkg. des K^+ auf die krampferregenden Arzneimittel läßt sich erklären durch die Annahme, daß K^+ die Permeabilität der Zellwände erhöht u. so dem Arzneimittel leichteren Zutritt zu denselben verschafft. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 1011—16.) OTT.

Felix v. Bormann, *Epidemische (Scharlach- und Diphtherie-)Mischinfektion in Tallinn-Reval (Estland) 1926—1927*. Während der Revaler Scharlachepidemie 1926 bis 1927 waren 14,6% aller Scharlachkrankungen Mischinfektionen mit Diphtherie. Sie verliefen unter eigenartigem klin. Bilde, in dem Schnupfen u. phlegmonöse Infiltration der Angularlymphdrüsen die Hauptsymptome darstellten. In 75,3% aller dieser Fälle fanden sich LÖFFLERSche Stäbchen im Rachen- u. Nasenschleim. Als Therapie bewährte sich nur die kombinierte Anwendung hoher Dosen von *Diphtherieantitoxin* u. *Scharlachheiserum*. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1085—87. Tallinn-Reval, Städt. Infektionskrankenh.) FRANK.

Major R. F. Stirling, *Trypanblau und gewisse Dithioanilinderivate: Ihre Wirksamkeit bei der Behandlung von Piroplasmose und anderen Erkrankungen in den zentralen Provinzen Indiens*. Trypanblau hat sich als wirksam erwiesen bei der Behandlung von Piroplasmose, sowohl bei akuten wie auch chron. Fällen. Ferner wurde die Wirksamkeit dieses Präparates bei Maul- u. Klauenseuche im frühen Stadium bei den Tieren bestätigt. Intramin erwies sich bei Piroplasmose gleichfalls gut wirksam, nach 24 Stdn. waren die Parasiten aus dem Blut verschwunden. Da dieses Prod. farblos ist, hat es gegenüber Trypanblau Vorzüge. Bei der Maul- u. Klauenseuche hat sich Intramin gleichfalls gut bewährt. (Mem. Agr. Veterinary Series 4. 129—37. Pusa [Indien], Agricult. Res. Inst.) REWALD.

R. Korteweg, N. Waterman und C. Winkler Prins jr., *Über Goldabscheidung nach intravenöser Behandlung mit Sanocrysin*. Bei 2 Kaninchen, die nach einjähriger

intravenöser Behandlung mit insgesamt 1500 bzw. 1560 mg Au in Form von *Sano-crysin* pro kg Körpergewicht gestorben waren, sowie bei einem dritten Kaninchen, das nach einjähriger gleicher Behandlung mit insgesamt 1450 mg pro kg getötet worden war, fand sich in allen untersuchten Organen ein gelbes Pigment; außerdem wurde zweimal in einer Hornhaut daneben ein blauschwarzes Pigment angetroffen. Das gelbe Pigment war unl. in W., A., Xylol, Ä., Chlf., verd. HCl, H₂S oder verd. KOH, wurde auch durch 18-std. Einw. einer 5%ig. H₂O₂-Lsg. nicht gebleicht u. gab keine Fe-Rk. Dagegen war es l. in einer gelben (NH₄)₂S-Lsg., ferner in einer 2%ig. KCN-Lsg. Hiernach scheint *Goldsulfid* vorzuliegen. Die Körnchen des blauschwarzen Pigments, die feiner waren als die des gelben Pigments, waren unl. in gelbem (NH₄)₂S, dagegen l. in KCN, u. bestanden wahrscheinlich aus *metall. Au*. Durch mkr. Unters. im Dunkelfeld wurde festgestellt, daß das Au₂S₃ sich hauptsächlich in den Zellen des retikulo-endothelialen Systems (KUPFFERSCHEN Sternzellen, bestimmten Zellen der Milzpulpa, Capillarendothelzellen der Nebennierenrinde, Histiocyten), in den Epithelzellen der Tubuli contorti der Niere sowie in den Leberzellen abgeschieden hatte. Bei dem dritten (getöteten) Tier fehlte jedoch das Au₂S₃ in den Sternzellen u. in den Tubuli contorti. Daraus ergibt sich, daß vermutlich das Gold, nachdem sich die Nierenepithelien damit beladen haben, durch Abstoßung dieser Zellen aus dem Körper entfernt wird. Auch in den Hornhäuten findet sich sowohl das gelbe wie das schwarze Pigment ausschließlich in bestimmten Zellen (Histiocyten) eingebettet. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 72. I. 2063—65.)

PIEPER.

William F. Petersen, George Milles und Ernst Friedrich Müller, *Über Änderungen des Kalium-Calcium-Quotienten der Lymphe bei experimenteller Sepsis*. Bei Infektion mit Colibacillen verändert sich das Verhältnis von K zu Ca in der Lymphe des Hauptlymphstamms. Die Veränderungen entsprechen den Rkk. der einzelnen Organe, so daß die Kurven in ihrem wellenförmigen Verlauf den Schwankungen in den Organrkk. entsprechen: Im Anschluß an einen Schüttelfrost zu Beginn kann der n. Quotient von K zu Ca von 2,0 auf etwa 0,8 sinken. Bei erhöhter Organleistung im Splanchnicusgebiet steigt die Ca-Konz., während K abnimmt. Gleichzeitig steigt die Menge der Lymphe, ihr Eiweißgeh. Das Globulin u. die Alkalireserve nimmt ab. Dabei besteht Muskelzittern, Übelkeit, Erbrechen u. Leukopenie. — Hören diese Symptome auf, so steigt K zu Ca, um bei erneuter Verschlechterung wieder zu fallen. In der prä-mortalen Phase, wenn die Organfunktionen endgültig versagen u. die Lymphmenge abnimmt, werden enorme Mengen K frei, so daß K zu Ca dauernd steigt. Es scheint besonders die Erythrocytenschädigung an dieser Zunahme Schuld zu sein. Gleichzeitig beobachtet man Herzmuskelschwäche, Stauung in der Peripherie, hohe Leucocytenzahlen. — So geben die Änderungen in dem Verhältnis K zu Ca in der Lymphe ein Bild des klin. Verh. u. der Schwere der Infektion. (Ztschr. ges. exp. Medizin 60. 336—54. Hamburg, Med. Univ. Poliklinik.)

F. MÜLLER.

Georg Lockemann, *Ist die „Arsenhypothese“ für die Haffkrankheit noch aufrecht zu erhalten?* Die Unterss. des Vf. geben keinen Grund zu der Annahme, daß im Gebiet des Frischen Haffs As-haltige Gase vorhanden sind, durch deren Einatmen die Haffkrankheit verursacht werden könnte. Es erscheint am wahrscheinlichsten, daß in den Schlammassen auf dem Boden des Haffs gewisse Umsetzungsprodd. aus dem Schlamm von den mit Vorliebe hierin lebenden Aalen aufgenommen u. gespeichert werden, wobei dahingestellt bleiben mag, ob diese Umsetzungsprodd. schon das fertige Gift darstellen oder nur Zwischenstufen, die im Organismus der Aale noch weiteren Umwandlungen unterworfen sind. Beim Genuß dieser Aale wird nun das „Haffgift“ von den Menschen aufgenommen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1071—74. Berlin, Inst. Robert Koch.)

FRANK.

Alfred Stock, *Die Gefährlichkeit des Quecksilbers und der Amalgam-Zahnfüllungen*. Vf. stellt die bisherigen Ergebnisse seiner Unterss. über die Gefährlichkeit des Quecksilbers u. der Amalgam-Zahnfüllungen zusammen u. bespricht die Verbreitung, Bedeutung, Erscheinungen u. Erkennung der Hg-Dampfvergiftung, sowie Heil- u. Schutzmaßnahmen, ferner die erwiesene Schädlichkeit der Cu-Amalgamfüllungen, u. die noch umstrittene Möglichkeit von Schädigungen durch Edelamalgamzahnfüllungen sowie die Folgerungen u. Forderungen seiner Unterss. für die Zahnheilkunde. (Ztschr. angew. Chem. 41. 663—72. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

STEBERT.

B. G. H. Thomas und W. P. Yant, *Toxische Wirkungen von Äthylendibromid*. Die Dämpfe von Äthylendibromid sind für Tauben sehr giftig. 0,4% während 1 Stde. inhalieret führten nach 6—18 Stdn. zum Tode. Auf die Haut von Ratten gebracht,

wirkt es ebenfalls sehr giftig. 0,25 ccm auf den Unterleib aufgetragen, bewirkten nach 6—18 Stdn. den Tod. Tiere, die an einer Äthylendibromidvergiftung sterben, haben bei der Sektion einen fauligen Pilzgeruch. Äthylendibromid ist ein allgemeines Gift, welches eine granuläre Degeneration des Parenchymgewebes bedingt, von dem Lungen, Leber, Nebennieren, Pankreas, Milz u. Herz betroffen werden. (Publ. Health Reports 42 [1927]. 370—75. Pittsburgh Experimental Station, U. S. A. Bureau of Mines.)

REWALD.

O. Künnemann, *Intoxikation durch einige niedere Monamine als Fäulnisgifte*. Verss. an Hühnern mit *Methylamin*, *Amylamin*, *Dimethylamin* u. *Trimethylamin*. Die Auffassung von KOBERT u. KUNKEL, daß die Monamine Krampfgifte darstellen u. zerebrale Krämpfe erzeugen, läßt sich auf Grund dieser Verss. nicht aufrechterhalten. Die obigen Substanzen müssen vielmehr als narkot. Gifte bezeichnet werden, bei denen Erregungserscheinungen mehr zurücktreten u. es nur ausnahmsweise zu ausgesprochenen Krämpfen kommt. Vergiftungen durch Eiweißfäulnisprodd., bei denen der Symptomenkomplex vorwiegend durch Erregungs- u. Krampferscheinungen gekennzeichnet ist, können nicht auf das Vorhandensein von Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylamin zurückgeführt werden. In den Bereich der Vergiftungen durch obige Substanzen sind solche zu rechnen, welche durch niedere Temp., beschleunigten Puls u. schwere allgemeine Lähmung ausgezeichnet sind, die aber trotz der auffällig schweren Symptome nach dem Auswurf des Mageninhaltes infolge einer Apomorphininjektion schnell in Heilung übergehen. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 36. Sond.-Nr. 79—81. Hannover, Tierärztl. Hochschule.)

FRANK.

J. Sabrazès und **J. Pennanéach**, *Schädliche Wirkung der Formoldämpfe*. Kaninchen, die täglich in einem geschlossenen Raume einer Formolatmosphäre ausgesetzt werden, gehen nach 3 Monaten ein. Die Schleimhaut, überfüllt mit Schleim, hat eine verminderte epitheliale Auskleidung, die schlecht umgrenzt ist, befreit von Wimperhaaren usw., es treten sehr starke weitere morpholog. Veränderungen ein. Auch in offenen Räumen, die Formol enthalten, treten ähnliche Veränderungen ein, wenn auch nicht so ausgeprägt. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 241—42.)

REWALD.

D. Michail und **P. Vancea**, *Veränderungen des Cholesteringehaltes der Organe im Laufe einer Naphthalinintoxikation*. Unter dem Einfluß von einer Naphthalinintoxikation vergrößert sich der Cholesteringeh. innerhalb der ersten 10 Tage in der Mehrzahl der Organe (Nebennieren, Milz, Leber, Gehirn, Zunge, Magen, Darm, Pankreas, Niere, Blut, Drüsen, Hornhaut des Auges). In den Lungen, dem Herzen, den Muskeln, dem Glaskörper bleibt der Cholesteringeh. stationär, in der Linse u. der Retina sinkt er. Mit dem Fortschritt der Intoxikation, nach 30 Tagen, sinkt der Cholesteringeh. zur Norm ab u. vermindert sich in manchen Organen unter seinen normalen Wert (Nebennieren, Milz, Gehirn, Lunge, Herz). In der Linse des Auges geht die Verminderung des Cholesterins bis zum Erscheinen des Naphthalinstars vor sich, von da ab findet ein Ansteigen progressiv mit dem Wachsen des Stars statt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1097—1100. Laborat. d. ophthalmolog. Klin.)

REWALD.

D. Michail und **P. Vancea**, *Verzögernde und sensibilisierende Wirkung der Dunkelheit auf durch Naphthalin hervorgerufene Augenschädigungen*. Dunkelheit verzögert augenscheinlich das Auftreten der durch Naphthalin verursachten Erscheinungen am Auge (vgl. vorst. Ref.). Zu gleicher Zeit aber sensibilisiert die Dunkelheit die Augen, die nachher dem Licht wieder ausgesetzt werden, für die durch Naphthalin auftretenden Schädigungen. Dieser Mechanismus ist noch ungeklärt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1100—01. Laborat. d. ophthalmolog. Klinik.)

REWALD.

E. Annau und **J. Hergloz**, *Über die Einwirkung der chronischen Strychninvergiftung auf die Zahl der roten Blutkörperchen*. Chron. Strychninvergiftung ruft beim n. Kaninchen eine Verminderung der roten Blutkörperchen um ca. 35% hervor, während nach Splenektomie die Zahl um den gleichen Wert ansteigt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 61. 114—20. Budapest, Pharmakol. Inst. Pázmány Péter Univ.)

MEIER.

Ivan V. Voljanski, *Über tränenerzeugende Gase*. Aufzählung der wichtigsten Tränen erzeugenden Gase auf Grund der zusammenfassenden Literatur. (Archiv Hemiju Farmacijn Zagreb 2. 14—24.)

TOMASCHEK.

A. H. Roffo, *Das Cholesterin in bösartigen Geschwüren*. Vf. setzt seine früheren Arbeiten (Preusa med. Argentina 1914) über den Chemismus der Geschwülste fort, u. beschäftigt sich besonders mit dem Cholesterin. Er bestimmt dessen Menge in verschiedenen Tumoren nach der Methode von GRIGAUT. Der Cholesteringeh. ist meistens ca. 3%, erreicht aber auch 9—10%. (Die Zahlen beziehen sich auf getrocknete

Geschwulstsubstanz.) Bei Ratten mit Geschwulst wurde mehr Gesamtholesterin gefunden als bei gesunden Tieren. Das in der Geschwulst selbst vorhandene Cholesterin ist bei dieser Berechnung abgezogen. Der Cholesteringeh. der Geschwülste ist höher als der des übrigen Tieres. Es wurden noch Verss. bei sterinfreier Ernährung ausgeführt. Dazu wurde Mais das Phytosterin mit A. u. Ä. entzogen u. dieser Mais verfüttert. Der Cholesteringeh. der Tiere stieg zwar mit der Entw. der Geschwülste, doch war ein deutlich hemmender Einfluß der sterinfreien Diät auf die Tumorentw. festzustellen. (La Prensa médica Argentina 1924. 20 Seiten Sep. Buenos Aires, Inst. f. exp. Med.) WILLSTAEDT.

O. Rosenthal und **A. Lasnitzki**, *Über den Stoffwechsel stationärer und wachsender Gewebe*. Es wird der Stoffwechsel wachsender u. stationärer Gewebe an Gewebsschnitten nach der manometr. Methodik von **WARBURG** untersucht. Als Medium wurde Ringerlsg. oder arteigenes bzw. inaktiviertes Pferdeserum verwendet. Bei den meisten Geweben mit Ausnahme der Rattenleber u. des Muscularis vom Taubenmagen, wird vorwiegend nur der zugesetzte Traubenzucker vergoren. Die Milchsäurebest. erfolgten colorimetr. nach **MENDEL** u. **GOLDSCHIEDER** (C. 1925. II. 1547). — Von den Geweben mesenchymalen Ursprungs besaß das Bindegewebe (Muskel-fascie) keine anaerobe Gärung. Die Atmungsgröße von Muscularis bei Taube, Mensch, Kaninchen unterscheidet sich nur wenig, während die Gärung in der genannten Reihenfolge ansteigt. Im Gärungsstoffwechsel der glatten Muskulatur von Warmblütern scheinen demnach artspezif. Unterschiede zu bestehen. Bei lymphadenoidem Gewebe (Lymphknoten vom Menschen) ist das Verhältnis von aerober Gärung zur Atmung 0,5. Weiter untersucht wurden verschiedene wachsende Gewebe. Allgemein ließen sich beim mesenchymalen Gewebe etwaige mit dem Wachstum verknüpfte Änderungen im Zellstoffwechsel nicht nachweisen. — Von epithelialen stationären Geweben gären Schleimhäute weit stärker als epitheliale Drüsen, entsprechend ihrem höheren Geh. an wachsenden Zellen, unterscheiden sich aber nur unwesentlich im aeroben Stoffwechsel. Untersucht wurden Leber der Ratte, Niere u. Submaxillaris von Ratte u. Mensch, Schilddrüse vom Kaninchen. Bei der Intestinalschleimhaut steigt die Wirksamkeit der Atmung (**PASTEURSche** Rk.) gegenüber Ringerlsg. u. artfremdem Serum in arteigenem Serum. Sämtliche untersuchten Gewebe geben, nach der Größe ihrer (nach sofortigem Ersticken gemessenen) anaeroben Gärung geordnet, folgende Reihe: Leber (Ratte) < Schilddrüse (Kaninchen) < Niere (Ratte) < Submaxillaris (Mensch u. Ratte) < Speiseröhrenschleimhaut (Kaninchen) < Maulschleimhaut (Pferd) < Niere (Mensch) < Magen- u. Mastdarmschleimhaut (Mensch), Dickdarmschleimhaut (Ratte u. Kaninchen), plattenepitheltragende Schleimhaut (Mensch). — Daß wachsende Epithelzellen stärker gären als ausgewachsene folgt unmittelbar aus dem Vergleich der Gärungsgrößen von fötaler, postfötaler u. ausgewachsener Leber u. Niere, bei denen die Gärung mit fortschreitender Entw. erst schneller, dann langsamer abfällt; umgekehrt verändert sich die Atmung im entgegengesetzten Sinne, bei der Leber jedoch nicht kontinuierlich. Patholog. wachsende Epithelgewebe besitzen ebenfalls ein erhebliches Gärvermögen. Bei geordnet wachsendem Schilddrüsen-gewebe scheint die Gärung auch bei höherem Kolloidgeh. größer zu sein als im stationären Zustande. Die höchsten Gärungswerte erreicht in Bestätigung der **WARBURG'schen** Ergebnisse das Carcinomgewebe von Mensch u. Tier. Insgesamt wurden von epithelialen Geschwülsten neben menschlichen Schilddrüsen noch Blasenpapillome u. Carcinome vom Menschen u. das **FLEXNER-JOBLINGSche** Rattencarcinom untersucht. (Biochem. Ztschr. 196. 340—425. Berlin, Chem. Lab. d. Univ.-Inst. f. Krebsforschung an d. Charité.) **LOHMANN**.

A. H. Roffo, *Die Wirkung des Mediums auf die Entwicklung von Kulturen normalen und neoplastischen Gewebes*. Es wird nochmals der biolog. Antagonismus der Metalle *K* u. *Ca* festgestellt u. zugleich betont, daß die Grundursache dieses Antagonismus nicht bekannt ist. Es wäre vielleicht möglich, auf Grund der Arbeiten von **ZWAARDENMAKER**, **CAMPBELL** u. **WOOD**, die die Fähigkeit des *K* zur β -Strahlung entdeckt haben, zu einer Erklärung zu kommen, umso mehr, als es **ZWAARDENMAKER** auch gelungen ist, den verzögernden Einfluß der radioaktiven *Ca*-Wrkg. zu zeigen. (Revista de la Universidad de Buenos Aires [2] seccion IV 3 [1927]. 9 Seiten Sep. Buenos-Aires, Inst. f. exp. Med. z. Stud. d. Behandlg. d. Krebses.) **WILLSTAEDT**.

O. Steppuhn und **Y. Duret-Delage**, *Über das Wesen der Autolyse*. VII. Mitt. *Beiträge zur Kenntnis der Organoautolyse*. (Vgl. C. 1927. I. 137.) Die autolyt. Eiweißspaltung erfolgt bei Leber, Niere u. Lunge in überwiegendem Maße bei saurem pH (3,8), dem Bereich der Pepsinasen. Beim Herzen ist etwa gleichstarke Autolyse

bei $p_H = 3,8$ u. $7,5$ vorhanden, ähnlich verhält sich das Pankreas; hier sind also reichlich trypt. Fermente vorhanden. (Biochem. Ztschr. 182 [1927]. 134—38. Moskau, Chemopharmazeut. Unters.-Inst.) MEIER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Albert Guillaume, *Einfluß einiger Düngemittel und chemischer Stoffe auf die Erntegewichte und den Alkaloidgehalt bei der Kultur einer Leguminose: der Lupine*. Bei der von Natur alkaloidreichen Lupine *Lupinus mutabilis* var. *Cruisbanks* wirkten Volldünger, NH_4 -Salze, $FeSO_4$ u. $MnSO_4$ auf eine Entwicklungssteigerung der ganzen Pflanze. $MgCO_3$ verringerte den Alkaloidgeh. der Blätter etwas, erhöhte dagegen den der Stengel auf das Dreifache der Vergleichspflanze. Kolloides Mg -Silicat hatte nur geringen Einfluß. $FeSO_4$ u. $MnSO_4$ scheinen Erntegewicht u. Alkaloidmenge zu erhöhen. K-Salze erhöhen Erntegewicht, verringern aber den Alkaloidgeh. der Pflanze (Bull. Sciences pharmacol. 35. 347—53. Ronen, École de Medecine et de Pharm.) GD.

C. Nielsen und H. Mc Causland, *Vorkommen und Alkaloidgehalt verschiedener Ephedraarten*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 606.) Mitteilungen über zwei *Ephedraarten*: *Ephedra Trifurca*, Torrey u. *Ephedra Vulgaris*, Rich. In beiden wurden keine Alkaloide gefunden. Der Grund hierfür kann bei der zweiten Pflanze in einer vorgenommenen Transplantation zu suchen sein. (*Hyoscyamus muticus* z. B. enthält 1% Hyoscyamin, bei Umpflanzung aus der Wildnis in einen botan. Garten war kein Alkaloid vorhanden.) (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 427—30. North Chicago [Ill.], Abbott Laboratories.) L. JOSEPHY.

W. B. Garner, *Die Zuverlässigkeit von Mutterkornpräparaten und die Notwendigkeit der Standardisierung*. Allgemeines u. Zusammenfassendes über die Mutterkornroge. — Zur Herst. des Fluidextraktes eignet sich am besten die U.S.P.-Methode; die Methode der B.P. muß völlig revidiert werden, um ein Präparat mit maximalen akt. Bestandteilen zu erhalten. (Die wirksamen Bestandteile müssen durch Säure befreit werden.) Das gegenwärtige Präparat enthält nur geringe Mengen Histamin u. Tyramin, die keinen therapeut. Wert haben. Am gehaltreichsten erwies sich die spanische Droge. Vf. fordert verbesserte Standardisierungsmethoden. (Amer. Journ. Pharmac. 100. 318—32.) L. JOSEPHY.

P. Bourget und A. Fourton, *Über die chemische Natur der Digitalisäure*. Die nach dem Arbeitsverf. von MORIN (1845) erhaltene Säure erwies sich als reine, die nach KOLPINSKI (1913) dargestellte als unreine *Bernsteinsäure*. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 345—47. Paris, Faculté de Pharm.) GROSZFELD.

E. Belani, *Naphthensaures Lithium, Thiosept- und Sulfoseptole*. Kurze Besprechung der Gewinnung u. Bedeutung genannter Stoffe, besonders in der Heilkunde. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 330—31.) GROSZFELD.

Wm. Böhme, *Über Gefahren bei der Infusion von Normosal und Kochsalzlösung*. *Normosal* u. $NaCl$ sind vor der Verwendung im trockenen Zustand 1 Stde. bei 180° zu sterilisieren. Das Lösungsm. muß unter allen Umständen für jede Infusion durch 3-mal fraktioniertes Kochen, je 1 Stde. lang, steril bereit gehalten werden. Nur dadurch ist eine Garantie für absolut sterile *Normosal*- u. $NaCl$ -Lsgg. gegeben. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1087—88. Dresden, Sächs. Serumwerk.) FRANK.

E. Léger, *Einige Verfälschungen oder Substitutionen von Arzneimitteln*. Ein vom Vf. untersuchtes Kirschlorbeerwasser gab bei der Titration den Codexwert u. war doch nicht vorschriftsmäßig hergestellt. Benzaldehyd war nicht vorhanden. Die Codexvorschrift wäre dahin zu verbessern, daß ein Absatz über Ggw. u. Unters. auf Benzaldehyd eingefügt wird. — Vf. berichtet ferner über Verunreinigung von Hefe mit $CaCO_3$ u. von ZnO mit $ZnCO_3$. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 455—56.) L. JOS.

G. Locatelli, *Glycerophosphate und Inositphosphate*. Vorschlag an Stelle der Glycerophosphate die Ca - u. Mg -Inositphosphate bei der Herst. von Pulvern, Cachets, Pillen etc. für diabet. u. den Stoffwechsel anregende Präparate zu verwenden. Die Inositphosphate können leicht gewonnen werden durch Extraction der Getreidehülsen mit verd. Säuren u. Fällen der Lsg. mit Alkalien oder Alkalicarbonaten. Sie sind ein wertvoller billiger Ersatz für die Glycerophosphate, da sie prozentual mehr P (22,14%) enthalten als Ca -Glycerophosphat (14,76%), Lecithin (6%) u. Nuclein (8%). (Boll. Chim. farmac. 66. 737—38.) OTT.

Oskar Nemetz, *Encypan, ein neues Ferment- und Enzyme-Substitutionspräparat*. *Encypan* (Herst. Pharmazeut. Werke Norgine, A.-G., Prag-Aussig) ent- X. 2.

hält die für die gesamte Verdauung wichtigen Fermente u. Enzyme, wie trockene Ochsen-galle, Trypsin, Diastase u. Lipase, in einer magenresistenten Schutzmasse eingebettet. Vf. konnte mit Encypan bei einer Reihe von Verdauungsstörungen gute Erfolge erzielen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1047. Wien, Spital der Barmherzigen Brüder.) FRANK.

E. Maurer, *Die Paraffinölbehandlung der chronischen Obstipation mit „Fruux“*. Fruux (Herst. Chem. Fabrik J. DEIGELMAYER, München) enthält 67% Paraffinöl u. 30% Fruchtgelee. Es wurde seines guten Geschmacks wegen als Abführmittel von Kindern gern genommen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1090—91. München, Univ.) FRANK.

H. Piek, *Gebrauch von flüssigen Gasen zur Desinfektion und Vertilgung von Schädlingen*. Vergleichende Beschreibung der physikal., chem., technolog. u. physiol. Eig. von fl. Cl₂, SO₂ u. HCl. Beschreibung der Anwendung von fl. Cl unter Angabe der ökonom. Verhältnisse, desgleichen für SO₂, wobei besonders auf seine Anwendung zur Vernichtung von Insekten hingewiesen wird, die aber durch Anwendung von HCN (Cyklon) zurückgedrängt wird. (Chemický Obzor 3. 8—11. 40—41. 73—79.) TOM.

Rolle, Untersuchungen über die Wirkung des Pyrethrumpulvers auf Muszidenbrut. Pyrethrumpulver übt eine starke Giftwrkg. auf die Fliegenbrut, besonders auf die jungen Stadien der Larven. Mit gesteigerter Wrkg. wäre zu rechnen, wenn der im Freien gestapelte Mist durch Bestäubung mit Pyrethrumpulver oder durch Bespritzung mit einem fl. Pyrethrumpräparat behandelt würde. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 20. 95—97. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) BLOCH.

E. Herrmann, *Über ein wirksames Desinfektionsmittel*. An Hand der medicin. Literatur werden Chloramin-HEYDEN u. Gyneolorina-HEYDEN als Desinfektionsmittel, Antiseptika u. Desodorantia warm empfohlen. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 273—75. Dresden.) PIEPER.

Ralph B. Smith, *Studien über die Ionenkonzentration von keimtötenden kolloidalen Silberverbindungen*. II. *Änderung der Silberionkonzentration der Lösungen beim Stehen*. (I. vgl. C. 1925. II. 212.) Die Veränderungen der Ag-Ionenkonz. in kolloidalen Ag-Verbb. sind im ersten Monat ganz minimal; in den ersten 4 Monaten des Stehens der Lsgg. sind sie noch so gering, daß sie auf die keimtötende Wrkg. keinen Einfluß haben. Etwaige Unwirksamkeit solcher Lsgg. muß auf andere Veränderungen als auf die der Ag-Ionenkonz. zurückzuführen sein. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 453—54. Brooklyn [N. Y.], E. R. SQUIBB u. Sons.) L. JOSEPHY.

Wm. Nyiri, *Untersuchungen über die Standardisierung von keimtötenden Mitteln*. Vorl. Mitt. Es wurde das Verh. verschiedener Arten von Mikroorganismen in verschiedener Konz. u. Zeit gegenüber Phenol u. Jodtinktur untersucht u. die Resultate in Gleichungen $T \cdot P^n = R$ (T = Zeit der Einw., P = Konz. des Desinfektionsmittels, R = sog. Widerstandskonstante) u. Kurven dargestellt. Die graph. Darst. ist eine Hyperbel, der Exponent n bezeichnet die mehr oder weniger große Krümmung. Auch für A. wurden die Gleichungen gegenüber einigen Bakterien aufgestellt. Die graph. Abb. werden diskutiert. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie absolute Angaben gestattet, während bei anderen Standardisierungsmethoden nur relative (zu Phenol als Grundlsg.) Angaben gemacht werden. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 449 bis 453) L. JOSEPHY.

G. Analyse. Laboratorium.

Horst Brückner, *Über einige Anwendungen von Thermoelementen in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie*. Ref. nach GMELIN (C. 1925. I. 1347). (Chem. Fabrik 1928. 406—08.) SIEBERT.

Zen-ichi Shibata und Masaji Fukushima, *Anwendungen einer elektromagnetischen Kraft bei der „Thermovaage“*. Die von HONDA (C. 1921. II. 281) angegebene „Thermovaage“ hat einige Nachteile, weil sich die Substanz während der Schwingungen bewegt. Vf. benutzen den Zeiger der Waage nur noch als Nullinstrument u. kompensieren das Gewicht des in dem Ofen hängenden Tiegelchens mit der Versuchssubstanz durch eine elektromagnet. Einrichtung. Diese besteht aus einem 6 cm langen, 4,7 cm weiten, doppelwandigen Glaszylinder (Wasserkühlung), der mit seidenumsponnenen Cu-Draht umwickelt ist. Dieser Zylinder ist mit einer durchlocherten Cu-Platte bedeckt u. steht auf einem Weinholdbecher mit einem Transformatoröl-Petroleumgemisch. Von

dem Ende des Balkens führt ein dünner Cu-Faden in das Solenoid, der ein Stück weiches Eisen trägt (0,4 cm Durchmesser u. 1,4 cm lang), das sich etwas unter der Mitte des Solenoids befindet u. nach unten mit einer Dämpferplatte verbunden ist; diese Platte ist dann mit einer Feder verbunden, die in dem Petroleum-Ölgemisch steht. Die Einrichtung wurde mit 6 V betrieben; 0,05 g entsprachen 0,508 Amp., 0,25 g 1,232 Amp. Die Brauchbarkeit wird an der Zers. von CaCO_3 (Beginn der Zers. bei 400° , Maximum bei 700° , beendet bei 780°) gezeigt; ferner wird untersucht der Übergang von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bei $75-120^\circ$) $\rightarrow \text{CuSO}_4$ ($230-255^\circ$) $\rightarrow \text{CuO}$ ($600-760^\circ$) $\rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ($1040-1060^\circ$); von $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($80-110^\circ$) $\rightarrow \text{CdSO}_4$ ($170-190^\circ$); von $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($70-100^\circ$) $\rightarrow \text{BaCl}_2$ (beginnend bei 500°); von $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: bei 100° wird das W. abgegeben, bei 170° wird 1 Teil NH_3 abgegeben u. zum Ferrisalz oxydiert. Bei 290° entsteht $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bei $420-490^\circ$ wird $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verloren, bei $650-710^\circ$ entsteht Oxyd. Es wird gezeigt, daß durchweg die Gewichtsänderungen innerhalb sehr enger Fehlergrenzen richtig gefunden wurden. (Bull. chem. Soc. Japan 3. 118—23. Sendai, Univ.)

KLEMM.

R. Wasmuth, Einiges über Ultrafiltration. Überblick über allgemeine u. spezielle Anwendungsmöglichkeiten der Membranultrafilter u. denitrierter Membranfilter (Cella-filter). Vf. benutzte die Membranfilter mit Vorteil zum Filtrieren von *Eisenbromid*-lsgg., deren Rückstände nur mit W. ausgewaschen werden durften. Die Filter blieben weiß, während Papierfilter stets bas. Fe-Bromide adsorbierten u. braun wurden. Ferner gelang es, mittels der Membranfilter hochdispers verteilte FeO- u. MnO-Mengen quantitativ zu erfassen. Vf. beschreibt einen Filtrierapp. zur Benutzung der Membranfilter, wobei mit Vakuum oder weniger großem Überdruck gearbeitet werden kann, sowie eine Apparatur zur Auflösung von Stahlspänen unter Luftabschluß in Bromlsgg., wobei die restlichen Rückstände von fein verteiltem FeO, MnO, SiO_2 u. Al_2O_3 über das Ultrafilter filtriert u. zurückgehalten werden. (Chem. Fabrik 1928. 405—06. Aachen.)

SIEBERT.

F. H. Mc Dowall, Bemerkungen zur Vakuumdestillation im Laboratorium. Vf. beschreibt die *Vakuumdest.*-Apparatur nach WADE u. MERRIMAN u. deren Anwendung für Destillationen, bei denen die Best. des Brechungsindex der einzelnen Fraktionen von Wichtigkeit ist. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 211. London, Ralph Forster Lab. of Org. Chem.)

SIEBERT.

G. Tammann und W. Oelsen, Zur Bestimmung der Dampfdrucke von Riechstoffen. Die Vf. untersuchten, mit welcher Empfindlichkeit u. Genauigkeit die Dampfdrucke riechender Stoffe mit Hilfe des Geruchssinnes bestimmt werden können. Für Campher, Ä., Benzaldehyd, Propion-, Capron-, Valerian-, Buttersäure u. Mercaptan werden die Riechschwellen zusammengestellt u. die entsprechenden Dampfdrucke berechnet. Nur beim Mercaptan ist der Dampfdruck der Riechschwelle kleiner als der kleinste bisher gemessene Druck. — Die apparativ einfache Dampfdruckmessung beruht auf folgendem: Bei einer Temp., für welche der Dampfdruck des Riechstoffes bekannt ist, wird ein bestimmtes Luftvol. v_1 mit dem Riechstoff gesätt., dieses wird durch ein Luftvol. v_2 so weit verd., daß der Riechstoff gerade noch wahrgenommen werden kann; dann ist der der geringsten wahrnehmbaren Menge äquivalente Druck gleich dem bekannten Dampfdruck dividiert durch $(v_1 + v_2)/v_1$. Aus der Abhängigkeit dieses Quotienten von der Temp. ergibt sich dann die Dampfdruckkurve bis hinab zur Temp. des Beginnes des Riechens; hier ist der Quotient gleich eins, da die Sättigungskonz. gleich ist der der Riechschwelle. — Es wurde festgestellt für *Campher* der Beginn des Riechens bei etwa -40° (mittlere Abweichung für alle Personen $\pm 1,2^\circ$, entsprechend einer Dampfdruckänderung von $7,8 \cdot 10^{-5}$ mm/ 1° ; der Dampfdruck zu Beginn des Riechens (bei -40°) zu $0,842 \pm 0,133 \cdot 10^{-3}$ mm, bei $-18,5^\circ$ zu $7,30 \pm 0,36 \cdot 10^{-3}$ mm; für *Buttersäure* liegt die Riechschwelle zwischen $0,9$ u. $1,2 \cdot 10^{-10}$ g/ccm; der Dampfdruck bei -78° zu $1,13 \pm 0,20 \cdot 10^{-5}$ mm bei einer Temperaturänderung von $0,41 \cdot 10^{-5}$ mm/ 1° ; bei -22° zu $3,74 \pm 0,37 \cdot 10^{-2}$ mm bei einer Temp.-Änderung von $0,30 \cdot 10^{-2}$ mm/ 1° . — Die Best. von Dampfdrucken nach der Methode des Riechens steht an Genauigkeit anderen, besonders der Durchleitungsmethode nach; sie dürfte nur bei solchen Stoffen Anwendung finden, die, wie Mercaptan, eine besonders geringe Riechschwelle haben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 407—13. Göttingen, Univ.)

BLOCH.

T. R. Wilkins und F. B. Friend, Weitere Anwendungen der Neon-Gitter-Glimm-röhre. Die KNOWLESsche Neon-Gitter-Glimmlampe mit 3 Elektroden (verfertigt

von der Westinghouse Electric Co.) läßt sich zum Registrieren von α -Strahlen verwenden, wobei man eine Elektrode der Ionisierungskammer mit dem Gitter der Lampe verbindet; beim Eintritt von jedem α -Strahl leuchtet die Lampe auf. Sie läßt sich ferner als empfindliches Voltmeter zum Messen von Bruchteilen eines Volt benutzen. Die in beiden Fällen erforderlichen Schaltungen sind skizziert. (Journ. opt. Soc. America 16. 370—73. Rochester [New York], Univ.) BÖTTGER.

L. F. Curtiss, *Projektionselektroskop für Standard-Radiumpräparate*. Bei der Messung einer größeren Anzahl starker Ra-Präparate sind besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, um den Beobachter vor der γ -Strahlung zu schützen. Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene u. nebst seiner Montierung abgebildete Goldblattelektroskop gestattet, die Bewegung der Blättchen durch Vermittlung von angekitteten Quarzfäden auf einen vom Elektroskop hinreichend weit entfernten Schirm zu projizieren, auf dem die Ablesungen gemacht werden. (Journ. opt. Soc. America 16. 363—66. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) BÖTTGER.

L. Bloch und H. G. Frühling, *Das Unimeter, ein neues Meßgerät für den chemischen Betrieb*. Beschreibung eines Instrumentes zur Prüfung der hauptsächlichsten opt. Eig. der verschiedensten Materialien. Die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten des Unimeters sind bei der Unters. undurchsichtiger Körper die Kennzeichnung der Farbe u. die Messung der Reflexion (Qualitätsprüfung von Papieren, Weberei- u. Spinnereierzeugnissen, Metallen, Steinproben u. Farbanstrichen); ferner bei durchsichtigen Körpern die Messung der Lichtdurchlässigkeit, ihrer Farbe u. Durchsichtigkeit (Trübung) wie bei transparenten Papieren, Geweben, Gelatine u. Celluloid. Abb. u. Beschreibung der Handhabung vgl. Original. (Chem.-Ztg. 52. 488—90.) SIEBERT.

H. Brintzinger und F. Rodis, *Die potentiometrische Analyse binärer, ternärer und quaternärer Zinnlegierungen*. Die von Vff. (C. 1927. II. 2465) beschriebene Methode wurde für eine Reihe von Sn-Sb-Trennungen, insbesondere bei der Unters. von Lagermetallen u. Bronzen durchgeführt, wobei stets gute Resultate erzielt wurden, wenn das nach der Abtrennung von Blei- u. Kupfersulfid im Filtrat sich befindende Natriothioantimoniat bzw. Na-Thioantannat durch H_2O_2 u. HCl oder Chlorwasser u. HCl in Sb-(5)- bzw. Sn-(4)-chlorid übergeführt wurde. Sofern hierzu HCl u. Bromwasser zur Anwendung gelangten, entzog sich Sb der Rk. $Sb^{IV} + 2Cr^{III} \rightarrow Sb^{III} + 2Cr^{IV}$, da Sb(5) durch Br-Ion ähnlich wie durch J-Ion zu Sb(3) reduziert wird. Es zeigt sich, daß bei Einhaltung der früher mitgeteilten Analysenvorschrift sich eine Reihe von Sn-Legierungen in einem Titrationsgange analysieren lassen. Vff. beschreiben die Trennung von Cu u. Sn; Bi u. Sn; Fe u. Sn; Cu, Sn, Bi; Fe, Sn u. Bi; Sb, Cu u. Sn; Sb Cu, Sn u. Pb. (Ztschr. Elektrochem. 34. 246—50. Jena, Univ.) K. WOLF.

Friedrich Müller, *Anomalien des Palladiums bei seiner elektromotorischen Betätigung in salzsaurer Lösung*. Vf. zeigt, daß das von HOHSTETTER u. ROBERTS (C. 1920. II. 59) beobachtete anomale Verh. des Pd als Indicatorelektrode bei der potentiometr. Verfolgung von Oxydations-Reduktionsrkk. an das Vorhandensein salzsauer Lsgg. gebunden ist. Dieses von den übrigen Edelmetallen abweichende Verh. läßt sich durch die Annahme eines swl. Überzuges von nicht aufgeklärter Natur auf der Elektrode deuten. (Ztschr. Elektrochem. 34. 237—40. Dresden, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

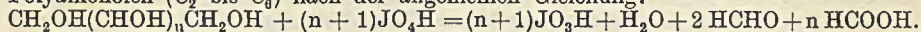
Organische Substanzen.

A. Wahl und J.-P. Sisley, *Über an dem Verfahren der organischen Elementaranalyse angebrachte Vervollkommnungen*. Das Verf. von HESLINGA (C. 1924. II. 508) leidet an dem Übelstand, daß das MnO_2 nicht im App. selbst regeneriert werden kann. Das Verf. von BERL u. Mitarbeitern (C. 1928. I. 1073) ist mehr ein mikroanalyt., da 0,01 mg gewogen werden muß. Vff. haben das klass. CuO-Verf. beibehalten. Sie verwenden 80—100 mg Substanz, wofür ein 55—60 cm langes Rohr genügt, welches in einem Ofen mit 5—6 Brennern erhitzt wird. Die Substanz befindet sich in einem Schiffchen. Zum Schluß wird O durchgeleitet. Dauer 25—60 Min. Genaue Beschreibung folgt. Für Halogen oder S enthaltende Substanzen wird das CuO durch $PbCrO_4$ ersetzt, welches im Rohr getrocknet wird. Eine Anzahl gut stimmender Analysen wird angegeben. Auch der schwierig zu analysierende Thioharnstoff gab gute Werte. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1555—58.) LINDENBAUM.

G. Pfeiffer, *Über eine neue Schnellbestimmung von organisch gebundenem Jod*. Zur Verbrennung von Organen kann der schnelle oxydative Aufschluß mit konz. $H_2SO_4 + H_2O_2$, in der von KLEEMANN (KÖNIG, Untersuchung landwirtschaftlicher

u. landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl. 1. 220 [1923]) für die KJELDAHL-Best. angegebenen Modifikation mit sehr gutem Erfolg angewandt werden. Erhitzen u. Durchspülen des Verbrennungskolbens mit Luft wechseln mit H_2O_2 -Zusatz ab, bis nach ca. 20 Min. die Aufschlußfl. schwach gelb u. die Substanz verbrannt ist; die Temp. im Kolbenhals soll nicht über 120° steigen. Aus der vorgelegten 3%ig. NaOH wird das J nach Neutralisation mit H_2SO_4 , Filtration u. Zusatz von HNO_3 mit Chlf. ausgeschüttelt u. colorimetr. bestimmt. (Biochem. Ztschr. 195. 128—33. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtschaftl. Hochsch.) KRÜGER.

L. Malaprade, *Wirkungen von Polyalkoholen auf Perjodsäure. Analytische Anwendung.* Vf. beschreibt die Red. der Perjodsäure zur Jodsäure durch Einw. von Polyalkoholen (C_2 bis C_6) nach der allgemeinen Gleichung:



Diese Gleichung gilt nur für mittlere Konz. ohne A.-Überschuß; wächst letzterer, so nimmt die Menge gebildeter Säure ab, u. die Jodsäure wird quantitativ reduziert. Die obige Rk. dauert 2—3 Stdn. u. ist irreversibel. Sie ermöglicht die Analyse von JO_3 -u. JO_4 -Anionengemischen u. die Best. von Polyalkoholen in wss. Lsg. Vf. hat die Methode am Glykol, Glycerin, Erythrit u. Mannit durchgeführt u. will ferner die Einw. der Perjodsäure auf Rohrzucker u. Lactose weiter verfolgen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 683—96. Nancy, faculté des Sciences, Lab. Travers.) MEINHARD.

László Ekkert, *Farbenreaktionen des Mannits.* 0,20 g Mannit werden mit 15 bis 20 cm 3%ig. Bromwasser übergossen, 15—20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, der Bromüberschuß weggekocht, auf 5 cm eingedampft u. einige Tropfen von diesem Rückstand in ein Reagenzglas gebracht. Dazu gibt man 0,5 mg eines Phenols (Resorcin- α , β -Naphthol), Codein, Morphin oder 0,01 g Phenacetin in Staubform sowie 1 cm konz. Schwefelsäure, dann wird vorsichtig erwärmt. Die auftretenden Färbenseheinungen werden beschrieben. Sie treten auch auf, wenn man anstatt der Schwefelsäure 1 cm 85%ig. Phosphorsäure oder rauchende Salzsäure nimmt. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 169—70. Budapest, Univ.) BERLITZER.

D. I. Perietzeanu, *Über die Unterscheidung der Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure.* Diese Säuren oder ihre in W. l. Salze können mittels *Cu-Acetats* unterschieden werden. In konz. essigsaurer Lsg. liefert *Weinsäure* damit einen Nd. von *Cu-Tartrat*, wl. in W., l. in verd. HCl u. 30%ig. NaOH. Empfindlichkeit = 0,008 g Weinsäure. *Citronensäure* gibt keinen Nd. *Oxalsäure* liefert einen Nd. von *Cu-Oxalat*, unl. in 30%ig. NaOH, l. in überschüssiger konz. HCl. (Bulet. Soc. Chim. Romania 10. 49.) LB.

Theodore E. Friedemann, *Über die Milchsäurebestimmung in durch Alkali zersetzten Zuckerslösungen.* (Vgl. FRIEDEMANN, COTONIO u. SHAFFER, C. 1927. II. 2215.) Die verschiedenen Zucker, Saccharinsäuren u. höheren Alkohole bilden bei der Oxydation sehr kleine Mengen von Stoffen, die die Milchsäurebest. durch Oxydation stören. Beim Vergleich der quantitativen Best. als Zinklactat u. nach Oxydation mit Permanganat wurden 5—10% Fehler bei Ggw. verschiedener Zucker gefunden. Diese Fehler können verringert werden, wenn man die Säure mit Ä. extrahiert oder andere Zuckerderiv. mit Cu niederschlägt. (Journ. biol. Chemistry 76. 75—87. St. Louis, Washington Univ. School.) F. MÜLLER.

Erw. Schwenk und L. Wanka, *Beitrag zur technischen Carbazolanalyse.* Auf Grund eingehender Verss. kommen Vff. für das von ihnen ausgearbeitete neue Verf., das *Carbazol* in carbazolhaltigem *Anthracen* u. Reincarbazolen zu bestimmen, zu folgender Arbeitsvorschrift: In der in Eg. gelösten Probe wird nach Erhitzen im Ölbad Chromsäurelsg. (15 Tle. CrO_3 , 10 Tle. W., 10 Tle. Eg.) so schnell wie möglich hinzugefügt u. dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird der größte Teil der Essigsäure abdestilliert, der Rückstand mit W. verdünnt u. schließlich das mit NaOH in Freiheit gesetzte NH_3 in eine Vorlage hineindestilliert, die eine bestimmte Menge $\frac{1}{10}$ -n. HCl enthält. Durch Titration läßt sich die gebildete Menge NH_3 u. somit das ursprünglich vorhandene Carbazol finden. Allerdings muß in gewissen Fällen der ermittelte Wert durch einen empir. erhaltenen Faktor korrigiert werden. (Ztschr. analyt. Chem.. 74. 168—87.) WINK.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

S. Kühnel Hagen, *Über Bestimmung von Cyanwasserstoff in Limabohnen mit besonderer Rücksicht auf die für die Glykosidspaltung günstigste Wasserstoffionenkonzentration.* Der günstigste pH für die Zerlegung des Glykosides ist etwa 6. Arbeitsverf.: 50 g feingemahlene Bohnen in geschlossenem 2 l-Kolben mit 244 cm Citrat

u. 156 ccm NaOH nach SÖRENSEN mischen u. 3 Stdn. stehen lassen, darauf 50 ccm 30%ig. Weinsäurelsg. zugeben, im Wasserdampfströme 250 ccm abdest. u. in 50 ccm W. + 1 bis 2 ccm 2-n. NaOH auffangen, Destillat + 1g KJ mit 0,05-n. AgNO₃ titrieren, doch so, daß eine Hälfte zum Vergleich benutzt wird. Genauigkeit ± 0,1 mg HCN. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 284—91. Kopenhagen, Techn. Hochsch. u. Univ.) G.D.

F. Kamiński, *Ein Apparat zur Bestimmung von Alkaloiden in Lupinen*. Der App. bestehe aus einer Flasche, an deren unterem Teil ein Seitenrohr angebracht ist, das zu einer zweimal 25 ccm fassenden Kugelbürette führt. Ein Glashahn mit doppelter Bohrung verbindet die Flasche mit der Bürette u. andererseits diese mit der Ausflußöffnung. In den Glasstopfen der Flasche ist ein mit Glashahn versehenes Rohr eingeschmolzen. Die Lupinen werden mit NaOH u. einer Ä.-Chlf.-Mischung extrahiert (24 Stdn.) u. diese in die Bürette eingeblasen. Eine Filtration wird hierbei ganz vermieden. (Chem.-Ztg. 52. 467. Posen, Kontrollstation d. Landwirtschaftskammer.) SIEB.

Seizaburo Okada, Eiichi Sakurai, Tsunamoto Imazu und Kwanichi Kuramochi, *Die quantitative Bestimmung der Pankreas-Sekretion*. Aus der Beobachtung von 50 Füllen wurde der Geh. des Pankreassaftes zu 30—120 Trypsin-Kiloeinheiten, 50—300 Amylase- bzw. Lipase-Kiloeinheiten ermittelt. Die Best. erfolgte nach GROSS, OKADA bzw. MICHAELIS-RONA. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 131—33. Tokyo, Imp. Univ.) HESSE.

P. Lecomte du Noüy, *Ein Densimeter für schnelle Bestimmung des spezifischen Gewichts von kleinen Mengen von flüssigen und festen Stoffen*. Verbesserung des älteren Modells (Amer. Journ. Physiol. 49. 123. 1919 [1927]) nach dem Prinzip der Torsionswaage mit Zeiger u. Nonius. Best. in 1 ccm Fl. möglich. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 443—48. New York, Rockefeller Inst.) F. MÜLLER.

George W. Pucher und Myron W. Finch, *Ein Vergleich der Reduktionswerte von Kohlenhydraten nach den Methoden: Hagedorn-Jensen, Benedict-Myers und Folin-Wu*. Von den untersuchten Methoden gibt die von HAGEDORN-JENSEN die gleichmäßigsten Resultate. Nur Lävulose hat einen höheren Reduktionsfaktor als Traubenzucker. Galactose verhält sich anormal. Lactose hat einen Reduktionswert von 0,655, Maltose von 0,754. Die FOLIN-WU-Methode gibt bei diesen beiden letzten vollkommen abweichende, viel geringere Werte. — Die Standardlsgg. von Traubenzucker-Pikrinsäure, wie sie bei den Pikrinsäuremethoden gebraucht werden, halten mindestens 2 Jahre. (Journ. biol. Chemistry 76. 331—35. Buffalo, Biol. Chem. Dept. u. General Hosp.) F. MÜLLER.

F. Nepveux und A. Thépenier, *Bemerkung zur Vorbereitung der Löschblätter, wie sie bei der Mikroanalyse nach Bang verwendet werden*. Die Löschblätter des Handels enthalten reduzierende Substanzen, die zu Fehlresultaten Anlaß geben. Vorbehandlung mit Essigsäure u. dann Prüfung auf Red. ist notwendig. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 699—701.) OPPENHEIMER.

Arnold E. Osterberg, *Eine Modifikation des elektrolytischen Gutzeitapparates zur Bestimmung von Arsenik in biologischem Material*. Harn oder Kot (10 g) werden nach KJELDAHL mit konz. H₂SO₄ u. CuSO₄ zerstört, ad 100 verd., ein Teil (so daß 0,002—0,03 mg As₂O₃ darin enthalten) mit 0,5 ccm einer SnCl₂-Lsg. (80 g SnCl₂ + 4 ccm HCl + 95 ccm W.) auf 40 ccm versetzt, gekocht, auf 15 ccm eingedampft. Diese Lsg. dient als Kathodenfl., während 12,5%ig. H₂SO₄ an der Anode sind, mit einer „Alundum“-Scheibe als Trennungstoff. — Zum As-Nachweis dienen Papierstreifen, die in 5%ig. alkoh. Lsg. von HgB₂ getaucht u. im Dampfbad lufttrocken gemacht sind. Nach 1 Stde. Elektrolyse ist der Nachweis zu erbringen. (Journ. biol. Chemistry 76. 19—22. Rochester, Mayo-Klinik, Bioch. Sect.) F. MÜLLER.

J. Sabrazès, *Färbemethode für die Spirochäten des gelben Fiebers mittels Phenylfuchsin von Ziehl*. Nach Trocknung der Spirochäten durch bewegte Luft behandelt man sie zuerst mit einer Lsg. von RUGE (Essigsäure 1 ccm, Formol 2 ccm, H₂O dest. 100 ccm), mit der man mehrere Male das Präparat behandelt, ohne zu sehr zu bewegen; man läßt diese Fl. 1—2 Min. einwirken. Dann gibt man darauf einige Tropfen abs. A. oder A. von 95° u. fixiert während 2 Min. Den überschüssigen A. beseitigt man. Man fixiert dann weiter mit einer 5%ig. wss. Tanninlsg. Dann behandelt man mit unverdünntem Phenylfuchsin nach ZIEHL unter vorsichtigem Erhitzen. Man wiederholt diesen Vorgang viermal. Nach dem Erkalten Auswaschen mit dest. H₂O u. Trocknen an der Luft. Unters. mit Ölimmersion. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 239—40.) REWALD.

J. B. Williams, *Die Bestimmung von Ephedra vulgaris*. Bestst. des Alkaloidgeh. von Ephedra vulgaris, die 0,2—1% Alkaloid enthalten soll, wurden nach der U. S. P. X.-Methode für Belladonna durchgeführt, mit der Änderung, daß die Chlf.-Lsg. zum Schluß bei 50° eingedampft u. der Alkaloidrückstand vor der Titration gewogen wurde. Infolge der Flüchtigkeit des Ephedrins u. Bldg. von Hydrochlorid mit Chlf. ergab sich ein starker Verlust an Alkaloid bei den Bestst. Vf. schlägt infolgedessen folgende Änderung der U. S. P. X.-Methode für Belladonna vor: Extraktion der Droge mit NaOH anstatt mit NH₃; Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. u. NaOH, u. Zufügen der volumetr. Säurelsg. zu der Ä.-Lsg. vor dem Eindampfen. Wegen der Löslichkeit des Ephedrins in W. ist es nicht ratsam, die Ä.-Lsg. nachzuwaschen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 430—31. Detroit [Mich.], PARKE, DAVIS u. Co.) L. JOSEPHY.

H. O. Moraw, *Titrimetrische Ephedrinbestimmungen*. An Stelle der langwierigen gravimetr. Methode zur Best. von Ephedrin entwickelt Vf. eine schnellere titrimetr. — Lsg. des Ephedrinsalzes in W. u. Zufügen von NH₃. Häufiges Schütteln der wss. Lsg. mit Ä., Sammeln der äth. Auszüge u. Eindampfen im Dampfbad auf etwa 10 ccm. Zufügen eines Überschusses von 0,05-n. H₂SO₄ u. Brom-Thymolblau als Indicator. Langsames Erwärmen, Abdampfen der Ä.-Schicht u. Zufügen von A. Nach etwas stärkerem Erwärmen (so daß der A. an der Gefäßwand zurückfließt), Titration des Säureüberschusses mit 0,02-n. Alkali. 1 ccm 0,05-n. Säure = 8,26 mg Ephedrinbase oder 10,8 mg Ephedrinhydrochlorid oder 10,71 Ephedrinsulfat. Die Methode läßt sich auch zur Geh.-Best. von Tabletten, Sirup usw. anwenden. NH₃ beeinflusst die Titration nicht, falls es mit in den Ä. hinübergeht. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 431—35. Indianapolis [Indiana].) L. JOSEPHY.

A. V. Hill, *Myothermische Apparatur*. Ausführliche Beschreibung der Apparatur für myotherm. Messungen (Drehspulgalvanometer mit hoher Empfindlichkeit u. kurzer Schwingung, Regulierung des Thermostaten auf 0,001°, „Ganzmetall“-Thermoelement), der Berechnung der Analysen sowie der Vorbereitung der Frostmuskeln (Aufheben in Phosphat-Ringerlsg. usw.). (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 103. 117—37. London, Dep. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll.) LOHMANN.

A. Contardi und **V. Cazzani**, *Nochmals über die Angaben De Myttenaeres über die chemische Bestimmung der Giftigkeit des Arsenobenzols*. Entgegnung an MYTTENAERE (C. 1926. I. 1604), der bei seinen Verss., mit einem u. demselben Arsenobenzolpräparat bei Kaninchen u. Mäusen verschiedene Giftigkeit festgestellt hatte, und deswegen den Wert der chem. Kontrolle bezweifelt. Vf. weisen demgegenüber darauf hin, daß sie bei der Inkonzanz der biolog. Prüfung nur betont haben, daß sie eine prakt. u. sichere chem. Methode zur Erkennung tox. u. guter Neosalvarsanpräparate für sehr wünschenswert halten, im übrigen stets in Ermangelung einer besseren Methode die biolog. Prüfung trotz ihrer Mangelhaftigkeit angewendet sehen wollen. (Boll. chim. farmac. 66 [1927]. 609—10.) OTT.

Francis C. Frary and others, Laboratory glass blowing: new 2nd ed., rev. New York: McGraw-Hill 1928. (116 S.) 8°. Lw. \$ 1.50.

Johannes Hoppe, Analytische Chemie. 1. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. kl. 8°. = Sammlung Göschel. Nr. 247. 1. Reaktionen. 4., verb. Aufl. (132 S.) Lw. M. 1.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Thieme, *Die Entwicklung zur chemischen Großindustrie*. Überblick über die Entw. der wichtigsten Zweige der anorgan. u. organ. chem. Großindustrie. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 876—78. Charlottenburg.) SIEBERT.

—, *Das neue Laboratorium der Distillers Co. Ein vorbildliches technisches Forschungsinstitut*. Überblick über Einrichtung, den Zweck u. die Arbeit des von der Distillers Co. in Burgh Heath bei Epsom errichteten *Forschungsinstitutes*. (Chem. Age 18. 594—96.) SIEBERT.

—, *Apparate aus Steinzeug*. Beschreibung von Ventilatoren, Elevatoren, Drucklufthebern u. Zentrifugalpumpen aus Steinzeug, die sich in der Praxis bewährt haben. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1928. 87—90.) SIEBERT.

J. A. Pickard, *Die mechanischen Grundlagen der Filtration*. Überblick über die Theorien u. Probleme des *Filtrierens*, die mathemat. u. mechan. Grundlagen der

techn. Filtration u. die Beziehungen zwischen Druck u. Filtriergeschwindigkeit. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 186—90. 200.) SIEBERT.

Paul Mahlo, *Berieseler für Wasch- und Absorptionstürme*. (Chem. Apparat SIEBERT. 15. 97—99.)

E. L. Smith, *Bedingungen, die für die Extraktion einer Lösung durch ein nicht mischbares Lösungsmittel maßgebend sind*. Aus dem Verteilungssatz wird abgeleitet, daß es 1. vorteilhafter ist, mit vielen kleinen als mit wenigen großen Lösungsmittelportionen zu extrahieren, u. daß 2. die Lösungsmittelportionen am besten gleich groß gewählt werden. Die besonders in der Alkaloidchemie übliche Praxis, mehrfache Extraktionen mit abnehmendem Vol. auszuführen, ist unzweckmäßig. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 159—60.) OSTERTAG.

—, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel mittels aktiver Kohle*. Überblick über die Verwendung aktiver Kohle zur Wiedergewinnung von Fil. in der Gummi-, Celluloid- u. Petroleumindustrie unter besonderer Berücksichtigung der BAYER-Verf. Vf. berichten über einen Besuch mehrerer deutscher Werke zum Studium des Carbo Unionprozesses. Zahlreiche Abb. u. Skizzen im Original. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 191—98.) SIEBERT.

I. S. Cammerer, *Neuzeitlicher Wärme- und Kälteschutz*. Überblick über die Fortschritte der Technik des Isolierwesens, die Bedeutung eines guten Isoliermaterials, die Eigg. der Isolierstoffe, die Einteilung der Kälte- u. Wärmeschutzmittel, die Bemessung der Isolierstärken für Wärme- u. Kälteleitungen u. die Prüfungen einer Isolierung an der fertigen Anlage. (Chem. Fabrik 1928. 318—20. 341—42. Berlin.) SIEBERT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Säurefeste Futter für Gefäße*. Man verwendet zur Herst. der Futter Späne von Si-Legierungen, die gut wärmeleitend sind (Cu-, Cr-, Mn- u. Wo-Si). (E. P. 290 189 vom 25/1. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 9/5. 1927. Zus. zu E. P. 283 964; C. 1908. I. 2123.) KAUSCH.

Arthur B. Lamb, Trustee, übert. von: Herbert J. Krase, Clarendon, Virginia, Harry C. Hetherington und Alfred T. Larson, Washington, *Reinigen von Gasen*. Um CO₂ aus Gasen zu entfernen, bringt man das dieses enthaltende Gemisch mit einer ammoniakal. Lsg. eines NH₄-Salzes (außer [NH₄]₂CO₃) in Berührung u. treibt schließlich die CO₂ durch Erhitzen aus der Lsg. (A. P. 1 673 877 vom 2/3. 1926, 19/6. 1928.) KAUSCH.

Paul Gustave Grené, Frankreich (Seine), *Entschwefelung heißer Gase* vor der Katalyse mit Hilfe von Metalldioxyden, die natürlich als Mineralien vorkommen, wie MnO₂ u. SnO₂. (E. P. 636 684 vom 31/8. 1926, ausg. 14/4. 1928.) DERSIN.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, *Abkühlung und Kondensation von Gasgemischen, die Bestandteile mit hochliegendem Erstarrungspunkt enthalten*. Das jeweilige Gasgemisch trifft in dem Temperaturbereich, in dem sich Bestandteile unterhalb ihres Erstarrungspunktes abscheiden, andere Bestandteile in fl. Form an, die die ersten Bestandteile in Lsg. zu halten vermögen. (Oe. P. 109 780 vom 28/3. 1924, ausg. 25/5. 1928. D. Prior. 31/5. 1923. F. Prior. 14/3. 1924.) KAUSCH.

Ges. für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, *Trennen von Gasgemischen durch Verflüssigung*. Koksofengase o. dgl. werden zwecks Entfernung des C₂H₂ usw. über erhitzte Katalysatoren unter Hydrierung oder Zers. oder über erhitztes Cu (Polymerisation) oder durch W. oder Acetone geleitet. (E. P. 289 817 vom 2/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 2/5. 1927.) KAUSCH.

F. Jeremiassen, Oslo, *Krystallisieren von Salz o. dgl.* In dem Krystallisierapp. zirkuliert die Lsg., die zum Auskrystallisieren kommen soll. Sie wird infolge Verdampfens oder durch Kühlung übersätt. u. fließt durch einen Kanal, in dem sich eine M. von Körnern befindet, nach dem Boden des Behälters, von dem aus eine nicht übersätt. Lsg. durch ein Rohr nach oben strömt u. ebenfalls durch die Körnermasse passiert. (E. P. 290 369 vom 14/2. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KAUSCH.

E. I. du Pont de Nemours, übert. von: William A. Peters jr., Wilmington, Delaware, *Rektifizierapparat für Fil. (NH₃-Gasgewinnung)*, bestehend aus einer senkrechten Rektifizierkolonne, einem Dampfzuführungsapp., einer thermostat. Vorr. zur Regelung der Menge des zuzuführenden Dampfes, einem Behälter für die zu destillierende Fl. usw. (A. P. 1 673 374 vom 28/4. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KAU.

T. S. Lanyon und **Baron Woldemar George Nolken**, London, *Feststellung von Löchern* in Rohren, durch die Gase, Dämpfe oder flüchtige Fl., die Cl₂ oder ein anderes Halogen oder Halogenverb. enthalten, strömen, dad. gek., daß man die Gase durch ein Rohr in der Nähe des Loches nach einer Flamme durch einen Schornstein aus Cu oder einer Cu-Legierung saugt. Die Flamme kommt alsdann in Vibration. (E. P. 290 324 vom 11/1. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KAUSCH.

M. Casale-Sacchi, Rapallo b. Genua, *Katalytischer Apparat*. Der Rk.-Raum ist von zwei Reihen von ringförmigen Leitungen umgeben, die die zur Rk. zu bringenden Prodd. u. die Rk.-Prodd. leiten u. durch eine Wand von (wärme-)leitendem Material voneinander getrennt sind. (E. P. 289 661 vom 7/6. 1927, ausg. 24/5. 1928.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

C. F. Hirshfeld, **A. A. Meyer** und **L. H. Connell**, *Der Mechanismus des Kabelversagens. Die Gasionisation als Ursache. Entdeckung eines Gegenmittels. Das Bombardement des Öls führt zu seiner Polymerisation. Untersuchungen und künftiges Studium*. Jedes gewöhnliche, unter Papier imprägnierte Kabel enthält, wenn es gelegt wird, genügend große Mengen Gas. Jede Gasblase kann als ein Dielektrikum betrachtet werden, das mit dem komplexen Dielektrikum in Serie ist. Unter diesen Bedingungen ist die Verteilung der Potentiallagen so, daß ein verhältnismäßig hohes Potential durch den mit Gas gefüllten Raum vorhanden ist. Der Abfall durch diesen Gartaum kann unter bestimmten Bedingungen so groß werden, daß eine wachsende Ionisation stattfindet, die zu einer stillen elektr. Entladung durch diesen Raum führt. Wenn das Imprägnierungsmittel — was meistens der Fall ist — unter dem Einfluß dieser Entladung sich unter Gasldg. polymerisiert, so kann diese neue Gasentw. zu weiteren Fehlern führen. Einige Fingerzeige für künftige Unterss. zur Abstellung dieser Übel werden gegeben. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 17. 191—97. The Detroit Edison Co.) WILKE.

Sakae Makio, *Das Trocknen und Lagern von Sekundärbatterieplatten in geladenem Zustande*. I. Charakteristik von Sekundärbatterieplatten, die im geladenen Zustande in CO₂-Gas getrocknet wurden. Die Resultate einer vorläufigen Unterss. über das Verh. von positiven u. negativen Platten, die voll aufgeladen, gewaschen, in CO₂-Gas getrocknet, mit Papier umwickelt u. 6 Monate lang gelagert wurden, beim Wiedereintauchen in den Elektrolyten werden in Form von Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 6 Seiten Sep. Tokyo, Japan, Electro-techn. Lab.) STAMM.

Wayne B. Nottingham, *Anleitung zur Herstellung von photoelektrischen Kaliumhydridzellen*. Die Herst. einer KH-Zelle wird eingehend beschrieben. Die Zelle ist mit 2 Elektroden konstruiert, einer äußeren, die mit der lichtempfindlichen Oberfläche in Verb. steht u. einer mittleren, die die Elektronen auffängt. Die Röhre wird im Vakuum ausgeglüht, dann wird K im Vakuum hineindestilliert u. an der Zellenwandung kondensiert. Nach Einführung von H₂ bis zu etwa 0,1 mm Hg-Druck wird zwischen den Elektroden solange eine Glühentladung hergestellt, bis die so gebildete KH-Fläche die höchste Empfindlichkeit zeigt. Dann wird H₂ abgepumpt, Ar bis zum gleichen Druck eingelassen u. abgeschmolzen, worauf die Zelle gebrauchsfertig ist. (Journ. Franklin Inst. 206. 637—48.) R. K. MÜLLER.

Franz Lawaczek, Pöking, Oberbayern und **Karl Neureuther**, München, *Elektrolytische Zelle*, insbesondere zur Wasserzers., bei der zum mindesten eine der Elektroden mit ihren außen isolierten, innen metall. Flächen einen Hohlraum umschließt, 1. dad. gek., daß diese Umschließung unterhalb des Elektrolytspiegels zur Erleichterung des Stromüberganges etwa durch Längsschlitze unterbrochen ist. — 2. gek. durch eine Elektrode, welche doppel-T-förmigen Querschnitt mit gewölbten Schenkeln besitzt. — 3. gek. durch geneigt angeordnete u. an ihrer Oberseite an lotrecht stehende Gasräume anschließende Elektroden. — 4. gek. durch eine über die Oberfläche des Elektrolyts hinausragende, an die obere Stirnfläche des unteren Schenkels anschließende isolierende Scheidewand. — 5. gek. durch eine aus einem einzigen mehrfach gewundenen, zweckmäßig wellenförmig gebogenen Blech bestehende Elektrode. — 6. gek. durch konzentrierte Anordnung u. bipolare Ausbildung der Elektroden. (D. R. P. 461 688 Kl. 12 i vom 20/5. 1923, ausg. 26/6. 1928.) KAUSCH.

Charles Stuart Mc Nair, Liverpool, *Lichtfilter*. Zwecks Zurückhaltung der Wärmestrahlen des Bogenlichtes, des Sonnenlichtes u. dgl. werden als Lichtfilter bei Projektionslampen für kinematograph. Filme, Oberlichtfenster o. dgl. gläserne Zellen verwendet, welche mit einer wss. Lsg. gefüllt sind, die Alaun, CuSO_4 u. zweckmäßig ein Eisensalz enthält. Zwecks Verhinderung der Bldg. bas. Salze setzt man etwas freie H_2SO_4 hinzu. Zur Neutralisation der Farbe dieser Lsg. wird rot gefärbtes Glas zur Herst. der Zellen verwendet oder der Lsg. ein roter Farbstoff bzw. eine Kobaltsalzlsg. zugefügt. (Aust. P. 9581/1927 vom 27/9. 1927, ausg. 27/3. 1928.) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **John Wendell Andrews**, Chicago, **Randall Gillis**, **Adolf Francis Bandur**, Berwyn, **Charles Philip Beath**, Chicago, **Herbert Martin Edward Heinicke**, Elgin, **Gustaf W. Elmen**, Leonia und **John Clarence Karcher**, Montclair, V. St. A., *Magnetische Massen*. Legierungen von Fe u. mehr als 25%, vorzugsweise 78,5% Ni werden, gegebenenfalls unter Zusatz von oxyd. Eisenerz bei Zutritt von Luft so lange bis zum Sieden erhitzt, bis eine Menge O_2 aufgenommen ist, welche das leichte u. feine Zerkleinern der Legierung gestattet, Die Schmelze wird gegossen, h. gewalzt u. staubfein gepulvert. Das Pulver wird entfettet, einige Zeit bei 750—980°, vorzugsweise 925° geglüht, von neuem gepulvert, mit Isoliermitteln, wie Schellack, Papier, Kautschuk, Kaolin, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Natriumsilicat, Kunstharz oder mehreren dieser Stoffe gemischt u. unter hohem Druck zu Ringen usw. gepreßt. Die Erzeugnisse sind durch hohe Permeabilität u. geringe Hysteresis ausgezeichnet. (A. PP. 1 669 644 vom 24/4. 1926, 1 669 645 vom 3/1. 1927, 1 669 646 u. 1 669 647 vom 17/4. 1926, 1 669 648 vom 3/1. 1927, 1 669 649 vom 10/4. 1926, 1 669 658 vom 11/9. 1926 u. 1 669 665 vom 17/8. 1926, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

E. Briner, *Die Bindung des Stickstoffs als Oxyd durch elektrische Entladungen und ihre technische Zukunft*. Vortrag. Anknüpfend an den Plan der Umstellung der norweg. Stickstoffindustrie auf das HABER-BOSCH-Verf. diskutiert Vf. die Ursachen der bisherigen schlechten Ausbeuten auf dem elektr. Wege der N-Bindung als *NO* u. die Aussichten für die Verbesserung des Verf. Wenn man die N-Bindung in diesem Falle als rein therm. ansieht, erscheint eine wesentliche Besserung aussichtslos, obwohl das Maximum der NO-Bldg. im Gleichgewicht mit der Bldg. von N- u. O-Atomen verhältnismäßig niedrig (bei ca. 3500°) liegen dürfte. Es scheinen jedoch rein elektr. u. ev. auch photochem. Vorgänge stark mitzuspielen, für die es noch gilt, die optimalen Bedingungen zu erforschen. Unter Hinweis auf die Ozonbldg., bei der Vf. eine Steigerung der Ausbeute auf 500 g/kWh = 30% der Theorie gelungen ist, hält er es nicht für ausgeschlossen, daß die N-Bindung auf elektr. Wege durch weitere Unterss. noch auf konkurrenzfähige Ausbeuten gebracht werden kann. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 169 bis 185. Genf.) R. K. MÜLLER.

—, *Antimonprodukte*. Überblick über die techn. Herst. von Antimonverb., insbesondere *Antimonsulfiden*, in den neuen Werken der *Antimony Products Ltd.* in Elmers End bei Croydon. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 229 bis 233.) SIEBERT.

F. Chemnitius, *Zur Fabrikation des Barium- und Strontiumnitrats*. Überblick über die techn. Verff. zur Herst. von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. (Chem.-Ztg. 52. 465 bis 466.) SIEBERT.

Henry Leffmann und **Lester W. Strock**, *Natronalaun*. Vff. geben einen Überblick über die Literatur des *Na-Aluminiumsulfats* u. beschreiben eigene Unterss., deren Ergebnisse mit denen früherer Autoren übereinstimmen. (Bull. Wagner Free Inst. Science Philadelphia 3. 19—22.) SIEBERT.

E. Orlow, *Die Einwirkung von Chromaten auf Xylol in schwefelsaurer Lösung*. In H_2SO_4 gießt man unter Schütteln Xylol; nach eingetretener Lsg. fügt man weitere H_2SO_4 u. eine Lsg. von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu. Es bildet sich eine grüne Lsg., aus der nach Konz. durch Eindampfen ein Gemisch grüner u. violetter Krystalle ausfällt. Vf. glaubt, sie als *Chromalaun* ansprechen zu können. Die Lsg. läßt sich in der Chromgerbung verwenden. Über die Rk.-Prodd. des Xylols werden experimentelle Daten nicht gegeben. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil [russ.] 3. 115—17. Charkow, Technolog. Inst.) RÖLL.

Freeport Sulphur Co., übert. von: **Wilson T. Lundy** und **Homer S. Burns**, Freeport, Texas, *Bergmännische Gewinnung von Schwefel*. Man treibt in die S-führende Schicht eine erhitzte Schmelzfl. (W.), die Ton, Sand usw. in Suspension enthält. (A. P. 1 673 879 vom 9/9. 1926, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Selden Co., Pittsburgh, *Schwefeltrioxyd*. Man leitet SO₂ u. O₂ bei erhöhter Temp. über eine Kontaktmasse, die aus einem Doppelzeolith u. einem Katalysator besteht. Derartige Doppelzeolithe erhält man durch Einw. von ein oder mehreren Silicaten auf ein oder mehrere Metallate oder Metallsalze. Der Katalysator ist ein Metall der 5. oder 6. Gruppe des period. Systems oder sein Oxyd. (E. P. 290 316 vom 4/1. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KAUSCH.

Société d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Acières Électriques d'Ugine, Frankreich, *Reinigen von Gasen*, insbesondere Gemischen von N₂ u. H₂ für die NH₃-Synthese. Man läßt das komprimierte Gemisch blasenweise durch geschmolzenes Na (gegebenenfalls in Ggw. von K) hindurchströmen. (F. P. 638 520 vom 6/12. 1926, ausg. 26/5. 1928.) KAUSCH.

Clinton E. Dolbear, Los Angeles, Californ., *Lösliche Salze aus Naturlaugen o. dgl.* K-Salz, Borax u. Na₂CO₃ werden aus deren Gemisch mit Na₂SO₄ u. NaCl abgeschieden, indem man einen Teil des Borax in Natriummetaborat überführt, die gemischten festen Salze mit einer h. Lsg. von K-Salz, Natriumborax, Na₂SO₄ u. NaCl auslaugt, die h. Lsg. vom Rückstand abzieht, sie kühlt, dann mit CO₂ behandelt, das abgeschiedene NaHCO₃ entfernt u. die Endlsg. als Anfangslsg. verwendet zum Lösen des K-Salzes, Natriumborats u. Na₂CO₃ weiterer Mengen der Salzgemische. (A. P. 1 673 969 vom 3/5. 1927, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Ernest Eugène Naef, Frankreich, *Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumnitrate aus Chloriden*. Man unterwirft die Chloride der Einw. von brauner konz. HNO₃, die bei gewöhnlicher Temp. raucht, gegebenenfalls in Ggw. von MnO₂, H₂SO₄ oder gewöhnlicher brauner HNO₃ mittlerer oder hoher Konz. bei 50—80°. (F. P. 638 551 vom 9/12. 1926, ausg. 29/5. 1928.) KAUSCH.

Milton A. Purdy, Oakland, Californien und **Pacific Distributing Corp.**, San Francisco, Californ., *Natriumsulfat*. Man reinigt wasserfreies Na₂SO₄, indem man es naß mahlt in Berührung mit einer gesätt. Na₂SO₄-Lsg., die einen Strom bildet, der allmählich an Konz. abnimmt. (A. P. 1 673 471 vom 7/2. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, Japan, *Reine Tonerde*. Unreine Al₂O₃, die Si, Fe, Ferrosilicium u. Fe-Oxyde enthält, wird mit Cl₂ oder gasförmiger HCl bei 200°, gegebenenfalls in Ggw. von Red.-Mitteln behandelt. (F. P. 637 879 vom 18/7. 1927, ausg. 10/5. 1928.) KAUSCH.

T. Storer, Birmingham, und **C. J. A. Taylor**, Westminster, *Eisenoxyd*. Eine Fe'-Lsg., der man ein nicht gasartiges Oxydationsmittel (MnO₂) u. gegebenenfalls Ca(OH)₂ oder CaCO₃ zugesetzt hat, wird unter Druck erhitzt; das gefällte Fe₂O₃ wird gewaschen u. getrocknet. (E. P. 290 421 vom 9/4. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KAUSCH.

K. E. Dittmann und **K. Faerber**, Gelsenkirchen, und **Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges.**, Dortmund, *Mangansulfat und -oxyde*. Erze u. Abfälle, die Mn enthalten, werden mit verd. H₂SO₃ behandelt; das unter Kochen erhaltene Mn₂(SO₄)₂ wird in einem geschlossenen Gefäß geröstet. (E. P. 290 491 vom 10/9. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Titanverbindungen*. Man behandelt Ti-Erze mit H₂SO₄ u. bringt das Ti dann in Lsg. als Doppelsalz durch Behandeln mit einem Alkalisalz (Na₂SO₄, K₂SO₄ oder (NH₄)₂SO₄). (E. P. 290 174 vom 7/5. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 6/5. 1927.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

F. M. Litterscheid, *Antimonhaltige Emails*. Vf. hat bereits 1906 u. 1910 Betriebsverss. über die Möglichkeit des Ersatzes von SnO₂ durch NaSbO₃ (vgl. BECK u. SCHMIDT, C. 1928. I. 2198) angestellt u. ebenfalls gefunden, daß an 4⁰/₁₀ig. Essigsäure u. Weinsäurelsg. wägbare, oft sehr erhebliche Mengen Sb abgegeben wurden. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 296—97. Hamm, Städt. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

P. Gilard, *Das Glas und seine Rätsel*. In Form eines Vortrages wird ein Überblick über die neuere Literatur u. die Anschauungen über das Glas gegeben. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. XIII—XXXIV. Val Saint Lambert.) SALMANG.

B. Long, *Die Durchsichtigkeit der Gläser für die ultravioletten Strahlen*. Es werden Einteilungen von Gläsern in bezug auf ihre Durchlässigkeit gegeben. An 2 opaken Gläsern mit Ti- u. Ce-Geh. werden Messungen gemacht, ferner an vielen Gläsern für verschiedene Wellenbereiche. (Science et Ind. 12. Nr. 173. 13—15.) SALMANG.

A. Rüttenauer, *Physikalische Untersuchungen an Gläsern erhöhter Ultraviolettdurchlässigkeit*. Das beste der älteren ultraviolett durchlässigen Gläser ist das SCHOTTsche Uviolglas. Ein Glas kann nicht nach der qualitativen, sondern nur nach der quantitativen Durchlässigkeit bewertet werden. Solche Best. wurden mittels der photograph. Spektralphotometrie u. mittels Cd-Zelle u. Elektrometer ausgeführt. Die Werte fallen aber nicht ganz in den therapeut. wichtigen Bereich hinein. Sämtliche U.V.-Gläser verlieren durch eine intensive U.V.-Bestrahlung an Durchlässigkeit, erreichen nach einer bestimmten Bestrahlungszeit einen Grenzwert. Der Abfall der Durchlässigkeit ist um so größer, von je geringerer Wellenlänge die auftreffende Strahlung ist. Der Abfall der Durchlässigkeit scheint auf einer Reoxydation des Fe zu beruhen. Die U.V.-Durchlässigkeit nimmt bei höheren Temp. ab u. zwar für die kurzwelligeren Strahlen stärker als für die langwelligeren. (Sprechsaal 61. 449—50. 453—55.) SALMANG.

M. J. Mulligan, J. B. Ferguson und J. W. Rebbeck, *Das elektrochemische Verhalten von Silicatgläsern*. III. *Kathodische und anodische Gase*. Beim Stromdurchgang durch ein in Hg stehendes Glas scheidet sich H₂ mit wenig O₂ an der Hg-Kathode ab. Das Gas verschwindet bei Stromumkehr. Das fand nur in Ggw. von NaOH statt, das sich bei der Elektrolyse bilden kann. Die Bldg. des Gases erfolgt durch Rk. von Na mit absorbiertem W. Anod. Gas bildet sich bei tieferen Temp. als das kathod. Gas. (Journ. physical Chem. 32. 779—84. Toronto, Canada.) SALMANG.

Henri George, *Das Kieselglas*. In einem mit sehr vielen Abbildungen versehenen Aufsatz werden die Geschichte der Industrie, Bgg. des Erzeugnisses, die alten Herst.-Verff., dann die modernen Verff. der Société Quartz et Silice angegeben. Es folgen Angaben über die Herst. durchsichtigen Kieselglases u. die Anwendungen aller Erzeugnisse in der Technik. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 127. 373—408. Soc. Quartz et Silice.) SALMANG.

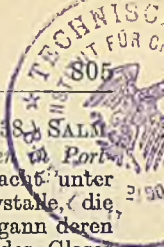
Maurice Scohy, *Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen den Angriff des Wassers*. *Studium des Glases gewöhnlicher Fensterscheiben*. *Hauptbestandteile: Kieselsäure, Natron, Kalk, Magnesia*. Es wurde die geeignetste Zus. für den FOURCAULT-Prozeß ermittelt. Sie war: 72,50 SiO₂, 13,50 Na₂O, 10,50 CaO, 2,0 MgO u. 1,50 Verunreinigungen. Der Wert von *K* in der TSCHESCHNERSCHEN Formel ist: $K = 3 \text{ MgO} (\text{MgO} + \text{CaO}) = 3 - 0,210 = 2,790$. Die aus dieser Formel berechnete SiO₂-Menge ist $Z = 2,790 (0,92^2 + 1) = 5,15$. Der Unterschied zwischen der Kieselsäure im Glase u. der berechneten ist $5,10 - 5,15 = -0,05$ entsprechend der 2. hydrolyt. Klasse. Dieses Glas entlast nicht, verarbeitet sich gut u. ist gegen die Atmosphärien sehr widerstandsfähig. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 186—203. Zeebrügge, Verrieres de Dapremy.) SALMANG.

O. Botwinkin, *Einwirkung der Kohlensäure auf Gläser unter hohem Druck*. Man ließ fein gemahlenes Glas in W. in CO₂-Atmosphäre stehen. Die ausgelöste Menge Alkali nahm in ersten Stunden rasch, dann immer langsamer zu. Mit dem CO₂-Druck (bis 15 at) steigt sie nur wenig, wenn auch regelmäßig. Die Auflösung in W. (ohne CO₂) wird durch Erwärmung beschleunigt u. zwar zwischen 25 u. 100° auf das 4—7fache. Feiner gepulvertes Glas wird rascher aufgelöst; bei einer Erhöhung des Durchmessers auf ca. 200-fache fiel die gel. Menge auf ca. $\frac{1}{100}$. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 221—28. Moskau, Staatsinst. z. Erforsch. d. Silikate.) BIKERMAN.

Berdel, *Schieferton und Tonschiefer*. Vf. schlägt vor, nur die verhärteten echten Schiefertone als solche anzusprechen, nicht aber die sog. Tonschiefer, die nie in ihrer Zus. der Tonsubstanz entsprechen. Man sollte diese einfach Schiefer nennen. (Keram. Rdsch. 36. 519—20. Bunzlau.) SALMANG.

Karl Biehl, *Ein neues Zementbrennverfahren im Hochleistungsschachtofen „System Andreas“*. Es beruht darauf, daß die Luft zwangsläufig so geführt wird, daß sie von den Wandungen entfernt wird u. an die Stellen geleitet wird, wo sie benötigt wird. Man kann so auch mit ungeziegeltem Mull vorzüglichen Zement herstellen. (Zement 17. 970—73. Tonind.-Ztg. 52. 1015. Lengerich i. W.) SALMANG.

Joseph Keith, *Die Wechselerhärtung der Portlandzemente*. Vf. hält die Festigkeitsrückgänge bei dieser Erhärtung nicht mit Sicherheit auf Kalktreiben zurückführbar. (Tonind.-Ztg. 52. 1100. Teplitz-Schönau.) SALMANG.



Th. Kiehe, *Kalk in Zement-Traßmischungen.* (Tonind.-Ztg. 52. 1037—38.) SALMANG.
Jasper O. Draffin, *Bildung und Lösung von Calciumhydroxydkrystallen in Portlandzement.* Tricalciumsilicat wurde mit W. unter Luftabschluß angemacht unter einem Mikroskop. beobachtet. Nach 12 Stdn. entstanden Hydroxydkrystalle, die nach 2 oder 3 Wochen das Maximum ihrer Länge erreicht hatten. Dann begann deren Auflösung, die Wochen dauerte. Diese Auflösung wurde durch das Na des Glases verursacht, denn sie trat bei Verwendung von Kieselglas nicht ein. Na-haltige Gesteine in Berührung mit solchen hydratisierten Silicaten brachten die Krystalle nicht zum Verschwinden. (Ind. engin. Chem. 20. 311. Urbana [Ill.], Univ.) SALMANG.

Bernhard Long, *Die physikalischen Eigenschaften des Glases. Ihre Messung in einem technischen Glaslaboratorium.* Vt. gibt eine umfassende Übersicht über die Methoden zur Messung der physikal. Eigg. der Gläser, die Abhängigkeit dieser Größen von der Zus. der Gläser u. den Wert der Messungen für die Erkenntnis der Konst. des Glases. (Rev. scient. 66. 370—82. Zentrallabor. der Glasfabr. v. Saint-Gobain.) RÖLL.

W. M. Shaw und **W. H. Mac Intire**, *Wirkung verschiedener Verunreinigungen auf die Bestimmung der Kaustizität von Kalken durch Abänderung der Zucker- und der Scaifemethode.* Die Einw. von verschiedenen Mengen jeder einzelnen Verunreinigung auf das Ergebnis bei beiden Methoden wird durch Analyse ermittelt. (Ind. engin. Chem. 20. 315—19. Knoxville [Tenn.], Univ.) SALMANG.

E. Neumann, *Die Prüfverfahren für Straßenbaustoffe und ihre Bewertung.* Vt. gibt eine Aufzählung u. kurze Erläuterung der Prüfung der natürlichen Gesteine u. des Asphalts u. Angaben über das Mengenverhältnis zwischen beiden. Ferner werden Prüfverf. für die Verformungsfestigkeit, Teer u. Teerdecken u. Angaben über Beton im Straßenbau gebracht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 642—48.) SALMANG.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

H. S. Mc Queen und **C. R. Forbes**, *Bergbau auf Diaspor und feuerfeste Tone in Missouri.* In Missouri werden größere Lager Diaspor u. feuerfeste Tone als Rohmaterialien zur Al-Gewinnung abgebaut. Der Diaspor-haltige Ton enthält 70 u. mehr % Al_2O_3 , daneben höchstens 10% SiO_2 , 3,5—4% TiO_2 u. wenig CaO , MgO , K_2O u. Na_2O , während die feuerfeste Tone nur 37—78% Al_2O_3 enthalten. Die Ausbildung der Erze ist meist oolith. u. ihre Farbe rot. (Mining and Metallurgy 9. 271 bis 272.) ENSZLIN.

A. Stadeler, *Beiträge zur Eisenhüttenchemie.* Es wird das Schrifttum vom Januar bis März 1928 zusammenfassend behandelt. Die Arbeit zerfällt in 1. Allgemeines, 2. App. u. Einrichtungen, 3. Roheisen, Stahl, Erze, Schlacken, Zuschläge, feuerfeste Stoffe u. a. m., 4. Metalle u. Metalllegierungen, 5. Brennstoffe, Gase, Öle u. a. m. (Stahl u. Eisen 48. 912—14. 948—50.) WILKE.

F. Winklhöfer, *Neuzeitliche Kokereianlage der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Abteilung Hörder Verein, Hörde.* Beschreibung einer neuen Koksofenbatterie mit Zentral-Kohlenmischanlage u. weitgehender Mechanisierung der Arbeitsvorrichtungen. (Stahl u. Eisen 48. 689—93. Hörde.) SCHULZ.

—, *Richtlinien für die Herstellung und Lieferung von Hochofenschlacke als Straßenbaustoff (April 1927).* (Stahl u. Eisen 48. 588—90.) SCHULZ.

H. Nathusius, *Mechanisierung elektrischer Glüh- und Härteöfen.* (Stahl u. Eisen 48. 694—97. Berlin.) SCHULZ.

Kothny, *Zustellung der Elektro-Stahlöfen.* Zustellung der Elektro-Stahlöfen, d. i. die feuerfeste Mauerung kann grundsätzlich bas. oder sauer sein. Bei Strahlungs-(Lichtbogen-) Öfen werden die stark beanspruchten Deckel aus Silica hergestellt, Sondersteine erwiesen sich als nicht wirtschaftlicher. Der Herd wird in Europa in den weitaus Fällen bas. ausgeführt, in Amerika ist saure Zustellung ebenso häufig wie bas. Vor- u. Nachteile beider Arten werden besprochen, ferner ausführliche Schilderungen der Zustellung im einzelnen gegeben. Niederfrequenzöfen werden nur bas. zugestellt, auch hierfür ausführliche Besprechung der Einzelheiten. Der Hochfrequenzöfen steht noch in der Entw., Zustellung bei Raffinationsarbeit bas. oder sauer, bei reiner Schmelzarbeit Graphittiegel. (Feuerfest 4. 17—20. 34—42. Prag.) SCHULZ.

Friedrich Stein, *Zusatz von Carburierungsmitteln bei mit Mischgas beheizten Siemens-Martin-Öfen.* (Stahl u. Eisen 48. 907—08. — C. 1928. I. 2651.) WILKE.

A. J. Meissner, *Besseres Eisen wird bei guter Kupolofenarbeit erreicht*. Ein Kupolofen mit einem Manteldurchmesser von 152 cm u. einem Durchmesser von 122 cm an den Windformen wurde zu den beschriebenen Verss. benutzt. Die Windformen lagen 61 cm über dem Kupolofenboden. Einige günstige Schmelzungen wurden hiermit erreicht. (Foundry 56. 495—96.)

WILKE.

Richard Moldenke, *Wege, um Grauguß zu verbessern*. Aus Anlaß der neueren deutschen Fortschritte werden die Fragen der Herst. dieser Eisen besprochen. Ein Legierungszusatz zum Gußeisen wird sich im allgemeinen nicht in dem Maße auf die Eigg. auswirken wie die Änderung der Graphitverteilung. Ein Fortschritt wäre weiter noch zu erzielen, wenn der Si- u. Mn-Geh. stark vermindert würde. Dabei müßte die Schmelze stark überhitzt werden, damit Güsse entstehen, die zwar nicht so fest sind wie die oben beschriebenen, die aber besonders einem Anlaßverf. zugänglich sind. (Iron Age 121. 1747—49. Watchung [N. J.])

WILKE.

James T. Mac Kenzie, *Einfluß von Phosphor auf die Güteeigenschaften von Gußeisenrohr*. Auf Grund eingehender chem. u. mechan. Prüfungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß ein P-Geh. bis etwa 0,8% im Gußeisen die Eigg. des Metalls im allgemeinen verbessert u. gleichzeitig das Fließvermögen des geschmolzenen Metalls steigert. Über 1% hinaus wächst deutlich die innere Sprödigkeit, während gleichzeitig Güte u. Elastizität schnell abnehmen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 19. 747—59. Birmingham [Alabama], American Cast Iron Pipe Co.)

WOLFFRAM.

B. Buffet und **H. Thyssen**, *Über das Thema der „Erblichkeit“ im Gußeisen*. An einem Beispiel bestätigen Vff. die Ansicht von LE THOMAS, daß diese Erscheinung darauf beruht, daß die Graphitlamellen in der Legierung während der sehr kurzen Zeit des fl. Stadiums im festen Zustande bleiben u. die neue Krystallisation dann leiten. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 18. 5—7. Cie. Gle. des Conduites d'Eau u. Lüttich, Univ.)

WILKE.

H. J. French, **H. C. Cross** und **A. A. Peterson**, *Sicherheitsbelastung bei hohen Temperaturen für Stähle*. (Iron Age 121. 1749—50. — C. 1928. I. 2652.)

WILKE.

Nicolaus N. Menshin, *Frischen von Chromstahl bei tieferer Temperatur*. Enthält schon die ursprüngliche Charge Cr, so wird dieses Element während der Wärmebehandlung nicht vollständig oxydiert u. verschlackt. Theoret. ist es dann nur notwendig, genügend Ferrochrom zuzusetzen, um den Cr-Geh. auf die gewünschte Höhe zu bringen. Auf diesem Wege kann viel Ferrochrom gespart werden. Der Cr-Geh. im gefrischten Stahl aus Schrott ist unabhängig von dem ursprünglichen Geh. im Schrott, er hängt vor allem von der Schmelzmethode u. der Badtemp. während der Frischperiode ab. Das Verhältnis des ursprünglichen zu restlichen Cr-Geh. der Charge schwankte je nach dem Einsatz zwischen 19 u. 70%. Der Cr-Geh. vor Zusatz war stets etwa 0,24—0,36%. Dabei ist es wesentlich, daß hohe Temp. während der Frischperiode vermieden werden, da sonst der Stahl bei weiter erhöhtem Cr-Geh. nicht die gewünschten Festigkeiten mehr besitzt. Vf. sucht dies Verh. zu erklären. (Iron Age 121. 1817—18. South Chicago [Ill.])

WILKE.

F. Stäblein, *Prüfung und Eigenschaften von Stählen mit physikalischen Besonderheiten*. Besprechung der legierten Stähle u. Eisenlegierungen, die durch Eigenart im magnet. Verh., Wärmeausdehnung u. elektr. Widerstand in der modernen Technik Verwendung finden. (Ztschr. techn. Physik 9. 145—47.)

SCHULZ.

John R. Freeman, jr., *Ermüdungswiderstand von Schienenstahl*. (Iron Age 121. 1743—45. — C. 1928. I. 2653.)

WILKE.

Ernst Pohl, *Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens basischer Siemens-Martin-Flußstahlbleche*. An einem Kesselblech aus bas. SIEMENS-MARTIN-Stahl von rund 47 kg/qmm Zugfestigkeit wurden die mechan. Eigg. bei Temp. von 20—500° ermittelt u. zwar ohne Vorbehandlung u. nach einer vorherigen Reckbeanspruchung bei Temp. von 20—500°. Eine Reckbeanspruchung unterhalb der Streckgrenze bewirkt keine Änderung der mechan. Eigg., Reckung über die Streckgrenze hinaus bewirkt Verfestigung u. Abnahme der Zähigkeit. Die Kerbzähigkeit eines bei Temp. zwischen 20 u. 500° über die Streckgrenze hinaus beanspruchten Stahls ist bei Kesselbetriebstemp. nur wenig geringer als die des normalisierend geglähten Werkstoffs bei der gleichen Temp. Es wird empfohlen, Bauart u. Betrieb der Kessel so zu wählen, daß Wandungstemp. 350—400°, nicht 200—300° beträgt. (Stahl u. Eisen 48. 649 bis 656. Borsigwerk O.-S.)

SCHULZ.

—, *Die Wiedergewinnung der bei dem Harrisschen Bleiraffinationsverfahren verbrauchten Natronlauge*. (Metallbörse 18. 1379—80. 1436. — C. 1928. II. 286.)

WILKE.

J. Laissus, Das Nickel und seine Legierungen. Es werden besprochen die Auskultstelle für Ni, die Ni-Woche, die Geschichte u. der augenblickliche Stand der Ni-Metallurgie, die Eigg. u. Anwendungen des Ni u. seiner Legierungen. (Science mod. 5. 289—95. Conservatoire National des Arts et Métiers.) WILKE.

D. J. Mac Naughtan und A. W. Hothersall, Die Härte von elektrolytisch abgeschiedenen Nickel. Die Bedingungen, unter denen sich Ni-Ndd. besonderer Härte oder besonders weiche Prodd. bilden, werden untersucht. Für die Best. der Härte wird der BRINELL-Probe gegenüber den anderen Best.-Methoden der Vorzug gegeben; aus den Verss. von MOORE (Proc. International Association for Testing Materials 1909) wird die Minimaldicke der Schichten berechnet, für die mit einer 1 mm Kugel bei 10 kg Belastung BRINELL-Härten bestimmt werden können; bei den in Frage kommenden Härtegraden (130—450), berechnen sich Minimaldicken von 0,002—0,007 Zoll. Zur Best. der Spannung wird nach einer sehr einfachen Anordnung, nach dem Vorgange von KOHLSCHÜTTER, die Durchbiegung gemessen, die einseitig mit einem Nd. bestimmter Dicke versehene dünne Stahlstreifen erleiden. Da diese Spannungen mit der Temp. sehr viel schneller abnehmen als die Härten, wird im allgemeinen bei 35° gearbeitet. Vorverss. wurden mit Handelspräparaten durchgeführt, die endgültigen mit besonders gereinigten Präparaten (Näheres im Original), die weniger als 0,01% Verunreinigungen enthielten. Es ergaben sich 2 Gruppen unter den vielen untersuchten Lsgg.: die einen, welche NiSO₄, (NH₄)₂SO₄ u. KCl enthalten, ergeben sehr feinkörnige Ndd., BRINELL-Zahlen 280—315; die andern aus NiSO₄-Lsgg., die H₃BO₃ u. KCl enthalten, ergeben weiche Ndd. von größerer Korngröße, BRINELL-Zahlen 155—170. Wesentlich ist der Unterschied bedingt durch die Anwesenheit von (NH₄)₂SO₄ bzw. H₃BO₃. Variationen der Konz. an NiSO₄ (70—120 g bzw. 70—240 g pro l) u. an KCl (8—19 g pro l) ergaben keine wesentlichen Unterschiede. — Aus den borsäuren Lsgg. kann man härtere Ndd. erzielen, wenn man viel Na₂SO₄ zusetzt (bis zu 250 BRINELL-Graden) oder wenn man KCl durch KF ersetzt (bis zu 227); trotzdem wird die Härte der aus (NH₄)₂SO₄-haltigen Lsgg. erhaltenen Ndd. nicht erreicht. Außerdem sinkt bei KF-Zusatz die Stromausbeute, bei Na₂SO₄-Zusatz entstehen sehr spannungsreiche Ndd. — Ein Nachteil des (NH₄)₂SO₄-Zusatzes ist die verminderte Löslichkeit; der Vorteil liegt darin, daß die Bldg. bas. Salze verhindert wird. Gab man zu Lsgg., die 1. nur NiSO₄, 2. NiSO₄ + (NH₄)₂SO₄ u. 3. NiSO₄ + H₃BO₃ enthielten, steigende Mengen NaOH, so fiel bei 1. zuerst etwas aus, bei 2. zuletzt. Bei 2. werden die OH'-Ionen infolge der geringen Dissoziation von NH₄OH, bei 3. durch die Neutralisation z. T. unschädlich gemacht. — Es wird gezeigt, daß die Wrkg. von (NH₄)₂SO₄ nicht durch die Zurückdrängung der Ni⁺⁺-Ionenkonz. infolge der größeren SO₄'-Konz. bedingt sein kann, denn es besteht kein Parallelismus zwischen Härte u. Abscheidungspotential. Auch die Entwicklung von H₂ kann keinen wesentlichen Einfluß ausüben, denn sowohl bei den Lsgg. die „harte“, wie bei denen, die „weiche“ Ndd. gaben, war die Stromausbeute ungefähr die gleiche. (Trans. Faraday Soc. 24. 387—400. Woolwich, Research Dep.) KLEMM.

F. J. Dent, Automatischer Quecksilberreiniger. Beschreibung u. Abb. eines Zirkulationsapp. zur automat. Reinigung von Quecksilber. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 618. Leeds, Univ.) SIEBERT.

—, **Aluminium als Werkstoff für chemische Anlagen; seine Widerstandsfähigkeit gegenüber korrodierenden Einflüssen.** Überblick über die Verwendung von Al als Konstruktionsmaterial für techn. Apparaturen, besonders für Essigsäure, niedere Alkohole, Milchsäure u. Milchprodd., seine Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie der Salpetersäure, der Schwefelsäure u. sein Verh. gegenüber harten Industriebässern. (Chem. Trade Journ. 82. 649—50.) SIEBERT.

Mataichi Yasuda, Die Abscheidung von Gold und Silber aus verdünnten Lösungen. Als gut geeignet zur Abscheidung von Ag u. Au aus sehr verd. Lsgg., z. B. Seewasser, empfiehlt Vf. die Verwendung einer Blei-Manganlegierung. Zu der Darst. derartiger Legierungen wurden Pulver der beiden Metalle gemischt, u. mit einem Lufthammer so stark wie möglich gehämmert, so daß schließlich eine Platte von 0,07 mm Dicke erhalten wurde. Derartige Platten wurden in einem Becher mit 2 bis 3 l Seewasser gehängt u. gut gerührt; nach einigen Stdn. wurde das Blech geschmolzen, mit PbO verschmolzen u. aus dem Regulus in üblicher Weise erst Au + Ag u. dann Au herausgearbeitet. Nachdem Proben mit „künstlichen“ goldhaltigen Seewässern Ausbeuten von ~50% des Goldgehaltes ergeben hatten, wurde aus 18 l Seewasser von der Kominato Bay 0,68·10⁻⁶ g erhalten. Aus 3 l der Atami Bay in 122 Stdn. 2,3·10⁻⁶ g; der wirkliche Goldgeh. betrug 3 mg/cbm. Die meisten Verss. wurden mit Seewässern ausgeführt,

denen AuCl₃ zugesetzt war u. ergaben, daß eine 4% Mn enthaltende Legierung die besten Ergebnisse lieferte. Der abfallende Hydroxydschlamm enthält kein Gold oder Silber. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die abgeschiedene Menge ungefähr der auftretenden Menge Au entspricht. (Bull. chem. Soc. Japan 3. 113—18. Ikejiri, Setagaya machi bei Tokio.) KLEMM.

L. Duparc, *Das Platin und die Lagerstätten des Platins*. Das Vork., die Zus., die Genesis u. Gewinnung vor allem des Pt im Ural wird behandelt. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 18. 157—66. Genf, Univ.) WILKE.

Ferdinand Grautoff, *Elektron, das neue deutsche Leichtmetall*. Vf. schildert die Entwicklungsgeschichte des Elektronmetalls, seine wirtschaftliche Bedeutung u. seine Verwendung. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 337—39.) BRAUNS.

R. Hinzmann, *Die Halbzeuge der AEG. aus Nichteisenmetallen*. Es wird eine Zusammenstellung der Halbzeuge aus Nichteisenmetallen gegeben, die von der AEG. hergestellt werden. Die Erzeugnisse sind in die Werkstoffgruppen Cu, Messing, Sondermessing, Rotgußbronze u. Leichtmetalle aufgeteilt. In Zahlentafeln wird die Lieferform als Band, Blech, Gußstück usw. angegeben neben Angaben über Farbton, spezif. Gew., Kurzzeichen u. über den Verwendungszweck der einzelnen Werkstoffe. Vf. gibt weiter die Festigkeitseigg. bekannt, die dem Konstrukteur u. Verbraucher eine genaue Wahl des günstigsten Werkstoffes ermöglichen. Für jede Gruppe werden außerdem die wesentlichen Merkmale im Gefügebau, ihre Verarbeitungsfähigkeit u. ihre besonderen Eigg. angegeben. (Metall-Wirtschaft 7. 140—43. 178—80. Kabelwerk Oberspree.) SIEBERT.

E. Decherf, *Die umgekehrte Mikrostruktur in einigen Schienenfabrikaten*. Einige Beispiele werden untersucht. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 17. 269—77.) WILKE.

Albert Portevin, *Bemerkung über die umgekehrte Seigerung in bestimmten Schienen*. Ein von DECHERF (vgl. vorst. Ref.) angeführter Fall wird von Vf. anders erklärt. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 18. 205—07.) WILKE.

F. Fettweis, *Die Bedeutung der Kerbschlagproben*. Bericht über eine Arbeit von SCHWINNING u. MATTHAES über Verss. zur Ermittlung des Biegediagramms beim Kerbschlagvers. auf photograph. Wege, sowie weitere Studien über die Kerbschlagprobe, die zum Teil bereits von anderer Seite gemachte Feststellungen bestätigen. (Stahl u. Eisen 48. 664—65. Dresden.) SCHULZ.

Fritz Beitter, *Über Gießtemperatur und Gießgeschwindigkeit*. Die Gießtemp. ist für die Güte des erzeugten Stahles von großer Bedeutung; sie steht in engem Zusammenhang mit der Gießgeschwindigkeit. Die Einflüsse der prakt. Betriebsverhältnisse im Stahlwerk auf Gießtemp. u. Gießgeschwindigkeit — Ofentemp., Transport des Stahles, Abmessungen der Gießpfanne, Art des Gusses, Blockform u. -größe — werden besprochen. 90% aller Werkstofffehler sollen auf mangelhafte Gießtechnik zurückzuführen sein. Diskussion. (Stahl u. Eisen 48. 577—85. Düsseldorf.) SCHULZ.

A. J. Serck, *Chromeisenerz als Formstoff*. Auf Grund einer Arbeit von P. ANTONOFF (Uralskij Technik 10 [1927]. 56—59) wird feingemahlene Chromeisenerz als Formstoff für Stahlguß empfohlen, da es leicht von den fertigen Gußstücken zu entfernen ist. (Stahl u. Eisen 48. 668.) SCHULZ.

J. H. Frydlander, *Atomarer Wasserstoff. Seine Anwendung zum Schweißen von Metallen*. Vf. bespricht die Entdeckung u. die Eigg. des atomaren Wasserstoffs, seine Verwendung zur Metallschweißerei u. die Konstruktion von Schweißapp. für atomaren Wasserstoff. (Rev. Produits chim. 31. 403—07.) SIEBERT.

R. Lew, *Das Beizen von Gegenständen aus Eisenblech in der Emailindustrie*. Vf. erörtert die beim Beizen von Eisenblech auftretenden Fehler. Zur Gewinnung eines gut gebeizten Prod. ohne übermäßigen Verlust an gel. Fe empfiehlt Vf. das kontinuierliche Beizen nach Zeit. Die Gegenstände werden während einer vorher durch eine Probe für die jeweilige Eisensorte u. Säurekonz. ermittelten Zeit in der Beizfl. gelassen. Die durch das in Lsg. gehende Fe-Salz abnehmende Wrkg. der Säure wird durch allmähliche Steigerung der Temp. kompensiert. Die Salzkonz. wird laufend geprüft u. bei Erreichung der Sättigung die verbrauchte Säure durch frische ersetzt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 79—80.) RÖLL.

—, *Beachtenswertes beim Verzinken und Verzinnen im Schmelzbad*. Die Schwierigkeiten beim Ausführen dieses Verf. einschl. der neueren amerikan. Verss. auf diesem Gebiete werden behandelt. (Metall 1928. 109—11.) WILKE.

—, *Eine schnell verzinnende Verbindung. Interessante industrielle Möglichkeiten.* Kürzlich ist ein neues Flußmittel zum Verzinnen von Metallen auf den Markt gekommen. Es ist ein weißes Pulver, das von der Soldo Co. in London unter dem Namen Soldo Patent Tinning Compound vertrieben wird. Es ist nicht sauer u. besteht aus einem Pulver, das eine Flußmittelzusammenstellung mit Metall, außer Pb u. Hg, enthält. Alle Metalle, mit Ausnahme von Al u. Guß-Fe, werden, ganz gleich, ob rostig, korrodiert, bemalt, emailliert usw., ohne Vorbereitung mit Soldo einwandfrei verzinkt. Die Vers. des National Physical Laboratory mit diesem Mittel werden beschrieben. (Chem. Age 19. 4—5.) WILKE.

James Welsby, *Cadmium unter Silber.* Viele Metalle lassen sich nicht ohne weiteres versilbern. Vf. trägt erst eine Cd-Schicht auf u. versilbert dann. Das Cd-Bad enthält rund 121 g Cadmiumoxyd, 283,5 g NaCN u. 4,5 l W., das Ag-Bad 127 g NaCN u. 99 g AgCN auf 4,5 l W. (Metal Ind. [London] 32. 645.) WILKE.

A. Siemens, *Gegenwärtiger Stand der Verchromungstechnik.* Eine krit. Literaturstudie, unter Berücksichtigung u. Zusammenstellung der Arbeiten u. Patentschriften aus den Jahren 1854—1928. (Ztschr. Elektrochem. 34. 264—69.) K. WOLF.

Richard Schneidewind und **Stephen F. Urban**, *Verhalten von Galvanisierbädern und Anoden bei der elektrolytischen Verchromung.* Es wird besonders die Beziehung zwischen Anoden u. Zus. des Bades untersucht. Unter konstanten Bedingungen nähert sich die Konz. des Cr^{III} in dem Bade einem Gleichgewicht, dessen Lage eine Funktion der anod. Stromdichte, des Anodenmaterials, der Badtemp. u. der Sulfatkonz. ist. Eisenanoden lösen sich während der Elektrolyse mit gleichbleibender Geschwindigkeit, die gleichfalls von den genannten Bedingungen abhängt. Bleianoden sind bei niedriger Temp. weniger, bei hoher Temp. stärker l. als Eisenanoden. Gelöstes Fe u. Cr^{III} beschränken den Spielraum der Stromdichten, bei denen man einen guten Überzug erhält. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 53. 29 Seiten Sep. Univ. of Michigan.) STAMM.

S. Wernick, *Korrosionsschutz durch Elektroplattierung.* IV. Mitt. *Vergleich mit anderen Metallisierungsverfahren.* (III. vgl. C. 1928. I. 2128.) Überblick über andere Methoden zur Herst. von *Metallüberzügen* unter besonderer Berücksichtigung der Galvanisierung u. des SCHOOPSchen Metallspritzverf. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 181—84.) SIEBERT.

Edmont de Winiwarter, *Angriff und Schutz metallischer Oberflächen.* Eine kurze zusammenfassende Darst. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 18. 130—45. Herstal-lez-Liége, Fabr. Nat. d'Armes de Guerre.) WILKE.

Hans Wolff, *Einige Fragen über das Rostschutzproblem.* Vf. wirft die Frage auf, ob die Berechnung der Verteilung des Pigments im Anstrichfilm einfach möglich ist u. ob man daraus weitgehende Schlüsse ziehen kann. Größere Ausgiebigkeit ist nicht immer ein Vorteil, wenn gleichzeitig die Schutzwrgk. durch geringere Schichtdicke vermindert wird. Dies gilt in erster Linie für Deckanstriche, während für Grundanstriche, die von ersteren gedeckt werden, die Frage noch offen bleibt. (Farbe u. Lack 1928. 299. Berlin.) KÖNIG.

O. W. Carrick, *Verhütung von Unterwasserkorrosion bei elektrochemischen Polarisationsvorgängen.* Eingehende Erörterung der Korrosion von Metallen, besonders unter W., infolge elektrochem. Polarisationsvorgänge in Abhängigkeit von Lsg.-Druck des Metalls, Überspannung, H-Ionenkonz., Ggw. von Katalysatoren, in Lsg. befindlichen Salzen usw., sowie der Schutzmaßnahmen zur Verhinderung von Potentialdifferenzen, gegen vagabundierende Ströme, schädliche Salzlgg. u. a. m., ihre Zweckmäßigkeit in den einzelnen Fällen, Wirtschaftlichkeit usw. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 19. 704—13. Decatur [Ill.], Wabash Railway Comp.) WOLFFRAM.

— **O. W. Rees** und **A. L. Elder**, *Die Einwirkung gewisser Wässer in Illinois auf Blei.* Anlässlich eines Falles von Pb-Vergiftung, der nur durch Leitungswasser erfolgt sein konnte, aber mit Überempfindlichkeit des Betroffenen selbst gegen Spuren Pb erklärt werden mußte, da der Pb-Geh. des fraglichen W. unter dem nach dem „Handbuch für Wasserwerkspraxis“ („Manual of Water Works Practice“) wie auch dem allgemein für Pb-Vergiftung geltenden Grenzwert lag, untersuchten Vf. eine Reihe von W.-Versorgungsanlagen in Illinois auf ihre Löslichkeit für Pb. Erörterung der bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiet an Hand des Schrifttums, Verschärfung der Ansprüche bzgl. der zulässigen Pb-Menge, Verh. von Wassern mit stärkerem Abdampfdruckstand, Versagen der gebrauchlichen analyt. Methode bei diesen, Wrgk. des Geh. an NaHCO₃ u. NaCl, Schutzwrgk. durch Zusatz von Na-Silicaten, CaO usw.;

benutztes Schrifttum. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 19. 714—24. Urbana [Ill.], State Water Survey Division u. Chemistry Depart., Univ. of Ill.) WOLFFRAM.

Westerfield Pharmacal Co., Dayton, Ohio, übert. von: Edward J. Rogers, Miamisburg, Ohio, *Rostverhinderungsmittel*, bestehend aus 69% Äthylacetat, 24% H₂PO₄, 3% Amylacetat, 3% Aceton u. 1% Pyroxylin. (A. P. 1 673 951 vom 26/9. 1927, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Colin J. Smithells, *Impurities in metals: their influence on structure and properties*. London: Chapman & Hall 1928. (170 S.) 8°. 18 s. net.

R. E. Wendt, *Foundry work*. new 2nd ed. New York: McGraw-Hill 1928. (236 S.) 12°. Lw. \$ 2.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Mario Michels, *Die Beizung der basischen Farbstoffe. Neue Prinzipien für die Fixierung der basischen Farbstoffe und eine neue Methode für den Baumwolldruck mit Hilfe des Lichts*. (Giorn. Chim. ind. appl. 9 [1927]. 580—88.— C. 1928. I. 2872.) RADT.

S. R. Trotman, *Netzmittel*. Überblick über Eigg., Verwendung u. Beurteilung von *Netzmitteln* u. ihre Bedeutung für die Färberei. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 201—04.) SIEBERT.

Erhard Gruner, *Zur Kenntnis der Ultramarine*. Zusammenfassender Überblick über die Arbeiten zur Erkenntnis der chem. Natur der *Ultramarin*verb. u. die Theorien der Silicatchemie. (Ztschr. angew. Chem. 41. 446—50. Dresden, Techn. Hochschule.) SIEBERT.

L. J. Hooley, *Farbstoffe und ihre Anwendung: Neue technische Fortschritte*. Vf. gibt ein Schema über die Darst. der Benzanthronfarbstoffe aus Anthrachinon, wie der schwarzen Farbstoffe nach den E. P. 264502 (C. 1927. II. 337), E. P. 254742 (C. 1927. I. 366), D. R. P. 430704 (C. 1926. II. 1204), die Herst. von Dibenanzthronsulfosäuren nach den E. P. 276766, 276767 u. 276768 (C. 1928. I. 261) u. von Halogenbenzanthron nach dem E. P. 253463 durch Chlorierung von Dibenanzthron oder Isodibenanzthron mit Kaliumchlorat u. HCl. (Chem. Age 17 [1927]. Dyestuffs Monthly Suppl. 39 bis 40.) BRAUNS.

Paul Nettmann, *Neuzeitliche Einrichtungen zum Farbenspritzen und Farbnebelabsaugen in der Fließfertigung*. Fahrbare Farbenspritzanlagen (bewegliche Farbenspritzkabinen bis herunter zu handlichen Kleingeräten) mit besonderen, eingebauten Vorrichtungen zum Absaugen der Farbnebel, zur Luftreinigung u. -kompression usw. ermöglichen die leichtere Einführung des Farbenspritzens in die Fließfertigung u. Arbeit außerhalb der Werkstatt. (Farben-Ztg. 33. 2486—88.) RIETZ.

H. A. Möller, *Die Substanzverluste von Anstrichstoffen im Wetter*. Analog der Reichsbahnmethode wurden Freilagerverss. mit weiß- bis graugetönten Anstrichen aus Carbonatbleiweiß (bas. Pb-Carbonat) oder Sulfobleiweiß (bas. Pb-Sulfat) u. Bein-, Rebschwarz, Ruß oder Graphit angestellt; „Kobaltfirnis hell“ diente als Bindemittel. Die Hälfte der Anstriche war mit einer Mennigegrundierung versehen. Nach 7 bis 7½ Monaten wurden die relativen Witterungsverluste (Gewichtsabnahme trotz Schmutzanfluges) u. die Abwaschverluste (gelindes Abwaschen der losen Verwitterungsschicht einschl. Schmutz mit H₂O) der Anstrichfilme festgestellt. In der Annahme, daß der absol. Substanzverlust weniger eine Funktion der Dichte als der Oberfläche des Filmes ist, ließen sich die Halbzzeiten der Lebensdauer der Anstriche berechnen. Es ergab sich die Überlegenheit der graugetönten Anstriche u. der günstige Einfluß der Mennigegrundierung; Sulfobleiweiß übertrifft z. T. beträchtlich Carbonatbleiweiß. — Bei den graugestrichenen Platten konnten während der Freilagerung bedeutend höhere Temp. (Lichtabsorption) festgestellt werden, die zur schnelleren Trocknung der Filme, zur vermehrten Bldg. von Pb-Seifen, also zur größeren Haltbarkeit dieser Anstriche beitragen. Die Unterschiede zwischen den weißen Carbonat- u. Sulfobleiweißanstrichen liegen weniger in der Seifenldg. begründet (bei Sulfobleiweiß wurden z. B. 15%, bei Carbonatbleiweiß 15,8%, bei Mennige 72% des Bindemittels an PbO gebunden), dagegen scheint die CO₂-Tension des Carbonatbleiweißes die größere Porosität, Quellfähigkeit, Oberfläche u. dementsprechend den geringeren Glanz seiner Filme zu verursachen; die Feinkörnigkeit des Sulfobleiweißes verringert die Oberfläche u. Angreifbarkeit, erhöht den Glanz der Anstriche. Die Analyse der

Verwitterungsschicht zeigt bei Carbonatbleiweißfilmen einen größeren Geh. an anhaftenden Fremdstoffen, tieferen Eingriff der Atmosphärien u. erklärt das raschere „Kreiden“. — Vf. stellt die Aufgabe, mit einfachen Kurzprüfungen ähnliche quantitative Feststellungen zu ermöglichen. (Farben-Ztg. 33. 2484—86.) RIETZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kupferverbindungen von substantiven Azofarbstoffen*. Azofarbstoffe, die sich von Aminen mit einer o-ständigen Alkyloxy-, Aryloxy-, Aralkyloxygruppe ableiten, werden mit Cu-abgebenden Stoffen behandelt. — Der Disazofarbstoff aus 2 Moll. diazotiertem 2-Aminoanisol u. 1 Mol. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure gibt beim Erwärmen mit einer Lsg. von CuSO_4 einen Farbstoff, der Baumwolle alkali-, licht- u. bügelecht rötlichviolett anfärbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Anwendung der Disazofarbstoffe aus 2 Moll. 2,6-Dimethoxy-1-aminobenzol, oder aus 1 Mol. 2-Aminoanisol u. 1 Mol. 4-Chlor-2-aminoanisol, oder 2 Moll. 4-Chlor-2-aminoanisol; als Kupplungskomponente kann man auch 5-Oxy-5'-methoxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure verwenden, erhältlich aus 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure durch teilweises Methylieren. — Der Disazofarbstoff aus 2 Moll. diazotiertem 4-Nitro-2-aminoanisol u. 1 Mol. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure gibt beim Erhitzen mit CuSO_4 -Lsg. einen Farbstoff, der Baumwolle alkali-, lichteht blauviolett färbt, ähnliche Farbstoffe erhält man bei Anwendung von 1 Mol. 2-Chloranilin u. 1 Mol. 3-Nitranilin oder 4-Aminobenzamid, 3-Aminobenzoesäure, 3-Aminobenzaldehyd, 4-Amino-3-methoxy-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure, 2-Aminonaphthalin-6-carbonsäure. — Der Monoazofarbstoff aus diazotierter 5-Nitro-2-aminoanisol-4-sulfosäure u. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure liefert einen Cu-haltigen Farbstoff, der Baumwolle alkali-, licht- u. bügelecht violett färbt, ähnliche Farbstoffe erhält man aus diazotierter 5-Nitro-2-aminoanisol-3-sulfosäure u. 4'-Tolyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure. Der Disazofarbstoff aus 2 Moll. diazotiertem 2-Aminophenolbenzyläther u. 1 Mol. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfosäure liefert nach dem Erhitzen mit CuSO_4 -Lsg. einen Baumwolle bordeauxrot färbenden Farbstoff. Als Diazo-komponenten kann man ferner 2-Aminophenetol, 2-Amino-1-äthoxybenzol-4-sulfamid, 2-Amino-1-äthoxybenzol-4-sulfanilid, 2-Amino-1-isobutyl-4-sulfomonomethylamid, 2-Aminophenetol-4-sulfomethylanilid, 3-Amino-4-äthoxybenzoesäure, 3-Amino-4-n-butylxybenz-n-butylamid, 2-Aminophenoxyessigsäure, β -(2-Aminophenoxy)-propionsäure, 2-Amino-1-oxybenzolglykoläther, 2-Amino-1-oxybenzolglycerinäther, 4-Nitro-2-aminophenolglycerinäther usw. verwenden. (F. P. 632 941 vom 16/4. 1927, ausg. 18/1. 1928. D. Prior. 19/4. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Tetrakisazofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverb. von Aminodisazofarbstoffen aus einer Diazoverb., einer weiter diazotierbaren Mittelkomponente der Naphthalinreihe u. einem in p-Stellung zur NH_2 -Gruppe kuppelnden, eine substituierte oder freie OH-Gruppe enthaltenden Deriv. des 1-Naphthylamins oder seiner Sulfosäure mit Derivv. der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, die eine weiterdiazotierbare NH_2 -Gruppe in einer heteronuclearen Seitenkette enthalten, vereinigt, abermals diazotiert u. mit Methylketol, seinen Homologen oder Substitutionsprodd., Pyrazolonen, Derivv. des β -Ketonaldehydes, 1,3-Dioxychinolin, Sulfazonen, Salicylsäure usw. kuppelt. Die Farbstoffe färben Baumwolle in klaren, lichtehten grünen Tönen. Die Diazoverb. des Aminodisazofarbstoffes 1-Aminobenzol-2,5-disulfosäureazo-1-Aminonaphthalin-7-sulfosäureazo-1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfosäure wird mit 4'-Aminobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure vereinigt u. nach abermaligem Diazotieren mit Methylketolsulfosäure gekuppelt; der Farbstoff färbt Baumwolle lichteht grün. Die 1-Aminobenzol-2,5-disulfosäure kann man durch die 2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfosäure, 3-Chlor-1-aminobenzol-6-sulfosäure, 1-Aminobenzol-3-sulfosäure, 1-Aminobenzol-2,4-disulfosäure, 4-Nitro-1-aminobenzol-2,5-disulfosäure oder 5-Sulfo-2-aminobenzoesäure usw. ersetzen. Die 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfosulfosäure kann durch 1-Amino-2-methoxynaphthalin, 1-Amino-2,7-dimethoxynaphthalin, 1-Amino-2-naphthoxy- β -propionsäure, 1-Amino-2,7-naphthylendiglykolsäure oder den Schwefelsäureester des 1-Amino-2-oxyäthoxynaphthalins ersetzt werden. An Stelle der 4'-Aminobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure kann man 4'-Aminobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-1,7-disulfosäure, 3'-Aminobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-1,7-disulfosäure, 4'-Aminobenzoyl-2-amino-1-chlor-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 3'-Aminobenzoyl-2-amino-1-chlor-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 3'-Amino-

phenyl-1,2-naphthimidazol-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 4'-Aminophenyl-1,2-naphthothiazol-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 3'-Aminophenyl-1,2-naphthothiazol-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure oder die entsprechenden Triazolderiv. oder Harstoffderiv. verwenden. (F. P. 637 743 vom 15/7. 1927, ausg. 7/5. 1928. D. Prior. 16/7. 1926.) FR.

Scottish Dyes Limited, Ernest George Beckett und John Thomas, Carlisle-Cumberland, Herstellung von Anthrachinonderivaten. Man nitrirt 1-Phthaliminoanthrachinon in H₂SO₄ u. hydrolysiert. Die Prodd. können zum Färben von Celluloseacetatseide zur Herst. von Küpenfarbstoffen dienen. Durch Nitrieren von 1-Phthaliminoanthrachinon in H₂SO₄, Hydrolyse u. Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man ein Dinitro-1-aminoanthrachinon, das nach der Red. mit Na₂S einen Celluloseacetatseide aus wss. Suspension purpurrot färbenden Farbstoff gibt; nach dem Benzoylieren erhält man einen Baumwolle aus der Küpe wasch-, licht- u. bleichecht blautichigrot färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 230 116 vom 3/9. 1923, ausg. 2/4. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man kondensiert Aminobenzaminoanthrachinone mit halogensubstituierten Benzaminoalkoxyanthrachinonen oder halogensubstituierte Benzaminooxyanthrachinone mit Anthrachinonderiv., die wenigstens eine freie Amino- u. Benzaminogruppe enthalten, u. alkyliert das erhaltene Kondensationsprod. Man erhitzt 1-Benzamino-4-oxy-5-chloranthrachinon mit 1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon, Na-Acetat, Cu u. Naphthalin zum Sieden, der abgeschiedene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in alkaliempfindlichen bordeauxroten Tönen; durch Alkylieren mit p-Toluolsulfosäuremethylester erhält man einen braunrot färbenden Farbstoff. 1-Benzamino-4-oxy-5-chloranthrachinon erhält man durch Red. von 1,5-Nitrochloranthrachinon mit Schwefelsesquioxid, 1-Amino-4-oxy-5-chloranthrachinon durch Umlagerung von 1-Hydroxylamino-5-chloranthrachinon oder durch Nitrieren u. darauffolgende Red. von 1,8-Oxychloranthrachinon. Den gleichen Farbstoff erhält man durch Erhitzen von 1-Benzamino-4-oxy-5-aminoanthrachinon, erhältlich durch vorsichtiges Verseifen von 1,5-Dibenzamino-4-oxyanthrachinon, mit 1-Benzamino-4-chloranthrachinon, Na-Acetat u. Cu in Naphthalin u. darauffolgendes Methylieren des Prod. Man erhitzt 1-Benzamino-4-methoxy-5-chloranthrachinon, erhältlich durch Methylieren von 1-Benzamino-4-oxy-5-chloranthrachinon in Ggw. von Magnesia in Nitrobenzol, ziegelrote Platten, mit 1-Benzamino-5-aminoanthrachinon, Na-Acetat, Cu u. Naphthalin, der Farbstoff färbt braungelb. Durch vorsichtiges Nitrieren von 1-Methoxy-8-chloranthrachinon, erhältlich aus 1,8-Dichlor- oder 1,8-Nitrochloranthrachinon u. methylalkohol. Kali, entsteht 1-Methoxy-4-nitro-8-chloranthrachinon, das nach dem Reduzieren benzoyliert werden kann, das erhaltene 1-Benzamino-4-methoxy-5-chloranthrachinon wird mit p-Toluolsulfamid umgesetzt u. mit H₂SO₄ verseift, das gebildete 1-Benzamino-4-methoxy-5-aminoanthrachinon gibt beim Erhitzen mit 1-Benzamino-4-methoxy-5-chloranthrachinon ein Prod., das nach dem Oxydieren einen Baumwolle rot färbenden Farbstoff liefert. (F. P. 637 512 vom 12/7. 1927, ausg. 2/5. 1928. D. Prior. 13/7. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man kondensiert o-Aminooxyanthrachinone in An- oder Abwesenheit von Lösungsm. mit Anthrachinonaldehyden oder mit Verb., die während der Rk. in solche übergehen können; oder man kondensiert Anthrachinoncarbonylaminoanthrachinone, die in o-Stellung zur Aminogruppe Hydroxyl oder einen negativen Substituenten enthalten, durch Erwärmen in An- oder Abwesenheit von Lösungsm. oder Kondensationsmitteln. — Durch Erhitzen eines Gemisches von 2,3-Aminooxyanthrachinon, erhältlich aus 2,3-Bromoxyanthrachinon u. NH₃, mit Anthrachinon-2-aldehyd auf 250° erhält man einen Baumwolle aus der Küpe gelb färbenden Farbstoff. Beim Erhitzen von 2-Amino-1-oxyanthrachinon mit dem aus 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd u. Anilin erhältlichen Azomethin entsteht ein Baumwolle blautichigrot färbender Küpenfarbstoff. 3-Aminoalizarin liefert beim Erhitzen mit 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd einen Farbstoff, der nach dem Alkylieren mit p-Toluolsulfosäuremethylester in o-Dichlorbenzol Baumwolle rot färbt. Der Farbstoff aus 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure u. 1-Amino-2-oxyanthrachinon färbt Baumwolle blautichigrot. Das Kondensationsprod. aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon u. Anthrachinoncarbonsäurechlorid liefert beim Erhitzen in Naphthalin u. wasserfreiem Na₂CO₃ einen Baumwolle gelb färbenden Küpenfarbstoff. Das Kondensationsprod. aus 2,3-Bromanthrachinon u. 1,2-Aminoanthrachinoncarbonsäurechlorid geht beim Erhitzen mit Cu-Acetat, Na₂CO₃ u. Naphthalin in einen Baumwolle blau-

stichigrot färbenden Küpenfarbstoff über. Den gleichen Farbstoff erhält man durch Erhitzen von *Anthrachinon-1,2-isoxazol* mit *2,3-Aminoxyanthrachinon* in Trichlorbenzol, oder durch Behandeln von *1,2-Anthrachinoncarbonsäure* mit Thionylchlorid in Nitrobenzol, Zusetzen von *2,3-Aminoxyanthrachinon* u. *p-Toluolsulfosäure*. Der aus *2,3-Aminoxyanthrachinon* u. *1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd* hergestellte Farbstoff wird mit rauchender H_2SO_4 mit 75% SO_3 behandelt, es entsteht ein Baumwolle blau färbender Küpenfarbstoff; durch Methylieren mit *p-Toluolsulfosäuremethyl-ester* in *o-Dichlorbenzol* geht er in einen violett färbenden Küpenfarbstoff über. Der aus *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. *1-Amino-2-oxyanthrachinon* erhaltliche Küpenfarbstoff liefert nach dem Behandeln mit rauchender H_2SO_4 u. darauffolgende Methylierung des Prod. einen violetten Küpenfarbstoff. Das Kondensationsprod. aus *o-Diaminoanthraflavinsäure*, erhältlich durch Nitrieren von *Anthraflavinsäure* u. darauffolgende Red., u. *1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd*, das Baumwolle blautichigrot färbt, liefert nach dem Behandeln mit rauchender H_2SO_4 einen blau färbenden Küpenfarbstoff. (F. P. 638 190 vom 25/7. 1927, ausg. 18/5. 1928. D. Priorr. 13/8. 1926 u. 30/3. 1927.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Großbritannien, *Herstellung des Dinatriumsalzes des Dischwefelsäureesters von Dihydrothioindigo*. Man behandelt Leukothioindigo in Ggw. eines Metalles (Zn) mit einem Schwefeltrioxyderiv. einer tert. Base (Pyridin), entfernt die tert. Base durch Wasserdampfdest. u. scheidet das Reaktionsprod. aus der filtrierten wss. Lsg. durch Krystallisation ab; das Prod. dient zum Färben u. Drucken. (Schwz. P. 121 571 vom 16/3. 1926, ausg. 16/7. 1927. E. Prior. 17/3. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man kondensiert Perylentetracarbonsäuren, die nicht mehr als 3 Halogenatome enthalten, mit *o-Diaminen*; die Farbstoffe lösen sich leicht in der Küpe, die Färbungen sind seifen- u. kochecht. *Dichlorperylentetracarbonsäure*, erhältlich durch Chlorieren von Perylentetracarbonsäure in Chlorsulfonsäure, gibt beim 3—4-std. Erhitzen mit *o-Phenylendiamin* auf 130—150° u. dann auf 260° einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe chlor-, licht-, seifen- u. sodakochecht violett färbt. (F. P. 633 958 vom 5/5. 1927, ausg. 7/2. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen*. Man läßt auf halogensubstituierte oder andere negative Substituenten enthaltende *Allo-ms-naphthodianthrone*, *ms-Anthradianthrone*, *ms-Benzodianthrone*, *ms-Naphthodianthrone*, *Dibenzanthrone* oder *Isodibenzanthrone* N-haltige Verbb. einwirken, die wenigstens ein reaktionsfähiges H-Atom am N enthalten, zweckmäßig in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren oder säurebindenden Stoffen oder von beiden. Durch Erhitzen von *Tetrabrom-allo-ms-naphthodianthron* in Nitrobenzol mit $CuCO_3$, Na-Acetat u. *1-Aminoanthrachinon* erhält man einen Baumwolle aus der Küpe marineblau färbenden Farbstoff. Der in gleicher Weise hergestellte Küpenfarbstoff aus *Dichlor-allo-ms-naphthodianthron* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* färbt Baumwolle aus der Küpe schwarz, der aus *Dichlor-allo-ms-naphthodianthron* u. *1,5-Diaminoanthrachinon* schwarzviolett, der aus *Dichlor-allo-ms-naphthodianthron* u. *2-Aminoanthrachinon* kupferrot, das aus *Dichlor-allo-ms-naphthodianthron* u. *p-Toluolsulfamid* erhältliche *Diamino-allo-ms-naphthodianthron* violett, der Farbstoff aus *Tetrabrom-allo-ms-naphthodianthron* u. *1-Amino-2-methylanthrachinon* blau, der aus *Dibrom-ms-anthradianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violett, der aus *Dibrom-ms-anthradianthron* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* blaugrau, der aus *Tetrabrom-ms-benzodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violett, der aus *Tribrom-ms-benzodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violett, der aus *Trichlor-ms-benzodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violett, der aus *Tribrom-ms-benzodianthron* u. *2-Aminoanthrachinon* kupferrot, der aus *Tribrom-ms-naphthodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violettrot, der aus *Tetrabrom-ms-naphthodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* violettrot, der aus *Dichlor-ms-naphthodianthron* u. *1-Aminoanthrachinon* bordeauxrot, der aus *Tribrompyranthron* u. *1-Aminoanthrachinon* schwarzviolett, der aus *Tetrabrompyranthron* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* schwarz, der aus *Dibromdibenzanthron* u. *1-Aminoanthrachinon* grau bis schwarzblau, der aus *Dichlordibenzanthron* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* graublau bis schwarzblau, der aus *Dibromisodibenzanthron* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* grauviolett. (F. P. 638 269 vom 25/5. 1927, ausg. 21/5. 1928. D. Priorr. 14., 18., 24. u. 28/1. u. 18/2. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Maennchen** und **Franz Hümmerich**, Höchst a. M.), *Herstellung von haltbaren Küpenfarbstoffpräparaten*. (D. R. P. 461 490 Kl. 8 m vom 18/10. 1925, ausg. 21/6. 1928. — C. 1927. I. 1232.) **FRANZ.**

John J. Jokosky, Los Angeles, Californ., *Druckerschwärze*. Man suspendiert Ruß in einem fl. KW-stoff u. zwar verwendet man hierbei getrockneten Ruß. Man zersetzt ein C-führendes Öl, d. i. Öl, dessen hauptsächliche Bestandteile C in chem. Bindung enthalten, in einer beschränkten Zone in Ruß u. gasige Prodd., entfernt den Ruß u. verteilt ihn in dem diese Zone umgebenden Öl, bis dieses genug für Druckkreizwecke enthält. (A. P. 1 673 245 vom 1/11. 1926, ausg. 12/6. 1928.) **KAUSCH.**

XI. Harze; Lacke; Firnis.

S. Wernick, *Nitrocelluloselacke — eine Zukunftsindustrie*. Überblick über die Entw. der Industrie der *Nitrocelluloselacke*, die Eigg. u. Anwendungsgebiete dieser Lacke u. deren Zukunftsaussichten. (Chem. Age 18. 508—09.) **SIEBERT.**

S. R. Trotman, *Pflanzliche Gummiarten. Beurteilung der handelsüblichen Produkte*. Vf. bespricht die Herst. u. Eigg. von *Gummi arabicum*, die Best. von *Dextrin* in Gummi arabicum u. die vorkommenden Verfälschungen mit anderen Gummiarten, ferner die Zus. u. Eigg. von *Tragant*, *Agar-Agar*, *Irish Moos* (Carragheen), *Isländisch Moos* (*Cetraria islandica*), *Algin* u. *Alginsäureprodd.* u. die Herst. der *Pektine* u. ihre analyt. Best. sowie die Methoden zur Beurteilung der handelsüblichen Prodd. dieser Gummiarten. (Chem. Trade Journ. 82. 500—501. 525—27. 601—602.) **SIEBERT.**

Carboloid Products Corp., Newark, übert. von: **Edward L. Aiken**, East Orange, V. St. A., *Herstellung von plastischem Material*. Das Verf. ist im wesentlichen ident. mit dem des A. P. 1 668 445; C. 1928. II. 190. (A. P. 1 668 444 vom 23/9. 1921, ausg. 1/5. 1928.) **NOUVEL.**

Ellis-Foster Co., übert. von: **Boris N. Lougovoy**, Montclair, V. St. A., *Herstellung von synthetischen Harzen*. 3 Moll. eines Phenols werden mit 1 Mol. *Benzotrichlorid* oder einem anderen in der Seitenkette chlorierten Toluol gemischt, wobei spontane Erwärmung unter Freiwerden von HCl auftritt. Nachdem die Rk. nachgelassen hat, erhitzt man noch ca. 2 Stdn. am Rückflußkühler. Das gefärbte Prod. wird durch W.-Dampfdest. gereinigt u. dann mit 25% seines Gewichts an 40%ig. CH₂O ca. 1 Stde. gekocht. Das so erhaltene Harz kann nach Zusatz von ca. 10% *Hexamethylen-tetramin*, event. in Mischung mit Holzmehl bzw. nach dem Lösen in A., gehärtet werden. (A. P. 1 648 852 vom 23/10. 1924, ausg. 8/11. 1927.) **NOUVEL.**

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Howard L. Bender**, Bloomfield, V. St. A., *Synthetische Harze*. Das Rk.-Prod. von *p-Toluolsulfamid* u. CH₂O oder dessen Äquivalenten dient als *Plastifizierungsmittel* für Phenolmethylenharze. (A. P. 1 650 109 vom 10/11. 1926, ausg. 22/11. 1927.) **NOUVEL.**

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Victor H. Turkington**, Evanston, V. St. A., *Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Phenolharzen*. Die Mischung von *Phenolen* u. *Aldehyden* wird in kontinuierlichem Strom in ein Röhrensystem gepreßt, das in einem Ölbad liegt. Das hier unter Druck kondensierte Harz wird am anderen Ende der Röhre durch eine Düse in ein Vakuum gespritzt, in dem die Entwässerung erfolgt. Die Länge der Rk.-Röhre muß so bemessen sein, daß die Kondensation jeweils beendet ist, wenn das Rk.-Gut das Ende der Röhre erreicht hat. Die Temp. des Bades wird durch eine Heiz- bzw. Kühlechlange geregelt. Zur Vermeidung von Verstopfungen empfiehlt es sich, keine Resole, sondern nur *Novolake* herzustellen. (A. P. 1 660 403 vom 20/2. 1924, ausg. 28/2. 1928.) **NOUVEL.**

S. Karpen & Bros., Chicago, übert. von: **Carnie B. Carter**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Phenolmethylenharzen und Alkohol aus Methylal*. 1½ Moll. *Phenol* oder *Kresol* u. 1 Mol. *Methylal* werden in Ggw. von W. mittels 20% einer Mineralsäure (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄) kondensiert. An Stelle von *Methylal* (*Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutylmethylal*) kann auch das aus *Methylal*, CH₂O u. *Methylalkohol* bestehende Gemisch benutzt werden, das bei der Herst. von CH₂O entsteht. Der unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol entstehende *Novolak* wird mit CaO gewaschen u. mittels Körpern mit einer akt. Methylengruppe, z. B. CH₂O oder *Hexamethylen-tetramin*, in *Resit* übergeführt. Füll- oder Farbstoffe können zugesetzt werden. (A. P. 1 645 226 vom 26/8. 1925, ausg. 11/10. 1927.) **NOUVEL.**

Grigori Petrow, Moskau, *Herstellung von Phenolaldehydkondensationsprodukten*. Phenole u. Aldehyde werden mit Hilfe von Aktivin (Na-Salz des p-Toluolsulfonchloramids) kondensiert. Das entstandene Harz wird bei 60—70° eingedampft, ohne daß dabei ein Übergang in den B-Zustand zu befürchten wäre, u. durch Erhitzen gehärtet. Die Härtung kann beschleunigt werden durch Zusatz einer Säure, z. B. Octohydroanthracensulfonsäure, die in Amylalkohol, Propylalkohol, Glycerin, Glykol, Tetrachloräthan oder einer Fettsäure gel. ist. Man kann auch Basen in Form von Alkoholat, Glycerat oder Phenolat als Härtungsbeschleuniger verwenden. (E. P. 283 002 vom 1/2. 1927, ausg. 26/1. 1928. F. P. 628 130 vom 27/1. 1927, ausg. 19/10. 1927.) NOUVEL.

Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak G. m. b. H., Österreich, *Herstellung von Phenolformaldehydkondensationsprodukten*. 1 Mol. Phenol oder Kresol u. 2½ Moll. CH₂O werden mit Hilfe von so viel Alkali kondensiert, daß das gebildete Harz in Lsg. bleibt. Man kann auch zunächst mit Säure kondensieren u. die Rk. mit einem Überschuß von Alkali weiterführen. Dann neutralisiert man mit einer halogenierten Fettsäure u. dampft das abgeschiedene Harz nur so weit ein, daß keine vollständige Entwässerung eintritt. Man erhält so ein hoch disperses System mit einer Teilchengröße der W.-Tropfen von 0,3—0,5 μ Durchmesser. Nach dem Härten durch Erhitzen ist das Harz weiß u. von großer Lichtbeständigkeit. (F. P. 630 086 vom 2/3. 1927, ausg. 23/11. 1927. Oe. Prior. 17/3. 1926.) NOUVEL.

Canadian Electro Products Co. Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, Canada, *Herstellung von Kondensationsprodukten*. 300 Teile Phenol oder dessen Homologe u. 126 Teile Acetaldehyd oder dessen Äquivalente werden mit Hilfe von weniger als 1% einer Halogenverb. eines Metalloids im Autoklaven unter dem Druck eines inerten Gases, z. B. N₂, kondensiert. Als Halogenverb. dient z. B. HCl, S₂Cl₂, SOCl₂, SO₂Cl₂, PCl₃, POCl₃, PCl₅, Acetylchlorid, Benzylchlorid. Nach dem Nachlassen der ersten heftigen Rk. wird die Kondensation durch Erhitzen innerhalb von 1—2 Stdn. zu Ende geführt, doch soll die Temp. 80° nicht übersteigen. Das Harz wird durch Neutralisieren, Waschen oder W.-Dampfdest. gereinigt. Man erhält so einen *Novolak*, der zusammen mit einem Härtungsmittel (*Hexamethylentetramin*, *Phenylendiamin*, *Aldehydammoniak*, *Furfuramid*, *Äthylidenanilin*, *Acetaldehydanilin*) als Lack oder Preßmischung Verwendung findet. (A. P. 1 653 302 vom 19/8. 1922, ausg. 20/12. 1927.) NOUVEL.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Conrad F. Schrimpe**, Perth Amboy, V. St. A., *Herstellung von Butyraldehydphenolharzen*. 100 Tle. Phenol oder Kresol u. 65 Tle. Butyraldehyd werden mit Hilfe von 1—3 Tln. Säure (HCl) kondensiert. Nachdem die erste heftige Rk. nachgelassen hat, wird ca. 4 Stdn. weiter erhitzt. Das abgeschiedene Harz wird bei 180° eingedampft. Man erhält einen *Novolak*, der mittels 5—10% einer Verb. mit akt. Methylengruppe (CH₂O oder Hexamethylentetramin) gehärtet werden kann u. mit Füllstoffen oder in Form eines Lacks Verwendung findet. (A. P. 1 667 872 vom 27/9. 1922, ausg. 1/5. 1928.) NOUVEL.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung von kalt formbaren Stoffen aus o-Kresolaldehydharzen*. o-Kresol u. Aldehyde (CH₂O oder dessen Polymere, Acetaldehyd, Paraldehyd, Furfurol, Acrolein oder Butyraldehyd) werden mit Hilfe von Alkali kondensiert, wobei Aldehyd im Überschuß vorhanden sein soll. Das Harz wird, zweckmäßig in Lsg., mit Füllstoffen unter Zusatz von Holzöl oder Leinöl gemischt, k. gepreßt u. durch Erhitzen gehärtet. (A. P. 1 645 693 vom 19/4. 1923, ausg. 18/10. 1927.) NOUVEL.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, und **Carl S. Miner**, Chicago, *Herstellung von Furfurolharzen*. Furanderivv., insbesondere Furfurol, werden mit Hilfe von wasserfreien Metallsalzen (ca. 1% AlCl₃, FeCl₃, Pb-Acetat, Fe-Salz der Brenzschleimsäure) mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt. Es entsteht ein l. u. schmelzbares Harz, das nach dem Waschen bei weiterem Erhitzen in den unl. u. unschmelzbaren Zustand übergeht. (A. P. 1 665 233 vom 26/5. 1924, ausg. 10/4. 1928.) NOUVEL.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, und **Carl S. Miner**, Chicago, *Herstellung von Furfurolharzen*. Furanderivv., insbesondere Furfurol, werden mit Hilfe von fein verteilten Metallen (Fe, Ni, Pb, Mg, Zn, Sn) mehrere Stdn. unter Druck auf 163—170° erhitzt. Das entstandene l. u. schmelzbare Harz geht nach dem Trennen vom Katalysator bei weiterem Erhitzen in den unl. u. unschmelzbaren Zustand über. (A. P. 1 665 234 vom 26/5. 1924, ausg. 10/4. 1928.) NOUVEL.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, und **Carl S. Miner**, Chicago, *Furfuralkoholharze*. Alkoholderivv. des Furans, insbesondere *Furfuralkohol*, werden mit Hilfe von Säuren (HCl) erhitzt. Bei 80° verläuft die weitere Rk. ohne äußere Wärmezufuhr. Sie wird durch Kühlung oder dadurch, daß man in einem wss. Medium arbeitet, gemildert. Das entstandene l. u. schmelzbare Harz wird mit Alkali gewaschen. Es geht bei weiterem Erhitzen in den unl. u. unschmelzbaren Zustand über. (A. P. 1 665 235 vom 31/5. 1924, ausg. 10/4. 1928.) NOUVEL.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, und **Carl S. Miner**, Chicago, *Herstellung von Furanderivaten*. 100 Teile *Furfural* werden mit 80 Teilen einer 25%ig. NaOH-Lsg. bei 15° behandelt. Unter gleichzeitiger Red. u. Oxydation entstehen *Furfuralkohol* u. das Na-Salz der *Brenzschleimsäure*. Zu der Mischung gibt man 33 $\frac{1}{3}$ %ig. H₂SO₄ bis zur kongosauren Rk. Das ausgefallene Na₂SO₄ filtriert man ab u. erhitzt das Filtrat bis 80°. Die einsetzende exotherme Rk. wird durch Kühlen gedämpft. Es entsteht ein Harz, während aus der abgetrennten Mutterlauge die Brenzschleimsäure beim Erkalten ausfällt oder mit Ä. extrahiert wird. Das Harz wird mit Na₂CO₃-Lsg. u. h. W. gewaschen. Es besitzt *Resol*-Charakter. (A. P. 1 665 236 vom 5/7. 1924, ausg. 10/4. 1928.) NOUVEL.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **John P. Trickey**, Evanston, und **Carl S. Miner**, Chicago, *Herstellung von harzartigen Substanzen*. Gleiche Teile *Furfuralkohol* u. *Furfural* werden nach dem Verdünnen mit W. mit Hilfe von 1% Säure (HCl) auf 80° erhitzt. Die einsetzende exotherme Rk. wird durch Kühlen gemäßig. Das entstandene Harz wird vom W. getrennt u. mit schwachen Alkalien gewaschen. Es hat den Charakter eines *Resols*. — Das Alkoholaldehydgemisch kann auch aus *Furfural* durch Behandeln mit einer zur vollständigen Umwandlung in *Furfuralkohol* u. das Na-Salz der Brenzschleimsäure ungenügenden Menge Alkali hergestellt werden. Eine solche Mischung wird nach dem Ansäuern mit H₂SO₄ bis zur kongosauren Rk. u. dem Abfiltrieren des gebildeten Na₂SO₄ wie oben weiter behandelt. (A. P. 1 665 237 vom 23/8. 1924, ausg. 10/4. 1928.) NOUVEL.

Aug. Nowack A.-G., Bautzen, übert. von: **Reinhard Beutner**, Louisville, V. St. A., *Herstellung von Harzen*. Saure Teeröle u. *Aldehyde* werden mit Hilfe von Alkali zweckmäßig unter Zusatz eines aliph. Lösungsm., z. B. Petroleum, kondensiert. Das Rk.-Prod. trennt sich in 3 Schichten. Die oberste besteht aus KW-stoffen, die mittlere ist eine wss. Lsg., die unterste enthält das Harz. War die Aldehydmenge nicht ausreichend, um das gesamte Phenol zu verharzen, so findet sich der Rest des Phenols in der KW-stoffschicht, aus der er durch erneute alkal. Kondensation mit Aldehyden abgeschieden werden kann. Man erhält so unmittelbar aus dem Teeröl die Phenole in Form eines härtbaren Harzes u. die *KW-stoffe*. (A. P. 1 658 281 vom 15/11. 1924, ausg. 7/2. 1928.) NOUVEL.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg bei Biebrich a. Rh., übert. von: **August Amann**, Wiesbaden, *Herstellung von Harzen aus Formaldehyd und Kolophonium*. Man trägt CH₂O in fester Form oder in Lsg. in geschmolzenes Kolophonium ein u. erhitzt auf ca. 135°, event. unter Druck. Das Rk.-Prod. liefert mit *Phenolen* bei saurer oder bas. Kondensation *Harze*, die geeignet sind, natürlich *Kopale* zu ersetzen. (A. P. 1 658 828 vom 7/8. 1924, ausg. 14/2. 1928.) NOUVEL.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Überzugs- und Imprägniermittel*. 100 Teile *Phenol*, *Naphthol*, deren Homologe oder Gemische derselben, werden mit 100—400 Teilen Schwefelhalogenid (S₂Cl₂, SCl₂), event. in Ggw. von Bzl., Toluol, Xylol oder Solventnaphtha, kondensiert. Die Rk. geht unter HCl-Entw. vor sich u. wird durch Erwärmen zu Ende geführt. Das entstandene Harz wird mit überhitztem Dampf gereinigt u. mit Na-Acetat neutralisiert. Dann wird es unter Zusatz von Campher, Triphenyl- oder Trikresylphosphat in einem Gemisch von einem aromat. KW-stoff (Bzl., Toluol, Chlorbzl.) u. einem O-haltigen aliph. Körper (Alkohol, Ester, Keton) gel. Die mit diesem *Lack* hergestellten Überzüge oder Imprägnierungen sind unverbrennlich u. unl. in den üblichen Lösungsm. Sie sind gegen k. konz. Mineralsäuren beständig u. zwar um so mehr, je größer der Überschuß des Schwefelchlorids war. Die besten Resultate werden bei Anwendung von 350% Schwefelchlorid erhalten. Das Harz enthält dann ca. 60% gebundenen S. (A. P. 1 663 160 vom 7/12. 1920, ausg. 20/3. 1928.) NOUVEL.

Bakelite Corp., New York, *Flüssiges Überzugsmaterial*. 7,5 Moll. *Phenol* werden mit 6 Moll. *Hexamethylenetetramin* kondensiert. Der entstandene *Novolak* wird in der doppelten Gewichtsmenge NaOH gel. u. mit 3,5 Moll. *Furfural* versetzt. Man

erhält ein Resol, das als Überzugslack oder Imprägniermittel Verwendung findet. (E. P. 276 417 vom 20/5. 1926, ausg. 22/9. 1927.) NOUVEL.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: Arthur L. Brown, East Pittsburgh, V. St. A., *Firnis aus Kondensationsprodukt*. Phenole, trocknende Öle u. Körper mit akt. Methylengruppe werden in Abwesenheit von W. kondensiert u. mit einem Siccativ versetzt. — Z. B. mischt man k. 1—2 Teile *Kresol* mit 3 Teilen *chines. Holzöl*, gibt *Trioxymethylen* in einer Menge von 30%, bezogen auf *Kresol*, zu u. erwärmt am Rückflüßkühler ca. 100 Min. auf 100—110°. Das *Harz* wird bei 120° bis zum Klarwerden eingedampft u. unter Zusatz von ca. 3% Co-Linoleat oder 10% Mn-Oleat, bezogen auf *Holzöl*, bei 200° bis zur gewünschten Konsistenz erhitzt. Dann wird mit *Terpentinöl*, *Bzn.*, *Petroleum* oder *Naphtha verd.* Man erhält so einen lufttrocknenden *Lack*. (A. P. 1 640 562 vom 29/3. 1924, ausg. 30/8. 1927.) NOUVEL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Marianne Pieck, *Die Kautschukforschung im Jahre 1927*. Forts. von C. 1928. I. 2752. (Gummi-Ztg. 42. 1632—33. 1690—92. 1743—44.) SCHOLZ.

Marianne Pieck, *Neueste Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschukindustrie*. (Rev. gén. Matières plast. 4. Nr. 1. 49—53. — C. 1928. I. 2752.) SCHOLZ.

A. Barazzetti, *Der Kautschuk*. Die Herst. von Sheets u. Crepe 2. Qualität wird besprochen sowie statist. Material über die Kautschukwirtschaft angeführt. (Rev. gén. Matières plast. 4. 1. 45—49.) SCHOLZ.

O. de Vries, *Plastizitätsmessungen an Rohkautschuk*. V. *Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Veränderungen der Plastizität*. (IV. vgl. C. 1926. I. 1301.) Nach 1—2-jähriger Lagerung von Kautschuk in den Tropen bei 30° wurden die Plastizitätswerte mit den kurz nach Herst. gewonnenen verglichen. Je mehr Serumbestandteile, desto härter wurden die Proben — eingedickter Latex u. mit Natriumacetatzusatz koagulierter Crepe bilden Extreme — bei ca. n. Serumgeh. bleibt die Plastizität prakt. konstant. Alter der Bäume, Art u. Menge der angewendeten Säure, mechan. Behandlung u. Art der Trocknung sind ohne wesentlichen Einfluß. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 12. 243—56. [257—67.]) SCHOLZ.

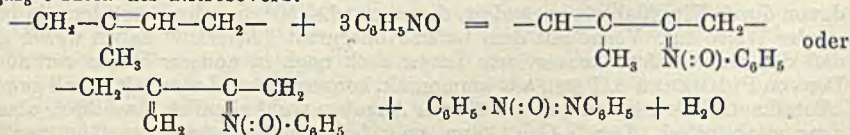
P. P. de Weimarn, *Über kautschukähnliches Verhalten der Materie*. Aus dem ähnlichen Verh. von Seide u. Kautschukkoageln z. B. bei der Dehnung sowie der mkr. u. ultramkr. Unters. in verschiedenen Quellungsstadien schließt Vf. auf eine Spiralstruktur des Kautschuks wie bei der Seide. (Rev. gén. Matières plast. 4. 297 bis 300.) SCHOLZ.

Rudolf Pummerer, Albrecht Andriessen und Wolfgang Gündel, *Über Reinigung und Fraktionierung von Kautschuk*. 7. Mitt. (6. vgl. C. 1927. II. 2783.) Bei der Alkalireinigung von *Latex* hat sich herausgestellt, daß frischer u. ammoniak-konservierter *Latex* sich verschieden gegen Alkali verhalten. Jener wird schon kalt davon durch Eiweißabbau verändert, dieser erst bei 50°, u. rahmt erst dann in befriedigender Weise auf. Verss. mit dem *Latex-Konzentrat* „*Revertex*“ haben weiter gezeigt, daß der ammoniakal. konservierte *Latex* auch noch in anderer Weise verändert ist. Der von PUMMERER u. PAHL aus ammoniak. konserviertem *Latex* mit Alkali gewonnene „*Totalkautschuk*“, ist entgegen früheren Angaben wohl ziemlich eiweißfrei, aber nicht ganz stickstofffrei. Der N-Geh. kann auch bei gründlichster u. verlängerter Alkalibehandlung von 50° von 0,15—0,4% variieren. Es handelt sich nicht um Eiweiß-, sondern Aminstickstoff, der wohl durch Einw. von NH₃ auf *Latex* während der mehr oder weniger langen Konservierungsdauer entstanden ist. *Revertex* liefert einen *Totalkautschuk* von nur 0,04—0,1% N-Geh. Ob dieser Rest unangegriffenem Eiweiß oder einem hochmol. Amin zugehört, bleibt zurzeit noch unentschieden. Wird der *Totalkautschuk* mit Ä. extrahiert, so wird die N-haltige Verunreinigung im *Gelkautschuk* auf 0,17% N angereichert. Ein Präparat von den Eigg. des umgefällten *Gelkautschuks* wird auch erhalten, wenn das *Gelskelett* aus *Crêpe* in Bzl. gequollen u. nach einigen Wochen die abgeheberte klare Lsg. gefällt wird. Ein solches Präparat zeigte einen N-Geh. von 0,15%. Solche N-Werte kommen auch bei „*Solkautschuk*“ aus *Crêpe* häufig vor u. daher glauben die Vff., daß die außerordentlich geringe Löslichkeit der Kautschukkomponente *Gelkautschuk* nicht nur durch eine N-haltige Verunreinigung vorgetäuscht wird. Vff. untersuchten verschiedene Kautschukpräparate (in einem beschriebenen App. durch fortlaufende Fraktionierung in strömendem Ä.) auf ihren Geh. an *Solkautschuk*, stellten die Wrkg. verschiedener Vorbehandlung (NaOH,

Acetonextraktion, Wärme) dabei fest u. versuchten aus den Rohkautschuksorten reine Fraktionen zur analyt. Unters. auf möglichst einfache Weise, wie früher beim Latex, herauszuholen. Gereinigter Totalkautschuk, aus konserviertem Latex nach PUMMERER u. PAHL, mittels NaOH hergestellt, ging bei etwa 40-std. Extraktion zu 65—70% in Lsg. Dann zeigte sich ein deutlicher Knick in der Kurve, u. es wird hierauf nur 0,2—0,3% des Ausgangsmaterials pro 24 Stdn. ausgelaugt. Rückstand wie gelöste Spuren sind offenbar Gelkautschuk. Da die Löslichkeit des Rückstandes vom 10. bis 30. Tage annähernd gleich bleibt, kann geschlossen werden, daß der Gelkautschuk, soweit er der Lsg. anheimfällt, ziemlich einheitlich ist. Die geringen Kautschukmengen die hinter dem Knick noch in Lsg. gehen, lösen sich zum Unterschied vom Solkautschuk nach der Isolierung viel langsamer wieder in Ä. u. büßen diese Fähigkeit beim längeren Lagern immer mehr ein. Das mit Aceton extrahierte Koagulat von dialysiertem, mit NH₃ konserviertem Latex, das das gesamte Eiweiß enthält, zeigte eine viel langsamere ansteigende Kurve. Nach 350 Stdn. war noch nicht soviel extrahiert, wie beim Totalkautschuk nach 50 Stdn. Ein Knick ist auch hier zu erkennen, wenn auch weniger deutlich. Bei rohem Paracrêpe geht die Extraktion relativ langsam vor sich, der Knick ist ebenfalls angedeutet. Er enthielt 48% Gelskelett. Wurde das Material aber vorher mit Aceton extrahiert, so quoll die frisch extrahierte u. im Hochvakuum getrocknete Probe im Ä. sehr stark auf u. zerfaserte in winzige Flocken. Nach 3 Monate langem Lagern unter CO₂ war dieser Übelstand behoben; nach 45 Stdn. Ä.-Extraktion waren 55% in Lsg. gegangen u. nach 150 Stdn. stellte sich der stationäre Zustand ein. Nach 700 Stdn. betrug das Gelskelett 16,8% des Ausgangsmaterials. blieb der acetone-extrahierte Crêpe 1½ Jahr liegen, so betrug der unl. Rückstand 28,1%. Beim Lagern der durch warme Acetonbehandlung desaggregierten Crêpekautschuks hat sich also ein Teil des ursprünglich vorhandenen Gelkautschuks zurückgebildet. Weitere Verss. ergaben, daß der größte Teil der Wrkg. bei der Acetonkochung als Wärmeeffekt zu betrachten ist. Smoked Sheet zeigte in der Extraktionskurve bei 70% nach 60—70 Stdn. einen ziemlich ausgeprägten Knick. Endwert nach 700 Stdn. 86% Solkautschuk. Die Gelbildung betrachten die Vff. als einen Ordnungsvorgang kolloidchem. (oder sogar kristallograph.) Natur, der wahrscheinlich als eine Assoziation, nicht als Polymerisation durch Hauptvalenzen zu betrachten ist. Das zahlenmäßige Verhältnis von Sol- zu Gelkautschuk hängt von der Vorgeschichte des Präparates ab. Die wechselseitigen Übergänge zwischen in Ä. l. u. in Ä. unl. Kautschuk sind durch die Vorstellung eines von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewichtes gut zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1581—89. Erlangen, Univ.)

KINDSCHER.

Rudolf Pummerer und Wolfgang Gündel, *Über Darstellung und Molekulargröße des Isokautschuknitrons*. 8. Mitt. (7. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Nitrosobenzol auf Kautschuk wird auf eine Isoprengruppe ein Mol. Nitroverb. aufgenommen. Wird aber Kautschuk 15 Min. mit Nitrosobenzol am W.-Bad erwärmt, so reagieren mit C₆H₅ 3 Moll. der Nitroverb.



Das entstandene Deriv. wird als Nitron eines Isokautschuks aufgefaßt. Vff. untersuchten, ob diese Rk. zur Unterscheidung von Sol- u. Gelkautschuk geeignet erscheint u. ob die Mol.-Größe des Nitrons weiteren Aufschluß über die Größe des Kautschuk-Stamm-Mol. geben kann. Die erste Frage ist zu verneinen. Es ist bei Nitrosobenzol sehr schwer zu vermeiden, daß eine geringfügige Sauerstoffaufnahme nebenhergeht. Das Isokautschuknitron ist sowohl in Lsg. wie in Substanz O-empfindlich, in ganz anderem Grade als Kautschuk selbst. Am besten arbeitet man kalt u. in möglichst konz. Bzl.-Lsg. unter CO₂ oder N₂. Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. Nitrobenzol ergaben, daß das Nitron Depressionen liefert, die auf ein zwischen 1200 u. 1400 liegendes Mol.-Gew. hindeuten. Für ein Kautschuk-Stamm-Mol. aus 8 Isoprenen, das mit 8 Moll. Nitrosobenzol unter Abspaltung von 16 H reagiert hat, berechnet sich ein Wert von 1384. Die endgültige Messung darf erst bei erreichter Konstanz (1—2 Stdn.) vorgenommen werden u. nicht sofort nach Verschwinden der festen Verb. Wenn der Zustand mol. Dispersion erreicht ist, verändert auch 14-std. Stehen den Wert nicht mehr. Die Unters. des Isokautschuknitrons stützt also die von den Vff. früher geäußerte

Ansicht über die Größe des Kautschuk-Stamm-Mol. STAUDINGER hat die Mol.-Best. der Vff. an Kautschuk u. *Guttapercha* bestätigt, nimmt aber an, daß diese Verb. den Campher katalyt. zersetzen. Diese Erklärung scheidet an der Feststellung der Vff., daß die Konz. der Campherlsgg. innerhalb ziemlicher Grenzen (1:4 bis 1:20) ohne Einfluß auf das mittlere Mol.-Gew. ist. Neuere Verss. bestätigten dies beim Kautschuk u. der Guttapercha. Bei letzterer Verb. schwankten die Werte zwischen 1130 u. 1250. Wenn man denselben Ff. einigemale hintereinander nimmt, so ändert er sich kaum. Nur wenn man ihn öfters hintereinander nimmt, wird die Depression immer größer, weil immer mehr Campher sublimiert. Hierfür muß man bei Dauerverss. eine Korrektur anbringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1589—94. Erlangen, Univ.) KINDSCHER.

Werner Esch, *Feinheitsgrad und Verstärkungsvermögen von Kautschukfüllstoffen*.

Nicht das Schüttgewicht, sondern der „Feinheitsgrad“ = $\frac{\text{Schüttgewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$ ist ein prakt.

Maß für das Verstärkungsvermögen: Magnesia usta u. alba, extra leicht, Tegoglätte, Aktivruß u. Goldschwefel rangieren dann an erster bis fünfter Stelle unter 28 untersuchten Füllstoffen. (Gummi-Ztg. 42. 1921.) SCHOLZ.

Gustave Bernstein, *Die Konservierung des Kautschuks. Die Wirkung der Reduktionsmittel*. Depolymerisierter Kautschuk wird vor Oxydation geschützt durch beigegebene Reduktionsmittel, wie Tannin (bei der Vulkanisation unter 130°) oder Hydrochinon, die auch in n. Vulkanisaten als Antiager wirken. (Moniteur Produits chim. 11. Nr. 110. 1—4.) SCHOLZ.

F. Jacobs, *Die Alterung von Kautschuk. Seine Konservierung*. An Hand der bekannten Literatur werden die bisher festgestellten Ursachen der Alterung des Kautschuks aufgeführt u. die Möglichkeiten der Konservierung von Kautschuk an Hand der in der Literatur auffindbaren Daten erörtert. (Caoutchouc et Guttapercha 25. 13 925—927.) HÜNEMÖRDER.

Rudolf Ditmar, *Schneeweiße und leuchtend gefärbte ungiftige hochelastische Gummimails mit Titandioxyd*. 30 Tle. Hevea Crêpes werden mit 6 Tln. Titandioxyd Z u. 1,2 Tln. Bienenwachs auf der Mischwalze innig homogenisiert u. hierauf in 380 Tln. Bzl. oder Bzn. emulgiert. Die Bzl.- oder Bzn.-Menge ist abhängig davon, ob die Titanemaille durch Tauchen, Spritzen oder Streichen usw. auf den Gummiartikel gebracht wird. Nach dem Auftragen u. Trocknen der Emaille auf den Gummiartikeln (Bälle u. a.) wird das emaillierte Stück 6 Min. in S₂Cl₂-Dampf im Kasten vulkanisiert (Verdünnung 0,7 cem S₂Cl₂ auf einen Raum von 31 020 cem). Zur Herst. gefärbter, leuchtender Titandioxydemails wird eine Grundmischung aus 30 Tln. Hevea Crêpes, 9 Tln. TiO₂ u. 1,5 Tln. Bienenwachs mit wechselnden Mengen verschiedener Spezialfarben (Vulkanfarben u. a.) versetzt. Diese Rapidvulkanisation der mit TiO₂ hergestellten *Kautschukemails* ergibt gegenüber den bisher verwandten Gummimails eine Zeitersparnis von 34—44 Min. bei Erzielung sehr gut alternder u. länger haltbarer Emails. (Chem.-Ztg. 52. 506—07. Graz.) SIEBERT.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: William S. Johnston und Alexis W. Keen, New York, *Behandeln von Lösungen, insbesondere zum Gewinnen von plastischen, gummiartigen oder amorphen Stoffen aus ihren Lösungen*. Man mischt mit der Lsg. ein gasförmiges Trockenmittel unter Druck u. vermindert dann den letzteren plötzlich. (A. P. 1 673 685 vom 15/6. 1927, ausg. 12/6. 1928.) KAU.

United States Rubber Plantations, Inc., übert. von: Willis A. Gibbons, Great Neck, und John Mc Gavack, Jackson Heights, New York, V. St. A., *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilchsaft*. Man versetzt die Kautschukmilch mit Stoffen, die die Koagulation verhindern, jedoch die Tätigkeit der Bakterien nicht stören. Man verwendet die Alkalisalze der sulfonierten Undecylsäure, der sulfonierten Einw.-Prodd. von Isopropylalkohol u. Naphthalin oder andere, die Oberflächenspannung herabsetzende Stoffe. Nach der Zers. der Proteinstoffe durch die Bakterien wird koaguliert; man hält einen weißen, durchscheinenden Rohkautschuk. (A. P. 1 673 672 vom 11/5. 1927, ausg. 12/6. 1928.) FRANZ.

M. K. Bamber, Colombo, Ceylon, *Gewinnung von rohem Dipenten aus Rohkautschuk und von flüssigem Kautschuk*. Rohkautschuk- oder andere Abfälle werden geschmolzen u. bei 170—300° dest. Das Kondensat besteht aus rohem *Dipenten*, als Terpentinersatz verwendbar. Die nicht kondensierten Gase dienen zur Heizung der App., die unmittelbar oder mit überhitztem W.-Dampf erfolgt. Nach Abdest. von 1/2 bis 3/4

des Ansatzes hinterbleibt der „fl. Kautschuk“, der mit Teer u. rohem Mineralöl homogene Lsgg. liefert, die für *wasserdichte Schutzüberzüge* gut geeignet sind. Die Dest.-App. wird eingehend beschrieben. (E. P. 235 380 vom 5/6. 1924, ausg. 9/7. 1925.) RADDE.

American Rubber Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Merwyn C. Teague**, Jackson Heights, New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen*. Man versetzt Kautschukmilch mit hydrophilen Stoffen, die beim Trocknen der erforderlichenfalls mit Füllstoffen usw. vermischten Kautschukmilch die Filmbldg. verhüten, wie Formaldehyd, Glycerin, Saponin, sulfoniertes Ricinusöl, Ammoniumstearat, -caseinat, -seife aus Palmöl, aus Leinöl, Baumwollsaatöl, Wasserglas usw. (A. P. 1 673 649 vom 25/7. 1925, ausg. 12/6. 1928.) FRANZ.

Veedip Limited, Brentford, übert. von: **Sidney David Sutton**, London, England, *Herstellung von hohlen Kautschukgegenständen*. Man taucht die Form mehrere Male in Kautschukmilchsaft, trocknet sobald die gewünschte Dicke erzielt ist, dann taucht man den Gegenstand in verdickten oder konzentrierten Kautschukmilchsaft, erwärmt, daß nur die äußere Schicht der verdickten Kautschukmilch getrocknet wird, behandelt diese äußeren Oberflächen mit einem Kautschuklösungsm. oder einem Erweichungsmittel, hierbei kräuselt sich die Oberfläche; dann wird k. vulkanisiert, man erhält Kautschukgegenstände mit rauher oder krauser Oberfläche. (A. P. 1 670 598 vom 29/8. 1927, ausg. 22/5. 1928. E. Prior. 30/3. 1927.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **S. M. Cadwell**, Leonia, N. J., *Vulkanisation von Kautschuk* in Ggw. einer organ. Verb., die die Gruppe —SS— enthält, welche wenigstens 1 Atom O₂ gebunden hat (z. B. Dimethylthiocarbamyl-p-toluolthiolsulfonat). (A. P. 1 673 550 vom 17/3. 1927, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Naugatuck Chemical Co., V. St. A., *Verfahren zur Verflüssigung von harzartigen Körpern. Harzartige Kondensationsprodd.*, insbesondere solche aus Aminen u. Aldehyden (*Anilin u. Acetaldehyd*), werden dadurch verflüssigt u. entwässert, daß sie mit ca. 10% einer bei gewöhnlicher Temp. festen, bei der Entwässerungstemp. aber fl. Verb., z. B. einer Fettsäure, wie Stearinsäure, erhitzt werden. Wird das Rk.-Prod. als *Vulkanisationsbeschleuniger* verwendet, so ist die Ggw. der Stearinsäure von vorteilhafter Wrkg. (F. P. 636 435 vom 22/6. 1927, ausg. 10/4. 1928. A. Prior. 25/8. 1926.) NOUVEL.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, N. J., *Behandeln von Kautschuk mit Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukt* zwecks Verhinderung der Zerstörung des Kautschuks, der Balata u. Guttapercha durch Oxydation. Man setzt dem unvulkanisierten Kautschuk eine überschüssige Menge eines die Vulkanisation beschleunigenden Kondensationsprod. aus einem Aldehyd u. einem aliphat. Amin zu u. vulkanisiert den Kautschuk usw. (A. P. 1 673 549 vom 7/1. 1927, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Dispersions Process, Inc., Dover, Delaware, übert. von: **William Beach Pratt**, Wellesley, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen*. Man vermischt in einer Knetvorr. ein polymerisiertes Terpen (C₅H₈)_n, wie polymerisiertes Isopren, mit W., bis etwa 10—12% W. aufgenommen worden sind, hierzu gibt man ein zweckmäßig vorher angefeuchtetes hydrophiles Eiweiß u. W.; man erhält ein sehr glattes, butterähnliches Prod. Zu dieser Dispersion gibt man Dispersionsmittel, wie Kresole, Phenol, Tannin. Die Mischung kann dann in der üblichen Weise koaguliert werden u. nach dem Entfernen des W. mit Schwefel, Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachungsmitteln, Vulkanisationsbeschleunigern vermischt werden. (A. P. 1 671 314 vom 17/2. 1926, ausg. 29/5. 1928.) FRANZ.

Charles Danier, Seine, Frankreich, *Regenerieren von Kautschuk aus Radreifen*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes ersetzt man die konz. HCl durch verd. Säuren oder konz. H₂SO₄; das in den Kautschukreifen vorhandene Gewebe wird hierbei in Hydrocellulose übergeführt, die auf Glucose oder akt. Kohle verarbeitet werden kann. (F. P. 32880 vom 25/8. 1926, ausg. 6/3. 1928. Zus. zu F. P. 629389; C. 1928. I. 3466.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Julio Laporte, *Wohlrriechende Stoffe*. (Vgl. C. 1928. I. 266.) Vf. setzt seine Beschreibung der in äth. Ölen enthaltenen Verb. fort. (Quimica e Industria 5. 61 bis 69. 89—93.) BENCKISER.

R. Cerbelaud, *Aromatische Flechten, Evernia und Sticta*. Ausführliches Referat über Vork., Verbreitung, botan. Eigg. der *Evernia*-arten; Beschreibung der Gewinnung von gefärbten u. entfärbten Extraktions- u. Dest.-Prodd. für die Parfümerie mittels flüchtiger Lösungsm. u. W.-Dampf, sowie deren Ausbeute. Beschreibung der chem. Zus. u. der diesbzgl. Arbeiten, der Ersatzprodd. u. der künstlichen *Everniaprodd.* Zahlreiche Anregungen für die Verwendung in der Parfümerie u. Rezepte für die sog. Eichenmoosparfüms. (Parfümerie mod. 21. 98—105.) ELLMER.

C. Chalot, *Das Bergamottöl*. Beschreibung der Gewinnung, Produktion, Verwendung, Kulturbedingungen u. Hinweis auf die Möglichkeit rationellen Anbaus des Bergamottbaums; Abb. (Parfümerie mod. 21. 92—94.) ELLMER.

F. Elze, *Farnesol im Palmarosaöl*. Aus 85 kg Palmarosaölnachläufen von 5200 kg Palmarosaöl wurden 34,5 kg *Rohfarnesol* erhalten, aus welchem über den *Phthalsäure-ester* neben *Geraniol* 18 kg *Farnesol* gewonnen wurden. Kp.₅ 145—147°; D.₁₅ 0,897; $\alpha_{D20} = \pm 0^\circ$. *Semicarbazon* des daraus erhaltenen *Aldehyds*: F. 133—134,5° (Riechstoffind. 3. 41.) ELLMER.

Y. Volmar und **A. Jermstad**, *Das „absolute“ ätherische Öl von Salvia Sclarea: seine Konstanten, seine chemische Zusammensetzung*. Das „absolute“ (durch flüchtige Lösungsm., nicht durch Dest. gewonnene) Öl von *Salvia Sclarea* L. ist eine gelbgraue honigartige M. u. hat D. 0,9826. F. zwischen 44 u. 83°. Kp. 35—36°. $\alpha_D^{18} = -4,12^\circ$, Refraktionsindex (20°) = 1,5038. L. in A., Chlf., Ä., PAe., CS₂ u. a. organ. Lösungsm. In W. völlig unl. Die Lsgg. in Benzin u. Xylen bilden eine von Krystallen durchsetzte gelatinöse M. An freien Säuren wurde *Essigsäure* gefunden u. Spuren einer ungesätt. flüchtigen Säure. Die chem. Unters. ergab ferner: 21,8% flüchtige Substanzen, bestehend aus geringen Mengen eines Esters C₈H₁₂O₂ einer ungesätt. Säure, 80% *Linalylacetat* u. 20% *Linalool*. Ferner wurde eine Substanz gefunden mit den physikal. Eigg. des Cedrens u. außerdem 42,2% einer kristallisierten Substanz, von Vff. *Sclareol* benannt u. 28% eines nicht kristallisierbaren *Sesquiterpenalkohols* C₁₅H₂₀O mit $\alpha_D^{20} = +24,47^\circ$. Die beiden letzteren befinden sich nicht in dem officinellen Öl. (Journ. Pharmaz. Chim. [8] 7. 390—95.) L. JOSEPHY.

F. H. Mc Dowall, *Das ätherische Öl von Myoporium loetum Forst.* (Der „*Ngaio*“.) Aus den trockenen Blättern wurde in 0,1—0,3%ig. Ausbeute ein rotbraunes Öl von süßem, malzartigem Geruch gewonnen. D.₁₅ 1,022—1,026; $n_D^{20} = 1,4790—1,480$; α_D in Chloroform —16,5; VZ. 8—22; l. in 0,5 Vol. 90%ig. A. u. in 45 Vol. 70%ig. A. Die Hauptfraktion von Kp.₂₇ 183° wurde als Keton C₁₅H₂₀O₂ identifiziert u. *Ngaion* benannt. *p-Nitrophenylhydraton*, F. 103°; *Semicarbazon*, F. 120—122°. *Oxim*, *Thiosemicarbazon*, *Phenylhydraton* u. *p-Bromphenylhydraton* sind nicht kristallisierbar. Durch Red. mit Na in absol. A. wurde der sek. Alkohol *Ngaio*, C₁₅H₂₄O₂, erhalten. Die Unters. nach chem. u. physikal. Methoden hat eine endgültige Klärung der Konst. nicht erbracht. Es wurde lediglich das Vorhandensein einer Ketogruppe, zweier Oxydringe u. zweier Doppelbindungen u. die Abwesenheit eines carbocycl. Ringes nachgewiesen. (Perfumery essent. Oil Record 19. 221—23.) ELLMER.

F. Grünberg, *Australisches Sandelholzöl*. Vf. gibt für die physikal. u. chem. Konstanten von austral. *Sandelholzöl* (aus *Santalum spicatum* u. *lanceolatum*) die in der Literatur vorhandenen Daten sowie für ein nach der Ukraine importiertes austral. Prod. die Resultate eigener Unters. an. Der Vergleich mit ind. Öl zeigt, daß seiner therapeut. Anwendung nichts im Wege steht. Zu prüfen wäre lediglich die Ursache für die Verschiedenheit der Löslichkeit in 70% A. im Vergleich mit den Anforderungen der russ. Pharmakopöe. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 247—48. Charkow, Pharmaz. Inst.) RÖLL.

Arno Müller, *Über Terpeneol-Butyrat und -Isobutytrat*. Kurzer Bericht über verschiedene, obiges Thema berührende Arbeiten. Es werden die Konstanten des Terpeneol-Butyrats u. -Isobutytrats angeführt u. auf den angenehmen, abgerundeten Geruch, der diese Prodd. für die Parfümierung von Seifen geeignet macht, hingewiesen. (Seifensieder-Ztg. 55. Parfümeur 63.) SCHWARZKOPF.

Alfons M. Burger, *Hydrierte Benzol- und Naphthalinabkömmlinge als Riechstoffe*. Es wird die Wrkg. der Hydrierung auf arom. Körper in geruchlicher Beziehung besprochen; genau beschrieben werden: *Cyclohexanol*, *Methylcyclohexanol* u. deren Ester, *Hexahydrobenzylalkohol*, *Hexahydrophenyläthylalkohol*, *Dekahydronaphthol*, sowie dessen *Acetat*, *Isobutytrat* u. *Benzoat*. Erschöpfend hydrierte cycl. Ketone haben pfefferminzartig-camphrigen Geruch. Aliph. Seitenketten oder großer Kohlenstoffring neben einer Doppelbindung im Kern verfeinern den Geruch; (*Jonon*, *Iron*, *Thujon*,

Muskon, Zibeton). Besprochen werden: *Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Dioxan, Hexahydroacetophenon, Hexahydropropioiphenon, Hexahydrobenzophenon, Tetrahydroacetophenon*. (Riechstoffind. 3. 32—33. 45—46. 54.) ELLMER.

H. Stanley Redgrove, *Die Funktionen von Fixiermitteln*. Betrachtung über die Wrkg.-Weise vom physikal., chem. u. physiolog. Standpunkt aus. (Perfumery essent. Oil Record 19. 217—18.) ELLMER.

E. L. Lederer, *Über die experimentelle Feststellung des Wertes von Fixiermitteln*. Durch Zusatz eines Fixateurs wird die Dampftension des zu fixierenden Riechstoffes herabgesetzt. Es kann durch Best. der Dampftension eines Riechstoffes vor u. nach Zusatz eines Fixateurs dessen Wirksamkeit festgestellt werden. Versuchstabelle mit Antifugin. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 80—81.) ELLMER.

—, *Bestimmung von Citronellal im Java-Citronellol*. K. J. HOLTAPPEL, BUITENZORG schlägt vor, in Abänderung des Verf. des Laboratoriums Dauphin die Einw. von *Hydroxylaminchlorhydrat*sg. auf das Öl bei -2° vorzunehmen u. unter Anwendung von *Bromphenolblau* als Indicator zur Titration der HCl einen Überschuß von Alkali anzuwenden, der nach $\frac{1}{4}$ -std. Einw. zurücktitriert wird. Hierbei sollen bei höherer Temp. auftretende Nebenrkk. des *Citronellals*, welche zu niedrige Analysenresultate zur Folge haben, vermieden werden. Die Methode ist auch zur Best. anderer Aldehyde, z. B. des *Citrals* im Lemongrasöl, sowie zum Nachweis von Verfälschung des Canangaöls mit Citronellöl anwendbar. Nach Ansicht des Laboratoriums Dauphin werden die Nebenrkk. bei Anwendung von absol. A. zur Bereitung der Lsg. des *Hydroxylaminchlorhydrats* zurückgedrängt u. die Bldg. des *Ozims* durch Anwesenheit von Spuren von Säure beschleunigt. Der allgemeinen Anwendbarkeit der nach HOLTAPPEL abgeänderten Best. steht die umständlichere Form des Verf. entgegen. Bei verschiedenen Bestst. bei Temp. von $0-35^{\circ}$ wurden nur Differenzen bis zu $0,5\%$ gefunden. Die Oximierung sollte auch zur Best. des *Menthons* im Pfefferminzöl angewendet werden. (Perfumery essent. Oil Record 19. 210—12.) ELLMER.

XV. Gärungsgewerbe.

R. Guyot, *Die visköse Gärung von Limonaden*. In einer schwach weinsäuren Limonade wurde eine Torulaart gefunden, die die Limonade viscos machte. In aerobem Milieu wirkt diese Torula auf folgende Zucker: Glucose, Lävulose, Saccharose, ferner auch auf Stärke, Gummi, Dextrose. Mannit, Inulin werden nicht angegriffen. Im anaeroben Milieu tritt Inversion ein: es werden gleichermaßen verändert: Lactose, Glucose, auch hier bleiben Mannit u. Inulin unangegriffen. Die gebildete Substanz ist weder Cellulose, noch Gummi; sie ist fällbar mit Alkohol, der Nd. ist in H_2O unl., auch bei alkal. Rk. Mit H_2SO_4 entsteht eine reduz. Substanz, ein Dextran. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 857—59. Société de Biol. de Bordeaux.) REWALD.

Leslie C. Frank, Frederic J. Moss und Peter E. Le Fevre, *Umgrenzungen der Pasteurisierung und ihre Verstärkung*. Erörterungen über die Erhöhung der Wirksamkeit von Pasteurisierungen; Einzelheiten u. Abbildungen vgl. Original. (Publ. Health Service 42 [1927]. 1152—62. U. S. A. Public Health Service.) REWALD.

W. Kulikow, *Biochemische Methoden zur Gewinnung von Fettstoffen*. Vf. betont die Bedeutung der Fettgewinnung durch Mikroorganismen (Hefen etc.). *Endomyces vernalis Ludw.* gedeiht gut auf Zucker- oder stärkehaltigen Nährböden u. speichert bis zu 30% des Trockengewichts an Fett auf (hauptsächlich *Triolein*), das durch Ä. extrahierbar ist u. direkt für Ernährungszwecke oder industriell verwendet werden kann. Auch die Gruppe der säureresistenten Bakterien produziert Fette u. Wachse in reichlicher Menge. Vf. ist es gelungen, einen Tuberkelbazillenstamm zu züchten, der nicht virulent ist u. bis zu 36% Fettstoffe speichert. Diese Fettstoffe bestehen aus *Glyceriden der Palmitin- u. Stearinsäure* (F. ca. 66%) u. aus *Wachsen* (F. ca. 70%). Bei genauerem Studium der optimalen Wachstumsbedingungen der einzelnen Mikroorganismen ist die Möglichkeit industrieller Verwertung durchaus gegeben. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 4. 21—23. Moskau.) RÖLL.

E. Svagr, Jan Lukas und Ant. Jilek, *Über die Zusammensetzung von Malagaweinen*. Vff. untersuchen eine größere Anzahl von Weinen vom Typus des Malagaweines, einerseits zur Identifizierung des Ursprungs, andererseits zur Best. ihres Nährwertes. Es zeigt sich, daß alle untersuchten Malagaweine, sowohl natürliche als auch künstliche, den gleichen Nährwert besitzen. Die Ersatzweine unterscheiden sich von echten Malagaweinen durch ihren großen Geh. an Milchsäure u. Dextrinen u.

die Abwesenheit von Weinsäure. Sie enthalten auch nur die Hälfte an Asche u. diese ist durch einen auffallend hohen Geh. an Phosphorsäure (30—40% P_2O_5) u. einer wesentlich geringeren Menge von K-Salzen charakterisiert. (Chemické Listy 22. 29—34.)

TOMASCHEK.

Bermann und L. Laufer, *Lineare oder logarithmische Farbumrechnung bei der Malzanalyse*. Gegenüber SCHINDLER (C. 1928. I. 1725) wird festgestellt, daß die logarithm. Umrechnung der Würzfarbe auf 10%_{ig}. Würze ein annähernd richtiges Ergebnis liefert, während die lineare Berechnung nur für Malze von Pilsener u. Dortmunder Art annähernd richtig ist. Vf. schlagen die logarithm. Umrechnung nur für Malze von Pilsener u. Dortmunder Art vor. Für Würzen von Wiener u. Münchener Art haben sie keine Unterss. angestellt (vgl. nachf. Ref.). (Wchschr. Brauerei 45. 183.)

RÜHLE.

H. K. Schindler, *Bemerkung zu der Arbeit von Bermann und L. Laufer „Lineare oder logarithmische Farbumrechnung bei der Malzanalyse“*. Vf. kann den Ausführungen von BERMANN u. LAUFER (vorst. Ref.) nicht zustimmen u. begründet dies in ausführlicher Erwiderng. (Wchschr. Brauerei 45. 183—85.)

RÜHLE.

Robert Cohn, *Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine*. Besprechung der verschiedenen Methoden zur Best. des Ester- u. des A.-Geh. von Trinkbranntweinen. Ferner werden die verschiedenen Methoden zur Best. von A. in Trinkbranntweinen u. Likören u. die Verschiedenheit der damit erzielten Resultate besprochen. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 241—46. 261—65. Berlin, Chem. Lab. d. Vf.)

PIEPER.

G. Reif, *Der Nachweis des Isopropylalkohols im Branntwein mittels Piperonal*. Von Farbrkk. mit arom. Oxyaldehyden erwiesen sich nur die mit Anisaldehyd u. besonders Piperonal als geeignet. Bei beiden stören aber noch Fuselöle, die durch Behandeln mit Tierkohle hinreichend beseitigt werden können: 10 ccm Branntwein werden auf sd. W. abdest., bis nichts mehr übergeht, dann wird 1 ccm Destillat mit 2 ccm W. verd., davon 0,3 ccm mit 2 ccm W. u. 0,04 g Tierkohle gemischt, filtriert. Filtrat + 5 ccm 0,5%_{ig}. alkoh. Piperonallsg. + (vorsichtig) 20 ccm konz. H_2SO_4 . 4—5 ccm des Gemisches 4—5 Min. auf sd. W. erwärmen. Rotbraune oder Rotfärbung zeigt Isopropylalkohol an. Setzt man sofort nach dem Erwärmen 30 ccm 30%_{ig}. reine Essigsäure zu, so entsteht rosa bis rote Färbung, die mindestens 2 Min. anhält. — *Isobutylalkohol* verhält sich ähnlich. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 204—14. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

GROSZFIELD.

O. E. Kalberer, *Zum spektrochemischen Nachweis von Obstwein in Wein*. Bestätigung der früheren Ergebnisse (vgl. C. 1927. II. 755) an weiteren Proben. Gesunde Wein-Obstwein-Verschnitte mit n. Kellerbehandlung können bei 15%_{ig} Obstwein noch mit Sicherheit erkannt werden, bei 10%_{ig} noch, wenn Vergleichsweine vorliegen. Braungewordene Weine können Obstwein vortäuschen u. Zusätze daran bis zu 20%_{ig} verdecken. SO_2 in den üblichen Mengen ist unwesentlich. Mit viel Kohle entfärbte Weine absorbieren nicht mehr. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 214—30. Wädenswil, Schweiz. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

GROSZFIELD.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger, *Zur Frage der chemischen Konservierung mit kombinierten Konservierungsmitteln*. Infolge von Kombinationswrkkg. u. feinerer Verteilung kommt man bei Kombination zur Erzielung gleicher Konservierung mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{5}$ der sonst erforderlichen u. üblichen Mengen, z. B. an Benzoesäure, aus. (Konserven-Ind. 15. 315—16. Braunschweig.)

GROSZFIELD.

R. Herzner, *Zur Kenntnis der Prolamine des Weizenmehles*. Aus Weizenmehl lassen sich durch verschiedene A.-W.-Gemische verschiedenartige Proteinkörper ausziehen, die eine deutliche Trennung in 2 wesentlich voneinander verschiedene Hauptgruppen zeigen, deren weitere Differenzierung bisher nicht gelang. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 262—74. Wien, Hochschule für Bodenkultur.)

GROSZFIELD.

E. B. Working, *Die Wirkung von Phosphatiden in Brotteig*. Zwei Vorgänge im Teig sind zur Erzielung eines guten Brotes nötig zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Festigkeit u. Dehnbarkeit; der eine ist die Verringerung der Zugfestigkeit der Kleberstränge durch Säure infolge Schwellung der Stränge durch Wasseraufnahme, der andere die Erhöhung der Dehnbarkeit des Teiges durch Stoffe wie Phosphatide, die gewissermaßen durch Schmierwrkg. die Stränge leichter aneinander vorbei u. ineinander schlüpfen lassen. Durch Zusatz von Säure u. von Eigelb oder Oxydations-

mitteln, die die Phosphatide frei machen, können obige beide Vorgänge künstlich beeinflusst werden. (Cereal Chem. 5. 223—34. Manhattan, Kansas State Agricultural College.) GROSZFELD.

Jan Micka und Elizabeth Child, *Einige Faktoren, die die Absorption beim Backversuch beeinflussen*. Die zu einem Teig verwendete Mehlmenge beeinflusst nicht merklich die prozentuale Absorption (Wasseraufnahmefähigkeit). Bei Teig aus nur Mehl u. W. u. solchem unter Zusatz von Salz, Zucker, Schmalz u. Hefe betrug die Änderung der Absorption etwa 3%; bei ersterem ist es viel schwieriger, den Endpunkt der Absorption zu ermitteln. Salzzusatz erhöht die Absorption u. die Zähigkeit des Klebers, Zucker erniedrigt sie, Schmalz in kleinem Maße, Hefe erhöht sie wieder. Eine hohe Absorption ist für die Brotgröße schädlicher als eine niedrige. Es empfiehlt sich nicht, die Absorptionswerte auf Wassergehalt, des Mehles von 13,5 oder 15%, zu beziehen. (Cereal Chem. 5. 208—14. Guelph, Ontario, Canada, Agricultural College.) GROSZFELD.

E. A. Fisher und P. Halton, *Eine Untersuchung über Fadenziehendwerden von Brot*. Die Brotkrankheit wird durch die Lebenstätigkeit verschiedener Arten von B. mesentericus verursacht, ebenso wie der Fehler gleichen Namens bei Wein, Bier u. Würze, bedingt durch Feuchtigkeit, Wärme u. niedrigen Säuregrad. Verss. mit Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, saurem K-Phosphat u. saurem Ca-Phosphat ergaben, daß saures Ca-Phosphat das wirksamste u. beste Bekämpfungsmittel ist. Die Änderungen in p_H u. Pufferwert von Brot im Laufe des Fadenziehendwerdens wurden verfolgt u. gefunden, daß leichte Klebrigkeit u. fader Geschmack entgegen der früheren Annahme nicht den Beginn der Krankheit anzeigen, sondern für eine spätere Stufe u. fortgeschrittenen Stand derselben kennzeichnend sind. (Cereal Chem. 5. 192—208. St. Albans, England, The Research Association of British Flour Millers.) GROSZF.

Betty Sullivan und Cleo Near, *Lipoidphosphor von Weizen und dessen Verteilung*. Es wurde gefunden, daß das Lipoid aus dem feinsten Mehle den höchsten P-Geh. hatte u. daß letzteres am wenigsten Gesamt-P enthielt. Der P-Geh. der Lipoide sinkt mit abnehmender Feinheit bei zunehmendem Gesamt-P der Mehle. Der N-Geh. des Lipoides aus Patentmehl war höher als der des Lipoides aus dem Keim. Wasserfreier Ä. zieht weniger Lipoide aus den Mehnteilen des Endosperms als aus dem Embryo, dem Pericarp oder dem Korn aus. (Cereal Chem. 5. 163—68. Minneapolis, Russell Miller, Milling Corp.) GROSZFELD.

Lasausse, Guérithault und Pellerin, *Die Reifung der Erbsen*. Bei derselben Fabrikationsmenge betragen die Schwankungen des Verhältnisses Cellulose/Trockenextrakt bis zu 29% des Wertes, ähnlich bei Cellulose/N. Die Quotienten Stärke/Trockenextrakt, Stärke/N, Stärke/Cellulose unterlagen infolge kolloider Lsg. der Stärke ebenfalls großen Schwankungen. Trockenmasse/N schwankte nicht über 10%, meist unter 5%, wird aber bei Mischungen reifer mit unreifen Erbsen nur wenig verändert u. kann durch Zusätze von Zucker u. Salz sehr beeinflusst werden. Erbsen sind dann als reif zu bezeichnen, wenn ihre chem. Zus. keinen Veränderungen mehr unterliegt. (Bull. Sciences Pharmacol. 35. 337—45. Nantes, École de médecine et de Pharm.) GROSZF.

A. C. Nielsen Co. und J. W. Allen & Co., *Ein unparteiischer Bericht über die Brauchbarkeit einer Pfadleranlage zur Herstellung von Marmeladen*. Besprechung der Vorteile der genannten Anlage gegenüber offenen Kesseln, bestehend in höherer Produktion, besserer Beschaffenheit der Prodd. u. höherer Rentabilität. Beschreibung der Anlage an Hand einer Abbildung. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 7. Nr. 10. 9—12.) GROSZFELD.

B. E. Lesley und W. V. Cruess, *Die Wirkung von Säure auf die Erweichung von Dill-Pickles*. Durch Eintauchen von Gurken in Säure mit dem p_H von etwa 2 wurde in 30 Min., je nach Eindringen der Säure, Erweichung hervorgerufen. Die natürliche Erweichung tritt nur bei unreifen Gurken ein. Gärung in Ggw. eines Puffers, der die n. Erhöhung der [H⁺] verhindert, ergab sehr feste Pickles. Prüfung von erweichten u. festen Dill-Pickles zeigte, daß die Erweichung bei hoher [H⁺] überwog. An einer Reihe von Laboratoriumsverss. über anaerobe Gärung von Gurken, wobei das Verhältnis Lake/Gurken beträchtlich geringer als in der Praxis war, wurden keine weichen Pickles erhalten. Die Verss. bestätigen die „Erweichung durch Säure“-Theorie. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 7. Nr. 10. 12.) GROSZFELD.

E. Danielsen, *Über den Einfluß von Zwiebeln und Knoblauch auf das Wachstum von Bakterien in Würsten*. Nach den Verss. beeinflusst ein Zusatz von Knoblauch oder Zwiebeln in prakt. erträglicher Menge das Wachstum etwa vorhandener Fäulnis oder Krankheit erregender Keime nicht u. kann daher auch eine minderwertige Beschaffen-

heit des Fleisches nicht verdecken. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 291—94. Rostock, Univ.) GROSZFELD.

B. Glaßmann und **A. Zwilling**, *Über die Beziehung zwischen der Verdaulichkeit von Fischfleisch bei verschiedener Zubereitungsart und seinem Wassergehalt*. Durch Best. der Verdaulichkeit mit künstlichem Magensaft wurde gefunden, daß durch trockene Hitze gebratenes Fischfleisch schneller verdaut wird als in sd. Öl gebratenes, da in ersterem Falle ein an W. reicheres Prod. mit geringerer Temperaturpolymerisation des Eiweißes entsteht. Im Gegensatz zu Angaben von POPOW hemmt Fett die Eiweißverdauung des Fischfleisches durch mechan. Trennung von Substrat u. Fermentlsg. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 231—35. Odessa, Nahrungsmitteltrust.) GROSZF.

L. Settini, *Über die chemische Zusammensetzung einiger italienischer Milchprodukte*. Analysen von röm. Buttermilch u. von Mozzarellen (Käschen) von Rom u. Cardito. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 586—89.) OTT.

St. Szanyi, *Zusammensetzung westungarischer Milch*. Statist. Angaben, aus denen hervorgeht, daß infolge der Milchkontrolle die Zahl der verfälschten Proben von 79,6% (1920) auf 30,0% (1926) gefallen ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 297—98. Magyaróvár, Kgl. Ung. Landw.-Chem. Versuchsstation.) GROSZFELD.

F. E. Nottbohm, *Die Bedeutung der Alkalien in der Milch*. Hinweis auf den hohen K-Geh. der Milchschale u. die Bedeutung des Verhältnisses K_2O/Na_2O , besonders zur Erkennung fehlerhafter Milch. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 190—92. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZFELD.

Erich von Baeyer, *Zur Kenntnis der Antigenfunktionen der Milch*. Antisera gegen Ziegenmilch sind im Komplementbindungsvers. stärker wirksam, wenn sie mit gekochter Milch gewonnen sind. Dies beruht wahrscheinlich auf dem Überwiegen der Molken-eiweißantikörper gegenüber den Caseinantikörpern. Dafür spricht auch, daß Rohmilchantisera nur mit roher Kuhmilch reagieren, während Kochmilchantikörper auch mit gekochter Kuhmilch reagieren. Lipoidantikörper wurden durch die Rk. mit A.-Extrakten von Milch nachgewiesen; auch hier reagierte Kochmilchantiserum stärker, ebenso gegen alkoh. Organextrakte, sofern diese nicht vom Kaninchen stammen. In den Ziegenmilchantisera sind heterogenet. Antikörper vorhanden. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 56. 241—52. Heidelberg, Inst. f. Krebsforsch.) SCHNITZER.

H. Bruns, *Welche Bedeutung hat das sogenannte Vigantol für Milchwirtschaftler und Molkereien?* Vf. empfiehlt an Stelle des Vigantols bestrahlte Milch, aber nur mit klin. erprobten App. hergestellte in den Verkehr zu bringen. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 187—89. Wiesbaden.) GROSZFELD.

Wilhelm Plahl, *Die Chloroformprobe zur Beurteilung der Qualität der Stärkesorten*. Bei der Chloroformprobe zur Best. des Sandgeh. tritt die Farbe besonders deutlich hervor. Minderwertige Stärkeproben, die trocken weiß erschienen, zeigten mit Chlf. deutliche Mißfärbung. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 295—96. Prag, Deutsche Univ.) GROSZFELD.

Wilhelm Plahl, *Die Bedeutung der Kauprobe bei der Beurteilung der Mehle nach ihrem Sandgehalt*. Bei Sandgeh. von 0,1—0,2% wird bereits ein Knirschen zwischen den Zähnen beobachtet, nicht aber bei sehr feinem Sand. Wird das Knirschen von mehreren Personen festgestellt, so ist das Mehl als verdorben u. genußuntauglich anzusehen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 294—95. Prag, Deutsche Univ.) GROSZF.

Arnold H. Johnson, *Untersuchungen über die Wirkung der Ätherextraktion von Mehlen auf die Backfähigkeit*. Von einem mit Ä. ausgezogenen Mehle wurde Brot von besserer Farbe, Struktur u. Vol. erhalten als von Naturmehl. Geringere Mehle wurden im Vol. mehr als Patentmehle gebessert. Die Extraktion mit Ä. beeinflusste nicht: Absorption, feuchten oder trockenen Kleber oder Viscosität der angesäuerten mit W. bereiteten Suspension, die Dehnbarkeit war etwas niedriger, die diast. Kraft u. Geh. an reduzierendem Zucker waren höher als bei Naturmehl. Behandlung des Mehles mit 96%ig., noch mehr mit 70%ig. Ä., verringerten dessen Backfähigkeit, Viscosität u. Dehnbarkeit, Behandlung mit W. beeinträchtigte nicht die Backfähigkeit, wohl aber Dehnbarkeit u. Viscosität. (Cereal Chem. 5. 169—80. St. Paul, Minn., Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

T. R. James und **L. X. Huber**, *Hefegärung in Mehl-Wassersuspensionen*. Beschreibung u. Abbildung einer Vorr. zur bequemen Messung des Gärungsgrades, bestehend aus Gärfflasche, verbunden mit Wasserbehälter, der durch den CO_2 -Druck W. in eine besonders gebaute elektr. Signalanlage treibt. Der Gärungsgrad war für reine Mehle größer als für Patentmehle. Oxydierende Stoffe waren für die Gärung

wertlos. NH₄Cl beschleunigte das Hefewachstum besonders gegen Ende der Gärperiode; ebenso wirkte ein Ansäuern gärungsbefördernd, aber sehr verschieden je nach Mehl sorte. Alkalität beeinträchtigte das Hefewachstum. (Cereal Chem. 5. 181—91. Spokane Wash., Sperry Flour Co.)

GROSZFELD.

W. F. Geddes und D. S. Binnington, Ein Volummessungsgerät für kleine Brote. Zeichnung u. genaue Beschreibung eines Gerätes zur Messung von Broten aus 100 g Mehl, im wesentlichen den Messungsgeräten für größere Brote nachgebildet. (Cereal Chem. 5. 215—20. Winnipeg, Mass., Univ.)

GROSZFELD.

C. G. Harrel, Eichung von Behältern zur Messung des Brotvolumens. Da die Eichung der käuflichen Geräte häufig sehr ungenau ist, eicht Vf. dieselben mit einem mit W. luftfrei gefüllten Kautschukballon nach, von dem Gewicht des Kautschuks, des gefüllten Ballons, des W., Dichte des W., Vol. des Kautschuks für sich ermittelt u. daraus in geeigneter Weise das Vol. des Ballons berechnet werden. (Cereal Chem. 5. 220—22. New York City, Bakwies Service Corporation.)

GROSZFELD.

Raoul Lecoq, Bemerkung zur Analyse der Diätzeugnisse, im besonderen der Mandel- und Glutenbrote. Die Summe der Prozentgehh. an W., Asche, Fett, Kohlenhydrate (als Stärke) u. Protein weicht um so mehr von 100 ab, je größer der Cellulosegeh. Das Protein wird zweckmäßig als N × 6,25 trotz des höheren N-Geh. des Klebers berechnet. Auch die Berechnung der Kohlenhydrate als Stärke bewirkt besonders bei Zuckerzusatz einen kleinen Minderwert, ebenso die Best. des Fettes nach den üblichen Verff., besonders bei hohem Fettgeh. Gestützt auf die Analyse der Rohstoffe kann die Zus. der Fertigprodd. ziemlich genau ermittelt werden, andernfalls nicht. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 539—48. Paris, Société de Pharm.)

GROSZFELD.

E. Elser, Weitere Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Aschenbestandteile des Honigs. Angabe weiterer Verbesserungen u. Vereinfachungen (vgl. C. 1925. II. 869. 1569). Best. der P₂O₅ als Strychnin-Molybdän-P₂O₅ nephelometr., Fe als Fe(CNS)₃, Mn als KMnO₄ colorimetr., Ca durch Fällung als Oxalat, Lsg. in n. H₂SO₄, Titration mit KMnO₄, Cl mit AgNO₃ nach Aufschluß mit H₂O₂, K mit Na-Co-Nitrit. Genaue Arbeitsvorschriften in der Quelle. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 246—51. Liebefeld, Schweiz. milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst.)

GROSZFELD.

L. M. Horowitz-Wlassowa, Zur Frage der gesundheitlichen Beurteilung der Fleischwaren. Die Alkalität oder Acidität, Best. des pH, des Brechungsindex, die Stärke der Biuretrk., Ges.-N, N der Tannin- oder Phosphorwolframsäurefällung, Oxydierbarkeit u. Jodbindungsvermögen liefern keine Anhaltspunkte für die Frischebeurteilung des Fleisches. Die EBERSche Rk. fällt häufig auch in alten wochenlang aufbewahrten Proben u. sogar bei beginnender Fäulnis negativ aus. Bläuung von Lackmuspapier bei Kochen mit NaOH oder MgO tritt auch bei n. Fleisch ein, nicht 5 Min. langes Erwärmen von Fleischauszug mit MgO bei 50°. Noch 0,02% salzförmig gebundenes NH₃ bläut bei dieser Probe (mit 1 g Fleisch) Lackmus. Die Titrierung der Aminosäuren nach SÖRENSEN erwies sich als verwendbar. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 239—46. Ekaterinoslan, Ukraine, Bakt. Mediz. Inst.)

GROSZFELD.

L. Lund und E. Schroeder, Die Bedeutung der histologischen Wurstuntersuchung. Vff. konnten feststellen, daß im allgemeinen die Struktur der Gewebe durch den Kochprozeß keine erhebliche Veränderung erfährt. Auch durch die maschinelle Verarbeitung werden die Bestandteile der Wurstmasse nicht derartig zerkleinert, daß ihre Gewebestruktur verloren geht. Zur Klärung der Frage, in welcher Verd. zugesetzte Bestandteile in der Wurstmasse nachgewiesen werden können, wurden durch verschieden langes Kochen u. Zerkleinern vorbehandelte Organteile, wie Augen, Ohrknorpel, Blättermagen, Schlund, Euter etc. der Wurstmasse (Leberwurst) jeweils in Verdd. von 1:20, 1:50 u. 1:100 zugesetzt. Hierauf wurden alle derartig hergestellten Würste in ihrer ganzen Ausdehnung in 1 cm dicke Scheiben zerlegt, aus diesen Würfel von 1 cm Seitenlänge herausgeschnitten u. von jedem Würfel einige Schnitte angefertigt. Bei dieser Methode war es möglich, die verarbeiteten Teile bei einer Verd. von 1:50 fast in sämtlichen Schnitten aufzufinden, während dieses bei Verd. von 1:100 in etwa 50% der angefertigten Präparate der Fall war. Die Menge der verbotenen Materialien, die bei den Wurstverfälschungen dem Wurstbrei zugesetzt werden, ist naturgemäß eine sehr verschiedene u. läßt sich daher in Prozentzahlen nicht angeben. In der Praxis dürften aber stärkere Verdd. als 1:50 oder 1:100 bei den Verfälschungen keine Rolle spielen, da ein geringer Zusatz von verbotenen Teilen sich nicht lohnt u. der Hersteller derartiger Wurstmassen sich ständig einer strafrechtlichen Verfolgung aussetzt. Vff. erbrachten den Nachweis, daß es bei Anfertigung mehrerer Schnitte aus verschiedenen

Ab schnitten der verdächtigen Wurst in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle gelingt, etwa vorhandene minderwertige u. untaugliche animal. Bestandteile durch eine sorgfältig durchgeführte histolog. Unters. mit Sicherheit zu ermitteln. (Dtsch. tierärztl. Wechschr. 36. Sond.-Nr. 39—42. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

J. Gerum, *Die Beurteilung der Milch*. Nur das Gesamtbild der Analyse, einschließlich Refraktion u. Gefrierpunktniedrigung, kann hinreichenden Aufschluß zur Beurteilung der Milch geben, wie an Beispielen erläutert wird. In einem Falle sank bei *Aloegabe* der Fettgeh. der Milch vom 2. bis zum 4. Tage von 4,4 auf 3,7%, bei einer 2. Gabe am 2. u. 3. Tage von 4,5 auf 3,7%, um innerhalb zweier Tage wieder auf 4,5 bis 4,6% zu steigen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 274—83. München.) GROSZP.

J. Fiehe und **W. Kordatzki**, *Beitrag zur Milchuntersuchung mit Hilfe der Kryoskopie, der Kryolaktzahl und der Chlor-Zucker-Zahl*. Bei Milchproben aus einem Viehbestand, dessen Gesu. dheitszustand infolge Impfung zur Serumgewinnung gestört war, lagen die Gefrierpunktsniedrigungen zwischen 0,537 u. 0,576, im Mittel bei 0,552⁹, Kryolaktzahlen 393—435, Mittel 413, so daß Chlorid u. Milchzucker ca. 75% der Gesamtd Depression bedingten, Cl-Zucker-Zahlen bei 1,63—6,63, ohne daß nach mkr. u. klin. Prüfung Mastitis vorlag. 5% Wasserzusatz war bei Milch aus Gefrierpunktsniedrigung u. Kryolaktzahl noch zu berechnen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 251—62. Landsberg, Warthe, Preuß. Hygiene-Inst.) GROSZP.

R. Nesei, *Die Bestimmung des Chlorgehaltes der Milch*. Nachprüfung des Chlorgehaltsbestimmers der Firma FÜNKE in Berlin ergab, daß mit der jetzigen Bürette weder fürs Laboratorium, noch in der Praxis des Tierarztes richtige Ergebnisse erhalten werden. Die Bürette bedarf einer richtigeren Eichung. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38. 343—44. B. Kamnitz, CSR. Schlachthof.) GROSZP.

François Rupp, Frankreich, *Nahrungsmittelkonserven*. Die zu konservierenden Nahrungsmittel werden in Behälter gefüllt, deren Deckel so angeordnet sind, daß sie während der Sterilisierung frei auf ihren Sitzen aufliegen, um der h. Luft u. dem Wasserdampf das Entweichen zu gestatten. Diese Deckel werden dann durch eine Schraubvorr. auf die Behälter aufgedrückt, damit Luft beim Abkühlen der Behälter nicht mit den Konserven in Berührung kommen kann. (F. P. 636 768 vom 28/6. 1927, ausg. 16/4. 1928.) KAUSCH.

Joseph Masson und **Anciens Établissements Fetu-Defize (Soc. An.)**, Belgien, *Konservierung von Backprodukten* durch Einbringen in eine h. mit Feuchtigkeit gesätt. Atmosphäre. (F. P. 634 150 vom 11/5. 1927, ausg. 9/2. 1928. Belg. Prior. 20/7. 1926.) KAUSCH.

Otto Oechsler, Deutschland, *Mehlersparnis bei der Brotherstellung*. Man setzt zu dem Brotteige eine bestimmte Menge NH₄Cl (gegebenenfalls im Gemisch mit dem Mehl). (F. P. 633 822 vom 3/5. 1927, ausg. 4/2. 1926.) KAUSCH.

Ward Baking Co., übert. von: **Charles Hoffmann**, New York, **Harry Davett Grigsby**, Brooklyn, und **Nathan Minton Gregor**, New York, *Herstellung eines B-vitaminreichen Nahrungsmittels*, bestehend aus poliertem Reis, Weizenkleie, Getreidekeimlingen durch Kochen bis zur Gelatinierung der Stärke u. Verzuckerung durch Diastase. (A. P. 1 541 263 vom 1/10. 1921, ausg. 9/6. 1925.) M. F. MÜLLER.

Endo Monti, Italien, *Herstellung von Biskuits und Brot mit Hilfe von Maisöl und Maisgrieß*. Man verwendet dabei 90 Gew.-% Weizen oder Mais, der noch das Öl u. das Mehl enthält, u. nicht vergorenen weißen Traubensaft u. gegebenenfalls Magermilch u. Öl aus Weintraubenkernen. (F. P. 632 880 vom 15/4. 1927, ausg. 17/1. 1928. It. Prior. 13/4. 1926.) KAUSCH.

Paul Dietzsch, Deutschland, *Mittel zur Gewinnung von Bäcker- und Konditorwaren*. Man setzt zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Pfd. Cacao u. etwa $1\frac{1}{2}$ Pfd., Zucker, Butter oder Kunstbutter, Talg u. Kartoffelmehl, mischt alles auf dem h. Wasserbad, fügt wenig sd. W. oder sd. Milch zu, rührt um u. erhält eine viscosa M., die in Behälter gefüllt wird. (F. P. 634 517 vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928.) KAUSCH.

Robert Thomas Northcutt, V. St. A., *Konzentrierter Sirup*. Aus Früchten stammender u. Pektin in Suspension enthaltender Sirup, wird mit W. u. neuer Menge Kohlehydrat versetzt. (F. P. 632 839 vom 16/2. 1927, ausg. 16/1. 1928.) KAUSCH.

Roger Paul und **Robert Henri Grandseigne**, Frankreich, *Weißes und gereinigtes Pektin*. Man verwendet zur Durchführung des Verf. gemäß dem F. P. 614 882 eine Apparatur, die aus einem Fällapp. für das Pektin, einer Preßvorr., einem Wäscher,

einem Trockenapp. u. einer Pulverisierovorr. besteht. (F. P. 32 920 vom 14/1. 1927, ausg. 21/3. 1928. Zus. zu F. P. 614 882; C. 1927. I. 2954.) KAUSCH.

Mario Avanzi, Italien, *Konservieren von Fleisch, Gemüsen und besonders Fischen*. Die zu konservierenden Nahrungsmittel werden in einem Blutabscheider durch Zentrifugalkraft vom Blut befreit, dann in Körben oder auf Rosten von Wagen in Trockenöfen mit h. Luft getrocknet, sodann in Büchsen unter Öl gebracht u. schließlich sterilisiert. (F. P. 636 325 vom 21/4. 1926, ausg. 6/4. 1928. Ital. Prior. 22/4. 1926.) KAUSCH.

Otto Myrthu Hansen, Dänemark, *Apparat zum Abkühlen der Milch unmittelbar vor ihrer Überführung in die Transportgefäße*. Der App. besteht aus einem Gefäß, das von k. W. durchflossen wird. In dem Gefäß ist ein Kernkörper angeordnet, um den herum die Milch durch einen schraubenförmigen, die Wärme gut leitenden Kanal fließt, bevor sie durch einen Schlauch in das Transportgefäß übergeführt wird. (F. P. 636 757 vom 25/6. 1927, ausg. 16/4. 1928.) KAUSCH.

Henri Corblin, Frankreich, *Apparat zum Festmachen von Milch o. dgl.* Die Überführung der Milch in Form dünner Blätter von homogener Zusammensetzung wird ein App. verwendet, der aus zwei konzent. Zylindern besteht, von denen der äußere fest steht, der innere dagegen rotiert. Zwischen beiden ist ein sehr kleiner Zwischenraum, in dem die Milch zirkuliert. Die Wandung des inneren Zylinders wird sehr energ. gekühlt. (F. P. 636 692 vom 25/10. 1926, ausg. 14/4. 1928.) KAUSCH.

Dry Milk Co., V. St. A., *Bestrahlung von Milch mittels ultravioletter Lichtstrahlen*. Man rührt die Milch (auch feste) während der Bestrahlung gut durch. (F. P. 636 749 vom 25/6. 1927, ausg. 16/4. 1928.) KAUSCH.

Gustave Cherbuin-Rochat und **Édouard Jaunin**, Schweiz, *Milch, die zum Teil ihres Caseins beraubt ist*. Man trennt den Rahm von der Milch, läßt die entrahmte Milch gerinnen, trennt den Käse ab u. fügt zu der Fl. Zucker u. den vorher abgetrennten Rahm, worauf man sie pasteurisiert. (F. P. 635 798 vom 11/6. 1927, ausg. 24/3. 1928. Schwz. Prior. 15/6. 1926.) KAUSCH.

Fernand Reignier, Frankreich, *Käse*. Man führt Käse im Vakuum u. in dest. H₂O in eine weiche Paste über, salzt die erhaltene Lsg. u. fügt einen Teil der Lsg. Grütze bei u. verarbeitet die Paste weiter. (F. P. 635 898 vom 13/6. 1927, ausg. 27/3. 1928.) KA.

Antony Maillot, Frankreich, *Nahrungsmittel*. Man mischt (Extra-)Mehl von Carolinenreis, Malzzucker von Gatinais, der 50—60% Diastase gibt, entschälte Kakao-bohnen u. vanillierten Maniocgrieß. (F. P. 635 110 vom 28/5. 1927, ausg. 8/3. 1928.) KAUSCH.

Pao Nien Woo, China, *Nahrungsmittel*. Man löst vegetabil. Eiweiß in einer Säure (am besten Halogensäure) bei einer Temp., die unter dem Erstarrungspunkt des Eiweißes liegt, fügt eine kleine Menge metall. Sn zu, hydrolysiert das Gemenge, fügt ein Alkali zur Neutralisation der Säure bei, fällt das gel. Sn, entfernt den Nd. u. den größten Teil der in der Fl. enthaltenen Mineralsäure u. mischt die Fl. mit einem Fällmittel, wie A. (F. P. 632 800 vom 14/4. 1927, ausg. 14/1. 1928. A. Prior. 15/4. 1926.) KAU.

Albert Cartier und **Paul Gloess**, Frankreich, *Behandeln von Seetalgen*. Man behandelt sie mit Basen (MgO) gegebenenfalls in der Hitze, wodurch die Algen ihren schlechten Geschmack u. Geruch verlieren u. zu Nahrungsmitteln verarbeitet werden können. Auch sind sie für die Herst. elektr. App. geeignet. (F. P. 633 696 vom 8/9. 1926, ausg. 2/2. 1928.) KAUSCH.

Société des Sucreries Ternyrock, Frankreich, *Tierfutter aus Zuckerpulpen*. Die Pülpe wird getrocknet u. mit einem Bindemittel brikettiert. (F. P. 633 463 vom 1/9. 1926, ausg. 30/1. 1928.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

David Wesson, *Ziel der chemischen Forschung in der Fettindustrie. Überblick über den gegenwärtigen Fortschritt in der Chemie und Technologie der Glyceride*. Die Hauptaufgabe des Chemikers in der Fettindustrie besteht gegenwärtig in der Verfeinerung u. wirtschaftlichen Ausgestaltung der Arbeitsmethoden, während Umwälzungen der Fundamentalprozesse weniger zu erwarten sind. Beispiele aus der Extraktions- u. Raffinationspraxis. (Journ. Oil Fat Ind. 5. 165—66.) RIETZ.

H. M. Langton, *Die Ölpalmenindustrie und ihre Zukunft*. Ausführliche Darst. der trop. Ölpalmenindustrie (Pflanzung, Fruchtgewinnung u. -verarbeitung, Palmöl- u. Palmkernölproduktion usw.). Die westafrikan. Ölpalmenindustrie, namentlich

in den brit. Gebieten, ist der niederländ.-ind. an Konz., Industrialisierung, Qualität der Prodd. u. dgl. weit unterlegen. Produktions- u. Handelsdaten, Bibliographie. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 655—64.) RIETZ.

W. L. Davies, *Prüfungen auf die beginnende Ranzigkeit von Fetten*. Die Ranzigkeit der *Fette* wird durch katalyt. Autoxydation eingeleitet u. hängt von Temp., Belichtung, Feuchtigkeit, freien Säuren, besonders auch metall. Katalysatoren (Cu, Fe, Mn usw.) ab. Ein Überblick über die wichtigeren Methoden zur Kontrolle des Autoxydationsverlaufs („Ranzigkeitsrkk.“) zeigt das Vorherrschen der „Peroxydaserkk.“, wie Guajak-, Benzidin-, p-Phenylendiamin-, Indophenolrk., d. s. Farbrrk., bei denen Peroxydasen von Hämoglobin, Milch oder gewissen Pflanzensäften als O-Überträger u. die Peroxyde der ranzigen Fette als O-Bildner wirken. — Die KREISsche Probe ist kein Maßstab für die Ranzigkeit infolge Peroxyd-, Keton-, Säure- usw. -bildung, sondern für die Anwesenheit von 3-gliedrigen C-Ketten, die 2 Phloroglucinmoll. flavonartig zu kuppeln vermögen. Solche Ketten entstehen aus Glycerinresten, deren eine endständige Gruppe zur Aldehydform oxydiert worden ist, oder durch Oxydation der Gruppe (: CH·CH₂·CH:) aus Linol- oder Linolensäure, die mindestens spurenweise in allen Fetten vorkommen. — Während die erwähnten Rkk. nur den Fortschritt u. Grad der Oxydation bzw. Ranzigkeit eines Fettes festzustellen gestatten, läßt nachstehende Probe des Verf. auch die Disposition eines Fettes zur Ranzigkeit bzw. Oxydierbarkeit erkennen: 1 g oder ccm Fettprobe + 5 ccm Magermilch + 5 ccm H₂O werden in einem Reagensglas durch Schütteln emulgiert u. nach Zusatz von 1 ccm 0,25%ig. wss. Methylenblau- (auch Indigo-) -Lsg. oder -Suspension bei 37—40° stehen gelassen, bis die Blaufärbung verschwindet (Red. des Farbstoffs zur Leukoverb. sowie der Oxydationsprodd. im Fett durch die Reduktase der Milch). Dann 15 Sek. lang kräftig schütteln u. nach 2 Min. Blaufärbung beobachten, deren Intensität die Oxydierbarkeit (Anlage zur Ranzigkeit) des Fettes kennzeichnet. Vergleichsprüfung an frischem, mit Lauge u. Wasserdampfdest. raffiniertem Fett. — Die ihrer Menge proportionale Wrkg. metall. Verunreinigungen als Ranzigkeitserreger u. die 12-mal stärkere Wrkg. von Cu gegenüber Fe konnte festgestellt werden. — Die Zeit bis zur völligen Entfärbung nach der Methylenblauzugabe ist umgekehrt proportional der Haltbarkeit des Fettes. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 185 bis 187.) RIETZ.

E. Richardson, *Bleichung von Rohfetten für die Seifenfabrikation*. Überblick über die gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Bleichmittel u. -methoden. Chem. Bleichverf. sind stets gefährlicher als physikal., so daß möglichst Minima von Bleichdauer, -temp. usw. innegehalten werden müssen. Es besteht die Ansicht, daß Fette besser vor als nach dem Verseifen gebleicht werden. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 23. 277—79.) RIETZ.

F. Visser't Hooft, *Organische Peroxyde als Bleichmittel*. Ihre Anwendung in der Öl- und Fettindustrie. Die Bemerkung LEWKOWITSCHS, daß jedes Fett bei der Bleichung individuell behandelt werden müsse, ist sehr beachtenswert. Mangelhaft, aber von primärer Wichtigkeit ist die Kenntnis der färbenden Substanzen; von den bekannten Chromolipoiden (weniger gut auch Lipochrome genannt), d. s. die hauptsächlichsten Träger der Gelb- bis Rotfärbung der fetten Öle, wie Carotin u. Xanthophyll, ist ersteres laugenbeständig u. schwer absorbierbar: Nach PALMER absorbieren erst 12,5 g besonders akt. Kohle das Carotin aus 100 g Fett. Bei der gewöhnlichen Laugenraffination wird also die Färbung durch Carotin nicht beseitigt; dagegen ist sie durch Oxydation leicht zu zerstören. — Nicht genügend beachtet wird die Bleichung mit organ. Peroxyden, z. B. Dibenzoylperoxyd (Benzoylsuperoxyd). Durch Leitvers. ist zunächst die günstigste Rk.-Menge (meistens 0,05—0,2% Peroxyd), Bleichdauer (etwa 20 Min.) u. -temp. (80—90°) zu ermitteln, ehe der Großvers. ausgeführt wird; hierzu wird das Bleichmittel mit etwas Öl zu einer Paste angerührt. Während des Bleichens kräftig rühren! Rückstände des Bleichmittels entstehen nicht außer Benzoesäure, die sich zum größten Teil schon bei der Bleichung, restlos bei einer späteren Dämpfung des Öles verflüchtigt. (Journ. Oil Fat Ind. 5. 180—82.) RIETZ.

A. Eibner und Fr. Brosel, *Zur Frage des Bestehens von Verwendungsunterschieden der Leinöle der Weltproduktion. Quantitative Analyse und anstrichtechnische Untersuchungen eines Kalkuttaöles*. Auf Grund der Ergebnisse der quantitativen Hexa- u. Tetrabromidverf. zur Best. der α -Linolen- u. α -Linolensäure hatte Vf. 1912 bemerkt, daß die Begriffe „Leinöl“, „Mohnöl“, „Walnuß-“, „Sonnenblumenöl“ usw. angesichts

der wechselnden Mengenverhältnisse der ungesätt. Fettsäuren (bei annähernd konstant 8% gesätt. Säuren) in chem. wie anstrichtechn. Sinne nicht eindeutig, sondern Sammelbegriffe sind. Diese Ansicht wurde durch die Arbeiten von S. IVANOW (seit 1911 in der botan. Fachpresse veröffentlicht) bestätigt, der folgende Gesetzmäßigkeiten erkannte: Mit der Zunahme der Zahl der Doppelbindungen in fetten Ölen steigt die Abhängigkeit der JZ. u. Ölqualität vom Klima. Gegen Klimawechsel besonders empfindliche Samenpflanzen sind Lein, Hanf, Mohn, Sonnenblume, Lallelantia, Perilla usw. Südliches Klima begünstigt die Bldg. von Ölsäure, nördliches jene von Leinölsäuren (z. B. enthält ind. „Kalkuttaleinöl“ etwa 17% Ölsäure gegenüber 5% der sonst bekannten Leinöle). Verpflanzen von Lein aus der Moskauer Gegend nach Taschkent ließ z. B. die JZ. (Methode?) innerhalb zweier Jahre von 176—184 auf 154—164 fallen; Rückverpflanzung der Saat erhöhte die JZ. wieder; analog verhielt sich Taschkentsaat. — Vf., ferner N. N. IWANOW (Bull. of applied Botany 16. Nr. 3 [1926]) bestätigten die Beobachtungen von S. IWANOW. — Unter Berücksichtigung der ERDMANNschen Ansichten über die energet. Unterschiede der geometr.-isomeren ungesätt. ölartigen Fettsäuren ist α -Linolensäure als das stärkste Trockenprinzip anzusehen; es folgen β -Linolen-, α - u. dann β -Linolensäure. Evtl. wird, wie beim „Kalkuttaleinöl“, selbst ein abnorm hoher Gehalt an Ölsäure durch eine entsprechende Überhöhung des Linolensäuregeh. (besonders β -Säure) bzgl. der Trocknungseigg. kompensiert. An Analysenbeispielen für Perilla-, holländ. u. ind. Leinöl, Abictineensamenöle, Walnuß-, Soja-, Mohn-, Sonnenblumenöl werden die verschiedenen Mengenverhältnisse der genannten Säuren demonstriert u. daraus Schlüsse auf die anstrichtechn. Qualifikation gezogen. — Eingehende Analysen werden für holländ. u. „Kalkutta“-Leinöl geliefert (ersteres stellt ein Öl der nördlichen gemäßigten Zone aus Tieflandpflanzung dar, letzteres ein solches der nördlichen h. Zone, wobei nur der hohe Geh. an β -Linolensäure auf Hochlandpflanzung schließen läßt, da „Kalkutta“ nicht den Pflanz-, sondern den Ausfuhrort angibt). Die Analysen basieren u. a. auf JZ. (teils nach HÜBL, teils nach ROSENMUND-KUHNHENN — also nicht ohne weiteres vergleichbar!), Hexabromid-, Hexatetrabromidzahl, Isolierung der Br-Additionsprodd. Die Reinabscheidung der Fettsäure- u. Glyceridbromide (analog der HOLDESchen Reindarst. von Ölsäuredibromid) erscheint besonders wichtig für die Erforschung der Leinöl- usw. Konst. Zur Gewinnung rein weißer Bromide muß bromierter, auf 30—45° fraktionierter Petroläther verwandt werden. — Art u. Mengenverhältnis der gemischt-säurigen Glyceride sind auch in kolloidchem. Beziehung wichtig für den Trocknungsvorgang, da vermutlich der Übergang der trocknenden Öle in Isokolloide (Micellbldg.) auf Grund einer Autoxydation beim natürlichen Trocknen oder eines künstlichen Eingriffes (Firniskochen, Blasen, Standölbereitung usw.) zunächst durch die Glyceride veranlaßt wird, welche die meisten höchst ungesätt. u. energet. Säurereste enthalten (an der Spitze: Di- α -linolen-mono- α -linolensäureglycerid). Weniger rasch werden α - β - u. β - β -Glyceride gelatinieren, während die fast oder ganz gesätt. gemischtsäurigen Glyceride als Dispersionsmittel übrigbleiben werden. Vf. dehnt diese Erwägungen auf Mohnöl- u. Holzölfilme, die natürliche oder künstliche Trockenverlangsamung (öleigene oder ölfremde „negative“ Katalysatoren) usw. aus. — Anstrichtechn. Verss. mit Kalkuttaleinöl ergaben dessen relativ n. Verh. in bezug auf Trockenzeit, Sinken der JZ. (Methode?) auf 15 nach 5 Mon., ausbleibende Synaerese, Eigg. der Farben usw.; allerdings liefert das Öl mit Pb-Mn-Sikkativen einen zu dunklen Firnis, wohl wegen hohen β -Linolensäuregeh., übereinstimmend mit Beobachtungen an Fichten- u. Kiefersamenölen. Auffallend geringes Vergilben der Filme u. Pb-Weißanstriche dürfte auf hohen Ölsäure- u. niedrigen β -Linolensäuregeh. zurückzuführen sein. Trotz der verschiedenartigen Zus. des holländ. bzw. Kalkuttaleinöles (in %: 86,1 bzw. 85,1 ungesätt. Fettsäuren; 81,6 bzw. 67,5 ungesätt. Säuren ausschließlich Ölsäure; 37,6 bzw. 40,4 α -Säuren; 44,5 bzw. 27,2 β -Säuren; davon 2,7 bzw. 22,8 β -Linolensäure u. 41,8 bzw. 4,3 β -Linolensäure; 4,5 bzw. 17,6 Ölsäure; 46,3 bzw. 21,9 β -Linol- + Ölsäure) hat eine natürliche Kompensation der Komponenten in bezug auf die Trocknungseigg. stattgefunden. — Die erstmaligen Beispiele weisen den Weg, die IVANOWschen Erkenntnisse u. die Beurteilung sowie Normung der Leinöle der Weltproduktion weiter auszubauen, wobei es nicht mehr genügt, JZ., Hexabromidzahl u. dgl. festzustellen, sondern wobei Art u. Mengenverteilung der Fettsäureisomeren u. gemischtsäurigen (nicht „gemischten“) Glyceride im Vordergrund des analyt. Interesses stehen müssen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 157—66. München, Techn. Hochsch., Vers.-Anst. f. Maltechnik.)

D. Holde, W. Bleyberg und M. Abdul Aziz, *Zur Kenntnis des chinesischen Holzöls*. Vff. beschäftigen sich seit längerer Zeit mit der Aufklärung der JZ-Differenzen bei chines. Holzöl, auf die WIERNIK kürzlich hingewiesen hat (C. 1928. II. 505). Bei einem reinen Holzöl der Firma WARNECKE u. BOEHM A.-G., Berlin-Weißensee ($d_{15} = 0,945$; $n_D^{22} = 1,519$; SZ. 3,22; VZ. 196,4) stieg die JZ. (HANUS) mit der Einw.-Dauer der Halogenlsg. von 146,5—162,5 bei $\frac{1}{4}$ -std. auf 242 bei 2-std. Einw. Bei etwa 1 Stde. wurden Werte zwischen 220 u. 240 erreicht, analog der Größenordnung der unter Zugrundelegung dreier Doppelbindungen der Eläostearinsäure aus KAUFMANNschen Holzölanalysen berechneten JZ. 228—237. Unter der noch zu prüfenden Voraussetzung, daß keine erhebliche Substitution bei der Einw. des HANUS-Reagens eintritt, durfte eine völlige Absättigung der 3 Doppelbindungen der Eläostearinsäure im Holzöl nach 1 Stde. Einw. der HANUS-Lsg. angenommen werden, wie sie unter normalen Umständen anscheinend durch keinen der bekannten Halogenüberträger erreicht worden ist. — Bei Verwendung von CCl_4 als Lösungsm. für JBr u. Holzöl (Ausschaltung von Eg. u. Chlf.) sank die Rk.-Geschwindigkeit merklich: Nach 1 bzw. 2 bzw. 3 Stdn. JZ. 208—210, 218—223, 228—229. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. lag hier allerdings die JZ. bereits bei 191—193, während sie bei Eg.-Lsg. mit 146,5—162,5 etwa der Absättigung von 2 Doppelbindungen entsprach (analog den KAUFMANNschen Ermittlungen). — Holzöl nimmt bzgl. der Abhängigkeit der JZ. (HANUS) von der Rk.-Dauer eine Ausnahmestellung unter den trocknenden Ölen ein; Leinöl ergab JZ. 170—173 für $\frac{1}{4}$ —1 Stde. An dem auffälligen Steigen der JZ. (HANUS) mit zunehmender Wrkg.-Zeit lassen sich möglicherweise Holzölzusätze in Leinöl erkennen, in der umgekehrten Richtung Zusätze anderer fetter Öle im Holzöl. Auch die gute Übereinstimmung der JZZ. (HANUS) reiner Fettsäuren (Öl-, Eruca-, Linolsäure) bei Wiederholungsverss. untereinander, mit den theoret. u. mit den nach MARGOSCHES bestimmten Werten spricht für die besondere Stellung des Holzöls — β -Eläostearinsäure (F. 70—71°) wurde aus Holzöl hergestellt u. zur JZ.-Best. aus Vorratslsgg. in Chlf., Eg. oder CCl_4 entnommen, zweckmäßig mit einer automat. TOLMASCZ-Pipette; die Vorratslsgg. verändern sich rasch u. sind am Tage der Verss. mit frisch aus Bzn. umkrystallisierter β -Eläostearinsäure herzustellen. Bei Verwendung der Chlf.-Vorratslsg. JZ. 170,5—281, entsprechend $\frac{1}{4}$ —2-std. Einw.-Dauer der HANUS-Lsg.; wieder lagen nach 1 Stde. die Werte in der Höhe des theoret. (273) für die Absättigung von 3 Doppelbindungen der Eläostearinsäure. Die mit Eg.-Vorratslsg. erhaltenen niedrigeren JZZ. (bis 216,8 nach 2 Stdn.), mit unmittelbar eingewogener Eläostearinsäure erhaltenen höheren Werte (298—301 nach 1 Stde.) u. weitere, je nach der Halogenanfangs- u. -endkonz., dem Verhältnis zwischen Eläostearinsäure- u. Lösungsm.-Menge sowie zwischen den Lösungsm.-Mengen untereinander, stark voneinander abweichenden Ergebnisse (Tabellen) sind noch zu erklären; es konnten sogar Werte bis etwa 360 entsprechend scheinbar 4 Doppelbindungen der Eläostearinsäure erzielt werden. Kleinere Schwankungen des W.-Geh. der Essigsäure, der Temp., Belichtung u. a. sind vielleicht bedeutsame Faktoren bei den JZ.-Bestst., die noch zu prüfen sind. Für die Best. der Substitution, die bei Anwesenheit von Essigsäure nicht nach dem Verf. von ILHNEY festgestellt werden kann, wird ein neues Verf. angedeutet. — Die JBr-Additionsprod. der β -Eläostearinsäure ließen sich nicht analysenrein gewinnen. — Die Bedeutung von Peroxyden in Fetten für die JZ.-Best. ist zu beachten. — Br u. J für sich reagieren wesentlich träger mit den Doppelbindungen der Eläostearinsäure (sowie anderer Fettsäuren) als JBr, in Übereinstimmung mit den WALDENSchen Leitfähigkeitsmessungen. Vermutlich beeinflußt auch die Herst.-Weise des JBr u. das Bindungsverhältnis seiner Komponenten die JZ.-Werte. (Farben-Ztg. 33. 2480 bis 2484. Berlin, Techn. Hochsch., Labor. f. Öle u. Fette.) RIETZ.

J. Davidsohn, *Fortschrittsberichte aus dem Gebiete der Seifenindustrie*. II. *Gelbe Flecken*. (I. vgl. C. 1928. I. 2551.) Die Bldg. gelber bis brauner Flecken in weißen oder schwach gefärbten Feinseifen hat mannigfaltige Ursachen (Fettansatz, mangelhafte Verseifung, Parfüm, Verarbeitung, Spuren katalyt. wirkender Metalle, besonders Cu u. Fe, u. a.). Nach WITTKA läßt sich die Lagerbeständigkeit einer Seife mit Hilfe der Quarzlampe vorausbestimmen. — Auf k. Wege können nach DAVIDSOHN Fette bis auf 0—0,08% unverseiftes Neutralfett zugunsten der Lagerbeständigkeit der Grund- bzw. Feinseifen verseift werden, während gesottene Seifen meistens 0,3 bis 0,8% unverseiftes Neutralfett enthalten u. leichter zur Ranzigkeit neigen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 166—69. Berlin-Schöneberg, Chem. Lab. f. d. Öl-, Fett- u. Seifenind.) RIETZ.

—, *Die Seife in Textilbetrieben.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 363—64. 377 bis 378.) RIETZ.

Irwin G. Priest, *Normierung der Lovibond-Gläser.* Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Normierungsarbeiten. (Journ. Oil Fat Ind. 5. 184—88.) RIETZ.

Grigori Petrow, Moskau, *Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmittel,* bestehend aus einer höher molekularen sulfoaromat. Fettsäure, die aus einem niedermolekularen fl. aromat. KW-stoff, wie *Bzl.*, *Toluol* oder *Xylol*, u. einer gesätt. Fettsäure, wie *Stearin-* oder *Palmitinsäure* für sich oder gemischt, durch Sulfonierung mit rauchender H_2SO_4 erhalten wird. — 100 Tle. *Stearinsäure* werden in 100 Tln. *Bzl.* gelöst u. bei 30—40° mit 200 Tln. H_2SO_4 mit 20% SO_3 kondensiert u. sulfoniert. Die sulfoaromat. Fettsäuren sind in W., *Bzl.* u. *Bzn.* l. (E. P. 289 934 vom 1/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) M. F. M.

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

Sedlaczek, *Die Mercerisierung von tierischen Fasern und Kunstseide.* Zusammenfassender Überblick über die zur Mercerisierung von tier. Fasern u. Kunstseide genommenen Patente. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 381—82. 393—95. 411—12. 429 bis 430.) BRAUNS.

—, *Schlichten und Präparieren von Kunstseide.* Wegen ihres verschiedenen Verh. beim Schlichten u. Trocknen kann Kunstseide nicht mit Baumwolle zusammen geschlichtet werden. Am einfachsten wird sie im Strang geschlichtet. Es werden Vorschriften für die Herst. der Schlichte u. für diese selbst gegeben. (Kunstseide 10. 294—96.) BRAUNS.

Hellmuth Schupp, *Die Zukunft der Acetatseide.* Schilderung der Eigg., der Herst. u. der Verwendungsgebiete der Acetatseide u. die wirtschaftliche Entw. dieser Industrie. (Kunstseide 10. 283—88. Chemnitz.) BRAUNS.

Johann Eggert, *Die Entstehung giftiger Gase in einer Viscose-Kunstseidenfabrik und ihre Beseitigung.* Vf. bespricht die Entstehung von Schwefelwasserstoff- u. Chlorgas in Viscosekunstseidenfabriken, den Einfluß dieser Gase auf den menschlichen Organismus u. das Maschinenmaterial, ferner die Entlüftungsfrage der Maschinenräume u. Materialfragen für die Konstruktion von Absaugevorr. mit besonderer Berücksichtigung des Havegmaterials. (Chem.-Ztg. 52. 505—06. Berlin-Karls-horst.) SIEBERT.

Maurice Walrave und René Walrave, Seine, Frankreich, *Wasserdichtmachen von Geweben.* Man behandelt das Gewebe mit einem Gemisch von 8 kg Mehl in 100 l W. u. NaOH, zu der man 15 kg weiße Seife in 2%ig. Lsg. u. ein Gemisch von 3 kg Bienenwachs, 4 kg Leinöl u. 3,5 kg Paraffin zugemischt hat, nach dem Trocknen tränkt man das Gewebe mit einer Lsg. von 10 Teilen Bluteiweiß u. 35 Teilen Al-Acetat in 55 Teilen W. (F. P. 638 374 vom 3/12. 1926, ausg. 23/5. 1928.) FRANZ.

Maurice Walrave und René Walrave, Seine, Frankreich, *Wasserdichtmachen von Gewebe.* Man tränkt das Gewebe zunächst mit einer Lsg. einer Seife u. eines Eiweißkörpers u. dann mit einer Lsg. eines Al- oder Cu-Salzes u. eines organ. Gerbmittels. Man verwendet eine Lsg. von 6 kg Marseiller Seife u. 8 kg Bluteiweiß in 100 Teilen W.; nach dem Abpressen u. Trocknen geht man in eine Lsg. von 47 l Aluminiumacetat von 15° Be., 11 l CH_2O u. 50 l W., nach dem Tränken erwärmt man auf 60°, geht noch einmal in die Lsg. u. trocknet. (F. P. 638 375 vom 3/12. 1926, ausg. 23/5. 1928.) FRANZ.

United States Rubber Co., New Jersey, übert. von: **Chauncey C. Loomis,** **Yonkers** und **Gerald E. Perry,** Brooklyn, N. Y., *Säumen von Geweben.* Man bringt zwischen die aufeinandergelegten Gewebeenden teilweise koagulierten Latex u. preßt das Ganze. (A. P. 1 673 573 vom 10/4. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Émile Lang, Haut-Rhin, Frankreich, *Verfahren, um der mercerisierten Baumwolle ein seidenähnliches Aussehen und einen seidenähnlichen Griff zu verleihen.* Man behandelt die pflanzlichen Fasern nach dem Abkochen u. Reinigen 6—12 Stdn. mit einem Bade, das 2—4% Alkali, 0,5% Harzseife u. 5—20% Stärke, erforderlichenfalls unter Zusatz eines anderen Kolloids, nach dem Spülen behandelt man die Baumwolle mit einer Lauge von 15°, die 1% Hydrosulfid oder ein anderes Red.-Mittel

enthält, hierauf wird mercerisiert, gesäuert, gespült u. gebleicht. An Stelle der Stärke kann man Dextrin, Mehl, Leim, Gelatine usw. verwenden. (F. P. 637 921 vom 23/11. 1926, ausg. 11/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bleichen von schwer bleichbaren pflanzlichen Faserstoffen, wie Leinen, Hanf, Jute usw.* Man bleicht die Faser nach der ersten Abkochung mit einer Hypochloritlsg., läßt die Flotte ab u. gibt ohne vorheriges Spülen eine Lsg. von KMnO_4 zu, nach dem Spülen entfernt man den Nd. von MnO_2 von der Faser durch Behandeln mit einer Bisulfitlsg., hierauf kocht man die Faser mit einer mit einem Red.-Mittel, Hydrosulfit u. Wasserglas, versetzten Alkalilauge; will man ein vollkommenes Weiß erzielen, so bleicht man noch einmal mit Hypochlorit u. einem mit Wasserglas alkal. gemachten Wasserstoffsperoxydbad. Bei diesem Verf. wird die Faser nur wenig geschwächt. (F. P. 635 014 vom 25/5. 1927, ausg. 5/3. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, V. St. A., *Esterifizieren von Hydratcellulose mit niederen Fettsäuren.* Man erhitzt Hydratcellulose, wie Viscose, Kupferoxydammoniakcellulose, denitrierte Nitrocellulose, mit einer wasserfreien Fettsäure mit mehr als 1 u. weniger als 8 C-Atomen ohne Zusatz eines Katalysators u. des Säureanhydrides. Man erhitzt das Gemisch, erforderlichenfalls unter Druck, auf über 100—170°, bis das Prod. 4 Moll. Acylgruppen auf 24 C-Atome der Cellulose enthält. Die erhaltenen Ester können als solche verwendet werden, man kann sie auch nach Zusatz eines Katalysators u. eines Säureanhydrids weiter acylieren. (A. P. 1 668 945 vom 12/1. 1927, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, V. St. A., *Verfahren zum Wiederacetylieren von Celluloseacetat.* Celluloseacetat, in welchem ein Teil der Acetylgruppen durch Hydrolyse abgespalten worden ist, wird mit Essigsäure ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Katalysatoren erhitzt. Man kann hiernach ein Celluloseacetat, das durch eine zu weitgehende Hydrolyse die Löslichkeit in Aceton verloren hat, wieder so weit acetylieren, daß es in Aceton löslich ist. (A. P. 1 668 946 vom 12/1. 1927, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstseide.* Dem Fällbade bei der Viscoseseideherst. wird eine Spur (nicht über 0,1%) eines Zn-Salzes (ZnSO_4) zugesetzt. Auch kann das Bad eine organ. Sulfonsäure enthalten. (E. P. 290 231 vom 10/5. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 10/5. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Kunstseide aus Kupferoxydammoniakcelluloselsgg.* mit Hilfe eines Fällbades aus W., dem freie CO_2 oder ein Bicarbonat zugesetzt worden ist. (E. P. 289 942 vom 2/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

Alsa Soc. Anon., Basel, *Kunstseide u. dgl.* Um Fäden von scheinbar geringerer D. u. ohne Teilung zu erhalten, verwendet man beim Verf. der E. PP. 143 253, 189 973 u. 214 197 (C. 1924. II. 1297) ein Fällbad (H_2SO_4), das 6% oder mehr (am besten 10—35%) ZnSO_4 enthält. (E. P. 289 796 vom 30/4. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 30/4. 1927.) KAUSCH.

N. V. Bouwonderneming Ketabang, Soerabaja, Java, *Apparat zur Herstellung von Kunstseide.* Der Viscosefaden, der durch eine Düse ausgestoßen wird, geht durch ein Fällbad von solcher Lauge, daß die Fällung dann vollständig ist, wenn er das Bad verläßt, worauf er auf eine Ringspinnvorr. o. dgl. aufgewunden wird. (E. P. 289 976 vom 9/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

O. Sindl, Breslau-Carlowitz, *Spinnen von Kunstseide.* Beim Spinnen der Kunstseide von feinen Graden in Zentrifugal-Spinnmaschinen werden die Fäden mit W. durch eine Düse angefeuchtet, wenn sie über die Ausziehwalze laufen. (E. P. 289 861 vom 4/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 4/5. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Caseinmassen.* Man vermischt Casein mit festen oder fl. aliph., hydroaromat. oder aliph.-hydroaromat. Basen oder ihren Salzen oder Deriv.; hierdurch wird die Plastifikation des Caseins begünstigt. Man erhält *Cyclohexyläthanolamin* durch Einw. von Glykolchlorhydrin oder Äthylenoxyd auf Cyclohexylamin oder durch die Einw. von Cyclohexanon auf Äthanolamin u. darauffolgende Red. mit H_2 u. Ni; man kann diese Verb. auch durch Einw. von Oxalaldehyden oder Oxyketonen auf hydroaromat. Amine u. darauffolgende Red. herstellen. Man läßt unter Eiskühlung Äthylenoxyd auf eine wss. Lsg. von Cyclohexylamin einwirken, nach dem Abdestillieren des W. u. des unveränderten Cyclohexylamins destilliert das Cyclohexyläthanolamin bei 14 mm zwischen 123 u. 127°, kristall. M., F. etwa 50°; das ferner entstehende *Diäthanolcyclohexylamin* siedet

bei 14 mm zwischen 180—184°. Man behandelt unter Rühren bei 130—140° u. einem Druck von etwa 35 at Cyclohexanon u. eine alkoh. Lsg. von Äthanolamin in Ggw. von Ni mit H₂, nach dem Abkühlen wird vom Ni filtriert u. destilliert. Man erhitzt *Cyclohexylamin* mit Glykolchlorhydrin, das erhaltene Cyclohexyläthanolamin sd. bei 18 mm zwischen 129—133°. — Man vermischt angefeuchtetes *Casein* mit einigen % *Cyclohexyläthanolamin* u. formt bei gelinder Temp. unter Druck. An Stelle der freien Basen kann man auch die Acylderivv., wie *Formyläthanolamin*, erhältlich aus Äthylendioxyd u. Formamid, oder die Salze, wie Carbonate, Lactate, Acetate usw., verwenden. (F. P. 638 023 vom 20/7. 1927, ausg. 14/5. 1928. D. Prior. 27/8. 1926.) Fr.

Herold A.-G., Hamburg, übert. von: **Albert Jäger**, Stade a. Elbe, *Herstellung von weißem Kunsthorn*. 1 Teil eines *Phenols* u. 2,2—3 Teile einer 30%_{ig} CH₂O-Lsg. werden mit Hilfe von einem Na-Salz einer hochmolekularen Fettsäure, z. B. Na-Stearat, kondensiert. Es werden 0,035 Teile des Salzes, als NaOH berechnet, angewandt. Das Harz wird im Vakuum dest. Bei 55° werden auf 1 Mol. Salz 1,8 Moll. Salicylsäure zugegeben. Dann wird weiter im Vakuum bei 75° dest., bis eine Probe in k. W. nicht mehr klebt. Nach dem Härten in offenen Formen bei 80—90° erhält man ein weißes, lichtechtes Kunsthorn. (E. P. 281 537 vom 17/5. 1927, ausg. 29/12. 1927.) Nouv.

Cutler-Hammer Mfg. Co., übert. von: **Cletus F. Chosa**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *In der Wärme hart werdende plastische Masse*. Man vermischt 100 Teile Stearinpech mit 10 Teilen Ricinusöl, 25—100 Teilen Bzl., 66 Teilen Schwefel u. 22 Teilen Eisenoxyd. Oder man vermischt 100 Teile Stearinpech mit 10 Teilen Ricinusöl u. 25 bis 100 Teilen Bzl. u. vermischt 286 Teile dieses Bindemittels mit 66 Teilen Schwefel, 22 Teilen Eisenoxyd u. 1100 Teilen Asbest. (A. P. 1 671 229 vom 18/6. 1923, ausg. 29/5. 1928.) FRANZ.

Cutler-Hammer Mfg. Co., Milwaukee, übert. von: **Oscar A. Cherry**, Wawatosa, Wisconsin, *Schallplatte*. Man vermischt ein aus Naphthalin u. Schwefel hergestelltes Kunstharz mit einem Wachs u. Füllstoffen u. formt unter Druck. Zur Herst. des Kunstharzes vermischt man 100 Teile Naphthalin mit 100—150 Teilen Schwefelmonochlorid in Ggw. von Spuren von Eisen oder anderen Katalysatoren, gibt dann gegebenenfalls Schwefel u. Ozokerit zu. Die geschmolzene Mischung versetzt man mit den erforderlichen Füllstoffen. (A. P. 1 671 228 vom 13/9. 1923, ausg. 29/5. 1928.) Fr.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Kurt Baum, *Untersuchungen über Schmelzvorgänge bei Brennstoffaschen*. Nach einer Übersicht über die zurzeit üblichen Verf. zur Aschenschmelzpunktbest. wird eine neue „objektive“ Methode beschrieben. In einem elektr. Kohlegrießofen mit senkrecht stehendem Heizrohr wird auf einen Stempel aus Elektrodenkohle ein zylindr. Probekörper von 30 mm Höhe u. 30 mm Durchmesser eingebracht. Über diesem befindet sich der obere, 50 cm lange Stempel aus Elektrodenkohle, dessen Eigengewicht durch ein Gegengewicht über eine Aufhänge- u. Übertragevorr. aufgehoben ist. Er stellt den Kontakt mit dem Probekörper während des Schmelzvorganges her, so daß dessen Formveränderung automat. auf einer Schreibtrommel registriert wird. Die Temp. wird thermoelekt. gemessen. Die so hergestellten Kurvenbilder des Schmelzvorganges geben wesentlich tiefere Einblicke als die bisherigen Verf., insbesondere scheint das prakt. Verh. der Kohlen auf dem Rost mit den Erweichungskurven in Übereinstimmung zu sein, so daß also jetzt eine Voraussage der Eigg. auf Grund der Laboratoriumsmethoden möglich erscheint. Kurven u. Abbildungen erläutern diese Angaben. (Feuerungstechnik 16. 145—49.) NAPHTAL.

G. Coles und **J. Ivon Graham**, *Die Absorption von Sauerstoff durch vorerhitzte Kohle*. Verss. an verschiedenen Kohlenarten zeigen, daß sie nach einer Vorerhitzung auf 300—500° im Vakuum oder unter Überdruck bei dann folgender Erhitzung auf 50 resp. 100° mehr O aufnehmen, als im früheren Zustande. U. zwar ist diese Zunahme nach Vorerhitzung auf 300—400° am größten, bei ca. 500° beginnt meist Zers. Die Vorerhitzung im Vakuum ist wirksamer, als die unter Druck (von 30—33 Atm.) vor sich gehende. Bei O-reicheren Kohlen ist die Zunahme der Oxydationsfähigkeit größer, als bei O-ärmeren. Vf. weist auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem Auftreten unterird. Kohlenbrände hin, die in Kohlenlagern entstehen können, welche aus irgendwelchen geolog. Ursachen starker Temp.-Erhöhung ausgesetzt waren. Dabei könnten auch Pyrite zur Beschleunigung der Entzündung beitragen. (Fuel 7. 21—27. University of Birmingham, Mining Research Laboratory.) BÖRNSTEIN.

H. W. Gonell, *Zur Frage der Ausscheidung der Asche aus Kohlenstaub.* (Arch. Wärmewirtsch. 9. 209—12.)

Bernhard Neumann und Gotthard Köhler, *Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Wassergasreaktion im Temperaturbereich von 300 bis 1000°.* Unter Anwendung einer Kontaktsubstanz, die aus 94/100 Co, 5/100 Al, 1/100 K auf Metall bezogen bestand, wurde die Wassergasrk. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ + 10 090 cal. im Temp.-Bereich 300—1000° untersucht u. die Konstanten des Massenwirkungsgesetz für die Rk. experimentell festgelegt. Es wurde damit von CO_2 -H₂ ausgehend bis 355° herab vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht. Bei den Verss. durch ein CO_2 -Wasserdampf als Ausgangsgas mußte unterhalb 500° der Co-Katalysator durch einen aus 94/100 Fe, 5/100 Al, 1/100 K ersetzt werden, um Methanbildung zu verhindern. Es konnte damit das Gleichgewicht bis etwa 400° herab erreicht werden, bei 365° nicht mehr vollständig. Bei 310° traten höhere KW-stoffe auf. Oberhalb 400° stellt sich das Gleichgewicht so gut ein, daß die von beiden Seiten der Reaktionsgleichung bestimmten Konstanten fast genau zusammenfallen. Es wurde ein neuer Ausdruck für die Reaktionsisochore berechnet mit dem Fixpunkt $K_{986} = 1,61$, den spezif. Wärmen von EUCKEN u. einem korrigierten W_0 -Wert (9500 cal.). Es ergibt sich unter Benutzung des Wertes $i_{\text{H}_2} = 3,685$ eine fast vollkommene Übereinstimmung indem $J_{\text{heob.}} = \Sigma i$, wo J die aus den Gleichgewichtskonstanten berechnete Integrationskonstante, Σi = Summe der chem. Konstanten der Dampfdruckformel. Es wurde aus den gefundenen Wassergaswerten das Diagramm für das System Fe-O-H berechnet, wobei das heterogene Gleichgewicht Fe-O-C von EASTMAN als richtig angenommen wird; der Kurvenverlauf schließt sich den experimentellen Werten gut an, mit Ausnahme der Gleichgewichtsdaten über FeO/Fe. Aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten u. ihrer Temperaturfunktion ergeben sich für den katalyt. Wassergasprozeß folgende Schlüsse: das Verf. stellt sich um so günstiger für die H₂-Bldg., bei je niedriger Temp. es ausgeführt wird; für die Rentabilität ist der in der Zeiteinheit erzielte chem. Umsatz ausschlaggebend. Beides ist nur durch einen äußerst akt. Katalysator zu erreichen. 17 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ztschr. Elektrochem. 34. 218—37.)

K. WOLF.

G. L. Rowsey und J. F. Whitehurst, *Behandlung von Schwefelblei bei der Raffination.* Von den Verff. zur Wiedergewinnung des beim „Doctor-treatment“ abfallenden PbS hat sich am besten die Behandlung mit Luft bei erhöhter Temp. bewährt. Durch vorliegendes kontinuierliches Verf. wird der dabei entstehende Gasolinverlust erheblich gemindert, weil die Luft bei gewöhnlicher Temp. in ein geschlossenes System eingeführt wird. Die Verss. der Vff. ergaben ferner, daß die Wrkg. des PbS hauptsächlich katalyt. Natur ist, nur ein kleiner Teil wird durch die Luft in Plumbit verwandelt. Es muß soviel Luft-O₂ eingeführt werden, daß der Mercaptan-H₂ völlig gebunden wird. Kleine Mengen Na₂S zerstören die katalyt. Wrkg. Diese Angaben werden zahlenmäßig belegt. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 32. 250. 254.)

NAPHTALI.

Leopold Singer, *Fortschritte auf dem Gebiete der Paraffin- und Vaselineindustrie.* Literaturbesprechung. (Allg. Öl-u. Fett-Ztg. 25. 327—29.)

GROSZFELD.

v. d. Heyden und Typke, *Verhalten verschiedener Paraffine bei der Oxydation.* Manche Paraffinarten werden bei der Verteerungszahloxydation fast gar nicht verändert, während andere sehr stark angegriffen werden. (Ölmarkt 10. 265.)

TYPEKE.

Maurice van Ryselberge, *Die Transformatoröle.* Ausführungen über spezif. Gewicht, Flammpunkt, Stockpunkt, Viscosität, elektr. Festigkeit u. Regeneration, sowie die in den verschiedenen Ländern verwandten Prüfmethode. Bei Erhitzung der Öle in Glasgefäßen auf 115° sind 4 Wochen, in dringenden Fällen auch 2 Wochen ausreichend zur Klassifizierung der Öle. (Bull. Fédérat. Ind. chim. Belg. 7. 149—78. 217—28.)

TYPEKE.

Erwin Ferber, *Über einige in Transformatorölen (Mineralölen) vorkommende Schwefelverbindungen.* Die von SCHRÖTER (C. 1922. I. 556) angegebene Methode der Entschwefelung von Mineralölen mittels metall. Na bot Vf. Anlaß zur Auffindung einiger S-Verbb., die in Mineralölen erstmalig festgestellt werden konnten. Als Ausgangsprod. der Unters. wurde die Rückstandsmasse der Entschwefelung von 6 kg pennsylvan. Transformatoröl (0,32% S-Geh.) verwandt. Die in PAe. aufgeschlämmte M. wurde mit 1:10 verd. HCl bis zur kongosauren Rk. versetzt; nach beendeter Zers. wurde die PAe.-Lsg. filtriert u. über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des PAe. hinterblieb ein gelbbraunes Öl von lauchartigem Geruch, das bei 132° zu sieden begann; bei 257° trat Zers. ein. Das neutral reagierende Öl ist leichter als W., l. in A., Ä., PAe. u. Bzn. Die Analyse des Substanzgemisches ergab ein Atomverhältnis

C: H: S = 1: 2,04: 0,1542 u. die Formel $C_{13}H_{26}S_2$. Es lag somit ein Disulfid vor. Zur Red. wurden 20 g des Ölgemisches in 100 cm A. unter Rückfluß gel. u. allmählich mit einer Lsg. von $\frac{1}{2}$ Mol. NaSH versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -std. Kochen wurde mit dem gleichen Vol. W. verdünnt, mit HCl angesäuert u. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde mit 100 cm FAe. ausgeäthert. Es resultierte eine braune Fl. (18 g) vom Siedebeginn 96°. Durch zweimalige Mikrofraktionierung gelang die Abscheidung dreier wohldefinierter Fraktionen. Die erste Fraktion, Kp.₇₂₂ 127 bis 130°, eine bewegliche, farblose Fl. von widerlichem Geruch, wurde zufolge der Analyse u. ihrer Eigg. als *n*-Amylmercaptan, $C_5H_{12}S$, erkannt. Die zweite Fraktion, Kp.₇₂₂ 176—178°, eine schwach gelbliche Fl. von zwiebelartigem Geruch, bestand aus *n*-Heptylmercaptan, $C_7H_{16}S$, während in der letzten Fraktion, Kp.₇₂₂ 201—204°, einer gelblichen Fl. von schwachem Geruch, ein Octylmercaptan, $C_8H_{18}S$, vorlag, dessen Konst. nicht näher zu ermitteln war. Da diese Mercaptane nicht als solche in dem Ausgangsöl vorhanden sein können, dessen Kp. viel höher liegt u. aus dem sie bei dem Raffinationsprozeß hätten ausgeschieden werden müssen, nimmt Vf. an, daß die festgestellten S-Verbb. als Disulfide in dem ursprünglichen Öl enthalten sind. (Ztschr. angew. Chem. 41. 680—82. München, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

Typke, *Raffination und Widerstandsfähigkeit von Schmierölen*. Da die Schmieröle neuerdings vielfach nur noch filtriert u. nicht mehr mit Schwefelsäure behandelt werden, erscheint es notwendig, eine Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation einzuführen. (Petroleum 24. 874—76.) TYPKE.

Fritz Schuster, *Über den Einfluß nichtbrennender Bestandteile auf die theoretische Verbrennungstemperatur gasförmiger Brennstoffe*. Vf. erörtert die Berechnung der theoret. Verbrennungstemp. mit u. ohne Luftvorwärmung, den Einfluß von CO₂, W.-Dampf u. zweiatomigen Gasen, die Verbrennung von CO mit überschüssigen u. ungenügenden O₂- bzw. Luftmengen u. die Wrkg. des Zusatzes von N u. CO₂ zwecks Streckung. (Wärme 51. 427—29. Berlin, Chem. u. wärmetechn. Abt. d. Berliner Städt. Gaswerke A.-G.) WOLFFRAM.

Helmut Piatscheck, *Wassergehaltsbestimmung von Braunkohle nach dem Carbidverfahren*. Die W.-Best. in der Braunkohle im Trockenschrank u. durch Dest. mit Xylol dauert für den Fabrikbetrieb zu lange. Die Methode der Mischung mit CaC₂ u. volumetr. Best. des entwickelten C₂H₂ führt für Brikettierkohle u. Kohle von fertigen Briketts in 5 $\frac{1}{2}$ —9 Min. zum Ziele, wenn die notwendigen Vers.-Bedingungen eingehalten werden. Die Kohle muß so fein gemahlen werden, daß sie ein Sieb von 900 Maschen je qcm passiert, u. portionsweise in dem geeigneten App. mit dem ebenfalls zerkleinerten CaC₂ vermischt werden. Zur Berechnung des W.-Geh. aus dem, in zwei Gasbüretten aufgefangenen C₂H₂ müssen für jede Kohlen- u. jede Carbidsorte Konstanten bestimmt werden, bei deren Anwendung sich zuverlässige Zahlen ergeben. (Braunkohle 27. 49—53.) BÖRNSTEIN.

H. Mallison, *Prüfung von bituminösen Emulsionen auf Haftfestigkeit und Brechbarkeit*. Beschreibung einer Vorprobe u. eines genaueren Unters.-Verf. (Erdöl u. Teer 4. 27.) NAPHTALI.

H. Mallison, *Untersuchung von Straßenbau-Emulsionen*. Zu vorst. Arbeit trägt Vf. nach, daß die gekennzeichnete Sandqualität zur Unters. von bituminösen Emulsionen von der Firma Deutsche Ton- u. Steinzeug-Werke A.-G., Zweigniederlassung Bad Freienwalde/Oder zu beziehen ist. (Erdöl u. Teer 4. 334.) NAPHTALI.

R. Lessing, London, *Brikettieren von Kohle*. Um katalyt. Material in Anthrazit-, bituminöse Kohle- usw. -briketts einzubringen, wird die Kohle in einem Flotationsprozeß abgetrennt, in dem die Badfl. durch einen beständigen Fl.-Strom entfernt wird. Als katalyt. Stoffe kommen FeCl₃, Al₂[SO₄]₃ u. Abfallbeizlaugen in Frage. (E. P. 290 380 vom 21/2. 1927, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Borden Co., Warren, Ohio, übert. von: **Lee B. Green**, Lakewood, Ohio, *Feste Brennstoffe*. Um feste Brennstoffe als Pulver zu verbrennen, werden sie pulverisiert, das Pulver zu Briketts gepreßt, die Pulver von der Oberfläche der Briketts entfernt u. unmittelbar Brennern zugeführt. (A. P. 1673 114 vom 20/11. 1926, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Wellman Smith Owen Engineering Corp., Ltd., und **A. V. Kemp**, Westminster, *Gaserzeuger*, bei dem das zentrale Gebläse durch ein Ventil kontrolliert wird. (E. P. 289 963 vom 5/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

Paul Beaudéquin, Frankreich, *Gaserzeuger*, dessen Herdbasis einen Kreis bildet, kon. oder zylindr. geformt ist u. rotiert. (F. P. 638 529 vom 7/12. 1926, ausg. 26/5. 1928.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M., *Betrieb von Schwelanlagen mit Innenheizung im Kreislauf eines gasförmigen Schwelmittels*. Das aus der Schwelzone abgeleitete entteerte Schwelmittel wird durch einen mehrstufigen Gegenstromkühler geführt, dessen erste z. B. untere Stufen vom Gesamtgas u. dessen folgende, z. B. höher liegende Stufen nur von dem aus dem Kreislauf ausscheidenden Gas durchströmt werden. (Oe. P. 109 716 vom 4/10. 1926, ausg. 25/5. 1928. D. Prior. 24/10. 1925.) KAUSCH.

A. Abrassart, Wasmes, Belgien, *Tiefstemperturverkohlung* in zwei Stufen. Die Kohle z. B. wird gemischt mit halbbittuminöser Kohle u. nach der ersten Stufe, gemahlen mit Pech gemischt u. bei 550—580° dest. (E. P. 290 205 vom 7/5. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 9/5. 1927.) KAUSCH.

R. Lessing, London, *Erhitzen von Briketts*. Kein Bindemittel, wie Pech, enthaltende Briketts werden in körniges oder grobgepulvertes Material eingebettet u. erhitzt. Man kann dabei Eisenerz, Metallkörner (Al) usw. zusetzen. (E. P. 289 932 vom 31/1. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

Paul Grené, Frankreich (Seine), *Vorrichtung zur Ausführung von Katalysen, besonders zur katalytischen Hydrierung von Kohlenwasserstoffen* mit mehreren erhitzten Katalysatorräumen unter Regenerierung der Katalysatoren, dad. gek., daß nicht nur einzelne Katalysatorräume zwecks abwechselnder Regenerierung doppelt vorhanden sind, sondern zwei ganze Anlagen, ein Gefäß dicht an das andere angeschlossen, in einem gemeinsamen beheizten Raum untergebracht sind, die abwechselnd benutzt werden, so daß Hähne u. Absperrorgane außerhalb des beheizten Raumes angeordnet werden können. (F. P. 637 648 vom 17/11. 1926, ausg. 4/5. 1928.) DERSIN.

Alexandre Folliet, Frankreich (Seine et Oise), *Flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe durch Katalyse* von Gemischen von KW-stoffen, C-Oxyden u. event. H₂. Der Gasstrom wird in einem metall. mit feuerfesten Stoffen ausgekleideten App. auf 500—1000° unter 5—100 at erhitzt u. nach event. Abkühlung mit Hilfe geeigneter Regelorgane in den Katalysatorraum plötzlich entspannt. (F. P. 637 891 vom 19/7. 1927, ausg. 10/5. 1928.) DERSIN.

Barrett Co., New York, übert. von: **S. P. Miller**, Bergen, N. J., *Teerdestillation*. Die h., in einem Teil einer Kohleretortenbatterie erzeugten Gase werden vom Teer dad. befreit, daß man sie durch einen elektr. Reiniger strömen läßt u. den abgeschiedenen Teer mit den h. Gasen in Berührung bringt u. dad. dest. (E. P. 289 832 vom 21/4. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 3/5. 1927.) KAUSCH.

Koppers Co., übert. von: **J. Becker**, Pittsburgh, *Teerabscheideapparat*, gek. durch eine Anzahl von Widerständen in der Bahn des Gases u. Vorr., um das Gas in Wirbelung zu versetzen, damit sich der Teer in Tropfen abscheidet. (E. P. 289 768 vom 20/2. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 30/4. 1927.) KAUSCH.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Stockholm, *Destillation von Ölschiefen*. Man läßt Schiefer, Braunkohle u. dgl. durch einen Tunnelofen auf durchlochten Platten mit aufrechtstehendem Flansch mittels Rädern hindurchgehen. Gleichzeitig wird Dampf durch den Ofen geschickt. Verbrennungsgase erhitzten Rohre von außen, durch die der Dampf u. entwickelte Gase zur Zirkulation gebracht werden. (E. P. 278 694 vom 24/9. 1927, Auszug veröff. 30/11. 1927. Prior. 7/10. 1926.) KAUSCH.

Victor Chancellor und Sebastian L. Calvert, Tulsa, Oklahoma, *Trennen von Gas und Wasser von Öl*. Man trennt das Öl während des Pumpens von dem Gas u. dem W. durch die Schwere, sammelt das Öl bis zu einer vorher bestimmten Höhe, läßt das W., wenn es eine bestimmte Höhe erreicht hat, durch einen Siphon abfließen, ebenso das Öl. (A. P. 1 673 663 vom 27/2. 1926, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Travers-Lewis Process Corp., übert. von: **John T. Travers**, Columbus, Ohio, *Öl-Wasser-Scheidegefäß*. Das Öl-W.-Gemisch wird in ein offenes Gefäß geleitet, worin die Fl. zur Ruhe kommt, das Öl wird oben abgezogen u. zwar in Richtung des über das offene Gefäß geblasenen Windes. (A. P. 1 672 583 vom 20/7. 1925, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

Soc. An. Le Carbone, Paris, *Cracken von Ölen*. Vegetabil. u. mineral. Öl läßt man durch erhitzte akt. Kohle in Blockform hindurchströmen. (E. P. 290 060 vom 29/6. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Luis de Florez**, Boston, Mass., *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Man verdampft beständig Öl in einer Verdampfzone u.

erhitzt die Dämpfe auf Cracktemp. unter Druck, steigert die Geschwindigkeit der KW-stoffe bei ihrem Strömen durch die beiden Zonen u. läßt sie expandieren unter Verminderung ihrer Geschwindigkeit. Hierauf kondensiert man die Dämpfe. (A. P. 1 674 390 vom 8/7. 1919, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Paul Grené, Frankreich (Seine), *Cracken von Mineralölen ohne Kohleabscheidung* unter Zusatz von Katalysatoren, wie Holzkohle, Koks, Steinkohlen-, Braunkohlen-, Torf-, Petrolhalbkoks u. Entfärbungskohle tier. u. pflanzlicher Herkunft. (F. P. 638 517 vom 6/12. 1926, ausg. 26/5. 1928.) DERSIN.

Heat Treating Co., New York, übert. von: James P. Fisher, Bartlesville, Oklahoma, *Destillation von Flüssigkeitsgemischen*, insbesondere fraktionierte Dest. von Petroleumöl. Man leitet das Gemisch (Öl) durch eine Destillationseinheit, aus in Reihen verbundenen Elementen, die auf ansteigend höheren Temp. gehalten werden. Das Gemisch verdampft u. die von jedem Destillationselemente (ausgenommen das erste) gelieferten Dämpfe werden getrennt kondensiert. (A. P. 1 672 978 vom 7/10. 1922, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Pure Oil Co., Chicago, übert. von: Cornelius B. Watson, Columbus, Ohio, *Trennen von Kohlenwasserstoffen*. Der beim Cracken oder Destillieren erhaltliche (Petroleum-) Rückstand wird durch eine Leitung zirkulieren gelassen, in die ein inertes h. Gas unter Druck eingepreßt wird, so daß der Rückstand zerstäubt wird, wobei h. inertes Gas zugeführt wird; die leichteren Anteile werden weggeführt in einen besonderen Kondensator. (A. P. 1 673 854 vom 26/12. 1925, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

Alfred Oberle, Oak Park, und Thomas E. Scofield, Kansas City, Miss., *Reinigen und Entfärben von Petroleumkohlenwasserstoffen*. Man bringt die Öle mit einer KJ-Lsg. in Berührung u. scheidet beide hierauf durch Filtration. (A. P. 1 674 020 vom 1/12. 1924, ausg. 19/6. 1928.) KAUSCH.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Montanwachsbleichung*. Das Wachs wird in rohem oder entharztem Zustande mit Oxydationsmitteln in Ggw. von H₂SO₄ behandelt. Man kann auch seine durch Lösungsm. isolierten Bestandteile in dieser Weise bearbeiten. (F. P. 637 777 vom 16/7. 1927, ausg. 8/5. 1928. D. Priorr. 26/7. 1926, 4/4. u. 27/4. 1927.) KAUSCH.

Ges. für Industriegasverwertung, Berlin-Britz, *Brennstoff für Verbrennungskraftmaschinen*. Man erhält hochkomprimierte Gase als Brennstoff für Verbrennungskraftmaschinen durch intensive Kühlung von Koksogengasen, wodurch Bestandteile der letzteren (CH₄ oder C₂H₆) verflüssigt werden, worauf die Fil. durch Verdampfung in komprimierte Gase übergeführt werden. (E. P. 289 891 vom 3/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 6/5. 1927.) KAUSCH.

Société des Brevets Étangens Lefranc et Cie., Frankreich, *Ketonbrennstoffe*, bestehend aus komplexen Ketonen, die bei der Trockendest. von aliphat. Ca-Salze (Ca-Butyrat), fl. Brennstoffen, die z. B. auf synthet. Wege (CH₃OH) oder durch Gärung oder durch Dest. C-haltiger Stoffe (Bzl.) erhältlich sind. (F. P. 637 993 vom 30/11. 1926, ausg. 12/5. 1928.) KAUSCH.

D. Radulescu, Cluj, Rumänien, *Apparat zum Reinigen von Öfen und Gasen*, bestehend aus einer Leitung, innerhalb welcher eine Reihe mit hoher Geschwindigkeit rotierender, radialer Rührflügel, die die Gase in Wirbelung versetzen, angeordnet sind. (E. P. 289 825 vom 2/5. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 2/5. 1927.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard und H. Crouch, *Die optische Sensibilisierung von Silberhaloidemulsionen*. 1. Mitt. *Die Adsorption von Orthochrom T an Silberbromid*. (Photographic Journ. 68. 273—80. — C. 1928. I. 3143.) LESZYNSKI.

F. C. Toy, *Der Mechanismus der Bildung des latenten Bildes*. (Vgl. C. 1928. I. 144.) Es kann gezeigt werden, daß für die vom Vf. untersuchten dünnen AgBr-Schichten (< 70 μ) die Kurven für die Abhängigkeit 1. des relativen Photoleitfähigkeits-effekts, 2. der relativen photograph. Wirksamkeit u. 3. der Lichtabsorption von der Wellenlänge prakt. ident. verlaufen. (Nature 121. 865. Phys. Dep., Brit. Phot. Res. Ass.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Der Sterryeffekt auf Chlorsilber*. (Vgl. C. 1928. I. 2035.) Vf. berichtet von Verss. über den Sterryeffekt auf AgCl, d. h. die Erscheinung, daß das latente Bild durch gewisse, das Ag chem. angreifende Substanzen an den stärker beleuchteten Stellen außerordentlich viel weitgehender zerstört wird als in der Nähe des

Schwellenwertes. Untersucht wird die Einw. von $K_2Cr_2O_7$, $K_3Fe(CN)_6$, $KMnO_4$, *Chinon*, $CuCl_2$, $FeCl_3$ u. $(NH_4)_2S_2O_8$. Zur Deutung des Sterryeffekts nimmt Vf. an, daß die bei der Belichtung des Halogensilbers zuerst entstehenden Silberkeime so fest gel. sind, daß sie den relativ schwachen Angriffen der Oxydationsmittel widerstehen, während bei weiter fortgesetzter Belichtung diese Keime wachsen, der Bau des Halogensilberkornes dabei gelockert wird, der Schutz des umhüllenden Haloïdes abnimmt, u. so die Keime leichter zerstört werden. (Ztschr. wiss. Photogr., Photo-physik u. Photochem. 25. 316—19.)

LESZYNSKI.

E. P. Wightman und **S. F. Sheppard**, *Ein neuer Effekt der Chromsäure auf photographische Platten*. An einzelnen Platten wird eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch CrO_3 - H_2SO_4 -Behandlung festgestellt. Zur Deutung des Effektes werden drei mögliche Wirkungsweisen der Chromsäure diskutiert, zwischen denen eine Entscheidung nicht möglich ist: 1. Es kann aus dem l. Bromid Br_2 freigesetzt werden, das dann auf Ag_2S einwirkt. — 2. Es kann eine Einw. der CrO_3 auf die Empfindlichkeitskeime vorliegen. — 3. Es können durch Einw. der CrO_3 auf die Gelatine neue sensibilisierende Körper entstehen. (Photographic Journ. 68. 201—05.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur optischen Sensibilisierung des Jodsilbers*. Die von **BAUKLOH** (C. 1928. I. 2339) gefundene opt. Sensibilisierung des AgJ steht in keinem Widerspruch zu den älteren Verss., bei denen keine Sensibilisierung festzustellen war, da diese älteren Verss. so gut wie immer mit Schichten angestellt worden waren, in denen das AgJ durch Emulgierung entstanden war, während **BAUKLOH** einerseits mit unvollständig jodierten Silberspiegeln, andererseits mit auf dem Umwege über käufliche $AgBr$ -Platten hergestellter AgJ -Gelatine arbeitete. Es kann angenommen werden, daß bei den unvollständig jodierten Silberspiegeln das metall. Ag , bei den von **BAUKLOH** verwandten Gelatineschichten die Reifungs- oder Alterungskeime die Rolle des chem. Sensibilisators übernehmen, durch den nach älteren Verss. des Vf. auch die sonst desensibilisierende Wrkg. des Safranins in das Gegenteil umgewandelt werden kann. Die Sensibilisierung des AgJ durch Rhodamin B ist durch den Vf. ebenfalls schon früher (Photogr. Industrie 1921. Nr. 21) festgestellt worden. — Vf. berichtet von Verss. über die Wrkg. der Farbstoffe *Pinaflavolniträt*, *Pinachromviolett*, *Erythrosin*, *Pinachrom*, *Pinacyanol*, *Äthylecyanin*, *Rhodamin B*, *Isochinolinrot*, *Finakryptolgrün*, *Pinakryptolgelb*, *Methylenblau* u. *Phenosafranin* in Ggw. u. Abwesenheit von Nitrit auf durch Emulgierung hergestellte AgJ -Schichten. Mit Ausnahme des Pinaflavolnitrates, das wie in anderen Fällen als Halogenacceptor eine geringe Empfindlichkeitszunahme bewirkt, zeigen alle Farbstoffe eine teilweise enorme Desensibilisierung in Abwesenheit des Nitrits. In Ggw. des Nitrits erfolgt bei einer Reihe der gefärbten Platten eine Zunahme der Gesamtempfindlichkeit, die bedeutend höher ist als die Empfindlichkeitssteigerung der ungefärbten Platte. Eine opt. Sensibilisierung wurde in keinem Falle beobachtet. Durch Verss. mit *Dijodfluorescein*, *Äthylrot*, *Acridingelb*, *Dibromdinitrofluorescein*, *Methylgrün*, *Orthochrom T*, *Malachitgrün* u. *Brillanthrodulinrot* kann ebenfalls bestätigt werden, daß emulgiertes AgJ sich nicht ohne weiteres opt. sensibilisieren läßt u. daß auch bromsilbersensibilisierende Farbstoffe AgJ zu desensibilisieren pflegen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photo-physik u. Photochem. 25. 320—24.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Der Herscheleffekt bei kurzweiliger Belichtung*. Vf. berichtet von *Umkehrungsverss.* an der sehr feinkörnigen Schicht des Gaslichtpapiers *Satrox*. Es gelingt, nachzuweisen, daß hier der Herscheleffekt im Lichte aller Spektralregionen auftritt. Die Ausbleichung tritt also auch im blauen Licht u. auch im ungefilterten Licht auf, wenn mit nicht zu starken Lichtintensitäten gearbeitet wird. Eine „zweite Umkehr“ wird nur bei der Wrkg. des kürzerwelligen Lichtes beobachtet. Zur Deutung wird angenommen, daß kurzweilige Strahlen tiefer in das Halogensilberkorn eindringen als langwellige. Bromacceptoren beeinflussen kaum die Ausbleichung der *Satrox*-schicht im blauen Licht. Daß die Ausbleichung im blauen Licht bei gereiften Bromsilberschichten nicht zu beobachten ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß diese durch die Ggw. von kolloidem Ag schon von vornherein in verhältnismäßig hohem Grade farbenempfindlich sind. (Ztschr. wiss. Photogr., Photo-physik u. Photochem. 25. 308—16.)

LESZYNSKI.

S. Sheppard und **A. Ballard**, *Das Deckvermögen photographischer Silber-nieder-schläge*. Teil I. Zur Systemat. Unters. des Deckvermögens photograph. Schichten war zunächst eine Verfeinerung der mikrochem. Ag -Best. notwendig, da die Silbermenge auf photograph. Schichten von etwa 1 qcm bestimmt werden mußte. Die

nephelometr. Bestst. erwiesen sich als nicht völlig ausreichend: Als Chlorid sind 0,025 mg in 15 cem mit einem Fehler von 5% bestimmbar, als Bromid 0,005 mg in 150 cem mit 8–10%; das bedeutet einen Fehler von der Ordnung 8% für 1 qcm bei der Dichte $D = 0,1$. Verss. zur *colorimetr.* Best. als kolloides Ag gaben auch keine hier verwendbaren Resultate, obwohl festgestellt werden konnte, daß 1 Teil Ag in $2 \cdot 10^7$ Teilen noch nachweisbar ist. Befriedigende Resultate wurden bei der mikrocolorimetr. Best. als Ag_2S -Hydrosol erhalten. Es ließen sich 0,01 mg ($D = 0,10$) mit einem Fehler $\pm 0,2\%$, 0,0025 ($D = 0,04$) mit $\pm 0,5\%$ u. 0,001 mg mit $\pm 10\%$ bestimmen. — Mit Hilfe dieser Methode wird das Deckvermögen für 2 Emulsionen (EASTMAN Commercial film u. Process film) unter verschiedenen Expositions- u. Entwicklungsbedingungen (Entw. mit einem p-Aminophenolentwickler) das Deckvermögen (Dichte: Ag-Menge) bestimmt, wobei die Dichte im diffusen Licht gemessen wird. Die Ergebnisse sind im Original graph. dargestellt. Für die untersuchten Emulsionen nimmt das Deckvermögen mit der Entwicklungszeit stets ab, in Übereinstimmung mit dem Anstieg der mittleren Teilchengröße. Mit steigender Exposition nimmt das Deckvermögen zu, dies ist wahrscheinlich durch die höhere mittlere Empfindlichkeit größerer Körner zu erklären. In einer Reihe von Kurven ist die Zunahme des Ag mit steigender Belichtung bzw. Entw.-Dauer dargestellt. Der Entw.-Prozeß erweist sich als eine nach der Klassifikation KOHLSCHÜTTERS (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105** [1918]. 35) ausgesprochen topchem. Rk. Eine Unters. des Deckvermögens des Schleiers bei verschiedenen Entwicklungszeiten ergibt, daß sich nahezu die Gesamtmenge des Ag als Schleier entwickeln läßt, aber nur mit einem etwa um das Fünffache kleinerem Deckvermögen als bei hinreichender Exposition. Zur Erklärung dieses Befundes ist der „Selektiveffekt“ (nach dem der Schleier bei den größten Körnern beginnt) nicht ausreichend, es ist außerdem eine verschiedene Abscheidungsform bei verschiedener Intensität der Red. anzunehmen. Die Form der charakterist. Kurve, bei der statt der Dichte die M. des Ag gegen $\log E$ aufgetragen ist, ist die gleiche wie bei den ($D: \log E$)-Kurven. Eine Schar derartiger Kurven für verschiedene Entwicklungszeiten zeigt aber eine geringere Tendenz zur Konvergenz als eine Schar ($D: \log E$)-Kurven. (Journ. Franklin Inst. **205**. 659–89. Rochester, Kodak Res. Lab.)

LESZYNSKI.

M. Hanot und **H. Guillemet**, *Über das photographische Schwärzungsgesetz: Behandlung des Falles, daß die Lichtquelle aus einer Folge elektrischer Funken besteht.* Vgl. vergleicht die *Schwärzungskurven* bei kontinuierlicher Exposition u. bei Belichtung mit Funken. Die Messungen werden im Spektralgebiet zwischen 415 u. 537 μ durchgeführt, in dem der Kontrast prakt. unabhängig von der Wellenlänge ist. Für die Dichtemessungen wird eine Genauigkeit von 5%, für die Best. von γ eine solche von 4% angegeben. Es ergibt sich, daß die beiden Kurven völlig die gleiche Form aufweisen. Auch der Schwarzschildfaktor der benutzten Platte war in beiden Fällen der gleiche. Es ist also für spektrophotometr. Unters. gleichgültig, ob der Kontrastfaktor einer Platte mit Funken oder mit kontinuierlicher Belichtung bestimmt wird. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1048–50.)

LESZYNSKI.

G. Siadbei, *Über einen neuen photographischen Empfindlichkeitsmesser.* Die auszumessende photograph. Platte wird nach Art einer Grammophonplatte mit bestem Gang gedreht u. dabei mikrophotometr. aufgenommen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1612–13.)

R. K. MÜLLER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Rudolf Fischer**, Berlin-Steglitz), *Photographische Gelatinepapiere.* (D. R. P. **461 175** Kl. 57b vom 15/5. 1926, ausg. 14/6. 1928. — C. 1927. II. 1324 [E. P. 271107].)

KÜHLING.

E. Gay, Lyons, Frankreich, *Photographisches Verfahren.* Die zu belichtenden Schichten enthalten neben der Diazoverb. eines Alkyläthers des o-Aminophenols oder -naphthols Phenol- oder Naphtholderivv., wie Phenol- oder Naphtholester der $HCOOH$, $COOH \cdot COOH$, $C_6H_5 \cdot SO_3H$ usw., welche in neutraler Umgebung nicht mit den Diazoverbb. reagieren, aber unter Einw. von Alkalien Phenol bzw. Naphthol abspalten, die ihrerseits mit den Diazoverbb. in Rk. treten. Zweckmäßig behandelt man die belichteten Schichten mit Ammoniakdämpfen, wobei rotviolette Positive entstehen. Der Farbton der Bilder wird durch Einbetten von Metallsalzen in die lichtempfindlichen Schichten oder durch Nachbehandlung der Bilder mit solchen Salzen verändert. (E. P. **283 274** vom 6/10. 1926, ausg. 2/2. 1928. Zus. zu E. P. **282 894**; C. 1928. I. 3462.)

KÜHL.